

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 ClO_2 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 2003²⁹ 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% (Drout N. et al., 2000).

Les pratiques usuelles en France d'utilisation du dioxyde de chlore sont présentées dans les tableaux 2.1 et 2.2.

²⁹ 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 2.1 : 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 ClO_2 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 2.2 : 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 ClO_2 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 2.3 récapitule le mode de construction des valeurs toxicologiques de référence proposées par ces divers organismes.

Tableau 2.3 : 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 2.4 et leur construction est détaillée dans le tableau 2.5. 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 2.4 : 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 2.5 : 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 apports 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 paramètre.

- 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, guidelines for Drinking-water Quality, Third edition, volume 1, recommendations, 2004 http://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/guidelines3/en/ (dernière consultation : février 2005)
- 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/rqep.htm>
- Slooff W (1992) Exploratory report. Antimony and antimony compounds. Rijksinstituut voor de Volksgezondheid en Milieuhygiene, 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 I, 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>
- Drouot 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. *14^{ème} 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
- OMS, guidelines for Drinking-water Quality, Third edition, volume 1, recommendations, 2004 http://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/guidelines3/en/ (dernière consultation : février 2005)
- 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