# Fiche 13 : Evaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité du <u>cuivre</u> dans les eaux destinées à la consommation humaine

Limite de qualité : 2 mg/L

## 1 - Origine et sources de contamination

#### Au niveau de la ressource

**Origine naturelle :** le cuivre est un constituant de la croûte terrestre (30 à 100 mg/kg) présent dans le sol sous forme de minéraux. Les principales formes chimiques rencontrées dans l'eau sont le chlorure de cuivre (CuCl<sub>2</sub>), l'hydroxyde de cuivre (Cu(OH)<sub>2</sub>), le sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>) ou le carbonate de cuivre (CuCO<sub>3</sub>).

**Source anthropique :** le cuivre est utilisé dans de nombreuses activités industrielles, telles que la fabrication de fils électriques ou d'alliages métalliques (laiton et bronze), l'élimination des mercaptans dans le raffinage du pétrole, la protection du bois et les pratiques agricoles (fongicides, algicides et médicament vétérinaire).

#### Au niveau du réseau de distribution

Le cuivre entre dans la composition de différents alliages (laiton, bronze) utilisés pour la fabrication d'accessoires de plomberie (tuyaux, raccords, robinets).

Le cuivre est un indicateur de suivi de corrosion des réseaux de distribution d'eaux. Lors des réactions de corrosion, il peut se produire une libération d'ions Cu<sup>2+</sup> dans l'eau et la formation d'hydroxydes ou de sulfures; il en résulte une altération des caractères organoleptiques et esthétiques de l'eau (couleur bleutée, saveur métallique).

## 2 – Traitements réduisant la teneur en cuivre 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 2000<sup>96</sup>, donne la liste des produits et des procédés autorisés à cette date.

Les traitements suivants permettent une diminution des teneurs en cuivre dans l'eau mais il convient de s'assurer au cas par cas que les traitements proposés sont autorisés.

#### Coagulation - floculation - séparation

La co-précipitation de l'hydroxyde de cuivre nécessite un pH ≥ 7;

Le cuivre est co-précipité sous forme d'hydroxyde ou d'hydroxycarbonate lors de l'étape de clarification de l'eau par le réactif de coagulation ;

Les formes complexées 97 du cuivre sont mal éliminées lors de cette étape.

#### **Adsorption**

Le charbon actif en grains peut adsorber les formes minérales et les formes complexées du cuivre.

## 3 - Méthodes d'analyse

L'arrêté du 17 septembre  $2003^{98}$  relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performances précise que la justesse, la fidélité et la limite de détection du cuivre ne doivent pas dépasser 10 % de la valeur paramétrique ( $200 \mu g/L$ ) et que la limite de quantification ne doit pas être supérieure à  $50 \mu g/L$ .

<sup>&</sup>lt;sup>96</sup> 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* 

<sup>97</sup> L'ozonation entraîne la décomplexation du cuivre

<sup>&</sup>lt;sup>98</sup> 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

Le dosage du cuivre se fait par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme ou par spectrométrie d'émission atomique avec plasma d'induction, à l'aide de méthodes normalisées :

- ISO 8288 (Janvier 1986): dosage du cobalt, nickel, cuivre, zinc, cadmium et plomb. Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme.
- NF EN ISO 11885 (Mars 1998) : dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction
- FD T90-11 (Juillet 1998) : dosage de huit éléments métalliques (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb) par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme

## Incertitude analytique

Cuivre – mars 2006

La concentration maximale testée lors d'essais inter-laboratoires réalisés par AGLAE est de 155  $\mu$ g/L. A cette concentration, la valeur du CVR est de 9,6 %. L'intervalle de confiance à 95% est de  $\pm$  30  $\mu$ g/L, la valeur supérieure des analyses est donc de l'ordre de 185  $\mu$ g/L (*AGLAE, 2003*).

## 4- Evaluation de l'exposition

## 4.1 – Apport par l'eau de boisson

Depuis le 25 décembre 2003, la teneur de l'eau en cuivre 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 2003 définit la méthode de prélèvement à adopter dans le cadre du contrôle sanitaire<sup>99</sup>.

Une étude des données disponibles à partir de la base SISE-EAUX (*Ministère de la santé*, *DDASS*, *DRASS – SISE-Eaux*) montre, parmi les analyses enregistrées entre janvier 2004 et mars 2005 :

- Bilan des dépassements de la limite de qualité de l'eau au robinet de l'usager : près de 13 400 analyses ont été réalisées au robinet de l'usager dans 10 104 unités de distribution. 99,3 % sont inférieures à la limite de qualité 2 mg/L. Parmi les 94 analyses supérieures à cette limite de qualité, environ 36 % sont supérieures à 5 mg/L.
- Bilan des dépassements de la limite de qualité de l'eau dans les ressources : près de 25 900 analyses ont été réalisées au niveau des 10 997 points de captage. Près de 99,94 % de ces analyses sont inférieures à la limite de qualité 2 mg/L. Parmi les 15 captages pour lesquels des valeurs supérieures à cette limite de qualité ont été enregistrées, 12 ont des teneurs maximales supérieures à 5 mg/L.

Des enquêtes spécifiques ont permis d'estimer les concentrations en cuivre au robinet de l'usager. La limite de qualité en cuivre de 2 mg/L a été dépassée dans 1,1 % des prélèvements en moyenne hebdomadaire et 6,3 % des prélèvements au 1<sup>er</sup> jet. Bien que tous les réseaux étudiés comportent des conduites en cuivre, les concentrations en cuivre dans l'eau sont majoritairement inférieures à 500 μg/L (96% des prélèvements en moyenne hebdomadaire, et 77 % en prélèvement au 1<sup>er</sup> jet). (*Baron et Lefebvre, 1993 ; Baron, 1998*).

# 4.2 - Apport par les aliments

L'apport journalier moyen ingéré via l'alimentation et l'eau de boisson a été estimé au travers de différentes études, dont les principaux résultats sont présentés dans le tableau 13.1.

Les estimations des apports alimentaires varient de 0,93 à 4,2 mg/j pour l'adulte.

Si les mollusques et crustacés, les fruits secs, les graines oléagineuses et les abats (foie) présentent les plus fortes teneurs en cuivre, ils contribuent peu à l'apport alimentaire du fait de leur faible consommation. Les principaux vecteurs sont les pains, biscottes, biscuits et les pommes de terre (Leblanc et al., 2004).

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.

Cuivre – mars 2006 Saisine n°2004-SA-0064

Tableau 13.1: Estimations de l'exposition au cuivre par l'alimentation pour différents pays

<b>.</b>	Type d'étude	Apports	Date étude	Apport estimé (mg/j)			Référence
Pays				population	Apport moyen	97,5 <sup>ème</sup> percentile	Helefelle
	Analyse du	Aliment et	2000 -	Adultes (> 15 ans)	0,98	1,55	Leblanc et al., 2004
France	régime total	eau*	2000	Enfants (3 à 14 ans)	0,81	1,36	
France	Repas dupliqué restauration collective	Aliments	2003	Adultes	0,93		<i>Noël</i> et al., <i>2003</i>
Grande Bretagne	Analyse du régime total Panier de la ménagère	Aliments	1999		1,4	3	Ysart et al., 1999
Autriche, Allemagne, GB, Italie, Irlande, Pays-bas		Aliments et eau (avec ou sans compléments)	1990 à 2001		1,1 à 2,2	1,2 à 4,2	SCF, 2003
France	Panier de la ménagère	Aliments	1998		1,5		Biego et al., 1998

<sup>\*</sup> en estimant la consommation d'une eau dont la concentration en cuivre est de 0,05 mg/L.

## 4.3 - Autres sources d'apport

La concentration dans l'air est faible et varie de 5 à 200 ng Cu/m³; les teneurs maximales sont mesurées à proximité de sources anthropogéniques (industries métallurgiques, installations de production ou transformation de métaux non-ferreux, fonderies de cuivre, incinérateurs) (Barceloux, 1999 - OMS, 2004).

La présence de cuivre, sous forme d'alliage, est à noter dans des dispositifs médicaux (couronnes dentaires et contraceptifs intra-utérins) et, sous forme de sels, dans de nombreux compléments nutritionnels (*Barceloux*, 1999). L'utilisation régulière de compléments nutritionnels peut augmenter significativement les apports en cuivre, jusqu'à des doses estimées à 2 mg Cu/jour (OMS, 2004).

## 4.4 – Part des sources d'exposition

Hors contexte professionnel, l'exposition au cuivre pour l'homme se fait majoritairement par l'alimentation et l'eau de boisson (Barceloux, 1999 - OMS, 2004).

Sur la base de l'étude française de *Leblanc et al. (2004*), les apports journaliers de cuivre par l'alimentation et l'eau de boisson sont respectivement de 1,55 mg/j et 1,36 mg/j pour les forts consommateurs adultes et enfants (97,5<sup>ème</sup> percentiles) et de l'ordre de 1 mg/j en moyenne. Lorsque la concentration dans l'eau est proche de la limite de qualité l'apport par l'eau devient prédominant (4 mg/j).

#### 5 - Effets sur la santé

#### 5.1 - Effets biologiques et besoins nutritionnels

La principale voie d'absorption du cuivre est la voie digestive (15 à 97 % de la dose ingéré est absorbée). La majorité du cuivre absorbé (> 90%) est excrété par la bile dans le tube digestif. L'élimination urinaire représente seulement 5% du cuivre absorbé (*Barceloux*, 1999 ; Coudray, 2001).

Le cuivre est un élément essentiel. Il intervient, entre autres, dans le maintien de l'intégrité des cartilages, de la minéralisation de l'os, de la régulation des neurotransmetteurs, l'immunité et le métabolisme du fer (*via* la céruloplasmine). Il joue aussi un rôle important au niveau du métabolisme oxydatif du glucose (cytochrome oxydase) et est donc indispensable au bon fonctionnement du myocarde. Le cuivre participe à l'élimination des radicaux libres *via* la superoxyde dismutase, mais il peut aussi générer des radicaux libres lorsqu'il se présente sous forme libre (*Harris, 1997*; *Barceloux, 1999*; *Coudray, 2001*). Le tableau 13.2 présente les Apports Nutritionnels Conseillés (ANC) en cuivre suivant l'âge et le sexe des individus.

Tableau 13.2 : Apports nutritionnels conseillés en cuivre selon l'âge et le sexe (Coudray, 2001)

Individus	A.N.C (en mg/jour)		
0 – 6 mois	0,4 *		
6 – 12 mois	0,6		
1 – 3 ans	0,75		
4 – 6 ans	1,0		
7 – 10 ans	1,2		
11 – 20 ans	1,5		
Hommes adultes (20-50 ans)	2,0		
Femmes adultes (20-50 ans)	1,5		
Femmes enceintes	2,0		
Femmes allaitantes	2,0		
Adultes de plus de 50 ans	1,5		

<sup>\*</sup> Apport à doubler pour les nouveaux-nés prématurés.

## 5.2 Toxicité subchronique et chronique

#### Chez l'animal:

Après ingestion, les principaux effets toxiques sont observés au niveau du foie et des reins. Aucun effet embryotoxique ou tératogène n'est signalé (Chappuis, 1991; OMS, 1996; Barceloux, 1999).

#### Chez l'homme

Il existe peu de données sur la toxicité chronique du cuivre dans la population générale. Toutefois deux groupes à risque sont reconnus : les personnes présentant un déficit en glucose-6-phosphate deshydrogénase et les personnes atteintes de la maladie de Wilson (Barceloux, 1999).

Lors d'expositions professionnelles prolongées, des cas d'intoxication chronique ont été observés (Chappuis, 1991; OMS, 1996; Barceloux, 1999; Pizzaro et al., 1999); la symptomatologie était dominée par des signes locaux et cutanés, des effets pulmonaires, des effets sur le système nerveux périphérique (avec apparition de paresthésies, de douleurs dans les membres et de troubles de la sensibilité) et/ou des atteintes hépatiques.

Une étude prospective portant sur 60 femmes (*Pizarro et al., 1999*) recevant 0, 1, 3 ou 5 mg de sulfate de cuivre/L via l'eau de boisson pendant deux semaines montre une augmentation significative de l'incidence des troubles gastro-intestinaux (diarrhées, nausées, douleurs abdominales et vomissements respectivement de 5, 8, 23 et 22 %). Le seuil de réponse proposé se situe entre 1 et 3 mg/L. Une certaine adaptation s'observe uniquement pour les troubles diarrhéiques. Dans une étude complémentaire (*Pizarro et al., 2001*), l'ingestion via l'eau de boisson de 5 mg/L de sulfate de cuivre et d'oxyde de cuivre se fait dans des proportions variables sur cinq périodes d'une semaine espacées chacune d'une semaine sans apport. L'incidence des troubles gastro-intestinaux des personnes recevant du cuivre est quatre fois plus élevée que chez les sujets témoins. Les taux sériques de cuivre, de céruloplasmine et des enzymes hépatiques ne sont augmentés dans aucune des deux études.

Une étude réalisée chez des nourrissons de trois à douze mois, recevant soit du lait maternel soit du lait maternisé reconstitué, suit l'évolution des teneurs en cuivre et de différentes enzymes hépatiques dans le sérum (*Olivares et al., 1998*). Les jeunes enfants et les mères sont répartis en deux groupes, le premier utilise une eau de distribution contenant moins de 0,1 mg/L de cuivre alors que pour le second groupe la concentration en cuivre est de 2 mg/L. Aucune différence significative n'est observée sur les paramètres sanguins.

Les données relatives aux effets gastro-intestinaux du cuivre doivent être utilisées avec prudence car ces effets observés sont dépendants du mode d'exposition. Ainsi pour une même quantité ingérée quotidiennement les effets sont plus importants en cas de prises ponctuelles qu'en cas de prises réparties sur toute la journée (OMS, 2004).

<sup>10</sup> 

<sup>100</sup> pathologie génétique à transmission autosomique récessive, provoquant une accumulation de cuivre dans le foie, les reins et les noyaux gris du système nerveux central.

## 5.4 Génotoxicité, mutagénicité et cancérogénicité

Chez l'animal, les données disponibles d'études de cancérogenèse ne permettent pas de mettre en évidence des effets cancérigènes des sels de cuivre.

Des essais de mutagenèse et de génotoxicité se sont révélés positifs *in vitro*. A fortes concentrations, le cuivre pourrait être génotoxique ou agir en majorant la génotoxicité d'autres composés, par un mécanisme lié à la production d'espèces réactives de l'oxygène.

Le chlorure cuivreux<sup>101</sup>, l'oxyde cuivreux<sup>102</sup>, le sulfate de cuivre<sup>7</sup> ont été examinés par l'Union Européenne mais n'ont pas été classés génotoxiques.

Le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) n'a pas évalué le pouvoir cancérogène du cuivre.

L'Environmental Protection Agency des (US-EPA) a classé les composés du cuivre dans le groupe D « non classable » car les données sont insuffisantes (*IRIS*, 1998).

#### 6 - Valeurs de référence

## 6.1 Valeurs toxicologiques de référence

Tableau 13.3 : Récapitulatif des études prises en compte pour la construction des VTR

Source	Valeur de référence		Population	Effet critique	Etude
OMS	Quel		ques milligramm	es par jour (IPCS, 1998)	
US EPA	Pas de données (IRIS, 1998)				
ATSDR (2004)	MRL provisoire Minimal Risk Level (subchronique)	0,01 mg/kg/j	Adultes	Effets gastro-intestinaux	Araya et al., 2003
RIVM (2001)	DJT Dose Journalière Tolérable	0,14 mg/kg p.c./j	Adulte	Valeur maximale d'une étude de consommation	Vermeire et al., 1991
FSA (2003) Expert group on vitamins and minerals	SUL Safe Upper Level (subchronique)	0,16 mg/kg p.c./j	Rats	Effets sur le foie, les reins et le pré-estomac	Hebert et al., 1993

Critères de l'Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) 2004: l'étude retenue (Araya et al. 2003) a été menée chez 1365 adultes recevant, pendant deux mois, <0,1; 2; 4 ou 6 mg/L de cuivre ajouté sous forme de sulfate dans l'eau utilisée pour la boisson et la cuisson des aliments (en plus de l'apport alimentaire estimé à 0,9 mg/j). La plus faible concentration avec effet (troubles gastrointestinaux) était de 4 mg/L et la dose estimée sans effet était de 0,042 mg Cu/kg p.c./j (soit une concentration de 2 mg/L pour une consommation de 1,5 L). L'application d'un facteur de sécurité de 3 pour tenir compte de la variabilité pouvant exister entre les individus conduit à un MRL de 0,01 mg Cu/kg p.c./j. L'ATSDR considère que les données sont insuffisantes pour déterminer un MRL pour la vie entière, la MRL subchronique telle que définie par l'ATSDR est utilisable pour une exposition d'une année au maximum.

Critère du RijksInstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene (RIVM) 2001: l'étude de Massie et Aiello (1984) aboutit à une DMENO (LOAEL) de 4,2 mg/kg/jour établie au cours d'une exposition orale chronique via l'eau de boisson de gluconate de cuivre chez la souris, cette DMENO correspond à une augmentation de la mortalité de 15 % par rapport aux animaux témoins. Cependant selon le RIVM, les facteurs d'extrapolation conventionnels (variabilité interindividuelle (10), extrapolation interespèce (10) et extrapolation à une DMSEO (NOAEL) (10)) ne sont pas adéquats pour le cuivre car un facteur d'incertitude de 1 000 aboutirait à une DJT de 4 μg/kg/j c'est à dire inférieure aux valeurs limites minimales requises pour éviter une déficience en cuivre (de 20 à 80 μg/kg/j). De ce fait, le RIVM (Baars et al., 2001) recommande de conserver la valeur de 140 μg/kg/j établie par Vermeire et al. (1991) à partir

<sup>101</sup> Directive 98/798/CE de la Commission du 15 décembre 1998 portant vingt-cinquième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses

Directive 2004/73/CE de la Commission du 29 avril 2004 portant vingt-neuvième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses

d'une étude de consommation. Cette dose correspond à une marge de sécurité de 30 par rapport à la DMENO observée chez l'animal.

<u>Critères de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) 2004</u>: les données des expérimentations animales ne sont pas considérées comme pertinentes. La limite supérieure d'exposition par voie orale ne peut être définie précisément mais serait de l'ordre de quelques milligrammes par jour : plus de 2 à 3 mg/j (*IPCS*, 1998) sur la base des effets gastro-intestinaux observés après l'ingestion d'eau riche en cuivre. L'OMS précise toutefois que les effets gastro-intestinaux observés sont dépendant du mode d'exposition ainsi pour une même quantité ingérée quotidiennement les effets sont plus importants pour des prises ponctuelles que pour des prises réparties sur toute la journée. Pour l'eau de boisson, une valeur guide provisoire de 2 mg/L a ainsi été proposée en 1998 et reprise en 2004.

<u>La Food Standards Agency (FSA)</u>: l'étude de Hebert *et al.* (1993) a été menée chez des rats recevant du sulfate de cuivre *via* l'eau de boisson pendant 2 semaines ou *via* l'alimentation pendant 2 à 13 semaines. La plus faible concentration sans effet était de 16 mg Cu/kg p.c./j. L'application d'un facteur de sécurité de 100 pour tenir compte de la variabilité inter-individuelle et l'extrapolation inter-espèce conduit à un « Safe Upper Level » de 0,16 mg Cu/kg p.c./j, soit 10 mg/j pour un adulte de 60 kg.

Différentes instances proposent des "Doses tolérables d'ingestion" détaillées par classes d'âges : le terme "Tolerable Upper Intake Level" (ou doses tolérables d'ingestion) 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. Les limites de sécurité proposées par ces instances sont présentées dans le tableau 13.4.

- L'Institute of Medecine des Etats-Unis (*IoM*, 2001), se fonde sur l'étude de Pratt et al. (1985) menée sur 7 individus adultes supplémentés en cuivre pendant 12 semaines, à la dose de 10 mg/j et n'ayant montré aucun effet néfaste sur la fonction hépatique, cette instance détermine une dose tolérable d'ingestion de 10 mg/j pour les adultes, n'appliquant aucun facteur de sécurité.
- Le <u>Scientific Commitee on Food</u> (*SCF, 2003*), reprend la même étude de Pratt et *al.* (1985) et applique un facteur de sécurité de 2 pour prendre en compte la variabilité inter-individuelle ce qui conduit à une dose tolérable d'ingestion de 5 mg/j pour les adultes à l'exception des femmes enceintes et allaitantes.

Tableau 13.4 : Récapitulatif des études prises en compte pour la construction des "limites de sécurité"

Source	Valeur de référence		Population	Effet critique	Etude	
Institute of Medecine of US National Academies 2000	UL Tolerable Upper intake Level	/ 1 mg/j 3 mg/j 5 mg/j 8 mg/j 10 mg/j	0-12 mois 1-3 ans 4-8 ans 9-13 ans 14-18 ans Adultes	effets hépatiques	Pratt et al. 1985	
SCF 2003	UL Tolerable Upper intake level	1 mg/j 2 mg/j 3 mg/j 4 mg/j 5 mg/j	1-3 ans 4-6 ans 7-10 ans 11-17 ans adultes	effets hépatiques	Pratt et al. 1985	

L'analyse de l'ensemble des valeurs toxicologiques de référence proposées par les comités d'expertise montre que :

- une seule VTR chronique est actuellement proposée (RIVM) mais elle repose sur un mode d'élaboration atypique,
- les autres VTR s'appuient sur des études de courte durée d'exposition ou sur un nombre particulièrement faible de sujets.

Le groupe de travail considère qu'aucune de ces VTR ne peut être retenue valablement pour estimer le risque sanitaire lié à un dépassement de la limite de qualité du cuivre dans l'eau de boisson.

#### 6.2 Valeurs de référence dans l'eau de boisson

La limite de qualité dans l'eau de boisson est fixée à 2 mg/L par le Code de la santé publique.

Plusieurs recommandations et valeurs guides figurent dans la littérature (tableau 11.5). L'OMS a proposé une valeur guide de 2 mg/L en considérant qu'elle est protectrice vis-à-vis des effets néfastes du cuivre et offre une marge de sécurité suffisante pour la population générale. En se basant sur plusieurs études (*Araya et al. 2001, 2003 ; Olivares et al., 1998, 2001 ; Pizarro et al., 1999, 2001 ; Zeitz et al., 2003*) elle a confirmé cette valeur dans l'édition 2004 de ses directives de qualité pour l'eau de boisson. L'OMS précise que cette valeur guide permet l'ingestion de 2 à 3 litre d'eau par jour, d'un complément nutritionnel et d'aliments sans dépasser la "Limite de sécurité" de 10 mg/j proposée par l'Institute of Medecine ou avoir un effet gastro-intestinal. Elle souligne cependant qu'il existe encore des incertitudes concernant les effets à long terme (*OMS, 2004*).

Tableau 13.5 : Valeurs de référence proposées par différents organismes

Valeur directive 98/83/CE Annexe IB	Valeur guide proposée par l'OMS 2004	Santé Canada (1992)	US EPA (2002)	
2 mg/L	2 mg/L	1 mg/L*	1,3 mg/L**	

<sup>\*</sup> Concentration inférieure au seuil de goût, assure la protection de la santé et comble les besoins nutritionnels minimums \*\* Maximum Contaminant Level Goal

## 7 – Impact lié à un dépassement de la limite de qualité du cuivre dans l'eau

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

Aucun critère toxicologique ne permet de désigner parmi les VTR proposées dans la littérature, la plus pertinente pour évaluer un niveau de risque sanitaire lié à un dépassement de la limite de qualité.

La somme des apports par les aliments solides et des apports par une eau de boisson présentant des concentrations en cuivre croissantes est présentée sur le graphique 13.1.

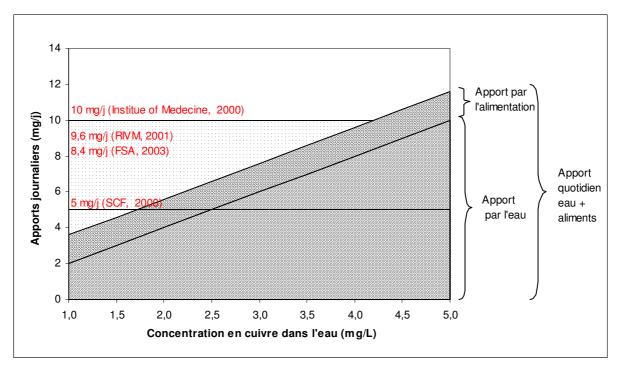
Les hypothèses retenues sont les suivantes :

- les études disponibles dans la littérature, ont permis d'estimer que les apports en cuivre par l'alimentation pour les adultes sont de l'ordre de 1 mg/j en moyenne et restent inférieurs à 1,6 mg/j pour les forts consommateurs,
- le calcul des apports par l'eau de boisson est réalisé pour des adultes sur la base d'une hypothèse d'une 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 cuivre dans l'eau de boisson, les apports totaux par l'eau et l'alimentation solide sont proches ou très légèrement supérieurs à la « dose tolérable d'ingestion » proposée par le Scientific Commitee on Food (SCF).

Les valeurs limites proposées par la Food Standards Agency (FSA) d'une part et l'Institute of Medecine des Etats-Unis ou le RIVM d'autre part sont atteintes pour des concentration en cuivre de 3 et 4 mg/L respectivement.

Cuivre – mars 2006 Saisine n°2004-SA-0064



Graphique 13.1 : Apport en cuivre via l'eau et les aliments pour une concentration croissante dans l'eau de boisson - Individu adulte consommant 2 L d'eau /j

## 7.2 Impact sur la qualité gustative et sur la coloration de l'eau

Sur le plan gustatif, le cuivre confère un goût astringent désagréable à l'eau. Selon les études, le seuil de perception du cuivre dans l'eau d'adduction varie entre 0,8 et 5 mg/L; dans l'eau distillée, des valeurs comprises entre 2,4 et 3,2 mg/L ont été observées (*Santé Canada, 1992 - Dietrich et al., 2004*). Santé Canada fixe un « objectif de qualité esthétique » à 1 mg/L pour le cuivre présent dans l'eau potable. Cette valeur a été déterminée à partir de caractères organoleptiques; elle permet d'assurer une saveur satisfaisante à l'eau et de limiter le risque de taches vertes sur la lessive, ainsi que les dépôts et les risques de corrosion au niveau des accessoires de plomberie (*Santé Canada, 1992*).

Des surveillances au niveau des réseaux de distribution ont montré que le phénomène de l'« Eau Bleue » (« Blue Water ») se produit le plus souvent lorsque l'eau renferme entre 3 et 10 mg de cuivre par litre et exceptionnellement avec des teneurs de 0,5-1,0 mg Cu/L (*Edwards et al., 2000 – Dietrich et al., 2004*).

## 7.3 Impact sur la corrosion des réseaux

La température, l'agressivité de l'eau et les impuretés présentes dans la tuyauterie de cuivre contribuent à la dissolution du cuivre. Le cuivre dissous peut aussi avoir un effet néfaste sur les produits galvanisés puisqu'il favorise la corrosion de l'aluminium et du zinc.

La corrosion des réseaux d'eau contenant du cuivre peut être très importante si les eaux sont très peu minéralisées et avec des pH acides. La corrosion du cuivre contenu dans les canalisations peut être limitée en respectant la référence qualité relative à l'équilibre calcocarbonique qui précise que les eaux ne doivent pas être agressives.

#### 8 - Avis

Après consultation du Comité d'experts spécialisé "Eaux" les 3 janvier et 7 mars 2006 et du Comité d'experts spécialisé "Résidus et contaminants chimiques et physiques" le 22 mars 2006, l'Afssa rend l'avis suivant :

Considérant la limite de qualité fixée à 2 milligrammes par litre en cuivre dans l'annexe 13-1-II-A du code de la santé publique ;

#### Considérant les éléments suivants :

- le cuivre peut être retrouvé dans les ressources en eau mais sa présence dans les eaux distribuées est principalement liée à la dissolution des matériaux constitutifs des canalisations et de certaines soudures des réseaux publics et privés ;
- les composés hydrosolubles du cuivre sont des substances possédant un seuil d'effet toxique ;
- les études toxicologiques servant de base à l'établissement des valeurs toxicologiques de référence par différentes instances d'expertise sont globalement de qualité insuffisante ou inadaptées à un mode d'exposition chronique;
- l'Organisation mondiale de la santé propose une valeur guide de 2 mg/L et précise que cette valeur permet l'ingestion de 2 à 3 litres d'eau par jour, d'un complément nutritionnel et d'aliments sans voir apparaître un effet gastrointestinal et sans dépasser la « Dose tolérable d'ingestion » de 10 mg/j proposée par l'Institute of Medecine des Etats-Unis;
- l'alimentation (aliments solides et eau de boisson) est le principal vecteur d'exposition au cuivre, hors contexte professionnel ;
- les résultats d'une étude française permettent d'estimer que les valeurs hautes (97,5<sup>ème</sup> percentile) des apports journaliers en cuivre via l'alimentation solide sont proches de 1,6 milligrammes par jour pour les adultes ;
- les données disponibles de la base SISE-Eaux montrent que parmi plus de 13 400 analyses réalisées au robinet de l'usager, près des deux tiers des 94 résultats d'analyses supérieurs à la limite de qualité sont inférieurs à 5 mg de cuivre par litre;
- les seuils de perception gustative et de coloration sont proches de la limite de qualité de 2 mg/L ;
- des procédés de traitement respectant la réglementation prévue peuvent être mis en œuvre pour diminuer les teneurs en cuivre dans l'eau en sortie d'usine ;
- la corrosion du cuivre contenu dans les canalisations peut être limitée en respectant la référence de qualité relative à l'équilibre calcocarbonique qui permet de maintenir un pH suffisamment élevé pour limiter l'émission de cuivre dans l'eau ;

#### L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments :

Estime que les données toxicologiques actuellement disponibles ne sont pas suffisamment pertinentes en vue d'une estimation quantitative du risque à long terme liée à un dépassement de la limite de qualité du cuivre dans l'eau de boisson,

# Rappelle:

- que pour des teneurs en cuivre supérieures à 2 mg/L, la qualité organoleptique de l'eau peut être dégradée,
- qu'il est recommandé de ne pas consommer l'eau du 1<sup>er</sup> jet au robinet, notamment pour la boisson et la préparation des aliments des nourrissons, car elle présente les valeurs les plus élevées en éléments métalliques (nickel, cuivre et plomb),

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 cuivre est à reconsidérer en cas de dépassement de la limite de qualité.

#### 2.13 Cuivre

- Apports nutritionnels conseillés pour la population française 3<sup>ème</sup> 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
- Araya M, Olivares M, Pizarro F, et al. 2003. Gastrointestinal symptoms and blood indicators of copper load in apparently healthy adults undergoing controlled copper exposure. Am J Clin Nutr 77(3):646-650.
- ATSDR Toxicological Profile Information Sheet, Copper (mise à jour de la fiche : septembre 2004) ; http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132.html
- Baars AJ, Theelen RMC, Janssen PJCM, Hesse JM, Apeldoorn ME van, Meijerink MCM, Verdam L, Zeilmaker MJ, Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels [ Herevaluatie van humaan-toxicologische maximum toelaatbare risico-waarden ] RIVM Rapport 711701025 297 p in English, 2001 <a href="https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/711701025.html">https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/711701025.html</a>
- Barceloux DG. Copper J. Toxicol. Clin. Toxicol., 1999, 37(2), 217-230.
- Baron J, Lefebvre K. Migration de substances métalliques dans l'eau dans les réseaux domestiques Résultats d'une campagne de mesure chez les usagers. *TSM* 93(2) : 31-36, 1998.
- Baron J, Stratégie d'échantillonnage et méthodes de prélèvement pour le contrôle du plomb dans l'eau 14ème Journées Informations Eaux, Poitier, 13-15 septembre 2000 Actes de Colloque, pp1-9.
- Biego G.H., Joyeux M., Hartemann P., Debry G. (1998) Daily intake of essential minerals and metallic micropolluants from food in France. The Science of the Total Environment, 217: 27-36, 1998.
- Chappuis P. Les oligoéléments en médecine et biologie TecDoc Lavoisier, Paris, 1991, 653p.
- Coudray C. Le cuivre In : Apports Nutritionnels Conseillés pour la population française Tec Doc Lavoisier, 3<sup>ème</sup> édition, Paris, 2001, pp158-161.
- Dietrich A.M., Glindemann d., Pizarro F., Gidi V., Olivares M., Araya M., Camper A., Duncan S., Whelton A.J., Younos T., Subramanian S., Burlingame G.A., Khlari D., Edwards M. Health and aesthetic impacts of copper corrosion on drinking water. Water Sci. Technol. 49(2): 55-62, 2004.
- Edwards M, Jacobs S, Taylor RJ. The blue water phenomenon. JAWWA 92(7): 72-82, 2000.
- Harris E.D. Copper In: Handbook of nutritionally essential mineral elements, O'DELL B.L., SUNDE R.A., Marcel DEKKER eds, New York, 1997, pp231-273.
- Hebert CD, Elwell MR, Travlos GS, Fitz CJ, Bucher JR. Subchronic toxicity of cupric sulfate administered in drinking water and feed to rats and mice. Fundam Appl Toxicol. 1993 Nov;21(4):461-75.
- loM (2001) Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium and zinc. A report of the Panel on Micronutrients, Subcommittees on Upper Reference Levels of Nutrients and of Interpretation and Use of Dietary Reference Intakes, and the Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes. Food and Nutrition Board, Institute of Medicine. Washington, DC, National Academy Press. http://books.nap.edu
- IRIS: Integrated Risk Information System US Environmental protection agency: Copper (dernière mise à jour: 12/10/1998), http://www.epa.gov/iris
- Leblanc JC, Verger P, Guérin T, Volatier JL. Etude de l'alimentation totale française Mycotoxine, minéraux et éléments traces. INRA DGAL. Mai 2004
- Massie HR, Aiello VR. 1984. Excessive intake of copper: Influence on longevity and cadmium accumulation in mice. Mech Ageing Dev 26:195-203.
- 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. Copper in: Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. Geneva, World Health Organization, 1996.
- OMS: Copper in Drinking-water (2004) WHO/SDE/WSH/03.04/88 <a href="http://www.who.int">http://www.who.int</a>
- Olivares, M., Pizarro, F., Speisky, H., Lonnerdal, B. & Uauy, R. 1998. Copper in infant nutrition: safety of World Health Organization provisional guideline value for copper content of drinking water. J Pediatr Gastroenterol Nutr 26 (3), 251-257.
- Olivares, M., Araya, M., Pizarro, F. & Uauy, R. 2001. Nausea threshold in apparently healthy individuals who drink fluids containing graded concentrations of copper. Regul Toxicol Pharmacol 33 (3), 271-275.

- Pizarro F., Olivares M., Gidi V., Araya M. The gastrointestinal tract and acute effects of copper in drinkingwater and beverages Rev. Enrviron. Health, 1999, 14(4), 231-238.
- Pizarro, F., Olivares, M., Araya, M., Gidi, V. & Uauy, R. 2001. Gastrointestinal effects associated with soluble and insoluble copper in drinking water. Environ Health Perspect 109 (9), 949-952.
- Pratt WB, Omdahl JL, Sorenson JR (1985). Lack of effects of copper gluconate supplementation. Am J Clin Nutr 42: 681-682.
- Santé Canada Recommandations pour la qualité de l'eau potable; Cuivre (révision février 1992), <a href="http://www.hc-sc.gc.ca/hecs-sesc/eau/rqep.htm">http://www.hc-sc.gc.ca/hecs-sesc/eau/rqep.htm</a>
- SCF: Scientific committee on Food. Opinion of the Scientific Committee on Food on the tolerable upper intake level of copper. European Commission, report SCF/CS/NUT/UPPLEV/57 Final, 27 march 2003. http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out80\_en.html
- Vermeire, TG, ME van Apeldoorn, JC de Fouw and PJCM Janssen. "Voorstel voor de humaan-toxicologische onderbouwing van C-(toetsings)warden" (In Dutch). [Proposal for the toxicological basis for the determination of C-values.] RIVM report no. 725201005. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands, February 1991, p 66, <a href="http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/725201005.html">http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/725201005.html</a>.
- 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.
- Zietz, B.P., Dieter, H.H., Lakomek, M., Schneider, H., Ke[ss]ler-Gaedtke, B. & Dunkelberg, H. 2003. Epidemiological investigation on chronic copper toxicity to children exposed via the public drinking water supply. The Science of the Total Environment 302 (1-3), 127-144.