

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

Principales formes chimiques :

- Sélénium élémentaire (insoluble dans l'eau)
- Sélénure ( $\text{Se}^{2-}$ )
- Séléniate ( $\text{SeO}_4^{2-}$ )
- Sélénites ( $\text{SeO}_3^{-}$ )

Habituellement présent dans l'eau sous forme de séléniate ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) ou de sélénite ( $\text{SeO}_3^{-}$ ).

### 1 Origine et sources de contamination :

#### Au niveau de la ressource :

##### Origines naturelles :

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

##### Sources anthropiques :

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

### 2 - Traitements réduisant la teneur en sélénium dans les eaux

Conformément à l'article R\* 1321-48 du code de la santé publique, l'utilisation de produits et procédés de traitement est soumise à autorisation du ministre chargé de la santé. La circulaire du 28 mars 2000<sup>42</sup>, donne la liste des produits et procédés autorisés à cette date.

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

#### Coagulation – floculation – séparation

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

Les sels d'aluminium pré-polymérisés sont inefficaces.

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

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

#### Décarbonatation

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

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

#### Adsorption sélective

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

<sup>42</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 : MESP003013C

### Résines échangeuses d'ions

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

### Traitements membranaires

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

L'osmose inverse est efficace.

Ces procédés sont des procédés de déminéralisation.

## 3 Méthodes d'analyses :

L'arrêté du 17 septembre 2003<sup>43</sup> relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance précise que, dans le cas du sélénium, la justesse, la fidélité et la limite de détection ne doivent pas dépasser 10 % de la valeur paramétrique (soit 1 µg/L) et que la limite de quantification ne doit pas être supérieure à 5 µg/L.

Présentation des méthodes normalisées :

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

### Incertitude analytique

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

**Tableau 6.1 : Evolution de l'incertitude pour différentes gammes de concentration en sélénium dans l'eau à partir du CVR% estimé par AGLAE, à partir d'essais inter laboratoires, toutes méthodes analytiques confondues – Source : AGLAE, 2003**

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

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

## 4 Evaluation de l'exposition

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

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

- les analyses<sup>44</sup> sont disponibles pour 28,5 % des UDI (soit 8584 UDI desservant 46,1 millions personnes) ;
- au moins un résultat<sup>44</sup> non-conforme a été observé sur 0,38 % de ces UDI, l'ensemble desservant au maximum 862 000 personnes ;

<sup>43</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

<sup>44</sup> Analyses réalisées sur des prélèvements effectués soit en production, soit en distribution.

- le 95<sup>ème</sup> percentile des résultats des 1113 analyses<sup>44</sup> (supérieures à la limite de qualité) est de 31 µg/L (50<sup>ème</sup> percentile = 15 µg/L).

## 4.2 Air

Les teneurs en sélénium dans l'air (souvent liées à des particules) varient de 0,1 à 10 ng/m<sup>3</sup>, dans les zones urbaines ; des concentrations plus élevées peuvent être enregistrées localement (OMS, 2003).

## 4.3 Aliments

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

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

**Tableau 6.2 : Récapitulatif de l'exposition alimentaire au sélénium pour différents pays**

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

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

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

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

#### Evaluation des apports par les aliments solides :

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

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

## 5 Effets sur la santé

### 5.1 Besoins essentiels

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

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

L'apport optimal est difficile à définir mais la dose de 1 µg/kg pc/j est recommandée (optimisation de la glutathion peroxydase plasmatique) (*Apports Nutritionnels Conseillés*, 2001). Le tableau 6.3 récapitule pour les enfants et adolescents les apports nutritionnels conseillés en fonction des classes d'âges.

**Tableau 6.3 : Apports conseillés en sélénium pour les différentes classes d'âges**

Source : *Apports Nutritionnels Conseillés*, 2001

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

### 5.2 Effets toxiques chez les humains

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

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

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

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

#### Cancérogenèse :

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

## 6 Valeurs de référence

### 6.1 Bilan des valeurs toxicologiques de référence :

Il est difficile de fixer un seuil de toxicité pour le sélénium, car celui-ci dépend de la quantité et de la nature des protéines présentes dans la ration alimentaire, ainsi que de la présence de vitamine E. Les valeurs toxicologiques de référence proposées par différents organismes sont récapitulées dans le tableau 6.4.

**Tableau 6.4 : Récapitulatif des valeurs toxicologiques de référence proposées par différents organismes**

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

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

#### Présentation des études critiques :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Conclusion :

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

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

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

### Valeurs de référence dans l'eau

Concernant l'eau du réseau public de distribution, la limite de qualité est fixée à 10 µg/L par le code de la santé publique. Plusieurs recommandations et valeurs paramétriques sont retrouvées dans la littérature. Ces valeurs sont récapitulées dans le tableau 6.5 et leur construction est détaillée dans le tableau 6.6.

**Tableau 6.5 : Valeurs de référence proposées par différents organismes**

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

**Tableau 6.6 : Détail de la construction des valeurs de référence dans l'eau**

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

\* arrondie à 10 µg/L

## 7 Comparaison des apports journaliers à la valeur de référence

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

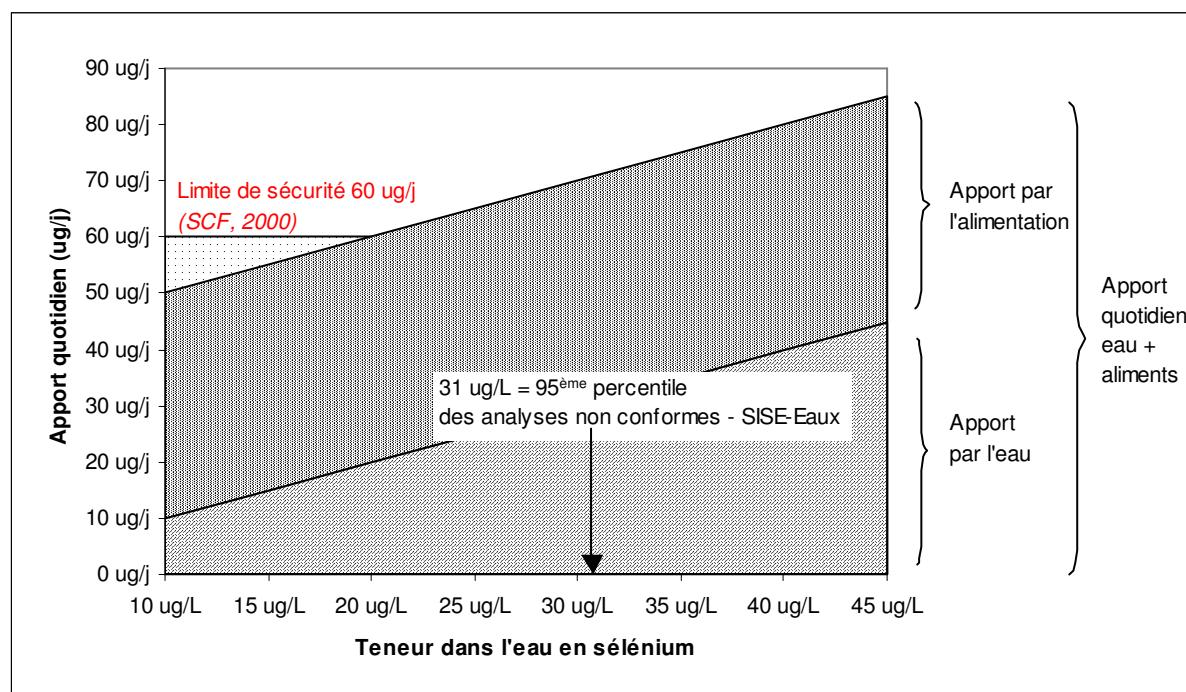
### 7.1 Enfants de moins de 4 ans

La somme des apports en aliments solides et des apports par une eau de boisson présentant des concentrations en sélénium croissantes est présentée sur le graphique 6.1.

Les hypothèses formulées sont les suivantes :

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

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



Graphique 6.1 : Apport en sélénium via l'eau et les aliments pour une concentration croissante dans l'eau de boisson - enfant de moins de 4 ans consommant 1 L/j d'eau.

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

## 7.2 Enfants de 4 à 7 ans

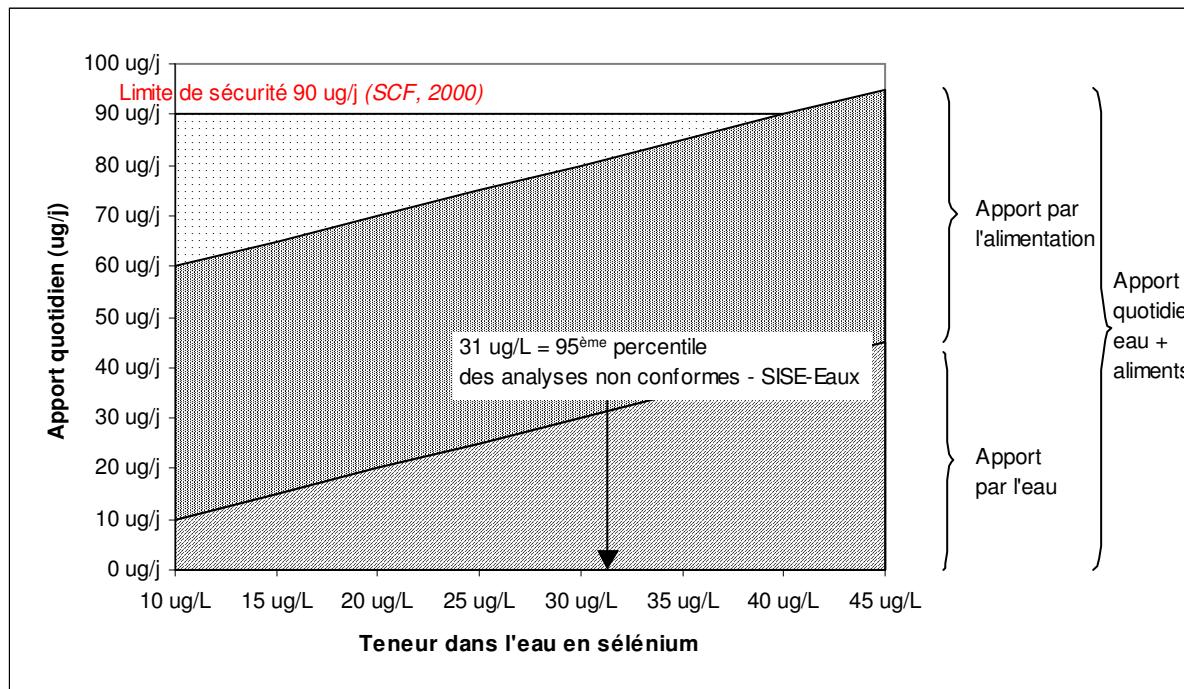
La somme des apports en aliments solides et des apports par une eau de boisson présentant des concentrations en sélénium croissantes est présentée sur le graphique 6.2.

Les hypothèses formulées sont les suivantes :

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

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

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



Graphique 6.2 : Apport en sélénium via l'eau et les aliments pour une concentration croissante dans l'eau de boisson - enfant de 4 à 7 ans consommant 1 L/j d'eau.

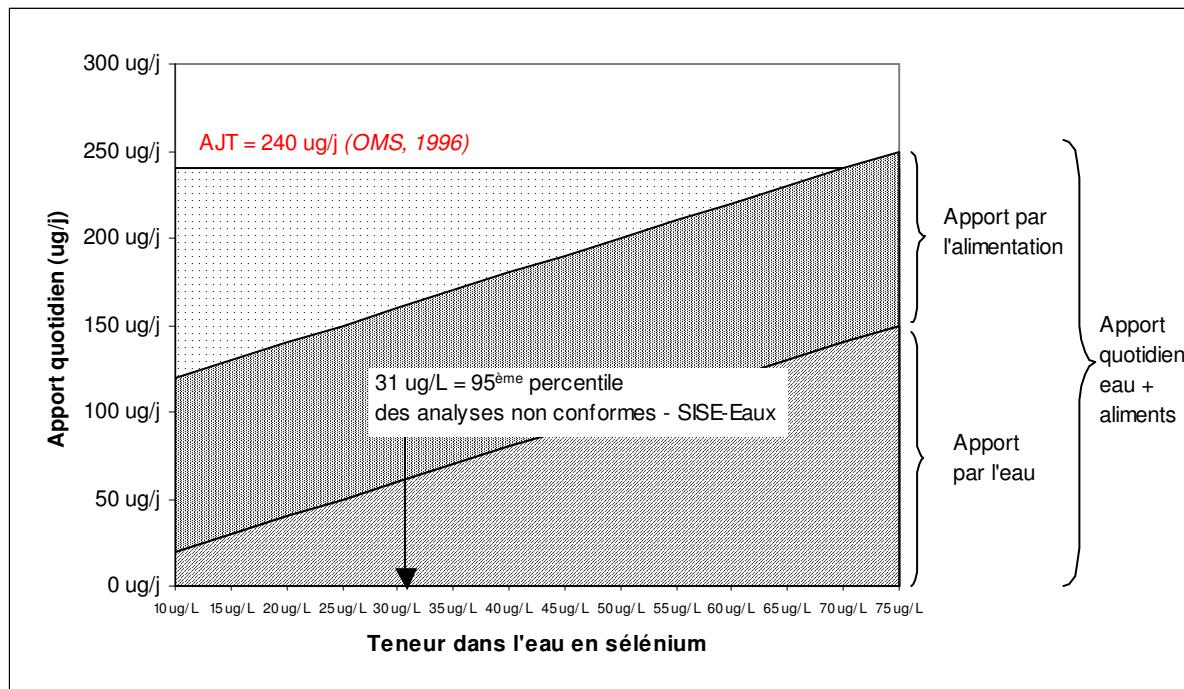
## 7.3 Enfants de plus de 7 ans et adultes

Les hypothèses formulées sont les suivantes :

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

Pour les adultes, les apports journaliers estimés sont comparés à l'apport journalier tolérable de 240 µg/j, déterminé à partir de la DMSENO proposée par l'OMS et d'un poids corporel estimé à 60 kg. La somme des apports en aliments solides et des apports par une eau de boisson présentant des concentrations en sélénium croissantes est présentée sur le graphique 6.3.

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



Graphique 6.3 : Apport en sélénium via l'eau et les aliments pour une concentration croissante dans l'eau de boisson - individu adulte consommant 2 L/j d'eau.

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

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

## 8 Avis

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

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

Considérant que :

- le sélénium peut être présent naturellement dans les ressources en eau et qu'il peut également être lié aux activités anthropiques exercées sur le bassin versant ;
- la base de données sur l'eau du ministère chargé de la santé (SISE-eaux) met en évidence que 95 % des résultats d'analyses non conformes enregistrées sont inférieures à la valeur de 35 microgrammes par litre ;
- le sélénium est une substance non génotoxique possédant un seuil d'effet toxique ;
- la valeur toxicologique de référence de 4 microgrammes par kilogramme de poids corporel et par jour proposée comme dose journalière tolérable par l'OMS est estimée la plus adaptée pour mener cette évaluation chez l'adulte ;
- les limites de sécurité<sup>45</sup> (Tolerable Upper Intake Level) proposées par le Scientific Committee on Food de l'Union européenne pour les enfants sont estimées les plus adaptées pour mener cette évaluation chez l'enfant ;
- le sélénium est un élément indispensable et que les apports conseillés en sélénium varient entre 15 microgrammes par jour pour les nourrissons et 80 microgrammes par jour pour les adultes ;
- l'alimentation (aliments solides et eau de boisson) est la principale source d'exposition au sélénium, hors contexte professionnel particulier ;
- les résultats de la plupart des enquêtes européennes disponibles dans la littérature permettent d'estimer que les apports journaliers en sélénium via l'alimentation sont inférieurs à 100 microgrammes pour les adultes ;
- les résultats d'une étude française permettent d'estimer que les apports journaliers en sélénium via l'alimentation solide sont :
  - o proches de 40 microgrammes par jour pour les enfants de 0 à 2,5 ans forts consommateurs (97,5<sup>ème</sup> percentile) ;
  - o proche de 50 microgrammes par jour pour les enfants de 3 à 15 ans forts consommateurs (97,5<sup>ème</sup> percentile)
- des procédés de traitement autorisés par le ministère chargé de la santé peuvent être mis en œuvre pour diminuer les teneurs en sélénium des eaux ;

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments :

- Rappelle qu'il convient de mettre en œuvre les moyens permettant de ramener la concentration en sélénium au niveau de la limite de qualité dans les meilleurs délais possibles,
- Constate :
  - que l'ingestion d'une eau contenant 20 microgrammes de sélénium par litre, expose un enfant de moins de 4 ans à une dose équivalente à la limite de sécurité<sup>46</sup>, proposée par le SCF, de 60 microgrammes par jour, en prenant en compte les apports alimentaires,
  - que l'ingestion d'une eau contenant 40 microgrammes de sélénium par litre, expose :
    - les enfants de 4 à 7 ans à une dose équivalente à la limite de sécurité<sup>46</sup>, proposée par le SCF, de 90 microgrammes par jour, en prenant en compte les apports alimentaires,

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

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

3 - Précise :

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



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

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

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

OMS, guidelines for Drinking-water Quality, Third edition, volume 1, recommendations, 2004  
[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/guidelines3/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines3/en/) (dernière consultation : février 2005)

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

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

United States Environmental Protection Agency EPA, 2005, Supplemental Guidance for Assessing Cancer Susceptibility from Early-Life Exposure to Carcinogens, EPA/630/R-03/003F <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=116283>

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

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

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

## 2.6 Sélénium

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

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

Apports nutritionnels conseillés pour la population française 3<sup>ème</sup> édition – Ambroise Martin, Technique et Documentation Edition, 605 p, 2001.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

OMS, guidelines for Drinking-water Quality, Third edition, volume 1, recommendations, 2004  
[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/guidelines3/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines3/en/) (dernière consultation : février 2005)

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

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

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

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

SCF : *Scientific committee on Food. Opinion of the Scientific Committee on Food on the tolerable upper intake level of selenium.* European Commission, report SCF/CS/NUT/UPPLEV/25 Final, 28 November 2000. [http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out80\\_en.html](http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out80_en.html)

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

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

Vinceti M., Cann C.I., Calzolari E., Vivoli R., Garavelli L., Bergomi M. Reproductive outcomes in a population exposed long-term to inorganic selenium via drinking water. *The Science of Total Environment* 250 (2000) 1-7

Wilhelm M, Wittsiepe J, Schrey P, Lajoie-Junge L, Busch V. Dietary intake of arsenic, mercury and selenium by children from a German North Sea island using duplicate portion sampling. *J Trace Elem Med Biol.* 17(2):123-32, 2003.

Yang, G., Yin S., Zhou, R., Gu, L., Yan, B., Liu, Y., Liu. Studies of safe maximal daily selenium intake in a seleniferous area in China. II. Relation between selenium intake and the manifestation of clinical signs and certain biochemical alterations in blood and urine. *Journal of Trace Elements and Electrolytes in Health and Disease* 3, 123-130, 1989.

Ysart G, Miller P, Crews H, Robb P, Baxter M, De L'Argy C, Lothouse S, Sargent C, Harrison N. Dietary exposure estimates of 30 elements from the UK Total Diet Study. *Food Addit Contam.* 16(9):391-403, 1999.

Ysart G, Miller P, Croasdale M, Crews H, Robb P, Baxter M, de L'Argy C, Harrison N. 1997 UK Total Diet Study--dietary exposures to aluminium, arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, mercury, nickel, selenium, tin and zinc. *Food Addit Contam.* 17(9):775-86, 2000.

## 2.7 Chlorure de vinyle

ATSDR Agency for toxic substances and disease registry - Toxicological Profile Information Sheet, Vinyl chloride (draft for public comments : september 2004) ; <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp20.html>

Clewell HJ, Gentry PR, Gearhart JM, Allen BC & Andersen ME (2001) Comparison of cancer risk estimates for vinyl chloride using animal and human data with a PBPK model. *Sci Total Environ* 274(1-3):37-66

Feron VJ, Hendriksen CFM, Speek AJ, Til HP & Spit BJ (1981) Lifespan oral toxicity study of vinyl chloride in rats. *Food Cosmet Toxicol* 19 (3): 317-333.

Institut national de recherche et de sécurité – INRS, Fiche toxicologique n° 184 : Chloroéthylène Édition 2000 ; <http://www.inrs.fr>

Integrated Risk Information System IRIS – US Environmental protection agency : Vinyl chloride (dernière mise à jour : 08/07/2000), <http://www.epa.gov/iris/subst/1001.htm> (dernière consultation : février 2005)

Institut national de l'environnement et des risques industriels, Chlorure de vinyle. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimique, dernière mise à jour : juin 2001, <http://chimie.ineris.fr/fr/lien/basededonnees/environnementale/recherche/dossiers.php?id=95> (dernière consultation : février 2005)

International Agency for Research on Cancer - IARC (1970) Vinyl chloride. vol, In: IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks of chemical to humans, Eds.

International Agency for Research on Cancer - IARC (1979) Vinyl chloride, polyvinyl chloride and vinyl chloride-vinyl acetate copolymers. vol 19, In: IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks of chemical to humans, Eds, 377-438.

International Agency for Research on Cancer - IARC (1987) Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs. vol 1 to 42, In: IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks of chemical to humans, Eds, 373-376.

International Life Science Institute ILSI, Olinn S. ; Exposure to contaminants in drinking water – estimate uptake through the skin and by inhalation, 1999, ILSI, 232 p.

European Environment Agency (EEA) ; Indicator Fact Sheet Signals 2001 – Households water consumption [http://themes.eea.eu.int/Sectors\\_and\\_activities/households/indicators/energy/hh07household.pdf](http://themes.eea.eu.int/Sectors_and_activities/households/indicators/energy/hh07household.pdf) (dernière consultation : février 2005)

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

OMS IPCS (1999) - Environmental Health Criteria n°215 : vinyl chloride. World Health Organisation, International Programme on chemical Safety. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc215.htm> (dernière consultation : février 2005)

OMS : Vinyl Chloride in WHO air quality guidelines 2nd Edition Regional Office for Europe, 2000: [http://www.euro.who.int/air/Activities/20020620\\_1](http://www.euro.who.int/air/Activities/20020620_1) (dernière consultation : février 2005)

OMS : Vinyl Chloride in guidelines for Drinking-water Quality, Third edition, volume 1, recommendations, 2004 [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwg/chemicals/vinylchloride/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/chemicals/vinylchloride/en/) (dernière consultation : février 2005)

Santé Canada – Recommandations pour la qualité de l'eau potable; Chlorure de Vinyl (révision novembre 1992), <http://www.hc-sc.gc.ca/hecs-sesc/eau/rqep.htm> (dernière consultation : février 2005)

Til HP, Feron VJ & Immel HR (1991) Lifetime (149-week) oral carcinogenicity study of vinyl chloride in rats. *Food Chem Toxicol* 29: 713-718.

Til H.P., Immel H.P. and Feron F.J. (1983) - Lifespan oral carcinogenicity study of vinyl chloride in rats. Organization for Applied Scientific Research. Zeist. V-83.285/291099.