

The Director General

Maisons-Alfort, 22 July 2011

OPINION **of the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety**

on the origins of and health risks related to anthraquinone in water intended for human consumption

ANSES undertakes independent and pluralistic scientific expertise.

ANSES primarily ensures environmental, occupational and food safety as well as assessing the potential health risks they may entail.

It also contributes to the protection of the health and welfare of animals, the protection of plant health and the evaluation of the nutritional characteristics of food.

It provides the competent authorities with all necessary information concerning these risks as well as the requisite expertise and scientific and technical support drafting legislative and statutory provisions and implementing risk management strategies (Article L.1313-1 of the French Public Health Code).

Its Opinions are made public.

1. REVIEW OF THE REQUEST

On 30 July 2010, the Directorate General for Health (DGS) asked the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety (ANSES) for an opinion on the origins of and health risks related to the presence of anthraquinone in water intended for human consumption (drinking water).

2. BACKGROUND AND PURPOSE OF THE REQUEST

The French Regional Health Agencies (ARS) of Haute-Normandie and Bourgogne reported to the DGS that anthraquinone was found in drinking water at levels above the quality limit of 0.1 µg/L¹ for an individual pesticide substance, although this substance was not found in the resource. According to research conducted by Guillet (2010)², its presence in drinking water was attributable to a possible release of some polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs³) from old steel or cast iron pipes internally lined with

¹ Ministerial Order of 11 January 2007 on the quality references and limits for raw water and water intended for human consumption listed in Articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 and R. 1321-38 of the French Public Health Code.

² Guillet B. (2010). "Etude d'une pollution aux H.A.P et à l'anthraquinone dans un réseau d'eau potable." Work experience report for a MASTER 1 course in "Sciences de l'Environnement", "Environnement, Sol, Eau, Biodiversité" option, studied at the ARS of Haute-Normandie.

³ Phenanthrene, naphthalene, fluorene, anthracene and fluoranthene.

hydrocarbon products (tars, coal-tar pitches, bituminous paints) combined with the action of residual disinfectant (chlorine, chlorine dioxide).

The marketing of materials and objects intended to come into contact with drinking water on the one hand, and their use in water production, distribution and packaging installations on the other, must comply with the regulatory provisions stipulated in Articles R.1321-48 and R.1321-49 of the French Public Health Code. Furthermore, specific provisions to be observed for hydrocarbon products are defined in the Ministerial Order of 29 May 1997 as amended⁴ and Circular DGS/VS4 No. 99/217 of 12 April 1999⁵.

At this time, hydrocarbon products (tars, coal-tar pitches, bituminous paints) are no longer authorised for lining the inside of drinkable water pipes, storage tanks or water towers. Only bituminous paints are still allowed, but their authorisation is limited to jointing areas and fittings.

3. ORGANISATION OF THE EXPERT APPRAISAL

The expert appraisal was carried out in accordance with the French Standard NF X 50-110 “Quality in Expertise Activities – General competence requirements for expertise (May 2003)”.

The collective expert appraisal was entrusted to the Working Group on Origins of and health risks related to the presence of anthraquinone in water intended for human consumption, established on 4 October 2010.

The main French cast-iron pipe manufacturer, Saint-Gobain Pont-à-Mousson (SG PAM), the *Syndicat Professionnel des Canalisateurs de France* [the pipeline contractors union of France] (CDF), the *Industriels du Transport de l'Eau et de l'Assainissement* [water transport and sanitation manufacturers] (ITEA) and the *Syndicat du Génie Civil de l'Eau et de l'Environnement* [French union of civil engineering for water and the environment] (GCEE) were consulted by e-mail on the incidence of hydrocarbon coatings in distribution systems of drinking water.

The approach that was applied was outlined in AFSSA's April 2007 report⁶, for assessing health risks associated with exceeding the quality references and limits for drinking water.

This expert appraisal was based on a review of the literature and data provided by the ARSs.

The analysis and conclusions of the work were adopted by the Expert Committee on “Water” on 7 June 2011.

⁴ Ministerial Order of 29 May 1997 relating to materials and articles used in permanent installations for the production, treatment and distribution of water intended for human consumption amended by the Ministerial Orders of 24 June 1998, 13 January 2000, 22 August 2002 and 16 September 2004 (published in the Official Journals of 1 June 1997, 25 August 1998, 21 January 2000, 3 September 2002 and 23 October 2004, respectively).

⁵ Ministerial Circular DGS/VS4 No. 99/217 of 12 April 1999 relating to materials used in permanent facilities for the distribution of water intended for human consumption.

⁶ AFSSA (2007). “*Evaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement des limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine.*” Tome I [Assessment of health risks associated with exceeding the quality and reference limits for water intended for human consumption. Volume I].

4. ANALYSIS AND CONCLUSION OF THE EXPERT COMMITTEE ON “WATER”

4.1. Hazard characterisation

Anthraquinone shows low acute toxicity by inhalation and oral routes of exposure.

A study of subchronic inhalation exposure in rats showed no toxic effect at a dose of 5.2 mg of anthraquinone/m³ of air. At a dose of 12.2 mg of anthraquinone/m³ of air a decrease in body weight (b.w.), alterations in blood parameters and histopathological changes of the lungs were reported⁷.

In 2005, studies of chronic toxicity by oral route were conducted in rats and mice within the framework of the National Toxicology Program⁸ (NTP, USA).

Groups of 50 male and female F344/N rats were exposed through diet to doses of 0, 469, 938 or 1875 mg of anthraquinone/kg of feed for 105 weeks. These dietary concentrations of anthraquinone resulted in an average daily intake equivalent to 0, 20, 45, 90 and 180 mg/kg b.w. for males and 0, 25, 50, 100 and 200 mg/kg b.w. for females. However, the carcinogenic and non-carcinogenic effects observed in several organs (kidney, bladder, liver, spleen and bone marrow) did not enable proposing a toxicological reference value (TRV).

Groups of 50 male and female B₆C₃F₁ mice were exposed to anthraquinone orally through diet at doses of 0, 833, 2500 or 7500 mg of anthraquinone/kg of feed (doses equivalent on average to 0, 90, 265 or 825 mg/kg b.w. in males and to 0, 80, 235 or 745 mg/kg in females) for 105 weeks. However, the carcinogenic and non-carcinogenic effects observed in several organs (liver, thyroid, bladder, spleen and kidney) did not enable proposing a TRV.

The carcinogenic effects observed in the above-referenced NTP study have been challenged⁹. According to some authors, the genotoxicity of anthraquinone is uncertain, and the carcinogenic effects observed in the NTP study were attributable to the presence of a genotoxic impurity in the batch tested (9-nitroanthracene). However, if the genotoxicity of 9-nitroanthracene has indeed been shown, its carcinogenicity remains to be demonstrated formally.

These uncertainties on the chronic toxicity of anthraquinone have prevented establishing a chronic TRV by oral route. American health risk assessment agencies such as the US EPA have not established a chronic oral TRV and in its Opinion of 8 June 2007, AFSSA made a similar observation, and did not propose a maximum health value for anthraquinone in drinking water (see Data Sheet 17: pesticides)⁶.

⁷ IUCLID (2000). "European Chemical Bureau - IUCLID Dataset - Anthraquinone - CAS no 84-65-1 - European Commission."

⁸ NTP (2005). "Technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of anthraquinone (CAS No. 84-65-1) in F344/N rats and B6C3F1 mice (Feed Studies)". National Toxicology Program technical report series (494): 1-358.

⁹ Butterworth, B.E., Mathre, O.B., Ballinger, K. (2001) The preparation of anthraquinone used in the National Toxicology Program cancer bioassay was contaminated with the mutagen 9-nitroanthracene. *Mutagenesis*, **16** (2), pp. 169-177.

Butterworth, B.E., Mathre, O.B., Ballinger, K.E., Adalsteinsson, O. (2004) Contamination is a frequent confounding factor in toxicology studies with anthraquinone and related compounds. *International Journal of Toxicology*, **23** (5), pp. 335-344.

4.2. Estimation of exposure

The bibliographic data indicate that tar- and coal-tar-based coatings in contact with water are the source of the anthraquinone found in drinking water. These products contain high PAH concentrations and especially anthracene that leads to the formation of anthraquinone by reaction with chlorine disinfectants. Moreover, chlorinated and oxygenated PAHs other than anthraquinone are also likely to form.

It is important to distinguish bituminous coatings manufactured from petroleum derivatives, which have a lower PAH level, from tar- and coal-tar-based coatings.

Pipes internally lined with tar- or coal-tar-based products pose the risk of releasing PAHs and anthraquinone, in particular. These are primarily:

- grey cast-iron pipes laid up to about 1960¹⁰;
- steel pipes laid up to about 1980¹¹.

Out of 850,000 km of water mains in France, it is thought that approximately 160,000 km are involved¹¹, mainly in urban areas (scattered population rate $\leq 8\%$)¹².

These products were also used for internally lining cast iron and steel jointing areas and fittings up to the end of the 1980s^{10,11}. However, the low surface area of these materials coming into contact with water means that these uses have less impact.

Steel and concrete water tanks were also lined with these products. From 20 to 25% of the 40,000 water storage tanks and water towers registered in France, the majority made out of concrete, are still coated with hydrocarbon products (coal-tar based paints, bituminous paints and/or bituminous coatings with aluminium foil) but their number is steadily declining as a result of retrofitting¹³. The low material surface area to water volume ratio means that the potential impact of these is also less.

Perturbations in the water supply system's hydraulic regime (duration of contact of the water with the coal-tar lining, water hammers, operation of valves, flow velocity, etc.), the concentrations and nature of the disinfectants (chlorine, chlorine dioxide), variations in water quality or maintenance operations on the network are all likely to influence releases from the linings.

The results of measuring contamination of drinking water taken from the *Système d'information en Santé-Environnement sur les Eaux* [Health-Environment Water Information system] (SISE-Eaux) database for the period from 1 January 2000 to 30 June 2010 (6539 analyses of anthraquinone and 202 quantified results) show no statistically significant correlation between concentrations of anthraquinone and those of the fifteen PAHs¹⁴ screened for according to Standard NF EN ISO 17993¹⁵.

¹⁰ Data provided by the leading French cast-iron pipe manufacturer, Saint-Gobain Pont-à-Mousson (SG PAM), on 10 March 2011.

¹¹ Data provided by the pipeline contractors union of France (CDF), based upon consultation with the water transport and sanitation manufacturers (ITEA), on 23 May 2011.

¹² Cadot J.-M. (2002). "Le renouvellement du patrimoine en canalisations d'eau potable en France." 1-18.

¹³ Data provided by the French union of civil engineering for water and the environment (GCEE), on 30 May 2011.

¹⁴ 15 PAHs: acenaphthene, anthracene, benzo [a] anthracene, benzo [b] fluoranthene, benzo [k] fluoranthene, benzo [g,h,i] perylene, benzo [a] pyrene, chrysene, dibenzo [a,h] anthracene, fluoranthene, fluorene, indeno [1,2,3-cd] pyrene, naphthalene, phenanthrene, pyrene.

There is no standardised method for screening for anthraquinone, chlorinated PAHs and oxygenated PAHs other than anthraquinone in water. According to the data provided by the four laboratories accredited for monitoring the water in terms of health on the parameter of anthraquinone, the measurement uncertainty of 0.1 µg/L ranges from 28 to 54%.

4.3. Conclusion and recommendations

Without a toxicological reference value, the quantitative assessment of health risks related to a concentration of anthraquinone in water intended for human consumption above 0.1 µg/L is not feasible according to current knowledge.

Chlorinated PAHs and oxygenated PAHs other than anthraquinone that can potentially have a higher toxicity are likely to form during residual disinfectant action on tar- and coal-tar-based coatings. These are not included in the health monitoring parameters for drinking water and there is no standardised analytical method. Therefore the Ministerial Order of 17 September 2003¹⁶ does not specify any performance criteria for their analysis methods.

The Expert Committee on “Water” recommends that a study be conducted in order to:

1. develop and validate an analytical method for determining chlorinated PAHs and oxygenated PAHs other than anthraquinone;
2. check for these compounds in the drinking water of supply systems where anthraquinone has been quantified in order to determine the disinfection by-products that can form when disinfectants react with tar- and coal-tar-based coatings.

5. THE AGENCY’S CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS

The French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety adopts the conclusion and recommendations of the Expert Committee on “Water”.

The Director General

Marc MORTUREUX

KEY WORDS

Water supply, anthraquinone, materials in contact with water, hydrocarbon coating, tar, coal-tar, bituminous paint.

¹⁵ Standard NF EN ISO 17993 (July 2004): Water quality. Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons in water by high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence detection after liquid-liquid extraction.

¹⁶ Ministerial Order of 2003 on methods for analysing water samples and their performance characteristics.

Maisons-Alfort, le 22 juillet 2011

Le directeur général

AVIS

de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

**relatif aux origines et risques sanitaires liés à la présence d'antraquinone dans les
eaux destinées à la consommation humaine**

L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.

L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.

Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.

Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).

Ses avis sont rendus publics.

1. RAPPEL DE LA SAISINE

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail a été saisie le 30 juillet 2010 par la Direction générale de la santé (DGS) d'une demande d'avis sur les origines et les risques sanitaires liés à la présence d'antraquinone dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH).

2. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

Les agences régionales de santé (ARS) de Haute-Normandie et de Bourgogne ont signalé à la DGS la présence d'antraquinone dans certaines EDCH à des teneurs supérieures à la limite de qualité de 0,1 µg/L¹ par substance individuelle de pesticide, alors que cette substance était absente dans la ressource. D'après les travaux menés par Guillet (2010)², sa présence dans l'EDCH a été attribuée à un possible relargage de certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP³) à partir de canalisations anciennes en acier ou en fonte revêtues intérieurement de produits hydrocarbonés

¹ Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique.

² Guillet B. (2010). "Etude d'une pollution aux H.A.P et à l'antraquinone dans un réseau d'eau potable." Mémoire de stage de MASTER 1 "Sciences de l'Environnement" spécialité "Environnement, Sol, Eau, Biodiversité" effectué à l'ARS de Haute-Normandie.

³ Phénanthrène, naphthalène, fluorène, anthracène et fluoranthène.

(goudrons, brais de houille, peintures bitumineuses) conjugué à l'action du désinfectant résiduel (chlore, dioxyde de chlore).

La mise sur le marché de matériaux et objets destinés à entrer au contact avec de l'EDCH d'une part, et leur utilisation dans les installations de production, de distribution et de conditionnement d'eau d'autre part, doivent respecter les dispositions réglementaires fixées aux articles R. 1321-48 et R. 1321-49 du code de la santé publique (CSP). En outre, des dispositions spécifiques à respecter pour les produits hydrocarbonés sont définies dans l'arrêté du 29 mai 1997 modifié⁴ et la circulaire DGS/VS4 n° 99/217 du 12 avril 1999⁵

À ce jour, les produits hydrocarbonés (goudrons, brais de houille, peintures bitumineuses) ne sont plus autorisés pour revêtir intérieurement des canalisations, des réservoirs ou des châteaux d'eau. Seules les peintures bitumineuses sont encore autorisées, mais leurs autorisations sont limitées aux zones de jointoiment et aux raccords.

3. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

L'expertise collective a été confiée au groupe de travail « Origines et risques sanitaires liés à la présence d'antraquinone dans les eaux destinées à la consommation humaine » mis en place le 4 octobre 2010.

Le principal fabricant français de canalisations en fonte, Saint-Gobain Pont-à-Mousson (SG PAM), le syndicat professionnel des canalisateurs de France (CDF), les industriels du transport de l'eau et de l'assainissement (ITEA) et le syndicat du génie civil de l'eau et de l'environnement (GCEE) ont été interrogés par courriel sur l'occurrence des revêtements hydrocarbonés dans les réseaux de distribution d'EDCH.

La démarche d'évaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement des limites et références de qualité dans les EDCH présentée dans le rapport de l'Afssa d'avril 2007⁶ a été appliquée.

Cette expertise s'est appuyée sur une revue de la bibliographie et les données transmises par les ARS.

L'analyse et les conclusions des travaux ont été adoptées par le CES « Eaux » le 7 juin 2011.

⁴ Arrêté du 29 mai 1997 relatif aux matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine modifié par les arrêtés du 24 juin 1998, 13 janvier 2000, 22 août 2002 et 16 septembre 2004 (publiés respectivement aux Journaux Officiels des 1^{er} juin 1997, 25 août 1998, 21 janvier 2000, 3 septembre 2002 et du 23 octobre 2004).

⁵ Circulaire DGS/VS4 n° 99/217 du 12 avril 1999 relative aux matériaux utilisés dans les installations fixes de distribution d'eaux destinées à la consommation humaine.

⁶ Afssa (2007). " Evaluation des risques sanitaires liés aux situation de dépassement des limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine." Tome I.

4. ANALYSE ET CONCLUSION DU CES « EAUX »

4.1. Caractérisation du danger

La toxicité aiguë de l'antraquinone par inhalation et par voie orale est faible.

Une étude d'exposition par inhalation subchronique chez le rat ne montre aucun effet toxique à la dose de 5,2 mg d'antraquinone/m³ d'air. À la dose de 12,2 mg d'antraquinone/m³ d'air une diminution du poids corporel, des modifications de paramètres sanguins et des changements histopathologiques des poumons ont été rapportés⁷.

Des études de toxicité chronique par voie orale ont été menées chez le rat et la souris dans le cadre du National Toxicology Program⁸ (NTP, USA) en 2005.

Des groupes de 50 rats mâles et femelles F344/N ont été exposés par l'alimentation à des doses de 0, 469, 938 ou 1875 mg d'antraquinone/kg d'aliment pendant 105 semaines. Ces concentrations alimentaires d'antraquinone conduisent à des doses journalières moyennes correspondant à 0, 20, 45, 90 et 180 mg/kg p.c. pour les mâles et à 0, 25, 50, 100 et 200 mg/kg p.c. pour les femelles. Les effets cancérogènes et non cancérogènes observés sur plusieurs organes (rein, vessie, foie, rate et moelle osseuse) n'ont cependant pas permis de proposer une valeur toxicologique de référence (VTR).

Des groupes de 50 souris B₆C₃F₁ mâles et femelles ont été exposés à de l'antraquinone par voie orale *via* l'alimentation à des doses de 0, 833, 2500 ou 7500 mg d'antraquinone/kg d'aliment (doses équivalant en moyenne à 0, 90, 265 ou 825 mg/kg p.c. chez les mâles et à 0, 80, 235 ou 745 mg/kg chez les femelles) pendant 105 semaines. Les effets cancérogènes et non cancérogènes observés sur plusieurs organes (foie, thyroïde, vessie, rate et rein) n'ont cependant pas permis de proposer une VTR.

Les effets cancérogènes observés dans l'étude du NTP sus-mentionnée ont été discutés⁹. Selon certains auteurs, la génotoxicité de l'antraquinone est incertaine, et les effets cancérogènes observés dans l'étude du NTP seraient imputables à la présence d'une impureté génotoxique dans le lot testé (le 9-nitroanthracène). Cependant, si la génotoxicité du 9-nitroanthracène a bien été montrée, sa cancérogénicité reste à démontrer formellement.

Ces incertitudes sur la toxicité chronique de l'antraquinone n'ont pas permis de fixer de VTR chronique par voie orale. Les instances américaines d'évaluation des risques sanitaires comme l'US EPA n'ont pas non plus fixé de VTR chronique par voie orale et dans son avis du 8 juin 2007, l'Afssa a fait un constat analogue, et n'a pas proposé de valeur sanitaire maximale (V_{max}) pour l'antraquinone (*cf.* fiche 17 : pesticides)⁶.

⁷ IUCLID (2000). "European Chemical Bureau - IUCLID Dataset - Anthraquinone - CAS no 84-65-1 - European Commission."

⁸ NTP (2005). "Technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of anthraquinone (CAS No. 84-65-1) in F344/N rats and B6C3F1 mice (Feed Studies)." National Toxicology Program technical report series(494): 1-358.

⁹ Butterworth, B.E., Mathre, O.B., Ballinger, K. (2001) The preparation of anthraquinone used in the National Toxicology Program cancer bioassay was contaminated with the mutagen 9-nitroanthracene. *Mutagenesis*, **16** (2), pp. 169-177.

Butterworth, B.E., Mathre, O.B., Ballinger, K.E., Adalsteinsson, O. (2004) Contamination is a frequent confounding factor in toxicology studies with anthraquinone and related compounds. *International Journal of Toxicology*, **23** (5), pp. 335-344.

4.2. Estimation de l'exposition

Les données bibliographiques indiquent que les revêtements à base de goudron et de brai de houille au contact de l'eau sont à l'origine de la présence d'antraquinone dans les EDCH. Ces produits contiennent des concentrations élevées en HAP et notamment en anthracène qui, par réaction avec les désinfectants chlorés, conduit à la formation d'antraquinone. Par ailleurs, des HAP chlorés et oxygénés autres que l'antraquinone, seraient susceptibles de se former.

Il est important de distinguer les revêtements bitumineux dérivés du pétrole dont la teneur en HAP est moindre, des revêtements à base de goudron et de brai de houille.

Les canalisations revêtues intérieurement de produits à base de goudron ou de brai de houille présentent le risque de relargages d'HAP et d'antraquinone le plus important. Ce sont essentiellement les :

- canalisations en fonte grise posées jusqu'en 1960 environ¹⁰ ;
- canalisations en acier posées jusqu'en 1980 environ¹¹.

Sur un linéaire national de 850 000 km, environ 160 000 km seraient concernés¹¹, essentiellement dans les zones urbaines (taux de population éparse $\leq 8\%$)¹².

Ces produits ont également été utilisés pour le revêtement interne des zones de jointoiment et des raccords en fonte et en acier jusqu'à la fin des années 1980^{10,11}. Cependant, au regard de la surface de matériau au contact de l'eau, l'impact potentiel de ces derniers est moindre.

Des réservoirs en acier et en béton ont également été revêtus avec ces produits. 20 à 25% des 40 000 réservoirs et châteaux d'eau recensés en France, pour la majorité en béton, sont encore revêtus de produits hydrocarbonés (peintures à base de brai de houille, peintures bitumineuses et/ou revêtements bitumineux avec feuille d'aluminium) mais leur nombre est en constante diminution du fait des réhabilitations¹³. Au regard de la surface de matériau au contact de l'eau, l'impact potentiel de ces derniers est également moindre.

Les variations du régime hydraulique dans le réseau (temps de séjour, coup de bélier, manœuvre de vannes, accélération de débit...), les concentrations et la nature des désinfectants (chlore, dioxyde de chlore), les variations de qualité d'eau ou les opérations d'entretien sur le réseau sont de nature à influencer le relargage à partir des revêtements intérieurs.

¹⁰ Donnée fournie par le principal fabricant français de canalisations en fonte, Saint-Gobain Pont-à-Mousson (SG PAM), le 10 mars 2011.

¹¹ Données fournies par le syndicat professionnel des canalisateurs de France (CDF), après consultation des industriels du transport de l'eau et de l'assainissement (ITEA), le 23 mai 2011.

¹² Cadot J.-M. (2002). "Le renouvellement du patrimoine en canalisations d'eau potable en France." 1-18.

¹³ Données fournies par le syndicat du génie civil de l'eau et de l'environnement (GCEE), le 30 mai 2011.

Les résultats des mesures de contamination des EDCH extraits de la base de données « SISE-Eaux » concernant la période du 1^{er} janvier 2000 au 30 juin 2010 (6539 analyses d'antraquinone et 202 résultats quantifiés) ne montrent aucune corrélation statistiquement significative entre les concentrations en antraquinone et celles des quinze HAP¹⁴ recherchés selon la norme NF EN ISO 17993¹⁵.

Il n'existe pas de méthode normalisée pour la recherche d'antraquinone, d'HAP chlorés et d'HAP oxygénés autres que l'antraquinone dans l'eau. Selon les données fournies par les quatre laboratoires agréés pour le contrôle sanitaire des eaux sur le paramètre antraquinone, l'incertitude de mesure à 0,1 µg/L varie de 28 à 54%.

4.3. Conclusion et recommandations

En l'absence de valeur toxicologique de référence, l'évaluation quantitative du risque sanitaire lié à une concentration supérieure à 0,1 µg/L d'antraquinone dans l'eau destinée à la consommation humaine n'est pas réalisable en l'état des connaissances.

Des HAP chlorés et des HAP oxygénés autres que l'antraquinone et pouvant éventuellement présenter une toxicité plus élevée, sont susceptibles de se former lors de l'action du désinfectant résiduel sur les revêtements à base de goudron ou de brai de houille. Ces derniers ne sont pas inclus dans les paramètres du contrôle sanitaire des EDCH et il n'existe pas de méthode analytique normalisée. L'arrêté du 17 septembre 2003¹⁶ ne spécifie donc pas de critère de performance pour leurs méthodes d'analyses.

Le CES « Eaux » recommande qu'une étude soit menée dans le but de :

1. développer et valider une méthode analytique pour le dosage d'HAP chlorés et oxygénés autres que l'antraquinone ;
2. rechercher ces composés dans l'eau des réseaux où de l'antraquinone a été quantifiée afin de déterminer les produits de réaction des désinfectants avec les revêtements à base de goudron et de brai de houille.

¹⁴ 15 HAP : Acénaphène, Anthracène, Benzo [a] anthracène, Benzo [b] fluoranthène, Benzo [k] fluoranthène, Benzo [g,h,i] pérylène, Benzo [a] pyrène, Chrysène, Dibenz [ah] anthracène, Fluoranthène, Fluorène, Indéno [1,2,3-cd] pyrène, Naphtalène, Phénanthrène, Pyrène.

¹⁵ Norme NF EN ISO 17993 (juillet 2004) : Qualité de l'eau - Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide.

¹⁶ Arrêté du 17 septembre 2003 relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance.

5. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail adopte la conclusion et les recommandations du CES « Eaux ».

Le directeur général



Marc MORTUREUX

MOTS-CLES

Eaux d'alimentation, anthraquinone, matériaux au contact de l'eau, revêtement hydrocarboné, goudron, brai de houille, peinture bitumineuse.

**Origines et risques sanitaires
liés à la présence d'anthraquinone dans les
eaux destinées à la consommation humaine**

Saisine n° 2010-SA-0184 « Anthraquinone »

**RAPPORT
d'expertise collective**

Comité d'experts spécialisé « Eaux »

Groupe de travail « Origines et risques sanitaires liés à la présence d'anthraquinone dans les
eaux destinées à la consommation humaine »

Juin 2011

Mots clés

Eaux d'alimentation, anthraquinone, matériaux au contact de l'eau, revêtement hydrocarboné, goudron, brai de houille, peinture bitumineuse.

Présentation des intervenants

PRÉAMBULE : les experts externes, membres de comités d'experts spécialisés, de groupes de travail ou désignés rapporteurs sont tous nommés à titre personnel, *intuitu personae*, et ne représentent pas leur organisme d'appartenance.

GROUPE DE TRAVAIL

Président

M. René SEUX

Chimie de l'eau, traitements des eaux, matériaux au contact de l'eau
Professeur honoraire de l'École des hautes études en santé publique (EHESP), retraité

Membres

M. Jean BARON

Matériaux au contact de l'eau, chimie de l'eau
Eau de Paris

M. Xavier DAUCHY

Méthodes d'analyse, chimie de l'eau
Laboratoire d'hydrologie de Nancy de l'Anses

M. Michel JOYEUX

Toxicologie, traitements des eaux, matériaux au contact de l'eau
Eau de Paris
Comité d'Experts Spécialisé « Eaux »

Mme Maud LANÇON

Matériaux au contact de l'eau
IPL Santé Environnement Durables Est

PARTICIPATION ANSES

M. Thomas CARTIER et Mme Anne NOVELLI

Unité d'évaluation des risques liés à l'eau
Coordonnateurs du groupe de travail

PERSONNALITÉS EXTÉRIEURES INTERROGÉES PAR COURRIEL PAR LE GROUPE DE TRAVAIL SUR L'OCCURRENCE DES REVÊTEMENTS HYDROCARBONÉS DANS LES RÉSEAUX DE DISTRIBUTION D'EAU DESTINÉE À LA CONSOMMATION HUMAINE

M. Alain SIBUÉ

Saint-Gobain Pont-à-Mousson (SG PAM)

Mme Clotilde TERRIBLE

Canalisateurs de France (CDF)

M. Pascal FARJOT

Les industriels du transport de l'eau et de l'assainissement (ITEA)

M. Gérard LECA

Syndicat du génie civil de l'eau et de l'environnement (GCEE)

Sommaire

Présentation des intervenants	3
Sommaire	5
Listes des tableaux et figures	6
Liste des tableaux	6
Liste des figures	6
Liste des sigles et acronymes	7
Glossaire	9
1 Introduction	10
1.1 Rappel de la saisine	10
1.2 Contexte et questions posées.....	10
1.3 Méthode d'expertise	11
2 Origines et sources de contamination.....	12
2.1 Origines naturelles et anthropiques	12
2.2 Sources potentielles dans les eaux destinées à la consommation humaine	12
2.2.1 Comportement des revêtements hydrocarbonés avec les oxydants utilisés pour la désinfection des EDCH	13
2.2.2 Occurrence des revêtements hydrocarbonés dans les réseaux de distribution d'eau destinée à la consommation humaine	14
3 Règlementation relative à la mise sur le marché et l'utilisation de revêtements hydrocarbonés entrant en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine	16
4 Méthodes d'analyse	19
4.1 Recherche spécifique de l'anthraquinone dans l'eau	19
4.2 Recherche spécifique des produits de réaction des HAP avec le chlore et le dioxyde de chlore dans l'eau	20
5 Evaluation des expositions	21
5.1 Contamination de l'air	21
5.2 Contamination de l'alimentation.....	21
5.3 Contamination de l'eau destinée à la consommation humaine.....	21
6 Toxicité et valeur toxicologique de référence	23
6.1 Effets chez l'animal.....	23
6.2 Génotoxicité	24
6.3 Valeurs toxicologiques de référence.....	25
7 Conclusions.....	26
8 Choix bibliographique	28
Annexe 1 : Lettre de saisine.....	30
Annexe 2 : Historique des différents revêtements hydrocarbonés utilisés sur les canalisations (tuyaux et raccords) en fonte de Saint-Gobain Pont-à-Mousson (SG PAM).....	32
Annexe 3 : Synthèse des déclarations publiques d'intérêts des experts par rapport au champ de la saisine	34

Listes des tableaux et figures

Liste des tableaux

Tableau I : Identification et propriétés physico-chimiques de l'anthraquinone (IUCLID, 2000).....	10
Tableau II : Estimation des linéaires nationaux par matériau (Cador, 2002).....	14
Tableau III : Estimation de l'âge du patrimoine français de canalisations (Cador, 2002)	14
Tableau IV : Critères de performance à partir des données des laboratoires agréés pour le contrôle sanitaire des eaux réalisant cette analyse.....	19
Tableau V : effets chroniques non néoplasiques et proliférations cellulaires bénignes ou malignes de l'anthraquinone administrée chez le rat.....	23
Tableau VI : effets chroniques non néoplasiques et proliférations cellulaires bénignes ou malignes de l'anthraquinone administrée chez la souris.....	24

Liste des figures

Figure 1 : Courbes de constitution du patrimoine de canalisations de sept départements tests (Cador, 2002).....	15
---	----

Liste des sigles et acronymes

- Afssa** : Agence française de sécurité sanitaire des aliments.
- Afsset** : Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail.
- Anses** : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (issue de la fusion de l'Afssa et de l'Afsset le 1^{er} juillet 2010).
- ACS** : Attestation de conformité sanitaire.
- CAS** : Chemical Abstracts.
- CDF** : Canalisateurs de France.
- CES** : Comité d'experts spécialisé.
- CG/MS** : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.
- CL₅₀** : Concentration létale 50.
- CLHP/DAD** : Chromatographie en phase liquide à haute performance avec détection à barrettes de diodes.
- COFRAC** : Comité français d'accréditation.
- COT** : Carbone organique total.
- CSHPF** : Conseil supérieur d'hygiène publique de France.
- CSP** : Code de la santé publique.
- DGS** : Direction générale de la santé.
- DJA** : Dose journalière admissible.
- DL₅₀** : Dose létale 50.
- EAT2** : Enquête de l'Alimentation Totale 2 (2006-2010).
- EDCH** : Eau destinée à la consommation humaine.
- EQRS** : Évaluation quantitative du risque sanitaire.
- GCEE** : Syndicat du génie civil de l'eau et de l'environnement.
- HAP** : Hydrocarbures aromatiques polycycliques.
- INCA2** : Étude individuelle nationale des consommations alimentaires 2 (2005-2007).
- ITEA** : Les industriels du transport de l'eau et de l'assainissement.
- IUCLID** : International Uniform Chemical Information Database.

- MCDE** : Matériaux et objets destinés à entrer en contact avec de l'eau destinée à la consommation humaine.
- NTP** : National Toxicology Program.
- PM_{2,5}** : Matière particulaire dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 2,5 µm.
- PVC** : Polychlorure de vinyle.
- SISE-Eaux** : Système d'information en Santé-Environnement sur les Eaux.
- SG PAM** : Saint-Gobain Pont-à-Mousson.
- SPE** : Solid Phase Extraction (extraction sur phase solide).
- SPME** : Solid Phase Micro Extraction (microextraction sur phase solide).
- V_{max}** : valeur sanitaire maximale.
- VTR** : Valeur toxicologique de référence.

Glossaire

Asphalte (Neveux, 1963) : Bitume naturel résultant de la transformation du pétrole au cours des âges.

Bitume : Produit hydrocarboné semi-solide obtenu par cracking et distillation des fractions lourdes du pétrole. Ils contiennent toutes les familles d'hydrocarbures : aliphatiques substitués ou non, saturés ou non et aromatiques. Leur constitution chimique varie selon l'origine du pétrole ou des conditions de traitement. Ils sont utilisés :

- majoritairement comme liants dans les enrobés routiers,
- pour l'étanchéité des toitures,
- pour les revêtements de tuyaux, et entrent dans la composition de certaines peintures anticorrosion.

Brai de houille : Résidu solide obtenu à l'issue de la distillation du goudron de houille.

Goudron de houille (coal tar) : Le goudron est un dérivé houiller de couleur noire. Sous-produit de la distillation de la houille lors de la fabrication du coke, il est très visqueux, voire solide (brai de goudron). Produit obtenu en chauffant du charbon à des températures élevées (de l'ordre de 1000 à 1200°C). Il est composé de mélanges de produits hydrocarbonés parmi lesquels les composés cycliques (majoritairement aromatiques) très stables thermiquement.

1 Introduction

1.1 Rappel de la saisine

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) a été saisie par la Direction générale de la santé (DGS) le 30 juillet 2010 d'une demande d'avis sur les origines et les risques sanitaires liés à la présence d'anthraquinone dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) (*cf.* annexe 1).

1.2 Contexte et questions posées

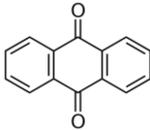
Les agences régionales de santé (ARS) de Haute-Normandie et de Bourgogne ont signalé à la DGS la présence d'anthraquinone dans certaines EDCH à des teneurs supérieures à la limite de qualité de 0,1 µg/L¹ par substance individuelle de pesticide, alors que cette substance était absente dans la ressource. D'après les travaux menés par Guillet (2010), sa présence dans l'EDCH a été attribuée à un possible relargage de certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP²) à partir de canalisations anciennes en acier ou en fonte revêtues intérieurement de produits hydrocarbonés (goudrons, brais de houille, peintures bitumineuses) conjugué à l'action du désinfectant résiduel (chlore, dioxyde de chlore).

L'objectif de ce travail est :

- de déterminer les origines possibles des contaminations en anthraquinone observées dans les EDCH,
- d'évaluer les risques sanitaires liés à la présence d'anthraquinone dans les EDCH.

Pour rappel, les propriétés physico-chimiques de l'anthraquinone sont :

Tableau I : Identification et propriétés physico-chimiques de l'anthraquinone (IUCID, 2000)

	Anthraquinone
Numéro CAS	84-65-1
Formule brute	C ₁₄ H ₈ O ₂
Formule semi-développée	
Forme physique	solide
Masse molaire (g/mol)	208,21
Point d'ébullition (°C)	377°C à 1013 hPa
Pression de vapeur (Pa)	1,3.10 ⁻⁵ hPa à 68,8°C
Densité [g/cm³]	1,44 g/cm ³ à 20°C
Solubilité dans l'eau (mg/L)	0,125 mg/L à 22°C
log K_{ow} [-]	3,39

¹ Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique.

² Phénanthrène, naphthalène, fluorène, anthracène et fluoranthène.

1.3 Méthode d'expertise

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

L'expertise collective a été menée par le groupe de travail « Origines et risques sanitaires liés à la présence d'anthraquinone dans les eaux destinées à la consommation humaine » mis en place le 4 octobre 2010.

Le principal fabricant français de canalisations en fonte, Saint-Gobain Pont-à-Mousson (SG PAM), le syndicat professionnel des canaliseurs de France (CDF), les industriels du transport de l'eau et de l'assainissement (ITEA) et le syndicat du génie civil de l'eau et de l'environnement (GCEE) ont été interrogés par courriel sur l'occurrence des revêtements hydrocarbonés dans les réseaux de distribution d'EDCH.

La démarche d'évaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement des limites et références de qualité dans les eaux destinées à la consommation humaine présentée dans le rapport de l'Afssa d'avril 2007 a été appliquée (Afssa, 2007).

L'analyse et les conclusions du groupe de travail « Origines et risques sanitaires liés à la présence d'anthraquinone dans les eaux destinées à la consommation humaine » ont été adoptées par le CES « Eaux » le 7 juin 2011.

2 Origines et sources de contamination

2.1 Origines naturelles et anthropiques

L'anthraquinone existe à l'état naturel dans certaines plantes (aloès, senna, rhubarbe, un type de nerprun nord-américain parfois appelé carcara), les champignons, les lichens, et la plupart des insectes, pour lesquels il sert de squelette de base aux pigments. Tisanes et laxatifs en contiennent également.

L'anthraquinone est industriellement synthétisée selon les voies suivantes :

- oxydation de l'antracène, obtenu comme produit de distillation de goudrons,
- réaction de Friedel-Crafts de l'anhydride phtalique sur le benzène en présence d'acide sulfurique,
- réaction de Diels-Adler du 1,3-butadiène sur la 1,4-naphthoquinone.

L'anthraquinone est utilisée comme intermédiaire de synthèse lors de la fabrication de pigments, dans l'industrie de la pâte à papier et notamment pour la production du papier kraft (Voss, 1981). Elle est aussi utilisée comme catalyseur dans l'isomérisation des huiles végétales, comme accélérateur dans les processus d'électrodéposition de nickel sur les pièces métalliques et enfin comme répulsif pour les oiseaux (Meister, 1987).

L'anthraquinone n'est plus inscrite à l'annexe I de la Directive 91/414/CEE du Conseil relative à la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques depuis la décision de la Commission de l'Union Européenne du 15 décembre 2008³.

L'anthraquinone peut être formée dans l'environnement à partir de certains HAP et particulièrement de l'antracène par réactions d'oxydation.

2.2 Sources potentielles dans les eaux destinées à la consommation humaine

L'anthraquinone, mise en évidence dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH), n'a jusqu'alors jamais eu pour origine une contamination de la ressource (résultats de la base de données SISE-Eaux du ministère chargé de la santé).

Des cas de non conformités en anthraquinone (concentration > 0,1 µg/L) observées dans les eaux distribuées, ont été rapportés pour 3 unités de distribution (UDI) situées dans l'Yonne et la Seine-Maritime. Les investigations réalisées suggèrent un relargage ayant pour origine les revêtements hydrocarbonés de canalisations anciennes en acier ou en fonte (Guillet, 2010; VEOLIA, 2010).

Les revêtements hydrocarbonés ont été utilisés dès la fin du XIX^{ème} siècle et au XX^{ème} jusqu'à la fin des années 1980 comme revêtements intérieurs de canalisations (tuyaux et raccords) en acier et en fonte (fonte grise ou fonte ductile), et plus tard encore pour les revêtements extérieurs, jusqu'aux années 1990. Ils ont également été utilisés comme produits d'étanchéité des réservoirs métalliques ou en béton et lors de la réhabilitation de ces derniers.

Selon Maier (Maier *et al.*, 1997; Maier *et al.*, 1998; Maier *et al.*, 1999; Maier *et al.*, 2000a; Maier *et al.*, 2000b), la pose de canalisations en fonte et en acier revêtues intérieurement de goudron de houille pour les protéger contre la corrosion aurait été interrompue en Europe dans le milieu des années 1970. Au Royaume-Uni, l'utilisation de goudron de houille comme revêtement interne des canalisations en fonte a été interdite en 1977 (DeRosa *et al.*, 1993).

³ Décision de la Commission du 15 décembre 2008 concernant la non-inscription de l'anthraquinone à l'annexe I de la directive 91/414/CEE du Conseil et le retrait des autorisations de produits phytopharmaceutiques contenant cette substance.

Le goudron de houille a également été utilisé pour protéger les réservoirs de stockage en acier et les canalisations en acier revêtues de ciment (Alben, 1980; Basu *et al.*, 1985).

2.2.1 Comportement des revêtements hydrocarbonés avec les oxydants utilisés pour la désinfection des EDCH

Dans l'EDCH, le relargage de HAP (à des concentrations de l'ordre de quelques centaines de ng/L au total sur 13 substances recherchées) à partir de canalisations en fonte et en acier revêtues intérieurement de goudron de houille, parmi lesquels les composés majoritaires sont les suivants : phénanthrène, fluorène et fluoranthène est relié notamment à la présence de désinfectants (concentrations comprises entre 0,025 et 0,3 mg/L de chlore libre résiduel ou de dioxyde de chlore libre résiduel) (Maier *et al.*, 1997; Maier *et al.*, 1998; Maier *et al.*, 1999; Maier *et al.*, 2000a; Maier *et al.*, 2000b).

Le relargage majoritaire de phénanthrène a aussi été observé à partir de réservoirs de stockage en acier d'EDCH revêtus intérieurement de goudron de houille. Les revêtements récents relargueraient essentiellement les HAP les plus solubles : naphthalène et fluorène et les revêtements anciens (5 ans d'âge) les composés les moins solubles : fluoranthène et pyrène. Ce comportement est attribué à la présence des HAP les plus solubles à la surface des revêtements (Alben, 1980; Basu *et al.*, 1985). Par ailleurs, le relargage de HAP de canalisations revêtues de bitume serait marginal au regard des canalisations revêtues de goudron (Basu *et al.*, 1985).

Dans les réseaux de distribution, les HAP relargués à partir des revêtements peuvent être ultérieurement adsorbés sur les produits de corrosion ou les biofilms (Basu *et al.*, 1985).

Selon Maier, le biofilm a un effet protecteur, il diminue la libération des HAP dans l'eau. Un environnement hostile à la prolifération bactérienne lié à l'ajout de désinfectants ou à des conditions anaérobies, est identifié comme un facteur favorisant la migration de HAP dans l'eau. Par ailleurs, les changements dans le régime hydraulique (coup de bélier, manœuvre de vannes, accélération de débit, *etc.*) entraînant un détachement de particules contaminées par les HAP (biofilm et couche de corrosion) joueraient un rôle essentiel dans ces phénomènes. Le dioxyde de chlore aurait un effet plus accentué que le chlore sur le relargage des HAP.

Les HAP réagissent avec le chlore et le dioxyde de chlore pour former des HAP chlorés et/ou des dérivés oxygénés (fluorénone, anthraquinone). Certains HAP comme le naphthalène tendent à donner des dérivés chlorés alors que d'autres HAP comme l'anthracène favorisent la formation de dérivés oxygénés. Le chlore réagit avec la majorité des HAP selon des mécanismes variés pour donner des intermédiaires chlorés, alors que le dioxyde de chlore réagit de manière plus spécifique, essentiellement comme un oxydant qui conduit à des quinones. Ainsi, le principal produit de réaction entre le dioxyde de chlore et l'anthracène est l'anthraquinone (Liukkonen *et al.*, 1983; Rav-Acha, 1984; Rav-Acha *et al.*, 1985).

Les réactions du chlore sur les HAP ne sont pas très lentes, les temps de demi-réaction varient selon les composés mais restent de l'ordre de la demi-heure (Liukkonen *et al.*, 1983; Rav-Acha, 1984; Rav-Acha *et al.*, 1985). Les substances humiques réagissent de manière compétitive, ainsi lorsque le carbone organique total (COT) de l'eau est élevé il y a une moindre formation des dérivés chlorés des HAP (Johnsen *et al.*, 1989). Mais, ces informations sont issues d'expérimentations de laboratoire pour des concentrations élevées, de l'ordre de la millimole (mmol). On ne trouve dans la littérature que peu d'informations sur la présence de HAP chlorés associés aux HAP recherchés dans l'eau distribuée (Shiraishi *et al.*, 1985).

Les réactions de quatre HAP (anthracène, fluoranthène, fluorène et phénanthrène) ont été étudiées dans les conditions habituellement rencontrées dans un système de distribution d'EDCH (concentrations en chaque HAP de 50 et de 200 ng/L ; concentration en chlore libre de 0,3 mg/L, en

dioxyde de chlore de 0,2 mg/L ; pH de 7 ; température de 10°C et temps de stagnation de 24 heures). L'antracène réagit avec le chlore et le dioxyde de chlore pour former de l'antraquinone et du monohydroxyanthracène, mais aucun composé chloré n'est détecté. Dans les mêmes conditions, les concentrations en fluoranthène, fluorène et phénanthrène restent constantes (Merkel *et al.*, 1997; Merkel *et al.*, 1998).

Les ratios de formation des mélanges de dérivés oxygénés, hydroxylés et chlorés obtenus par réaction du chlore sur les HAP, varient en fonction du pH. Les composés chlorés sont majoritairement formés en milieu acide (Oyler *et al.*, 1982).

Dans le cadre de l'enquête menée lors de la contamination par l'antraquinone de deux réseaux de Seine-Maritime, deux dépôts de résidus de corrosion ont été prélevés à l'intérieur de canalisation en acier. Les résultats des analyses révèlent la présence majoritaire d'antraquinone au regard de la somme des 14 HAP dosés. Ces résultats constituent un élément probant en faveur de la formation d'antraquinone *in situ* et de son accumulation au sein des produits de corrosion (VEOLIA, 2010).

L'antraquinone est le produit d'oxydation majoritaire de l'antracène. D'une manière générale, pour les HAP identifiés dans l'eau des réseaux, les analyses sont rarement accompagnées de la recherche des dérivés oxygénés et/ou chlorés susceptibles de se former.

2.2.2 Occurrence des revêtements hydrocarbonés dans les réseaux de distribution d'eau destinée à la consommation humaine

En France, le linéaire de canalisations en acier et en fonte grise (matériaux susceptibles d'être recouverts de revêtements à base de goudron et de brai de houille) a été estimé à partir de données recueillies sur huit départements (Cador, 2002) :

Tableau II : Estimation des linéaires nationaux par matériau (Cador, 2002)

Matériau	%	Linéaire (km)
Acier	2,0	16 800
Amiante-ciment	4,2	36 000
Fonte ductile	19,6	166 000
Fonte grise	21,7	185 000
Fontes indifférenciées (50% fontes grises ?)	12,5	106 000
PVC*	39,7	329 000

* Polychlorure de vinyle

Au moins 20% du linéaire de canalisations, essentiellement posé dans les agglomérations les plus importantes avant les années 1960, a été revêtu intérieurement par ces produits hydrocarbonés (goudron et brai de houille) :

Tableau III : Estimation de l'âge du patrimoine français de canalisations (Cador, 2002)

Année	Kilomètres Posés cumulés	% posés avant
1940	25370	3,1
1950	64130	7,7
1960	159000	19,1

1970	367250	44,2
1980	633470	76,3
1990	781620	94,1
2000	830750	100

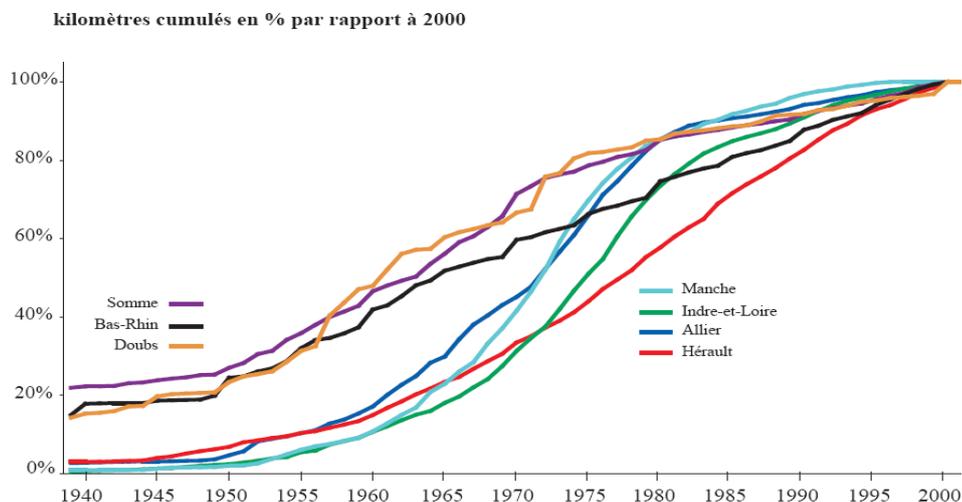


Figure 1 : Courbes de constitution du patrimoine de canalisations de sept départements tests (Cador, 2002)

Le principal fabricant français de canalisations en fonte, Saint-Gobain Pont-à-Mousson (SG PAM), a été consulté (cf. détail en annexe 2) :

- l'utilisation de goudron de houille comme revêtement interne de tuyaux en fonte (diamètres de 60 à 300 mm) a cessé en 1960 chez SG-PAM et dans les années 1970 pour l'ensemble de la profession ;
- l'utilisation de goudron de houille comme revêtement interne de raccords de diamètre supérieurs à 200 mm a été abandonnée vers 1975 ;
- les canalisations en fonte (fonte grise et fonte ductile) de diamètres 60 à 300 mm représenteraient environ 85% du linéaire des canalisations en service (hors bâtiments).

Le syndicat professionnel des canalisateurs de France (CDF) précise que les revêtements à base de goudron et de brai de houille ont été utilisés à l'intérieur de certaines canalisations en acier jusqu'à la fin des années 80. Sur un linéaire national de 850 000 km, il estime les linéaires de canalisation concernés à :

- 155 000 km pour la fonte grise ;
- 4000 km pour l'acier.

Par ailleurs, les industriels du transport de l'eau et de l'assainissement (ITEA) indiquent que les revêtements à base de goudron et de brai de houille ont été utilisées dans les réservoirs d'eau en acier et en béton sans préciser les périodes d'utilisation ni le nombre de réservoirs concernés.

Le syndicat du génie civil de l'eau et de l'environnement (GCEE) précise que 20 à 25% des 40 000 réservoirs et châteaux d'eau recensés en France, pour la majorité en béton, sont encore revêtus de produits hydrocarbonés :

- peintures à base de brais de houille et/ou de bitume utilisées entre 1920 et 1960,
- revêtements en bitumes oxydés surfacés aluminium en feuilles préfabriquées de 3 à 4 mm d'épaisseur soudées à chaud utilisés entre 1960 et 1990.

Ce pourcentage est en constante diminution du fait des réhabilitations et les superficies au contact de l'EDCH sont très variables (capacité de 50 à 10 000 m³).

3 Règlementation relative à la mise sur le marché et l'utilisation de revêtements hydrocarbonés entrant en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine

La mise sur le marché des matériaux et objets destinés à entrer en contact avec de l'EDCH (MCDE) d'une part, et leur utilisation dans les installations de production, de distribution et de conditionnement d'eau d'autre part, sont soumises à des dispositions réglementaires. Les revêtements hydrocarbonés utilisés dans les installations de production, de distribution et de conditionnement d'EDCH sont concernés par ces dispositions réglementaires :

- Concernant la mise sur le marché des MCDE :
 - o conformément aux dispositions du code de la consommation, il appartient à tout responsable de la mise sur le marché de produits de s'assurer que ceux-ci sont propres à l'usage qui en sera fait, qu'ils respectent les prescriptions en vigueur et ne sont pas susceptibles de constituer un danger pour la santé des consommateurs. L'article L. 121-1 précise : « *est interdite toute publicité comportant, sous quelque forme que ce soit, des allégations, indications ou présentations fausses ou de nature à induire en erreur [...]* » et l'article L 212-1 précise « *dès la première mise sur le marché, les produits doivent répondre aux prescriptions en vigueur relatives à la sécurité et à la santé des personnes, à la loyauté des transactions commerciales et à la protection des consommateurs. Le responsable de la première mise sur le marché d'un produit est donc tenu de vérifier que celui-ci est conforme aux prescriptions en vigueur [...]* » ;
 - o conformément aux dispositions de l'article R. 1321-48 du code de la santé publique (CSP), « *les matériaux et objets mis sur le marché et destinés aux installations de production, de distribution et de conditionnement qui entrent en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine doivent être conformes à des dispositions spécifiques définies par arrêté du ministre chargé de la santé visant à ce qu'ils ne soient pas susceptibles, dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, de présenter un danger pour la santé humaine ou d'entraîner une altération de la composition de l'eau définie par référence à des valeurs fixées par cet arrêté. [...]* ».
- Concernant l'utilisation des MCDE : l'article R. 1321-49-I du CSP précise que : « *la personne responsable de la production, de la distribution ou du conditionnement d'eau utilise, dans des installations nouvelles ou parties d'installations faisant l'objet d'une rénovation, depuis le point de prélèvement dans la ressource jusqu'aux points de conformité définis à l'article R. 1321-5, des matériaux et objets entrant en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine conformes aux dispositions de l'article R. 1321-48* ».

En outre, des dispositions spécifiques à respecter pour les revêtements hydrocarbonés et notamment les peintures bitumineuses sont définies dans l'arrêté du 29 mai 1997 modifié⁴ et la circulaire DGS/VS4 n° 99/217 du 12 avril 1999⁵ qui précise que : « *l'emploi des liants bitumineux utilisés dans la préparation des matériaux bitumineux reste soumis, au cas par cas, à un avis préalable du Conseil supérieur d'hygiène publique de France (CSHPPF). La justification de cette procédure tient compte des éléments suivants* :

⁴ Arrêté du 29 mai 1997 relatif aux matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine modifié par les arrêtés du 24 juin 1998, 13 janvier 2000, 22 août 2002 et 16 septembre 2004 (publiés respectivement aux Journaux Officiels des 1er juin 1997, 25 août 1998, 21 janvier 2000, 3 septembre 2002 et du 23 octobre 2004).

⁵ Circulaire DGS/VS4 n° 99/217 du 12 avril 1999 relative aux matériaux utilisés dans les installations fixes de distribution d'eaux destinées à la consommation humaine.

- le très faible nombre d'essais réalisés en laboratoire sur des matériaux bitumineux, en suivant le protocole défini en annexe 3 ci-jointe, souligne le manque d'informations sur une éventuelle migration de micropolluants minéraux (métaux lourds par exemple) ou organiques (Hydrocarbures aromatiques polycycliques) dans l'eau ;
- la seule référence aux numéros CAS⁶, pour garantir une qualité de bitume irréprochable pour des applications réservées à l'eau destinée à la consommation humaine, n'apparaît pas suffisante pour caractériser le bitume eu égard à sa composition chimique et à la présence éventuelle d'impuretés susceptibles de migrer."

Ainsi, l'Anses est saisie (en remplacement du CSHPF, puis de l'Afssa) par la DGS de toute demande d'emploi de peintures bitumineuses au contact de l'EDCH. Si, l'Anses émet un avis favorable, une attestation de conformité sanitaire (ACS) est délivrée par l'un des laboratoires habilités par le ministère chargé de la santé pour une période de 5 ans⁷.

Les dispositions de l'arrêté du 29 mai 1997 s'appliquent :

- depuis le 1^{er} juin 1998 : aux matériaux constitutifs de tuyaux et de revêtements,
- depuis le 1^{er} juin 1999 : aux matériaux constitutifs de joints et de raccords,
- depuis le 31 décembre 2002 : aux robinets, poteaux et bouches d'incendie,
- depuis le 24 décembre 2006 : à tous les autres accessoires.

Une ACS est délivrée sous réserve :

- que les substances entrant dans la formulation de la peinture bitumineuse soient inscrites sur les listes positives de référence et leurs restrictions d'usages soient respectées^{8,9},
- les résultats des essais de migration selon les normes XP P 41-250-1/2/3¹⁰ réalisés sur des échantillons ayant un rapport surface/volume (S/V) de 3 cm²/L, soient conformes aux critères d'acceptabilité définis dans la circulaire DGS/VS4 n° 99/217 du 12 avril 1999¹¹.

Concernant la recherche de HAP dans les eaux de migration, en pratique, les quinze HAP¹² mentionnés dans la norme NF EN ISO 17993¹³ sont analysés même si la réglementation ne prévoit

⁶ CAS : Chemical Abstracts.

⁷ Arrêté du 18 août 2009 relatif aux conditions d'habilitation des laboratoires en application de l'article R*.1321-52 du code de la santé publique.

⁸ Arrêté du 29 mai 1997 relatif aux matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine modifié par les arrêtés du 24 juin 1998, 13 janvier 2000, 22 août 2002 et 16 septembre 2004 (publiés respectivement aux Journaux Officiels des 1^{er} juin 1997, 25 août 1998, 21 janvier 2000, 3 septembre 2002 et du 23 octobre 2004).

⁹ Afssa (2007) : Listes positives de substances entrant dans la composition des matériaux au contact de l'eau destinée à la consommation humaine - Saisine n° 2006-SA-0291.

¹⁰ Norme XP P41-250-1 (décembre 2001) : Effet des matériaux sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine - Matériaux organiques - Partie 1 : méthode de mesure des paramètres organoleptiques et physico-chimiques.

Norme XP P41-250-2 (décembre 2001) : Effet des matériaux sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine - Matériaux organiques - Partie 2 : méthode de mesure des micropolluants minéraux et organiques.

Norme XP P41-250-3 (avril 2003) : Effet des matériaux sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine - Matériaux organiques - Partie 3 : méthode de mesure de cytotoxicité.

¹¹ Circulaire DGS/VS4 n° 99/217 du 12 avril 1999 relative aux matériaux utilisés dans les installations fixes de distribution d'eaux destinées à la consommation humaine.

¹² 15 HAP : Acénaphthène, Anthracène, Benzo [a] anthracène, Benzo [b] fluoranthène, Benzo [k] fluoranthène, Benzo [g,h,i] pérylène, Benzo [a] pyrène, Chrysène, Dibenz [ah] anthracène, Fluoranthène, Fluorène, Indéno [1,2,3-cd] pyrène, Naphtalène, Phénanthrène, Pyrène.

¹³ Norme NF EN ISO 17993 (juillet 2004) : Qualité de l'eau - Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide.

la recherche que de six d'entre eux¹⁴ et fixe un critère d'acceptabilité pour ces derniers : l'augmentation de la concentration entre l'échantillon et le témoin pour le total des 6 HAP doit être inférieure à 0,2 µg/L. Ces essais sont réalisés avec une eau de faible minéralisation chlorée à (50 ± 5) puis à (1 ± 0,2) mg/L¹⁵. De plus, les avis du CSHPF puis de l'Afssa recommandent que l'applicateur assure un suivi régulier de la teneur en HAP dans le film sec, la concentration totale des 6 HAP ne devant pas dépasser 50 mg/kg de film sec¹⁶.

Les ACS, actuellement en cours de validité, ont été délivrées sous réserve que :

- le contact du revêtement avec l'eau soit limité aux zones de jointoyage et aux raccords des tuyaux de fonte,
- la superficie traitée susceptible d'être au contact de l'EDCH ne dépasse pas le ratio de 3 cm²/L,
- l'application soit effectuée en milieu industriel dans des conditions standardisées.

A ce jour, les revêtements hydrocarbonés (goudrons, brais de houille, peintures bitumineuses) ne sont plus autorisés pour revêtir intérieurement des canalisations ou des réservoirs. Seules les peintures bitumineuses sont encore autorisées, mais leurs autorisations sont limitées aux zones de jointoiement et aux raccords.

Par ailleurs dans son dernier avis sur l'autorisation d'une peinture bitumineuse¹⁷, l'Afssa a précisé que :

- les normes et la réglementation sont maintenant suffisamment précises pour que l'évaluation de l'innocuité sanitaire des matériaux bitumineux soit réalisée par un laboratoire habilité par le ministre chargé de la santé. Ce laboratoire pourra délivrer une ACS, sans avis préalable de l'Agence, pour une période de 5 ans et préciser les réserves mentionnées ci-dessus si les critères d'acceptabilité concernant la formulation et les essais d'inertie sont respectés ;
- il n'y a pas lieu de demander un suivi régulier de la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans le film sec.

¹⁴ 6 HAP : Fluoranthène, Benzo [b] fluoranthène, Benzo [k] fluoranthène, Benzo [g,h,i] pérylène, Benzo [a] pyrène, Indéno [1,2,3-cd] pyrène.

¹⁵ Norme XP P41-250-2 (décembre 2001) : Effet des matériaux sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine - Matériaux organiques - Partie 2 : méthode de mesure des micropolluants minéraux et organiques.

¹⁶ Afssa (2005) : Avis relatif au renouvellement de l'autorisation d'utilisation de la peinture bitumineuse INERTOL BS 10 FR entrant au contact d'eau destinée à la consommation humaine - Saisine n° 2004-SA-0019.

¹⁷ Afssa (2009) : Avis relatif à l'innocuité sanitaire de la peinture bitumineuse "INERTOL BS 10 FR" entrant au contact d'eau destinée à la consommation humaine - Saisine n° 2009-SA-0136.

4 Méthodes d'analyse

4.1 Recherche spécifique de l'antraquinone dans l'eau

L'antraquinone n'étant plus utilisée, depuis le 15 décembre 2008, comme répulsif *vis-à-vis* des oiseaux pour le traitement de semences, elle n'est recherchée qu'occasionnellement dans le cadre du contrôle sanitaire. Cependant, au regard de son utilisation passée, les caractéristiques de performance pour les méthodes d'analyse des pesticides dans l'eau, spécifiés dans l'arrêté du 17 septembre 2003¹⁸, s'appliquent.

Il n'existe pas de méthode normalisée. Les méthodes décrites dans la littérature font appel à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) (Gibs *et al.*, 2007; Merkel *et al.*, 1998) ou à la chromatographie en phase liquide à haute performance avec détection à barrettes de diodes (CLHP/DAD) (Papadoyannis *et al.*, 2002; Primus *et al.*, 2000). Les méthodes extractives sont l'extraction sur phase solide (SPE¹⁹) (Gibs *et al.*, 2007; Papadoyannis *et al.*, 2002), ou la microextraction sur phase solide (SPME²⁰) (Merkel *et al.*, 1998). Les limites de détection annoncées s'étendent entre 40 et 500 ng/L.

Huit laboratoires sont accrédités à ce jour par le Comité français d'accréditation (COFRAC) pour la détermination de l'antraquinone dans les eaux douces. Ces huit laboratoires ont développé des méthodes internes, parfois sur la base de méthodes normalisées pour des substances phytopharmaceutiques (NF EN ISO 6468²¹ et NF EN ISO 10695²²). Quatre de ces laboratoires sont agréés sur ce paramètre pour le contrôle sanitaire des eaux.

Concernant l'extraction, la majorité des laboratoires (5/8) utilise l'extraction liquide-liquide. Les autres ont recours à l'extraction sur phase solide (3/8).

La totalité des laboratoires utilise la CG/SM pour l'analyse.

Performances analytiques :

Au moyen des données fournies dans les dossiers d'agrément des laboratoires pour le contrôle sanitaire des eaux, l'incertitude de mesure à 0,1 µg/L peut être estimée à partir de la justesse et de la fidélité.

Tableau IV : Critères de performance à partir des données des laboratoires agréés pour le contrôle sanitaire des eaux réalisant cette analyse.

Laboratoire	Principe de la méthode d'analyse	Limite de quantification	Incertitude à 100 ng/L
-------------	----------------------------------	--------------------------	------------------------

¹⁸ Arrêté du 17 septembre 2003 relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance.

¹⁹ SPE : Solid Phase Extraction.

²⁰ SPME : Solid Phase Micro Extraction.

²¹ NF EN ISO 6468 (février 1997) : Qualité de l'eau - Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide.

²² NF EN ISO 10695 (juin 2000) : Qualité de l'eau - Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés sélectionnés - Méthodes par chromatographie en phase gazeuse.

		(en ng/L)	(en %)
Laboratoire 1	GC/MS – extraction liquide/liquide	50	28
Laboratoire 2	GC/MS – extraction liquide/liquide	20	38
Laboratoire 3	GC/MS – extraction liquide/liquide	20	54
Laboratoire 4	GC/MS – extraction SPE	35	44

4.2 Recherche spécifique des produits de réaction des HAP avec le chlore et le dioxyde de chlore dans l'eau

Ces substances n'étant pas recherchées dans le cadre du contrôle sanitaire réglementaire, l'arrêté du 17 septembre 2003²³ ne spécifie pas de critère de performance pour les méthodes d'analyses. Il n'existe pas de méthode normalisée.

Les méthodes décrites dans la littérature pour la détermination des produits d'oxydation des HAP par le chlore font majoritairement appel à la CG/SM (Carlson *et al.*, 1978; Hu *et al.*, 2006; Johnsen *et al.*, 1989; Merkel *et al.*, 1997; Milano *et al.*, 1995; Mori *et al.*, 1991; Oyler *et al.*, 1982; Oyler *et al.*, 1983; Shiraishi *et al.*, 1985). Seule une équipe (Rebola *et al.*, 2008) a utilisé la CLHP, avec détection par fluorescence, pour le dosage du 6-chlorobenzo(a)pyrène. Les méthodes d'extraction liquide/liquide (Johnsen *et al.*, 1989; Shiraishi *et al.*, 1985) ou sur phase solide (Hu *et al.*, 2006; Merkel *et al.*, 1997; Rebola *et al.*, 2008) sont utilisables. Les performances des méthodes sont rarement mentionnées dans les publications, car elles ont été surtout mises en œuvre à des fins qualitatives.

D'après la littérature, il semblerait que les HAP chlorés ou oxydés ne puissent pas être confondus avec des HAP lors de la recherche par la méthode normalisée (Merkel *et al.*, 1997).

²³ Arrêté du 17 septembre 2003 relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance.

5 Evaluation des expositions

5.1 Contamination de l'air

La concentration dans l'air atmosphérique en anthraquinone de la ville de Tokyo (Japon) a été mesurée en été sur 8 prélèvements avec une concentration moyenne de $0,4 \text{ pmol}^{24}/\text{m}^3$ (écart-type de $0,093 \text{ pmol}/\text{m}^3$) et en hiver sur 10 prélèvements avec une concentration moyenne de $2,5 \text{ pmol}/\text{m}^3$ (écart-type de $1,3 \text{ pmol}/\text{m}^3$) (Kojima *et al.*, 2010).

À Pékin, la concentration en anthraquinone sur des particules atmosphériques ($\text{PM}_{2,5}$)²⁵ a été mesurée. La concentration moyenne rapportée au volume d'air était de $63,2 \text{ ng}/\text{m}^3$ et le 75^{ème} percentile de $86,8 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Wei *et al.*, 2010).

Des échantillons d'air atmosphérique et de particules ont été prélevés sur une période de 5 ans au Sud de la Californie (USA). Les concentrations dans l'air en anthraquinone étaient comprises entre $14,1 \text{ pg}/\text{m}^3$ et $732 \text{ pg}/\text{m}^3$. Les concentrations en anthraquinone sur la phase particulaire étaient comprises entre $6,14 \text{ pg}/\text{m}^3$ et $415 \text{ pg}/\text{m}^3$ (Eiguren-Fernandez *et al.*, 2008).

Des prélèvements d'air atmosphérique ont été analysés dans la région de Marseille (France). Les concentrations en anthraquinone étaient comprises entre $42 \text{ pg}/\text{m}^3$ et $2790 \text{ pg}/\text{m}^3$. Le pourcentage sur la fraction particulaire était compris entre 12 % et 100 % (Albinet *et al.*, 2007).

Les concentrations atmosphériques en anthraquinone en 5 points sous un tunnel ont été mesurées. La moyenne du site le plus contaminé était de $56 \pm 3,9 \text{ ng}/\text{m}^3$ et la moyenne du site le moins contaminé était de $29 \pm 3,9 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Oda *et al.*, 2001).

5.2 Contamination de l'alimentation

Dans le cadre de la deuxième enquête nationale sur l'alimentation totale réalisée entre 2006 et 2010 (EAT 2, 2006-2010), les résultats de contamination en anthraquinone sont toujours inférieurs aux limites de détection analytiques comprises entre $0,1 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg}$ et $20 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg}$ en fonction de l'aliment analysé.

En estimant une contamination en anthraquinone égale aux limites de détection et en utilisant les données de consommation de l'enquête nationale INCA 2 (INCA 2, 2005-2007), l'exposition individuelle maximale en anthraquinone par ingestion serait de l'ordre de $1 \text{ ng}/\text{kg p.c./j}$ (Anses, 2009).

5.3 Contamination de l'eau destinée à la consommation humaine

²⁴ $1 \text{ pmol} = 208 \text{ pg}$.

²⁵ $\text{PM}_{2,5}$ = matière particulaire dont le diamètre aérodynamique est inférieur à $2,5 \text{ } \mu\text{m}$.

Des extractions de la base de données « SISE-Eaux » concernant la période du 1^{er} janvier 2007 au 31 décembre 2009 en sortie d'installation de traitement et en unité de distribution ont été réalisées afin de compléter les données transmises par les ARS.

Sur les 6539 résultats relatifs à la recherche d'anthraquinone dans les EDCH, 202 résultats étaient quantifiés, soit 3 %, avec des limites de quantification comprises entre 0,02 µg/L et 0,1 µg/L.

En considérant les données non quantifiées égales aux limites de quantification (hypothèse conservatrice d'estimation des données censurées), la médiane de la distribution des résultats est de 0,035 µg/L, le 95^{ème} percentile est de 0,080 µg/L et la valeur maximale est de 1,6 µg/L.

Sur cette période, 40 résultats (soit 0,6 % du total) sont strictement supérieurs à 0,1 µg/L d'anthraquinone.

En examinant les données de la base « SISE-Eaux » pour la période du 1^{er} janvier 2000 au 30 juin 2010 en unité de distribution, aucune corrélation entre les concentrations en anthraquinone et celles des autres HAP recherchés n'est statistiquement significative.

6 Toxicité et valeur toxicologique de référence

6.1 Effets chez l'animal

Toxicité aiguë de l'anthraquinone par inhalation

Elle est faible. Deux études non publiées indiquent respectivement des CL₅₀ supérieures à 1,327 mg/L et 0,244 mg/L (IUCLID, 2000).

Toxicité aiguë de l'anthraquinone par voie orale

Elle est très faible, avec des DL₅₀ chez le rat et la souris supérieures à 5000 mg/kg p.c. (IUCLID, 2000).

Étude d'exposition par inhalation subchronique

Des groupes de rats (souche, nombre par groupe et sexe non renseignés) ont été exposés par inhalation à des doses de 0 ; 0,0052 ou 0,0122 mg/L d'anthraquinone pendant 5 à 6 heures par jour durant 4 mois. Aucun effet toxique n'a été observé à la dose de 5,2 mg d'anthraquinone/m³ d'air. À la dose de 12,2 mg d'anthraquinone/m³ d'air, une diminution du poids corporel, des modifications de paramètres sanguins et des changements histopathologiques des poumons ont été rapportés (IUCLID, 2000).

Étude 2 ans chez le rat par voie orale (NTP, 2005)

Des groupes de 50 rats mâles et femelles F344/N ont été exposés par l'alimentation à des doses de 0, 469, 938 ou 1875 mg d'anthraquinone/kg d'aliment pendant 105 semaines.

Des groupes plus restreints de rats mâles et femelles F344/N témoins ou exposés à 3750 mg/kg durant la même période ont été examinés pour l'histopathologie et la mesure de concentration en α 2 μ -globuline à 3 mois et pour le poids des organes et l'histopathologie à 12 mois. Ces concentrations alimentaires d'anthraquinone conduisent à des doses journalières moyennes correspondant à 0, 20, 45, 90 et 180 mg/kg p.c. pour les mâles et à 0, 25, 50, 100 et 200 mg/kg p.c. pour les femelles.

Le tableau V résume les principaux effets non néoplasiques et les proliférations cellulaires bénignes ou malignes observés dans cette étude chez le rat.

Tableau V : effets chroniques non néoplasiques et proliférations cellulaires bénignes ou malignes de l'anthraquinone administrée chez le rat

Organe	Effets non néoplasiques	Proliférations cellulaires bénignes
--------	-------------------------	-------------------------------------

		ou malignes
Rein	<ul style="list-style-type: none"> - Accumulation gouttelette hyalines (♂ ; ♀) - Pigmentation (♂ ; ♀) - Minéralisation dans la moelle rénale (♂ ; ♀) - Néphropathies (♂ ; ♀) - Hyperplasie épithéliale transitionnelle (♂ ; ♀) - Hyperplasie des tubules rénaux (♀) 	<ul style="list-style-type: none"> - Adénomes des tubules rénaux (♂ ; ♀) - Adénomes et carcinomes rénaux (♀)
Vessie	<ul style="list-style-type: none"> - Hyperplasie de l'épithélium transitionnel (♀) 	<ul style="list-style-type: none"> - Papillomes épithéliaux transitionnels (♂) - Papillomes ou carcinomes combinés (♀)
Foie	Divers effets non néoplasiques de faible sévérité observés chez les mâles et les femelles	<ul style="list-style-type: none"> - Adénomes ou adénomes et carcinomes combinés (♂ ; ♀)
Rate	<ul style="list-style-type: none"> - Congestion (♂ ; ♀) - Pigmentation (♂ ; ♀) 	<ul style="list-style-type: none"> - Prolifération cellulaire hématopoïétique (♂ ; ♀)
Moelle osseuse	<ul style="list-style-type: none"> - Atrophie (♀) - Hyperplasie (♂ ; ♀) 	

Étude 2 ans chez la souris par voie orale (NTP, 2005)

Des groupes de 50 souris B₆C₃F₁ mâles et femelles ont été exposés à de l'anthraquinone par voie orale *via* l'alimentation à des doses de 0, 833, 2500 ou 7500 mg d'anthraquinone/kg d'aliment (doses équivalent en moyenne à 0, 90, 265 ou 825 mg/kg p.c. chez les mâles et à 0, 80, 235 ou 745 mg/kg chez les femelles) pendant 105 semaines.

Le tableau VI résume les principaux effets non néoplasiques et proliférations cellulaires bénignes ou malignes observés dans cette étude chez la souris.

Tableau VI : effets chroniques non néoplasiques et proliférations cellulaires bénignes ou malignes de l'anthraquinone administrée chez la souris

Organe	Effets non néoplasiques	Proliférations cellulaires bénignes ou malignes
Foie	Divers effets non néoplasiques de faible sévérité observés chez les mâles et les femelles	<ul style="list-style-type: none"> - Néoplasmes hépatocellulaires (♂ ; ♀) - Hépatoblastomes (♂)
Thyroïde	<ul style="list-style-type: none"> - Hyperplasie des cellules folliculaires (♂) 	<ul style="list-style-type: none"> - Néoplasmes des cellules folliculaires (♂ ; ♀)
Vessie	<ul style="list-style-type: none"> - Inclusion de corps intracytoplasmique (♂ ; ♀) 	
Rate		<ul style="list-style-type: none"> - Prolifération cellulaire hématopoïétique (♂ ; ♀)
Rein	<ul style="list-style-type: none"> - Pigmentation (♂) 	

6.2 Génotoxicité

L'anthraquinone (pureté 97 %) est mutagène sur des souches de *S. typhimurium* TA98 et TA100, avec ou sans activateur métabolique (S9 mix) de rat ou de hamster. Un échantillon d'anthraquinone pure (100 %) ne montre pas d'activité mutagène sur des souches TA98, TA100 ou TA102, avec ou sans S9 mix. L'échantillon appartenant au lot A07496 (pureté 99,8 %), utilisé au cours des études

sur 2 ans chez l'animal donne des résultats négatifs sur les souches TA98, TA100 et TA1537, avec ou sans S9 mix. Les échantillons appartenant au lot A65343 (procédé de synthèse, réaction de Diels-Alder) et A54984 (procédé de synthèse, réaction de Friedel-Crafts) sont négatifs sur TA98 et TA100, avec ou sans S9 mix. L'échantillon appartenant au lot A40147 (procédé de synthèse, réaction de Diels-Alder) est mutagène sur TA98 et TA100, avec ou sans S9 mix.

Plusieurs anthraquinones substituées ont aussi été testées sur *Salmonella*, et les résultats montrent une activité mutagène significative pour la 2-hydroxyanthraquinone et les 1-, 2- et 9-nitroanthracène, avec ou sans S9 mix. La 1-hydroxyanthraquinone n'est pas mutagène sur *Salmonella*, avec ou sans S9 mix.

Des augmentations significatives des fréquences d'érythrocytes normochromatiques micronucléés ont été observées dans des échantillons de sang périphérique de souris mâles et femelles exposées par voie orale à de l'anthraquinone (pureté 99,8 %) dans l'aliment pendant 14 semaines. Cependant, les résultats du test du micronoyau sur des cellules de la moelle osseuse réalisé chez la souris exposée à une dose correspondant à une exposition aiguë d'anthraquinone administrée par injection intrapéritonéale sont négatifs.

6.3 Valeurs toxicologiques de référence

La présence d'impuretés éventuellement associées à l'anthraquinone rend difficile l'interprétation des essais de toxicité (Butterworth *et al.* 2001, 2004).

La pureté de l'anthraquinone dépend essentiellement du procédé de synthèse utilisé. Trois voies de synthèse de l'anthraquinone sont possibles :

- oxydation de l'anthracène obtenue par distillation de goudrons. Selon les auteurs précédemment cités, cette voie de synthèse a été utilisée pour produire l'anthraquinone testée par le NTP dans ses essais de cancérogénicité sur 2 ans chez le rongeur. Cette voie conduit généralement au taux d'impuretés le plus élevé ;
- réaction de Friedel-Crafts, consistant à faire réagir du benzène avec de l'anhydride phtalique en présence d'acide sulfurique ;
- réaction de Diels-Adler de la 1,4-naphthoquinone avec le 1,3-butadiène. Cette voie de synthèse permettrait d'obtenir le taux de pureté le plus élevé.

La présence de 9-nitroanthracène, impureté du lot d'anthraquinone testé lors de l'étude de cancérogénicité sur deux années chez le rongeur du NTP, pourrait être responsable des effets cancérogènes en raison de sa génotoxicité. Cependant, si la génotoxicité du 9-nitroanthracène a bien été montrée, sa cancérogénicité reste à démontrer formellement.

A l'issue des essais réalisés dans le cadre du NTP, en raison de ces incertitudes, les instances américaines d'évaluation des risques sanitaires comme l'US EPA n'ont pas fixé de valeur toxicologique de référence (VTR) chronique par voie orale.

Dans son avis du 8 juin 2007, l'Afssa fait un constat analogue, et n'a pas proposé de valeur sanitaire maximale (V_{max}) pour l'anthraquinone, en l'absence de dose journalière admissible (DJA) pour cette substance (*cf.* fiche 17 : pesticides ; Afssa, 2007).

En l'absence de VTR, l'évaluation quantitative du risque sanitaire (EQRS) lié à une concentration supérieure à 0,1 µg/L d'anthraquinone dans l'EDCH n'est pas possible.

7 Conclusions

En l'absence de valeur toxicologique de référence, l'évaluation quantitative du risque sanitaire lié à une concentration supérieure à 0,1 µg/L d'anthraquinone dans l'eau destinée à la consommation humaine n'est pas réalisable en l'état des connaissances.

Les données bibliographiques indiquent que les revêtements à base de goudron et de brai de houille au contact de l'eau sont à l'origine de la présence d'anthraquinone dans les eaux distribuées. Ces produits contiennent des concentrations élevées en HAP et notamment en anthracène qui, par réaction avec les désinfectants chlorés, conduit à la formation d'anthraquinone. Par ailleurs, des HAP chlorés et oxygénés autres que l'anthraquinone, seraient susceptibles de se former.

Il est important de distinguer les revêtements bitumineux dérivés du pétrole dont la teneur en HAP est moindre, des revêtements à base de goudron et de brai de houille.

Les canalisations revêtues intérieurement de produits à base de goudron ou de brai de houille présentent le risque de relargages d'HAP et d'anthraquinone le plus important. Ce sont essentiellement les :

- canalisations en fonte grise posées jusqu'en 1960 environ ;
- canalisations en acier posées jusqu'en 1980 environ.

Sur un linéaire national de 850 000 km, environ 160 000 km seraient concernés, essentiellement dans les zones urbaines.

Ces produits ont également été utilisés pour le revêtement interne des zones de jointoiment et des raccords en fonte et en acier jusqu'à la fin des années 1980. Cependant, au regard de la surface de matériau au contact de l'eau, l'impact potentiel de ces derniers est moindre.

Des réservoirs en acier et en béton ont également été revêtus avec ces produits. 20 à 25% des 40 000 réservoirs et châteaux d'eau recensés en France, pour la majorité en béton, sont encore revêtus de produits hydrocarbonés (peintures à base de brai de houille, peintures bitumineuses et/ou revêtements bitumineux avec feuille d'aluminium) mais leur nombre est en constante diminution du fait des réhabilitations. Au regard de la surface de matériau au contact de l'eau, l'impact potentiel de ces derniers est également moindre.

Les variations du régime hydraulique dans le réseau (temps de séjour, coup de bélier, manœuvre de vannes, accélération de débit...), les concentrations et la nature des désinfectants (chlore, dioxyde de chlore), les variations de qualité d'eau ou les opérations d'entretien sur le réseau sont de nature à influencer le relargage à partir des revêtements intérieurs.

Des HAP chlorés et des HAP oxygénés autres que l'anthraquinone et pouvant éventuellement présenter une toxicité plus élevée, sont susceptibles de se former lors de l'action du désinfectant résiduel sur les revêtements à base de goudron ou de brai de houille. Ces derniers ne sont pas inclus dans les paramètres du contrôle sanitaire des EDCH et il n'existe pas de méthode analytique normalisée. L'arrêté du 17 septembre 2003²⁶ ne spécifie donc pas de critère de performance pour leurs méthodes d'analyses.

Le groupe de travail recommande qu'une étude soit menée dans le but de :

1. développer et valider une méthode analytique pour le dosage d'HAP chlorés et oxygénés autres que l'anthraquinone ;

²⁶ Arrêté du 17 septembre 2003 relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance.

2. rechercher ces composés dans l'eau des réseaux où de l'antraquinone a été quantifiée afin de déterminer les produits de réaction des désinfectants avec les revêtements à base de goudron et de brai de houille.

8 Choix bibliographique

- Afssa (2007). "Evaluation des risques sanitaires liés aux situation de dépassement des limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine." **Tome I**.
- Alben K. (1980). "Coal tar coatings of storage tanks. A source of contamination of the potable water supply." *Environmental Science and Technology* **14**(4): 468-470.
- Albinet A.; Leoz-Garziandia E.; Budzinski H.; Villenave E. (2007). "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources" *Science of the Total Environment* **384**(1-3): 280-292.
- Anses (2009). "Étude Individuelle Nationale des Consommations Alimentaires (INCA 2)." <http://www.anses.fr/Documents/PASER-Ra-INCA2.pdf>.
- Basu D.K.; Saxena J.; Stoss F.W.; Santodonato J.; Neal M.W. (1985). "Water distribution system as a potential source of mutagens in drinking water." *United States Environmental Protection Agency EPA-600/S1-84-019*.
- Butterworth, B.E., Mathre, O.B., Ballinger, K. (2001) The preparation of anthraquinone used in the National Toxicology Program cancer bioassay was contaminated with the mutagen 9-nitroanthracene. *Mutagenesis*, **16** (2), pp. 169-177.
- Butterworth, B.E., Mathre, O.B., Ballinger, K.E., Adalsteinsson, O. (2004) Contamination is a frequent confounding factor in toxicology studies with anthraquinone and related compounds. *International Journal of Toxicology*, **23** (5), pp. 335-344.
- Cador J.-M. (2002). "Le renouvellement du patrimoine en canalisations d'eau potable en France." 1-18.
- Carlson R.M.; Caple R.; Oyler A.R.; Welch K.J.; Bodenner D.L.; Liukkonen R. (1978). "Aqueous chlorination products of polynuclear aromatic hydrocarbons." *Water Chlorination, Environ Impact and Health Eff* **2**: 59-65.
- DeRosa S.; Crane R.I. (1993). "PAH in drinking water - Investigation of leaching." *WRc - Final report to the département of environment DoE 3559/1*.
- Eiguren-Fernandez A.; Miguel A.H.; Di Stefano E.; Schmitz D.A.; Cho A.K.; Thurairatnam S.; Avol E.L.; Froines J.R. (2008). "Atmospheric distribution of gas- and particle-phase Quinones in Southern California." *Aerosol Science and Technology* **42**(10): 854-861.
- Gibs J.; Stackelberg P.E.; Furlong E.T.; Meyer M.; Zaugg S.D.; Lippincott R.L. (2007). "Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time." *Sci. Tot. Environ.* **373**: 240-249.
- Guillet B. (2010). "Etude d'une pollution aux H.A.P et à l'anthraquinone dans un réseau d'eau potable." *Mémoire de stage de MASTER 1 "Sciences de l'Environnement" spécialité "Environnement, Sol, Eau, Biodiversité" effectué à l'ARS de Haute-Normandie*.
- Hu J.; Jin X.; Kunikane S.; Terao Y.; Aizawa T. (2006). "Transformation of pyrene in aqueous chlorination in the presence and absence of bromide ion: Kinetics, products, and their aryl hydrocarbon receptor-mediated activities." *Environmental Science and Technology* **40**(2): 487-493.
- IUCLID (2000). "European Chemical Bureau - IUCLID Dataset - Anthraquinone - CAS no 84-65-1 - European Commission."
- Johnsen S.; Gribbestad I.S.; Johansen S. (1989). "Formation of chlorinated PAH - A possible health hazard from water chlorination." *The Science of the Total Environment* **81/82**: 231-238.
- Kojima Y.; Inazu K.; Hisamatsu Y.; Okochi H.; Baba T.; Nagoya T. (2010). "Influence of secondary formation on atmospheric occurrences of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles." *Atmospheric Environment* **44**(24): 2873-2880.
- Liukkonen R.J.; Lin S.; Oyler A.R.; Lukasewycz M.T.; Cox D.A.; Yu Z.-j.; Carlson R.M. (1983). "Product distribution and relative rates of reaction of aqueous chlorine and chlorine dioxide with polynuclear aromatic hydrocarbons. ." *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects* **1**(1): 151-165.
- Maier D.; Maier M.; Lloyd B.; Toms L.P. (1997). "Remobilization of polynuclear aromatic hydrocarbons from the coal tar lining of water mains." *Ozone Science & Engineering* **18**: 517-519.
- Maier M.; Lloyd B.J.; Maier D. (1998). "Mobilisation of PAHs from the coal-tar lining of water mains as a result of disinfection." *Water Supply* **16**(3/4): 211-219.
- Maier M.; Maier D.; Lloyd B.J. (1999). "The mobilisation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the coal-tar lining of water pipes." *J. Water SRT - Aqua* **48**(6): 238-249.
- Maier M.; Maier D.; Lloyd B.J. (2000a). "Factors influencing the mobilisation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the coal-tar lining of water mains." *Wat. Res.* **34**(3): 773-786
- Maier M.; Maier D.; Lloyd B.J. (2000b). "The role of biofilms in the mobilisation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the coal-tar lining of water pipes." *Water Sci. Technol.* **41**(4-5): 279-285.
- Meister R.T. (1987). "The Farm Chemicals Handbook 87, p. C17. Meister Publishing, Co., Willoughby, OH."

- Merkel T.; Maier M.; Sacher F.; Maier D. (1997). "Reactions of polynuclear aromatic hydrocarbons with chlorine and chlorine dioxide in coal tar lined pipes." *J. Water SRT - Aqua* **46**(6): 289-303.
- Merkel T.; Maier M.; Sacher F.; Maier D. (1998). "Reactions of PAH with chlorine and chlorine dioxide in coal tar lined pipes." *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **26**(5): 279-287.
- Milano J.C.; Boubker D.; Vernet J.L. (1995). "Reactivity between polyaromatic hydrocarbons with methylene group, fluorene, acenaphtene, cyclopenta (d, e, f) phenanthrene and benzo (a) fluorene, and sodium hypochlorite in water." *Environmental Technology* **16**(2): 189-195.
- Mori Y.; Goto S.; Onodera S.; Naito S.; Matsushita H. (1991). "Aqueous chlorination of tetracyclic aromatic hydrocarbons : Reactivity and product distribution." *Chemosphere* **22**(5-6): 495-501.
- Neveux M. (1963). "La corrosion des conduites d'eau et de gaz." *Editions Eyrolles*.
- NTP (2005). "Technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of anthraquinone (CAS No. 84-65-1) in F344/N rats and B6C3F1 mice (Feed Studies)." *National Toxicology Program technical report series*(494): 1-358.
- Oda J.; Nomura S.; Yasuhara A.; Shibamoto T. (2001). "Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel." *Atmospheric Environment* **35**(28): 4819-4827.
- Oyler A.R.; Liukkonen R.J.; Lukasewycz M.T.; Cox D.A.; Peake D.A.; Carlson R.M. (1982). "Implications of Treating Water Containing Polynuclear Aromatic Hydrocarbons with Chlorine: A Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Study." *Environmental health Perspectives* **46**: 73-86.
- Oyler A.R.; Liukkonen R.J.; Lukasewycz M.T.; Heikkila K.E.; Cox D.A.; Carlson R.M. (1983). "Chlorine "disinfection" chemistry of aromatic compounds. Polynuclear aromatic hydrocarbons: Rates, products, and mechanisms." *Environmental Science and Technology* **17**(6): 334-342.
- Papadoyannis I.N.; Zotou A.; Samanidou V.F. (2002). "Development of a solid phase extraction protocol for the simultaneous determination of anthracene and its oxidation products in surface waters by reversed-phase HPLC." *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies* **25**(17): 2635-2653.
- Primus T.M.; Avery M.I.; Cummings J.L.; Johnston J.J. (2000). "Liquid chromatographic method for the determination of anthraquinone residues in weathered and unweathered formulated rice seed and surface water in rice fields." *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies* **23**(15): 2399-2411.
- Rav-Acha C. (1984). "The reactions of chlorine dioxide with aquatic organic materials and their health effects." *Water Res.* **18**(11): 1329-1341.
- Rav-Acha C.; Blits R. (1985). "The different reaction mechanisms by which chlorine and chlorine dioxide react with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water." *Water Res.* **19**(10): 1273-1281.
- Rebola M.; Silva M.J.; Louro H.; Antunes A.M.M.; José S.; Rebelo M.H.; Cardoso A.S. (2008). "Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with drinking water chlorination - Preparation, quantification and genotoxicity characterization." *Proceedings of ECOpole* **2**(2): 373-379.
- Shiraishi H.; Pilkington N.H.; Otsuki A.; Fuwa K. (1985). "Occurrence of chlorinated polynuclear aromatic hydrocarbons in tap water." *Environ. Sci. Technol.* **19**(7): 585-590.
- VEOLIA (2010). "Communauté de communes de la Côte d'Albâtre - Communes de Blossesville surmer, le Mesnil Durdent, Pleine Sève, Sainte Colombe - Dossier de demande de dérogation."
- Voss G.P. (1981). "9,10-anthraquinone as an additive in chemical pulping." *Paper Technology* **22**(4): 25-130.
- Wei Y.; Han I.-K.; Hu M.; Shao M.; Zhang J.J.; Tang X. (2010). "Personal exposure to particulate PAHs and anthraquinone and oxidative DNA damages in humans." *Chemosphere* **81**(10): 1280-1285.

Annexe 1 : Lettre de saisine



2010 -SA- 0 1 8 4

Ministère de la santé et des sports

Direction générale de la santé
Sous-direction « Prévention des risques
liés à l'environnement et à l'alimentation »
Bureau « Qualité des eaux »

Paris, le 30 juillet 2010

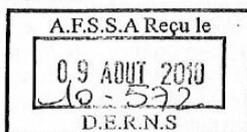
DGS/EA 4 N° 322

Personne chargée du dossier :
Géraldine GRANDGUILLOT
Tél. : 01.40.56.54.18 / Fax : 01.40.56.50.56
E-mail : geraldine.grandguillot@sante.gouv.fr

Le Directeur général de la santé (DGS)
à

Monsieur le Directeur général de
l'Agence nationale de sécurité sanitaire
de l'alimentation, de l'environnement et
du travail

A l'attention de la Direction Santé -
alimentation (DSA) et du laboratoire d'hydrologie
27-31, avenue du Général Leclerc
94700 MAISONS-ALFORT Cedex



Objet : origine et risques sanitaires de la présence d'antraquinone et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH), relatifs aux situations locales de contamination rencontrées dans les départements de la Seine-Maritime et de l'Yonne - demande d'appui scientifique et technique.

N/Réf. : n° 100027 (numéro de dossier à rappeler dans toute correspondance), en lien avec les dossiers n° 030030, 090008 et 100024.

P.J. : 3 exemplaires du dossier technique.

L'Agence régionale de santé (ARS) de Haute-Normandie m'a informé le mois dernier que le laboratoire chargé du contrôle sanitaire dans le département de la Seine-Maritime avait retrouvé, à plusieurs reprises depuis 2009, dans l'eau distribuée par quelques unités de distribution (UDI) de deux collectivités de Seine-Maritime, de l'antraquinone à des teneurs supérieures à la limite de qualité de 0,1 µg/L par substance individuelle de pesticide (auparavant, le précédent laboratoire agréé chargé du contrôle sanitaire des EDCH ne recherchait pas cette substance de pesticide) :

- la Communauté de communes Côte-d'Albâtre : secteur Blosserville (environ 260 habitants) touché de façon chronique par des teneurs comprises en 0,1 et 0,3 µg/L et par des teneurs plus élevées (1,1 µg/L) en une extrémité du réseau ;
- la Communauté de communes Caux-Vallée-de-Seine : secteur Notre-Dame-de-Gravenchon (environ 8000 habitants) touché de manière plus ponctuelle et notamment de façon aiguë avec restriction des usages du 19 août au 10 septembre 2009 dans un quartier de 83 abonnés.

Dans les deux cas, l'eau est d'origine souterraine et ne subit qu'un traitement de désinfection par injection de chlore gazeux.

D'après les travaux menés en particulier par un étudiant-stagiaire au sein de cette ARS en 2010, les dépassements en antraquinone, constatés uniquement en distribution (absence en ressource), semblent être associés de manière systématique à la présence de certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (phénanthrène, naphtalène, fluorène, anthracène, fluoranthène) et liés à la nature des canalisations (anciennes, en acier voire en fonte, recouvertes d'un vernis intérieur bitumineux à base de HAP), à des perturbations hydrauliques (changement de sens ou de débit), à la température et au temps de séjour (stagnation,...). La piste de la contamination de l'EDCH par une réaction du chlore avec certains HAP pouvant conduire à la formation d'antraquinone a donc été investiguée dans ce cadre.

En outre, la semaine dernière, l'ARS de Bourgogne a signalé à mon Département des urgences sanitaires la mise en évidence de la présence d'antraquinone à des teneurs supérieures à 0,1 µg/L dans l'ensemble du réseau de la ville de Sens, dans le département de l'Yonne, accompagnée d'HAP, à la suite de laquelle une interdiction temporaire des usages alimentaires de l'eau a été prise dans un premier temps avant d'être levée. Les observations faites lors de l'investigation de cette nouvelle situation de contamination laissent à penser qu'il s'agirait, à première vue, d'une problématique similaire à celle que connaît la Seine-Maritime.

1/2

14, avenue Duquesne 75350 Paris 07 SP - www.sante-sports.gouv.fr

GG/SM anses@saisine12010\0100027_aep_anses

Or, les HAP retrouvés dans les deux départements parfois à des teneurs également supérieures à 0,1 µg/L ne font pas partie de la liste des 6 HAP concernés par la limite de qualité réglementaire (0,1 µg/L pour la somme des 6), mais ils sont pris en compte dans l'avis de votre agence du 13 octobre 2006 relatif à l'évaluation de l'exposition aux HAP dans l'eau de boisson et réflexion sur l'éventuel risque sanitaire associé.

Cependant, d'après la fiche n° 17 "pesticides" complétant le rapport de votre agence intitulé « Evaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement des limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine » (septembre 2004) et associée à vos avis du 8 juin 2007 relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité des pesticides dans les EDCH et du 7 février 2008 relatif à la détermination des valeurs sanitaires maximales (V_{max})* de pesticides et métabolites dans les EDCH, l'antraquinone fait partie des substances de pesticides pour lesquelles aucune valeur toxicologique de référence n'est proposée et donc pour lesquelles votre agence n'a pas été en mesure d'évaluer le risque sanitaire et d'établir la V_{max} .

Compte-tenu de ces éléments, une gestion adaptée et harmonisée de ces situations locales de contamination des EDCH, et d'éventuelles autres ultérieures, requiert à ce stade de faire appel à l'appui conjoint de la DSA et du Laboratoire d'hydrologie de votre agence, sur les points suivants :

- dans un premier temps, évaluation des risques sanitaires liés à ces 2 situations locales avérées de contamination des EDCH, avec notamment l'établissement d'une V_{max} pour l'antraquinone à partir de nouvelles données toxicologiques depuis 2007, le cas échéant ;
- dans un deuxième temps, l'expertise du phénomène de relargage des HAP incriminés par les canalisations et de la formation de l'antraquinone, afin d'examiner l'opportunité d'une généralisation de la recherche d'UDI « à risque », les départements de la Seine-Maritime et de l'Yonne n'étant probablement pas les seuls concernés.

Aussi, de la même manière que ma dernière saisine n° 100024, je souhaiterais que vous puissiez traiter de manière urgente le premier point de la présente demande et comme prioritaire dans le cadre des travaux que vous conduisez actuellement au titre de précédentes saisines (n° DGS : 030030 et 100013).

A cet effet et comme convenu lors d'échanges par voie électronique préalables entre nos services, vous voudrez bien trouver, ci-joint, des documents d'information sur les situations locales de contamination décrites ci-dessus, notamment le rapport du stage évoqué précédemment en particulier, transmis par les ARS concernées, afin de constituer le dossier suivant, enregistré à la DGS sous le numéro 0100027 :

DEMANDE D'APPUI SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE SUR L'ORIGINE ET LES RISQUES SANITAIRES LIES A LA PRESENCE D'ANTHRAQUINONE ET D'HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES DANS LES EAUX DESTINEES A LA CONSOMMATION HUMAINE, RELATIFS AUX SITUATIONS LOCALES DE CONTAMINATION RENCONTREES DANS LES DEPARTEMENTS DE LA SEINE-MARITIME ET DE L'YONNE.

Je vous précise qu'à la demande de vos services, ces éléments seront complétés prochainement par les résultats de la requête effectuée par le Pôle d'administration des données en santé-environnement, dans la base nationale de données du Système d'informations en santé-environnement sur les eaux, dans le but de tenter d'objectiver cette problématique au niveau national ; ceux-ci vous seront transmis sous format informatique, par voie électronique, dès qu'ils seront disponibles. Vous voudrez bien me faire part en outre de toute demande d'autres éléments d'informations, qui apparaîtraient nécessaires à l'instruction de ce dossier.

Jocelyne BOUDOT
Sous-directrice de la prévention des risques
liés à l'environnement et à l'alimentation

Copies : - ARS de Haute-Normandie / siège et DT de la Seine-Maritime ;
- ARS de Bourgogne / siège et DT de l'Yonne.

* pour laquelle l'ingestion d'une eau contenant cette substance à une concentration inférieure ou égale à la V_{max} n'entraîne, sur la base des critères toxicologiques retenus et en l'état actuel des connaissances, aucun effet néfaste pour la santé.

Annexe 2 : Historique des différents revêtements hydrocarbonés utilisés sur les canalisations (tuyaux et raccords) en fonte de Saint-Gobain Pont-à-Mousson (SG PAM)

(données fournies par M. Sibué de SG PAM le 10 mars 2011)

Les revêtements hydrocarbonés ont été utilisés de façon systématique sur les canalisations en acier et en fonte pendant de nombreuses années comme revêtements intérieur et extérieur des tuyaux et raccords.

Le présent document donne un historique aussi précis que possible des différents revêtements hydrocarbonés utilisés sur les produits de SG PAM : goudron, puis brai de houille, puis bitume.

Les canalisations en fonte (fonte grise ou fonte ductile) se composent de tuyaux et de raccords (coudes, tés, cônes) qui sont assemblés entre eux par une jonction comportant une bague de joint en élastomère qui est comprimé entre les surfaces d'extrémité des tuyaux et/ou raccords ; la « zone de jointolement », constituée par les extrémités mâles et femelles des composants, peut avoir un revêtement différent du revêtement intérieur de ces composants (tuyaux et raccords).

Dans les canalisations en fonte de distribution d'eau (diamètres 60 à 300 mm), qui représentent environ 85 % du linéaire des canalisations en service (hors bâtiments), la surface interne au contact de l'eau distribuée est composée environ :

- à 96 % de la surface interne des tuyaux,
- à 2 % de la surface interne des raccords,
- à 2 % de la surface de la zone de jointolement.

Pour les canalisations de diamètre supérieur à 300 mm, la proportion de raccords diminue par rapport aux tuyaux et la surface interne correspondante tend vers 1%.

Jusqu'en 1956 :

- Les tuyaux et les raccords sont revêtus de goudron intérieurement et extérieurement, donc sur 100 % de la surface au contact de l'eau.
- Il s'agit d'un procédé au trempé : les pièces sont plongées pendant quelques secondes dans un bain de goudron fondu (env. 100° C) ; le goudron durcit lorsque les pièces se refroidissent à l'air ambiant.
- L'épaisseur de revêtement est de l'ordre de 100 µm en moyenne, avec des surépaisseurs dans certaines zones en fonction du plus ou moins bon égouttage des pièces en sortie de bain.
- La teneur en HPA des goudrons utilisés varie avec l'origine des charbons ; il s'agit en majorité d'anthracène.
- En 1956, SG PAM met sur le marché les premiers tuyaux à revêtement intérieur de mortier de ciment, pratique qui se généralise en l'espace de quelques années (avec 5 à 10 ans de décalage pour les autres producteurs de canalisations en fonte).

Dès 1960 :

- Les tuyaux sont revêtus intérieurement de mortier de ciment ; ils ne peuvent plus être trempés dans un bac de goudron, donc le revêtement extérieur du tuyau et de la zone de jointolement se fait par pulvérisation d'une peinture solvantée à base de brai de houille.
- La surface interne des canalisations au contact de l'eau est donc à 96 % du mortier de ciment, à 2 % du brai de houille (jointolement) et à 2 % du goudron (raccords).
- La teneur en HPA du brai de houille est inférieure à celle des goudrons ; l'épaisseur du revêtement de brai de houille est de 70 µm secs en moyenne. L'épaisseur est beaucoup mieux maîtrisée par le procédé de pulvérisation que par le procédé de trempé.

Vers 1975 :

- Le revêtement de goudron des raccords de diamètres > 200 mm est remplacé par une peinture solvantée à base de brai de houille appliqué par pulvérisation (intérieur et extérieur), d'épaisseur moyenne 70 µm secs.
- La surface interne des canalisations de diamètres > 200 mm est donc à 96 % du mortier de ciment et à 4 % du brai de houille.

Entre 1986 et 1990 :

- Pour le revêtement extérieur des tuyaux, le brai de houille est progressivement remplacé par une peinture bitumineuse solvantée, appliquée par pulvérisation, d'épaisseur moyenne 80 µm secs ; sa teneur en HPA est très inférieure à celle du brai de houille, de l'ordre de 100 ppm.
- Le revêtement des raccords passe également en peinture bitumineuse, appliquée par pulvérisation, d'épaisseur moyenne 70 µm secs.
- La teneur en HPA de la peinture bitumineuse (titulaire d'une ACS) est contrôlée régulièrement depuis 2000 pour assurer que la somme des 6 HPA réglementés est < 50 ppm (résultats des mesures < 10 ppm).
- Donc, depuis 1990, les 4 % de la surface interne des canalisations en fonte revêtus d'un produit hydrocarboné le sont avec une peinture bitumineuse à faible teneur en HPA.

Entre 1993 et 1995 :

- Le revêtement bitume de la grande majorité des raccords (ceux de diamètres 60 à 600 mm) est progressivement remplacé par un revêtement d'époxy-uréthane appliqué au trempé par le procédé de cataphorèse.
- Seuls 2 % de la surface interne des canalisations en fonte (zone de jointoiment) restent revêtus de peinture bitumineuse (sauf diamètres > 1200 mm : 4 %).

Depuis 2000 :

- Pour le revêtement extérieur des tuyaux et des zones de jointoiment, la peinture bitumineuse est remplacée par une peinture époxy solvantée appliquée par pulvérisation, dès 2001 pour les diamètres 60 à 300 mm et en 2005 pour les diamètres 350 à 600 mm.
- La surface interne des canalisations en fonte est donc exempte de revêtements hydrocarbonés, sauf pour les grands diamètres d'utilisation peu fréquente : raccords de diamètres > 1200 mm, et zone de jointoiment des tuyaux de diamètres > 600 mm.

Annexe 3 : Synthèse des déclarations publiques d'intérêts des experts par rapport au champ de la saisine

RAPPEL DES RUBRIQUES DE LA DECLARATION PUBLIQUE D'INTERETS

IF	Intérêts financiers dans le capital d'une entreprise
LD	Liens durables ou permanents (Contrat de travail, rémunération régulière...)
IP	Interventions ponctuelles (travaux scientifiques, rapports d'expertise, activités de conseil, conférences, colloques, actions de formation...)
SR-A	Autres liens sans rémunération ponctuelle (Participation à des conseils d'administration, scientifiques d'une firme, société ou organisme professionnel)
VB	Activités donnant lieu à un versement au budget d'une structure dont l'expert est responsable ou dans laquelle il exerce une responsabilité scientifique (correspondant à la rubrique 3 de la DPI)
SR	Autres liens sans rémunération (Parents salariés dans des personnes morales visées par la loi – voir paragraphe de la notice de la DPI ; autres intérêts considérés comme préjudiciables à l'impartialité de l'expert)

SYNTHESE DES DECLARATIONS PUBLIQUES D'INTERETS DES MEMBRES DU CES PAR RAPPORT AU CHAMP DE LA SAISINE

NOM	Prénom <i>Rubriques de la DPI</i> Description de l'intérêt	Date de déclaration des intérêts
Analyse Anses :	<i>en cas de lien déclaré</i>	
ANDRES Yves	Yves	09/09/2010 16/04/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
BOUDENNE	Jean-Luc	26/07/2010 07/02/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
CABASSUD	Corinne	12/09/2010
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
CARRÉ	Jean	01/09/2009 12/08/2010 22/03/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
CHUBILLEAU	Catherine	08/09/2010 08/02/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
CORREC	Olivier	25/05/2009 26/09/2010 03/05/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
DAGOT	Christophe	15/10/2008 12/04/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
DUBROU	Sylvie	23/02/2009 09/09/2010 20/04/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	

GOUSAILLES	Michel	17/09/2010 18/04/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
HÉDUIT	Alain	20/08/2010 09/02/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
HUMBERT	Jean-François	17/07/2010 03/05/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
JOYEUX	Michel	25/02/2009 05/08/2010 23/04/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
LE BÂCLE	Colette	23/09/2010 03/05/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
LE CANN	Pierre	28/02/2009 08/09/2010 15/03/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
LEVI	Yves	08/02/2009 04/09/2010 13/03/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
MATHIEU	Laurence	26/08/2010 27/03/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
MAZELLIER	Patrick	20/03/2009 25/08/2010 27/01/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
MUDRY	Jacques	26/02/2009 15/09/2010 13/04/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
PONTIÉ	Maxime	27/08/2010 23/02/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
POURCHER	Anne-Marie	02/09/2010 09/02/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
TARDIF	Robert	21/09/2010 08/02/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
TREMBLAY	Michèle	02/09/2010 14/04/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	
WELTÉ	Bénédicte	14/01/2009 23/08/2010 10/02/2011
Analyse Anses :	<i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	

SYNTHESE DES DECLARATIONS PUBLIQUES D'INTERETS DES MEMBRES DU GT PAR RAPPORT AU CHAMP DE LA SAISINE

NOM	Prénom <i>Rubriques de la DPI</i> Description de l'intérêt <i>en cas de lien déclaré</i>	Date de déclaration des intérêts
Analyse Anses : BARON	Jean <i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	02/06/2009 24/09/2010
DAUCHY Analyse Anses :	Xavier <i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	25/08/2009 04/10/2010
JOYEUX Analyse Anses :	Michel <i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	25/02/2009 05/08/2010 23/04/2011
LANCON Analyse Anses :	Maud <i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	25/02/2009
SEUX Analyse Anses :	René <i>Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine</i>	17/02/2009 03/09/2010



Agence nationale de sécurité sanitaire
de l'alimentation, de l'environnement et du travail
27-31 avenue du général Leclerc
94701 Maisons-Alfort Cedex
www.anses.fr