



Campagne nationale d'occurrence de polluants émergents dans les eaux destinées à la consommation humaine

Perchlorates et Nitrosamines

Octobre 2013

Édition scientifique



anses
agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Campagne nationale d'occurrence de polluants émergents dans les eaux destinées à la consommation humaine

Perchlorates et Nitrosamines

Octobre 2013

Édition scientifique

Mots clés

Perchlorates, nitrosamines, eau de consommation humaine, campagne d'occurrence

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

M. ROSIN Christophe – Adjoint chef d'unité chimie des eaux– Anses Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

Contribution scientifique

Mme. GARNIER Alexandra – Technicienne chimie des eaux – Anses Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

Mme. PALLEZ Christelle – Chargée de projet chimie des eaux – Anses Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

Mme. CLAVOS Marie Christelle – Technicienne chimie des eaux – Anses Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

Mme. HOLLARD Caroline – Technicienne chimie des eaux – Anses Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

M. DAUCHY Xavier – Chef d'unité chimie des eaux– Anses Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

M. CARTIER Thomas – Chargé de projets - Anses Evaluation des risques liés à l'eau

Mme PANETIER Pascale – Chef d'Unité – Anses Evaluation des risques liés à l'eau

M. MUNOZ Jean-François – Directeur – Anses Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

Secrétariat administratif

Mme MARCHAL Sophie – Documentaliste – Anses Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

CONTRIBUTIONS EXTERIEURES A L'AGENCE

SOMMAIRE

Synthèse.....	5
Sigles et abréviations	7
Liste des tableaux.....	8
Liste des figures	8
1 Contexte général	10
Contexte général des campagnes nationales d'occurrence des substances émergentes...	10
Contexte général des perchlorates.....	11
Contexte général des nitrosamines.....	11
Echantillonnage	12
2 Perchlorates	16
Structure et propriétés chimiques du perchlorate	16
Origines des perchlorates.....	16
Niveaux de concentrations cités dans la littérature	18
Méthodes d'analyses	19
Résultats	24
Analyses d'eaux embouteillées	31
3 Nitrosamines.....	32
Structure et propriétés chimiques des nitrosamines	32
Origine et occurrence	33
Réglementation	34
Méthodes d'analyse et performances analytiques	35
Résultats	37
Cas du site de Bolbec.....	42
4 Conclusions et perspectives	45
Remerciements	46
5 Bibliographie.....	47
Publications	47
Normes	50
Réglementation.....	50

Synthèse

Dans le cadre de son mandat de laboratoire national de référence pour les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH), le Laboratoire d'Hydrologie de Nancy de l'Agence nationale de sécurité sanitaire alimentation-environnement-travail (Anses) a recherché différents contaminants émergents au cours de la période 2011-2012 dans les EDCH.

Ce premier rapport décrit les résultats obtenus pour les nitrosamines et les perchlorates. En collaboration avec les Agences régionales de santé et le Ministère chargé de la santé, le LHN a organisé sur l'ensemble des départements métropolitains et d'outre-mer une campagne d'échantillonnage représentant, au regard des débits considérés, 25% de la population consommatrice d'EDCH.

Pour atteindre ce seuil représentatif, 299 échantillons d'eaux traitées ont été analysés, 2/3 des échantillons étant des eaux produites à partir d'eaux d'origine souterraine et 1/3 des eaux produites à partir d'eaux d'origine superficielle.

■ S'agissant des perchlorates :

La récente mise en évidence de la contamination de certaines ressources en eau potable en perchlorates, en Aquitaine, en Midi-Pyrénées puis dans le Nord de la France, constitue une nouvelle préoccupation pour les autorités sanitaires. En complément de l'échantillonnage national, une campagne d'analyses sur des sites considérés vulnérables a été organisée en collaboration avec la Fédération Professionnelle des Entreprises de l'Eau (FP2E) dans 34 départements de France métropolitaine.

Le perchlorate a pu être dosé avec une limite de quantification de 0,5 µg/L avec une analyse par chromatographie ionique en deux dimensions couplée à un spectromètre de masse.

Les résultats de la campagne nationale mettent en évidence :

- ▶ Concernant la qualité des ressources en eau brute : des teneurs inférieures à 4 µg/L dans 94 % des cas et inférieures à 15 µg/L dans 99 % des cas.
- ▶ Concernant les molécules retrouvées dans les eaux traitées : des teneurs inférieures à 4 µg/L dans 97 % des cas et inférieures à 15 µg/L dans 100 % des cas.

Les échantillons prélevés en zone « vulnérable » en collaboration avec la FP2E mettent en évidence des niveaux de concentration légèrement supérieurs mais qui restent systématiquement inférieurs à 15 µg/L.

La contamination des EDCH et des ressources en perchlorate reste très localisée et concerne principalement les régions du Nord-Pas-de-Calais et de la Picardie sur des secteurs à proximité de zones de bombardement historique.

■ **S'agissant des nitrosamines :**

Neuf nitrosamines ont pu être dosées avec des limites de quantification allant de 5 à 25 ng/L grâce à une analyse par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem précédée d'une étape de pré-concentration (HPLC-MSMS). Les résultats permettent de tirer les enseignements suivants à l'échelle nationale :

- ▶ Concernant la qualité des ressources en eau brute : environ 95 % des échantillons d'eaux brutes ne renferment aucune molécule à des teneurs supérieures à la limite de détection. Les molécules quantifiées sont la N-nitrosodiméthylamine (NDMA) et la N-nitrosomorpholine (NMOR).

- ▶ Concernant les molécules retrouvées dans les eaux traitées : sur les 9 molécules recherchées, seules 3 molécules (N-nitrosodiméthylamine, N-nitrosomorpholine et N-nitrosodiéthylamine) ont été quantifiées au moins 1 fois dans 7 échantillons d'eaux traitées sur les 299 échantillons analysés (2%). 17 % des échantillons présentent des traces de nitrosamines (entre la limite de détection et la limite de quantification). 81 % des échantillons ne contiennent aucune molécule (inférieurs à la limite de détection).

Cette campagne a mis en évidence un site particulièrement contaminé en N-Nitrosomorpholine qui a fait l'objet de mesures de gestion et de restriction des usages de l'eau.

Sigles et abréviations

Anses : Agence Nationale de Sécurité Sanitaire Alimentation-Environnement-Travail

ARS : Agence Régionale de Santé

AWWA : American Water Works Association

BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières

CAP : Captage

DEA : Diéthylamine

DMA : Diméthylamine

EB : Eau brute

EDCH : Eau destinée à la consommation humaine

ESO : Eau souterraine

ESU : Eau superficielle

ET : Eau traitée

FP2E : Fédération Professionnelle des Entreprises de L'Eau

HPLC-MSMS : Chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem

IC 2D MS : Chromatographie ionique en 2 dimension couplée à un spectromètre de masse

LD : Limite de détection

LHN : Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

LQ : Limite de quantification

NDBA: N-nitroso-n-butylamine

NDEA : N-nitrosodiéthylamine

NDMA : N-nitrosodiméthylamine

NDPA : N-nitroso-n-propylamine

NDPhA: N-nitrosodiphénylamine

NF : Norme Française

NM : Non mesuré

NMEA : N-nitrosodiméthyléthylamine

NMOR: N-nitrosomorpholine

NPIP: N-nitrosopiperidine

NPYR: N-nitrosopyrrolidine

OEHHA : Office of Environmental Health Hazard Assessment

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

PVC : Polychlorure de Vinyle

SPD : Sous produit de désinfection

SPE : Extraction sur phase solide

Traces : valeurs comprises entre limite de détection et limite de quantification, le résultat est confirmé qualitativement mais le résultat ne peut être quantifié

THM : Trihalométhanes
 TTP : Sortie d'installation de traitement
 UDI : Unité de distribution
 US-EPA : Agence de protection de l'environnement des Etats-Unis
 WHO : World Health Organisation

Liste des tableaux

Tableau I : Conditions opératoires perchlorates par IC 2D MS.....	22
Tableau II : Méthodes d'analyses pour les paramètres complémentaires.....	22
Tableau III : Caractéristiques physico-chimiques des nitrosamines étudiées.....	32
Tableau IV : Précurseurs des nitrosamines retrouvés dans les différents types d'eaux.....	34
Tableau V : Valeurs seuils des nitrosamines dans différents pays et organisations.....	35
Tableau VI : Conditions opératoires LC-MSMS.....	36
Tableau VII : Fréquence de détection et de quantification des différentes nitrosamines.....	37

Liste des figures

Figure 1 : Répartition des eaux échantillonnées pour la campagne « perchlorate » (nombre et pourcentage).....	13
Figure 2 : Répartition des échantillons d'eaux selon les critères de sélection du point dans le cadre de l'échantillonnage « nitrosamines » (nombre et pourcentage).....	14
Figure 3 : Répartition des échantillons d'eaux pour les « nitrosamines » selon l'origine de l'eau brute (nombre et pourcentage).....	14
Figure 4 : Répartition des échantillons d'eaux selon l'origine de l'eau et les critères de sélection du point (campagne « nitrosamines »).....	15
Figure 5 : Méthodes d'analyse mises en œuvre par les 22 laboratoires ayant participé à l'essai inter-laboratoire perchlorates fin 2012.....	20
Figure 6 : Limites de quantification « perchlorates » des 22 laboratoires ayant participé à l'essai inter-laboratoire fin 2012.....	20
Figure 7 : Répartition des teneurs en perchlorates dans les échantillons d'eaux brutes (CAP) et dans les échantillons prélevés en sorties d'installation de traitement (TTP) (pourcentage).....	24
Figure 8 : Différence de teneur en perchlorates entre eau traitée et eau brute pour les différents couples prélevés.....	25
Figure 9 : Répartition des teneurs en perchlorates dans les échantillons d'eaux brutes en fonction de l'origine de l'eau (ESO / ESU).....	25
Figure 10 : Répartition des teneurs en perchlorates en fonction des critères de sélection du point de prélèvement.....	26
Figure 11 : Répartition des teneurs en perchlorates dans les échantillons d'eaux brutes sur le territoire français.....	27
Figure 12 : Répartition des teneurs en perchlorates dans les échantillons d'eaux traitées sur le territoire français.....	27
Figure 13 : Répartition des teneurs en perchlorates en captages et en sortie d'installation de traitement pour les sites « vulnérables ».....	28
Figure 14 : Distributions des concentrations en ions perchlorate des 121 résultats selon les modalités de sélection des points de prélèvement.....	29

Figure 15 : Comparaison des occurrences « perchlorates » entre la campagne nationale et la campagne ciblée sur les sites « vulnérables » 30

Figure 16 : Distribution des teneurs en perchlorates dans les eaux embouteillées 31

Figure 17: Occurrence des différentes nitrosamines détectées dans les échantillons d'eaux brutes et d'eaux traitées 38

Figure 18: Occurrence des différentes nitrosamines quantifiées dans les échantillons d'eaux brutes et d'eaux traitées 38

Figure 19: Pourcentage d'échantillons d'eaux positifs en nitrosamines (> Limite de détection) en fonction de la teneur en Carbone organique total (COT) 40

Figure 20: Pourcentage d'échantillons d'eaux positifs en nitrosamines (>Limite de détection) en TTP en fonction de la teneur en ammonium dans la ressource 40

Figure 21: Pourcentage d'échantillons d'eaux positifs en nitrosamines en eaux traitées (>Limite de détection) en fonction de la teneur en THM 41

Figure 22: Pourcentage d'échantillons d'eaux positifs en nitrosamines en eaux traitées (>Limite de détection) en fonction de la teneur en HAA. 42

1 Contexte général

Contexte général des campagnes nationales d'occurrence des substances émergentes

Dans le cadre de ses missions de référence, le Laboratoire d'Hydrologie de Nancy (LHN) de l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire Alimentation-Environnement-Travail (Anses) contribue à renforcer la connaissance de la qualité sanitaire des eaux destinées à la consommation humaine à travers des campagnes nationales d'occurrence sur des substances émergentes. Ces substances, pour la plupart ne sont pas réglementées et ne disposent pas de limite de qualité fixée et donc ne sont pas recherchées dans le contrôle sanitaire des EDCH. Ces campagnes permettent donc de disposer de données d'occurrence pour l'évaluation de l'exposition de l'Homme à ces substances via les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH).

La liste des substances recherchées a été élaborée par le LHN en concertation avec la DGS et les instances d'expertises au sein de l'Anses et elle tient compte des problématiques spécifiques aux EDCH :

- ▶ la présence dans les ressources brutes de contaminants chimiques, tels que les médicaments vétérinaires et humaines, les perfluorates, les perchlorates, les alkyl-phénols, les phtalates et le chrome VI.
- ▶ les interactions et la production de sous-produits liés à la désinfection de l'eau : nitrosamines, hydrocarbures aromatiques polycycliques chlorés et acides haloacétiques.
- ▶ la migration et les interactions à partir des matériaux au contact de l'eau : chlorure de vinyle monomère et bis-phénol A.

Ces campagnes nationales d'occurrence couvrent l'ensemble du territoire national avec les DOM-TOM et sont conduites en collaboration avec les Agences régionales de santé (ARS) et la Direction générale de la santé. La stratégie d'échantillonnage reposait sur les objectifs suivants :

- ▶ de réaliser une couverture nationale avec des prélèvements réalisés dans chaque département y compris les départements d'Outre-mer,
- ▶ d'être représentatif d'une proportion importante du débit national (20 à 25%) en réalisant un prélèvement sur l'ouvrage de plus fort débit de chaque département,
- ▶ d'intégrer un point d'intérêt proposé par les ARS retenu en fonction de la vulnérabilité des sites.
- ▶ d'ajouter un point de prélèvement choisi aléatoirement dans chaque département afin de ne pas se focaliser exclusivement sur des sites vulnérables ou d'intérêt.

Les analyses portent sur la ressource brute et sur l'eau traitée.

Le LHN a développé ou adapté les méthodes d'analyses en appliquant le référentiel de validation NF T 90-210. Les méthodes ont été mises à disposition des laboratoires agréés pour le contrôle sanitaire de l'eau sur le site de l'Anses qui leur est dédié dans la perspective d'une éventuelle intégration dans la réglementation du contrôle sanitaire, ou en appui d'études régionales comme les plans régionaux santé-environnement.

Par ailleurs, le LHN a organisé des exercices inter-laboratoires à destination de l'ensemble des opérateurs de l'analyse des eaux de consommation humaine (des laboratoires du contrôle sanitaire des eaux, des distributeurs d'eau, ...).

Les premières campagnes nationales d'occurrence sur les médicaments humains et vétérinaires dans les EDCH ont été publiées en 2011 (« [Campagne nationale d'occurrence des résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine](#) »), sur les perfluorates en 2010 (« [Campagne nationale d'occurrence des composés alkyls perfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine](#) »).

A la suite de ces travaux, l'Anses a été saisie pour évaluer le risque sanitaire liée à la consommation d'EDCH concernant la présence de carbamazépine et de danofloxacin dans les EDCHs.

Une campagne nationale portant sur différents contaminants émergents dont le chlorure de vinyle monomère, les alkylphénols, nitrosamines, haloacétonitriles, trihalométhanes iodés et perchlorates s'est déroulée entre octobre 2011 et mai 2012, et les premiers résultats présentés dans ce rapport portent sur les nitrosamines et les perchlorates.

Contexte général des perchlorates

L'Agence nationale de sécurité sanitaire (Anses) a été saisie le 31 janvier 2011 par la Direction générale de la santé (DGS) d'une demande d'avis sur les risques sanitaires liés à la présence d'ions perchlorate dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH). Cette saisine fait suite au signalement d'une contamination d'origine industrielle en amont de captages d'eaux destinés à la production d'EDCH en région Aquitaine.

L'avis rendu le 18 juillet 2011 (Anses, 2011 Saisine n° 2011-SA-0024) rappelle les difficultés d'élimination de l'ion perchlorate, propose une valeur limite dans l'EDCH de 15 µg/L et conseille de ne pas utiliser une eau présentant une contamination par les ions perchlorate pour la préparation des biberons des nourrissons jusqu'à 6 mois. Cet avis demande également un inventaire des ressources influencées par des émissions industrielles de perchlorates.

Cet avis a été complété par l'avis du 20 juillet 2012 relatif aux études épidémiologiques portant sur les associations entre une exposition aux ions perchlorate dans l'eau de boisson et la fonction thyroïdienne dans des populations spécifiques (Anses, 2012 Saisine n°2012-SA-0119)

Contexte général des nitrosamines

Parmi les 600 sous-produits de désinfection (SPD) répertoriés, seuls quelques-uns figurant dans l'arrêté et avec une limite de qualité sont réglementés et font l'objet d'un contrôle sanitaire en France (trihalométhanes - THM, bromates, chlorates, chlorites). Parmi ces SPD, les formes azotées, et en particulier les nitrosamines, présentent un intérêt croissant en raison du classement de certaines de ces molécules.

En avril 2007, l'Anses publie, suite à une saisine de la Direction générale de la santé (DGS), un avis relatif à l'utilisation de produits phytopharmaceutiques contenant du tolylfluanide et attire l'attention sur la probable contamination par la N-nitrosodiméthylamine (NDMA) des eaux de consommation humaine. En effet, le traitement par ozonation des eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) contenant du N,N-diméthylsulfamide (DMS), métabolite du tolylfluanide, peut générer la formation de NDMA (Afssa 2007).

L'arrêté du 31 juillet 2007 interdit la mise sur le marché et l'utilisation des produits phytopharmaceutiques contenant la substance active dénommée « tolylfluanide ». En France, sont concernées deux spécialités de chez Bayer : le Methyleuparene WG et le Methyleuparene UD.

Par ailleurs, l'ajout de la NDMA a notamment été proposé par la commission européenne lors des travaux de révision de la directive européenne eau potable en raison de son effet cancérigène et des suspicions de formation dans les filières de traitement de l'eau.

En 2008, le second addendum de la troisième édition des guidelines de l'Organisation mondiale de la santé (OMS) relatives à la qualité des eaux de boisson, définit une valeur guide de 100 ng/L pour la NDMA sur la base d'une estimation de l'excès de risque de cancer lié à l'ingestion d'eau contaminée par la NDMA de 10^{-5} (WHO 2008).

A ce titre, l'Afssa a été sollicitée en urgence en 2008 pour appuyer la DGS et étayer la position française vis-à-vis des propositions de la communauté européenne et a rendu un appui scientifique et technique favorable à la fixation d'une limite de qualité de la NDMA dans les EDCH. La valeur proposée pour cette limite est conforme à la valeur guide de l'OMS (100 ng/L) (AFSSA 2008).

Neuf nitrosamines ont été recherchées avec une méthode basée sur une extraction sur phase solide (SPE) et une analyse par chromatographie en phase liquide couplée à de la spectrométrie de masse en tandem (LC/MS/MS) ; les limites de quantification de cette méthode sont comprises entre 5 et 25 ng/L, selon les composés (cf. § 5.4 Validation et performances).

Echantillonnage

Les modalités de mise en œuvre sont détaillées dans l'instruction N°DGS/EA4/2011/229 du 14 juin 2011*. Tous les départements ont pu faire l'objet d'un échantillonnage grâce à une étroite collaboration avec les ARS. Cette étude a été conduite sur environ 300 sites, pour lesquels les couples eau brute/eau traitée ont été analysés, équitablement réparties sur le territoire français et alimentant environ 20 à 25 % de la population. Quelques spécificités d'échantillonnage ont été mises en œuvre selon les composés.

■ Pour les perchlorates :

En complément des points de la campagne nationale dont les modalités sont décrites ci-dessus, une campagne d'analyses sur des sites considérés vulnérables a été organisée en collaboration avec la Fédération Professionnelle des Entreprises de l'Eau (FP2E) sur 55 sites répartis dans 34 départements de France métropolitaine.

87 sites supplémentaires ont pu être analysés en eau brute (sur des échantillons initialement sélectionnés pour les alkyl-phénols).

Par ailleurs, des analyses ont également été réalisées sur 70 eaux minérales naturelles et 8 eaux de source embouteillées issues notamment de l'échantillothèque constituée par le LHN lors de l'enquête nationale eaux embouteillées de 2007.

*Instruction DGS/EA4 n°2011/229 du 14 juin 2011 relative aux campagnes nationales de mesures du chlorure de vinyle monomère et des alkylphénols, nitrosamines, acides haloacétiques, haloacétonitriles, trihalométhanes iodés dans les eaux destinées à la consommation humaine

■ **Pour les nitrosamines :**

Le point d'intérêt par département pouvait être ajouté par les DT-ARS sur les base des critères suivants :

- ▶ de la présence de certains précurseurs dans la ressource liés à la présence de rejets industriels de type caoutchouc, salaison, tannage, teintures en amont du captage ou de la présence de certains composés dans la ressource (diuron, ranitidine, tolylfluamide notamment),
- ▶ des procédés de traitement utilisés (résines, filières de dessalement d'eau de mer,...)
- ▶ ou de teneurs en THM élevées dans l'eau distribuée,

Conformément à la stratégie d'échantillonnage, 2/3 de ces échantillons sont d'origine souterraine et 1/3 d'origine superficielle.

La **figure 1** représente la répartition des prélèvements pour le perchlorate.

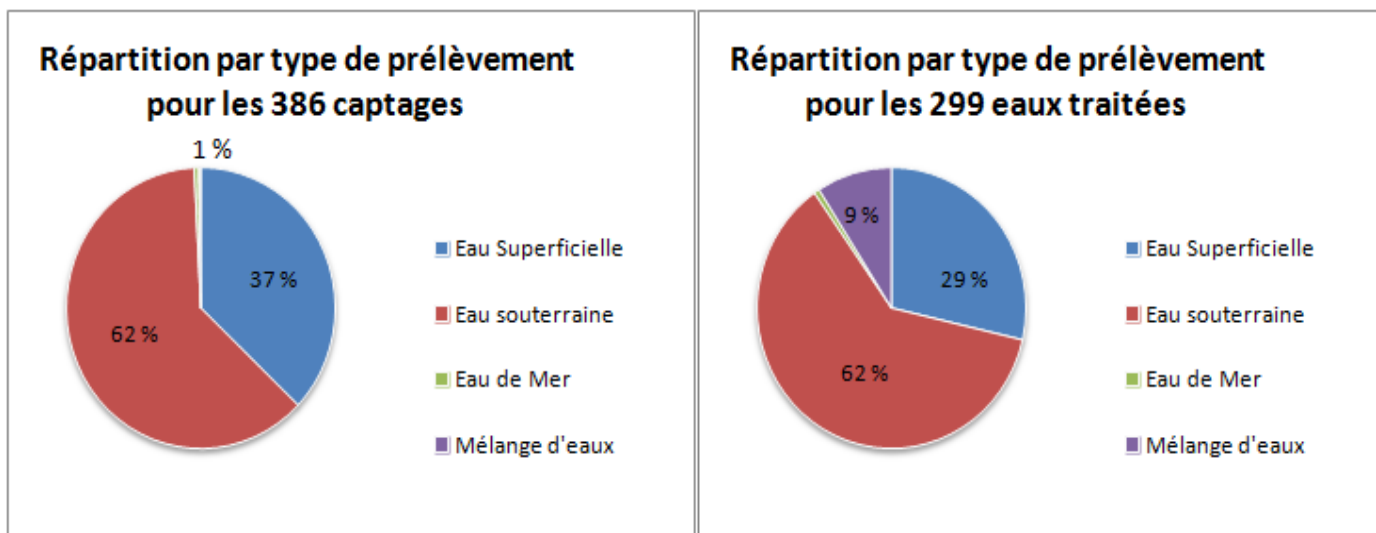


Figure 1 : Répartition des eaux échantillonnées pour la campagne « perchlorate » (nombre et pourcentage)

Concernant les nitrosamines, au total, 299 échantillons d'eaux brutes et 299 échantillons d'eaux traitées ont été réceptionnés, soit un total de 598 échantillons. Des informations plus détaillées sur les échantillons sont présentées dans les **figures 2 et 3**, ci-dessous.

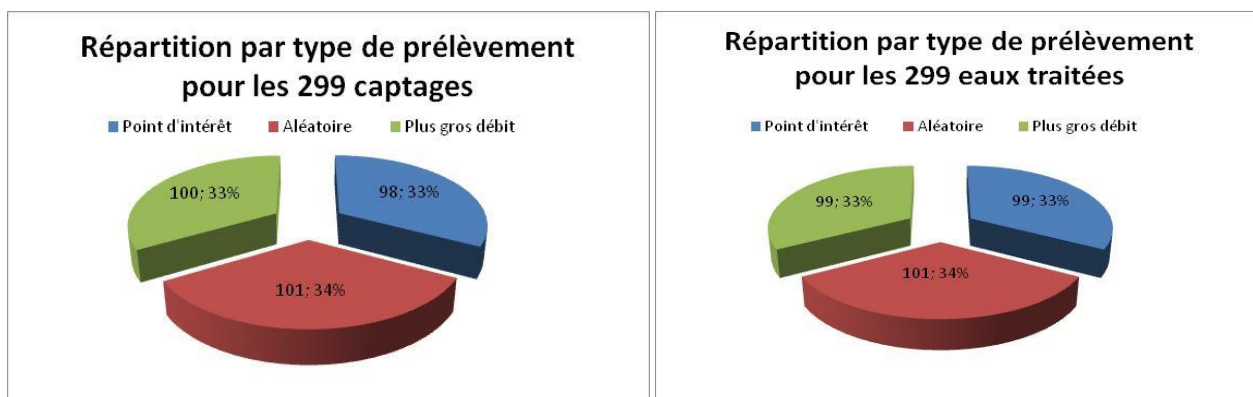


Figure 2: Répartition des échantillons d'eaux selon les critères de sélection du point dans le cadre de l'échantillonnage « nitrosamines » (nombre et pourcentage)

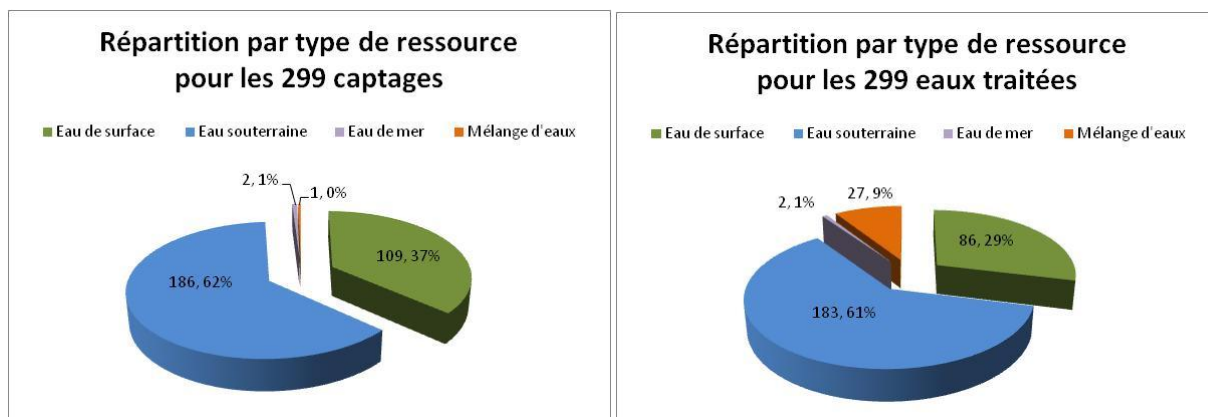


Figure 3: Répartition des échantillons d'eaux pour les « nitrosamines » selon l'origine de l'eau brute (nombre et pourcentage)

Point d'intérêt = point sélectionné par la DT-ARS ; **Plus gros débit**= ressources fournissant le plus gros débit du département ; **Aléatoire**= point issu d'un tirage aléatoire sur chaque département

La

Figure 4 montre que les prélèvements correspondant aux ouvrages produisant le débit le plus important sont répartis équitablement entre eaux souterraines (ESO) et eaux superficielles (ESU).

De plus, la proportion d'eau superficielle retenue dans les points d'intérêt est supérieure à 1/3, les ARS ont donc identifié une fraction non négligeable de points d'intérêt issus d'eaux superficielles.

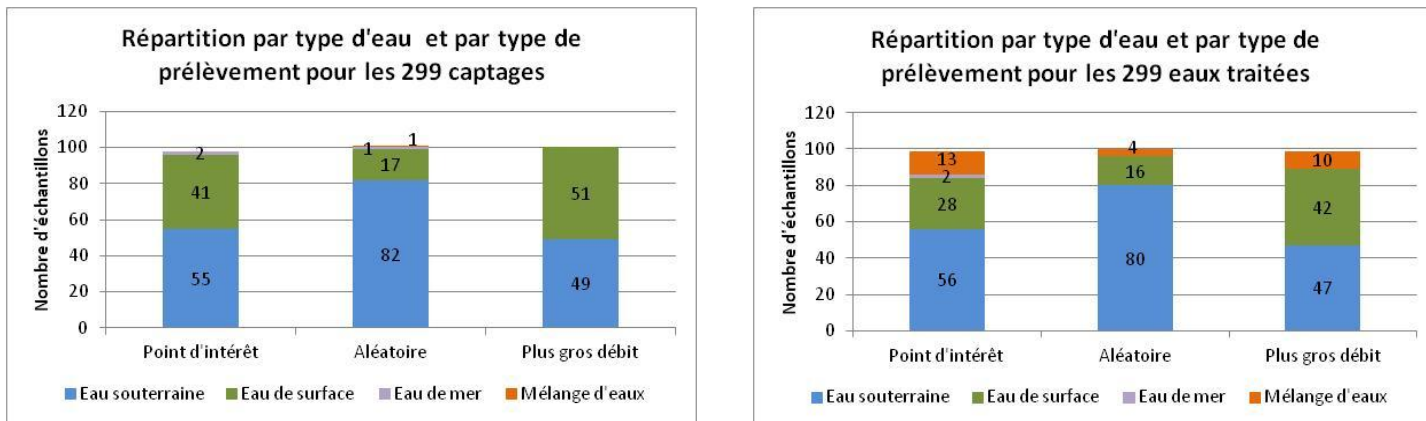


Figure 4: Répartition des échantillons d'eaux selon l'origine de l'eau et les critères de sélection du point (campagne « nitrosamines »)

2 Perchlorates

Structure et propriétés chimiques du perchlorate

Le perchlorate est un oxyanion (forme la plus oxydée du chlore) de masse molaire 99.451 g/mol, référencé sous le numéro CAS 14797-73-0. C'est un anion très stable grâce à sa forme tétraédrique et très soluble dans l'eau (solubilité dans l'eau de 200 g/L à 25°C). L'anion perchlorate, de formule ClO_4^- est principalement présent sous forme de sels, notamment dans le perchlorate d'ammonium, de potassium, de magnésium, ou de sodium.

Particulièrement stable dans l'environnement en dépit de son puissant caractère oxydant, l'ion perchlorate ne forme pas de complexe métallique et ne s'adsorbe que très faiblement dans l'environnement. Par conséquent, les échantillons d'eau peuvent être conservés jusqu'à 400 jours pour les eaux souterraines et 90 jours pour les eaux d'origine superficielle (Stetson *et al.* 2006).

Origines des perchlorates

L'avis n° 2011-SA-0024 indique :

« Le perchlorate d'ammonium figure dans de nombreuses applications industrielles, en particulier dans les domaines militaires et de l'aérospatiale (ATSDR, 2009).

Il est notamment utilisé :

- ▶ comme oxydant pour les propulseurs de fusées ;
- ▶ pour la fabrication des dispositifs pyrotechniques, des fusées éclairantes et des explosifs pour des applications civiles ou militaires ;
- ▶ en petite quantité, dans la poudre de certaines armes à feu ;
- ▶ en mélange avec de l'acide sulfamique afin de produire une fumée épaisse ou un brouillard présentant des applications militaires ;
- ▶ dans les systèmes de déclenchement des « airbags » ;
- ▶ pour la fabrication de chandelles à oxygène utilisées en milieux clos (cabines d'avions, sous-marins...) pour des applications civiles et militaires ;
- ▶ comme composant d'adhésifs temporaires pour des plaques métalliques ;
- ▶ pour ajuster la force ionique des bains électrolytiques.

Des contaminations liées à l'utilisation de salpêtre chilien (nitrate de sodium) contenant des ions perchlorate et exploité comme fertilisant en agriculture sous forme de granulés, ont été signalées aux USA (ATSDR, 2009). »

Les perchlorates ont été utilisés au cours de la première guerre mondiale et surtout à partir des années 40 pour des applications militaires, puis comme oxydant solide pour les fusées et missiles. L'ion perchlorate représente généralement plus des 2/3 en masse du carburant des missiles. Les sels les plus utilisés sont les perchlorates de sodium d'ammonium et dans une moindre mesure, les sels de magnésium et de potassium.

Actuellement, les utilisations principales restent liées aux activités militaires avec plus de 50 % de l'utilisation liée aux propulseurs de missiles. Néanmoins, depuis quelques années, on peut observer une diversification de son utilisation dans d'autres domaines d'application civils :

- ▶ agent de blanchiment des textiles,
- ▶ utilisation des dispositifs pyrotechniques,
- ▶ peintures et émaux,
- ▶ tannage du cuir,
- ▶ additifs dans les polychlorures de vinyle (PVC).

Il faut noter que les ventes de dispositifs pyrotechniques ont été multipliées par dix aux Etats-Unis depuis 1976. Ceux-ci sont susceptibles de générer des retombées atmosphériques qui peuvent contaminer les ressources en eaux. (ATSDR, 2009).

Les produits de désinfection constituent également des sources potentielles de perchlorates. En effet, les chlorates formés notamment lors des étapes de stockage des solutions d'hypochlorite, peuvent être à l'origine de différents sous-produits, dont les perchlorates, formés par des phénomènes d'auto-oxydation ou par réaction avec des oxydants forts tels que l'ozone (Schumacher 1960). Des mesures sur des solutions d'hypochlorite, utilisées pour la désinfection de l'eau dans le Massachussets mettent en évidence des teneurs pouvant atteindre 6 750 µg/L, avec une augmentation des teneurs liée à la durée de stockage de l'hypochlorite (Zewdie et al., 2010).

Néanmoins, les facteurs de dilution appliqués dans le domaine de l'eau potable induisent généralement une concentration résiduelle en perchlorate de l'ordre du microgramme par litre. Dans certains cas particuliers (stockage prolongé des solutions d'hypochlorite), des teneurs résiduelles en perchlorates supérieures au microgramme par litre ont été observées. Les apports liés aux produits de désinfection rejetés dans le milieu naturel *via* les stations d'épuration représentent également un apport inférieur au µg/L.

La présence de traces de perchlorates dans du chlorate de sodium a également été citée dans la littérature. Les chlorates sont utilisés en particulier dans le cadre de la fabrication de bioxyde de chlore sur site pour l'industrie de la pâte à papier ou comme pesticide.

Des perchlorates peuvent être présents naturellement dans l'environnement, notamment dans les régions arides. Les apports liés au salpêtre chilien sont les plus couramment cités avec une importation massive au début du XX^{ème} siècle en particulier pour une utilisation comme engrais azoté.

Dasgupta *et al.* (2006) avancent que la présence de traces de perchlorates dans des échantillons d'eau de pluie et de neige, loin de sources de contamination est liée à des processus naturels de formation atmosphérique.

Quelques rares utilisations thérapeutiques du perchlorate ont été identifiées, notamment son emploi actuellement révolu pour inhiber l'incorporation de l'iode dans la thyroïde chez les sujets atteints de la maladie de Basedow ou encore son administration (hors autorisation de mise sur le marché) pour traiter des cas de thyrotoxicose induite par l'amiodarone, un médicament antiarythmique de classe III. Le perchlorate peut aussi être utilisé lors de tests de dépistage des troubles de l'organification de l'iode (test du perchlorate).

Niveaux de concentrations cités dans la littérature

■ Eaux destinées à la consommation humaine

Entre 2001 et 2005, 3 865 installations d'eaux potables ont été analysées aux Etats Unis (US EPA 2008). Les teneurs moyennes et médianes obtenues sont respectivement de 9,38 et 6,4 µg/L avec une valeur maximale à 420 µg/L.

Brandhuber P *et al.* (2005) ont compilé les données disponibles aux Etats-Unis :

- ▶ 29870 échantillons analysés, 1,9 % présentent des teneurs > 4 µg/L.
- ▶ 13357 analyses sur ressources dont 2,7 % > 4 µg/L

Une extrapolation des résultats à l'ensemble du territoire aboutit à moins de 1 % des eaux potables présentant une teneur supérieure à 20 µg/L. Les teneurs rencontrées dans les eaux souterraines ne sont pas significativement différentes de celles rencontrées en eaux de surface.

Dans le Massachussets, les 591 unités de distribution ont fait l'objet de recherche de perchlorates avec des ressources principalement souterraines (SERDP 2005). Seuls 9 réseaux présentent des teneurs supérieures au µg/L avec des teneurs pouvant atteindre 1 300 µg/L. Pour 7 de ces réseaux, la source de contamination a été identifiée (explosifs – feux d'artifice – utilisations industrielles des perchlorates).

En Corée du Sud, Quinones *et al.* (2007) ont mis en évidence des teneurs en eau du robinet allant de 0,15 à 35 µg/L avec une valeur moyenne à 10 µg/L.

En Inde, Kannan *et al.* (2009) ont obtenu une valeur moyenne en eau du robinet de 0,1 µg/L.

Enfin, Wu *et al.* (2010) ont réalisé une campagne d'analyses sur 300 échantillons d'eau prélevés dans 13 provinces chinoises. 86 % des échantillons se sont avérés positifs avec une limite de détection de 0,02 µg/L. Les teneurs maximales relevées sont de 54 µg/L, alors que les valeurs moyennes relevées dans l'eau du robinet sont de l'ordre de 2 µg/L. 3% des échantillons présentent des concentrations supérieures à 15 µg/L et 13 % supérieures à 6 µg/L.

D'autres études sont décrites dans la littérature, mais concernent principalement des ressources en eaux à proximité immédiates de sources de contamination identifiées (Kosaka *et al.* 2007).

■ Eaux embouteillées

Une enquête réalisée aux Etats-Unis (Snyder *et al.* 2006) sur des eaux embouteillées met en évidence la présence de perchlorates dans 10 des 21 échantillons analysés avec des concentrations allant de 0,07 à 0,74 µg/L.

Dans le Massachussets (Zewdie *et al.* 2010), 50 eaux embouteillées ont également été analysées. Elles présentaient toutes des teneurs inférieures au µg/L.

En Chine, Wu *et al.* (2010) mettent en évidence la présence de perchlorates dans 61% des 69 échantillons analysés avec des teneurs variant de < 0,02 à 0,73 µg/L pour une valeur moyenne de 0,22 µg/L.

■ Eaux de surface

Au Japon, Kosaka *et al.* (2007) mesurent des concentrations en rivières comprises entre 10 et 20 µg/L avec ponctuellement des teneurs pouvant atteindre 2300 µg/L.

En Corée du Sud, Quinones *et al.* (2007) observent des concentrations comprises entre < 0,05 et 60 µg/L. Ces teneurs sont semblables à celles observées en Chine par Wu *et al.* (2010) sur 94 échantillons.

Méthodes d'analyses

Etat de l'art

Il n'existe pas, à ce jour, de méthode normalisée française pour le dosage des perchlorates dans les eaux. Néanmoins, plusieurs méthodes publiées par l'US-EPA sont disponibles pour l'analyse des eaux de surface, des eaux souterraines et des eaux d'alimentation.

Ces méthodes sont toutes basées sur une séparation des ions par chromatographie ionique, avec les principes de prétraitement et / ou détection différents :

- ▶ La détection peut être réalisée sans prétraitement, par détection conductimétrique. Cette méthode est généralement disponible dans les laboratoires de contrôle des eaux [EPA 314.0] mais ne permet pas d'atteindre une limite de quantification de l'ordre du µg/L.
- ▶ Pour limiter les risques d'interférences et améliorer la limite de quantification (de l'ordre de 0,1 µg/L), l'EPA propose également une méthode récente basée sur la chromatographie 2D [EPA 314.2]. Cette méthode est basée sur une double chromatographie ionique : après une première séparation sur une colonne, la fraction collectée correspondant au temps de rétention des perchlorates est injectée sur une colonne de pré-concentration puis vers une deuxième colonne de chromatographie ayant une sélectivité différente de la première.
- ▶ Enfin une analyse par chromatographie ionique couplée à une détection en spectrométrie de masse (IC-ESI-MS [EPA 332]) est également possible, avec une très bonne spécificité.

Un essai inter-laboratoires organisé fin 2012 par le laboratoire d'Hydrologie de Nancy a permis de disposer d'une image de l'état de l'art de la profession. 22 laboratoires français et étrangers ont participé à cet essai. Les laboratoires participants pratiquent généralement une analyse par chromatographie ionique avec des méthodes de détection plus ou moins élaborées telles que la conductimétrie, la spectrométrie de masse, la spectrométrie de masse en tandem (MSMS), ou encore la chromatographie en deux dimensions.

La **Figure 5** synthétise les techniques analytiques utilisées pour la réalisation de cet essai.

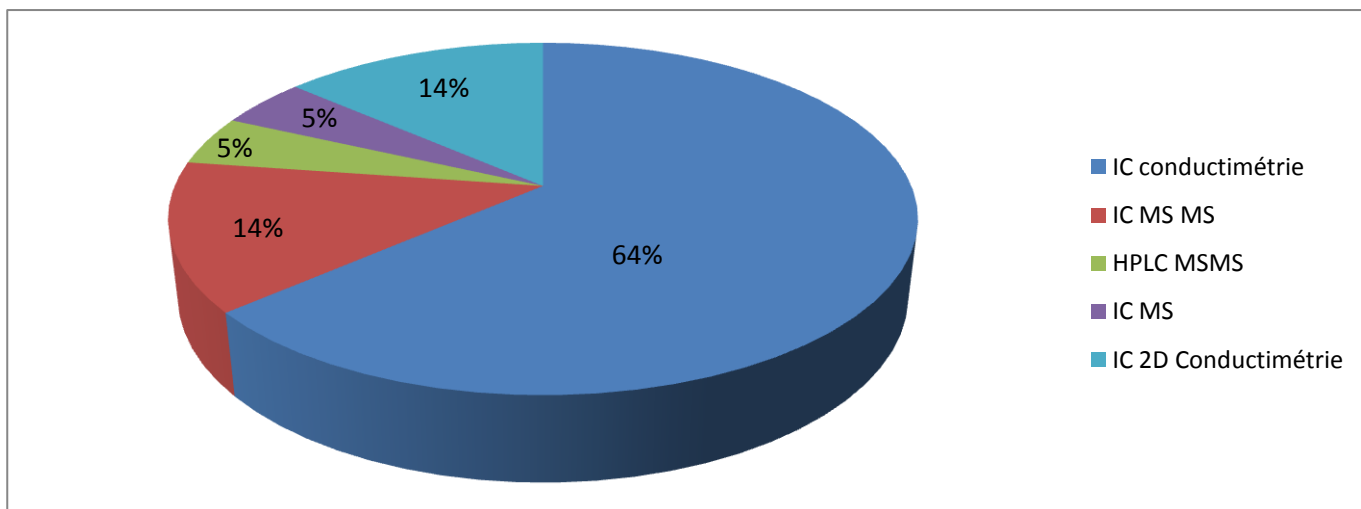


Figure 5 : Méthodes d'analyse mises en œuvre par les 22 laboratoires ayant participé à l'essai inter-laboratoire perchlorates fin 2012

Les limites de quantification varient de 0,5 µg/L à 4 µg/L selon les techniques analytiques utilisées. Celles-ci sont présentées dans la **figure 6** ci-dessous. Les trois-quarts des laboratoires atteignent une limite de quantification de 1 µg/L toute technique confondue et la totalité des laboratoires participants ont une limite de quantification compatible avec la valeur de 4 µg/L proposée pour les nourrissons.

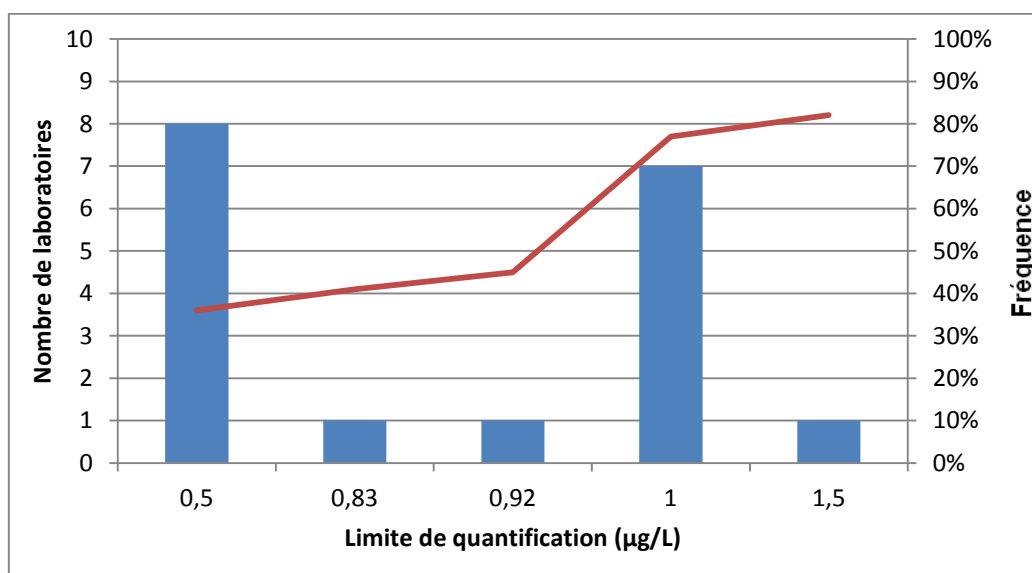


Figure 6 : Limites de quantification « perchlorates » des 22 laboratoires ayant participé à l'essai inter-laboratoire fin 2012

Les incertitudes inter-laboratoires issues de cet essai sont de l'ordre de 50 % ($k = 2$) à des valeurs proches de la limite de quantification et 30 % à 15 µg/L. Aucun effet méthode n'a été observé au cours de cet essai et les résultats ne mettent pas en évidence de difficulté analytique par ces laboratoires. L'analyse de matrices fortement minéralisées n'a pas perturbé les performances analytiques et les quelques valeurs douteuses semblent plutôt liées à un biais systématique observé sur l'ensemble des échantillons analysés par un même laboratoire (erreur de justesse de l'étalonnage).

Méthode d'analyse utilisée par le LHN

Au Laboratoire d'Hydrologie de Nancy, la chromatographie ionique 2D couplée à la spectrométrie de masse a été retenue pour les différentes campagnes afin d'allier la spécificité et une limite de quantification de 0,5 µg/L.

■ Standards et réactifs

La solution étalon de perchlorate servant à la réalisation de la gamme d'étalonnage a été achetée chez Techlab.

La solution étalon de perchlorate servant à la préparation des contrôles intra-séries provient de chez SPEX.

L'étalon interne Perchlorate O18 provient de Dionex – Thermo.

Les solutions de perchlorate ont été préparées avec de l'eau ultra pure.

■ Procédure d'échantillonnage

Les échantillons ont été prélevés dans des flacons en Polyéthylène haute densité (PEHD) à partir d'octobre 2011, acheminés dans les 24-48 heures au laboratoire en boîte isotherme puis conservés en chambre froide jusqu'à avril 2012, date à laquelle la méthode a été validée.

Différents moyens ont permis de vérifier la stabilité des échantillons :

- ▶ Des dopages (ajouts de perchlorates à 5 µg/L) ont été réalisés à la réception pour certains échantillons puis analysés plusieurs mois après lors de la campagne d'analyse. Ceux-ci ont permis de vérifier l'absence de dégradation des échantillons sur la période de conservation des échantillons et la stabilité de la molécule.
- ▶ Un étalon interne marqué a été ajouté à la réception de chaque échantillon.
- ▶ Enfin, la littérature scientifique mentionne des stabilités supérieures à un an pour les eaux souterraines et de quelques mois pour les eaux superficielles (Stetson *et al.* 2006).

■ Conditions opératoires

L'analyse en IC 2D MS est dérivée des méthodes standards EPA 314.2 (IC 2D) et 332 (IC ESI MS) ainsi que de la note d'application N° 151 de DIONEX.

L'analyse est réalisée à partir des deux ions prédominants :

- ▶ $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_4^-$ (M = 99 g/mol) : Ion de quantification
- ▶ $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_4^-$ (M = 101 g/mol) : Ion de qualification

Un étalon interne est ajouté à la réception de tous les échantillons : $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}_4^-$ m/z 107
Le **tableau I** résume les principales conditions opératoires pour la méthode IC 2D MS.

Tableau I : Conditions opératoires perchlorates par IC 2D MS

<i>Étapes</i>	<i>Conditions opératoires</i>
Prélèvement des échantillons	Flacons en PEHD
Analyse	<p>Equipement : ICS 5000 (Dionex) et MSQ Plus Surveyor (Thermo)</p> <p>Chromatographie ionique 1^{ère} dimension :</p> <p>Pré colonne AG 20 4 x 50 mm Colonne : AS 20 4 x 250 mm</p> <p>Chromatographie ionique 2^{ème} dimension</p> <p>Pré colonne : AG 16 2 x 50 mm Colonne : AS 16 2 x 250 mm</p> <p>Eluant : KOH</p> <p>Mode d'ionisation : ESI -</p>
Contrôle qualité	<p>Contrôles à 0,5 µg/L et 20 µg/L et à 10 µg/L hebdomadaire</p> <p>Blanc d'injection</p> <p>Ajout d'étalon d'interne à tous les échantillons et points de gamme (étalonnage interne)</p> <p>Confirmation des échantillons par le calcul du ratio Aire 99/101 3,086 +/- 25 %, du ratio de temps de rétention Tr 101/107 et Tr 99/107 : 1 +/- 2%.</p> <p>Dopage d'un couple d'échantillon (eau brute/eau traitée) tous les quinze jours à 5 µg/L</p> <p>Filtration de tous les captages sur filtre stérile à 0,2 µm</p>

En complément des molécules recherchées, deux analyses de caractérisation (carbone organique total et ammonium) ont été réalisées sur les échantillons d'eaux brutes et d'eaux traitées. Ces analyses sont décrites dans le tableau II.

Tableau II : Méthodes d'analyses pour les paramètres complémentaires

<i>Paramètres</i>	<i>Flaconnage</i>	<i>Limites de quantification</i>	<i>Norme analytique</i>
Carbone Organique Total	verre	0.200 mg/l	NF EN 1484
Ammonium	Polyéthylène haute densité	0.01 mg/l	Kit rapide (laboratoire)

■ Validation et performances

La méthode a été validée suivant la norme NF T 90-210, dans deux types de matrices différentes (eau de surface et eau de distribution publique). La limite de quantification obtenue est de 0,5 µg/L.

Outre les essais de dopage des échantillons, l'exactitude de la méthode a également été vérifiée, à travers l'essai inter-laboratoires organisé fin 2012 qui a permis de vérifier que le laboratoire d'hydrologie de Nancy obtenait des résultats cohérents avec la moyenne des résultats retrouvés par l'ensemble des laboratoires.

Les incertitudes intra-laboratoire élargies pour cette méthode sont de l'ordre de 25 % à 0,5 µg/L et 10 % à 20 µg/L.

Sites « vulnérables » au regard d'une contamination des eaux par l'ion perchlorate

La campagne nationale de prélèvements utilisés pour analyser le perchlorate était dédiée initialement à d'autres polluants émergents et n'incluait donc pas de site vulnérable par rapport à la présence de perchlorates. C'est pourquoi, une campagne ciblée a été menée sur la période allant de juin 2012 à octobre 2012 en collaboration avec FP2E sur 55 sites dans 34 départements.

Les sites ont été sélectionnés par FP2E selon les six modalités suivantes :

- ▶ zone de bombardement (A),
- ▶ site militaire (B),
- ▶ activité minière (C),
- ▶ activités industrielles (D),
- ▶ activités agricoles intensives (E),
- ▶ autres contextes (F).

Résultats

Campagne nationale

La **figure 7** représente la répartition des teneurs en perchlorates en captage et en eau traitée. Ces résultats mettent en évidence :

- ▶ des teneurs en perchlorate inférieures à 0,5 µg/L pour trois-quarts des échantillons analysés ;
- ▶ environ 2 % des échantillons présentent une teneur en perchlorates supérieure à 4 µg/L ;
- ▶ aucune eau traitée ne présente une teneur en perchlorate supérieure à 15 µg/L ;
- ▶ 3 captages (représentant 1% des captages analysés) présentent une teneur en perchlorate supérieure à 15 µg/L
- ▶ la teneur maximale observée lors de cette campagne est de 22 µg/L pour les captages et 13 µg/L pour les eaux traitées.

Ces niveaux de concentration sont assez semblables à ceux relevés par l'AWWA (2005). On peut noter que les eaux traitées présentent plus fréquemment des traces de perchlorates que les captages. Cette différence est significative au risque de 5 % (test khi-deux).

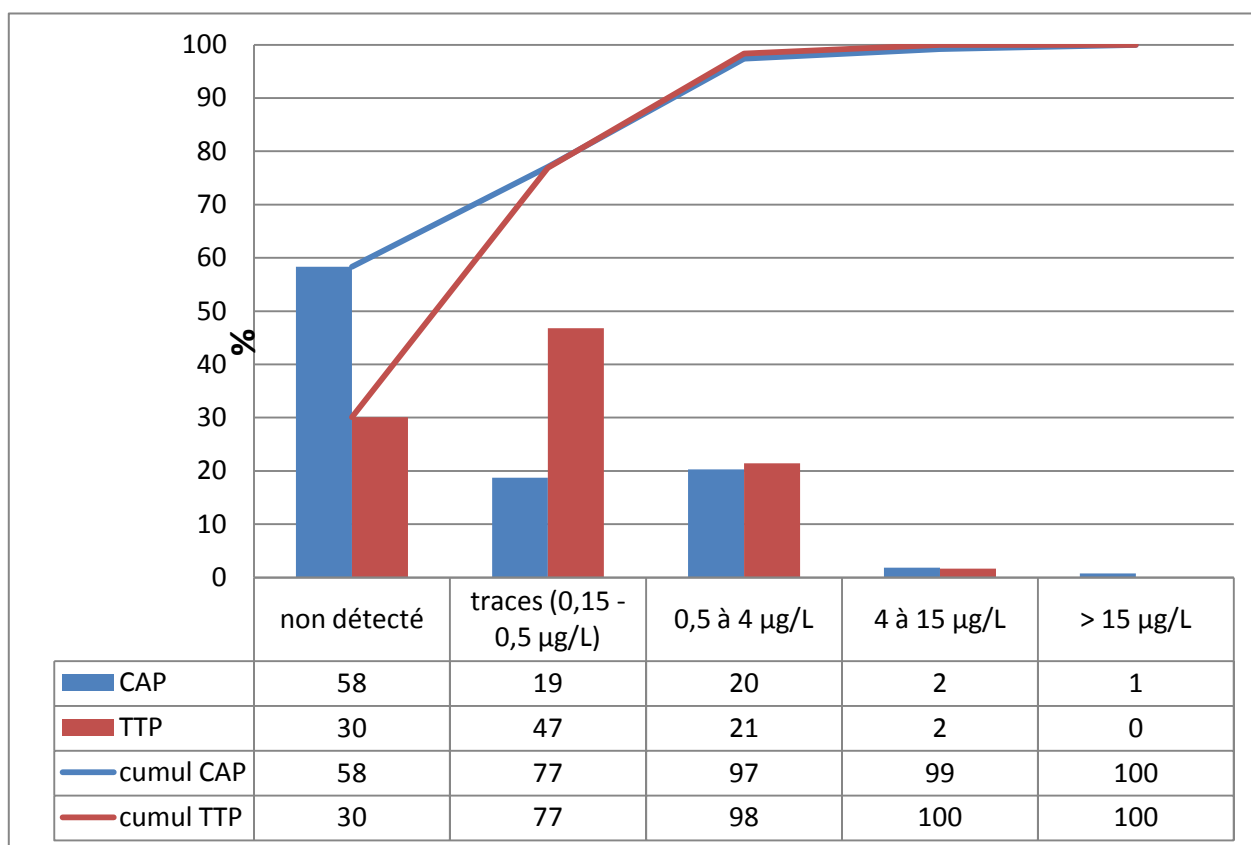


Figure 7 : Répartition des teneurs en perchlorates dans les échantillons d'eaux brutes (CAP) et dans les échantillons prélevés en sorties d'installation de traitement (TTP) (pourcentage)

La **figure 8** représente, pour les différents couples eau brute/eau traitée, les différences de concentration en perchlorates. Il apparaît que, pour une majorité de sites, les teneurs mesurées en eau traitée sont légèrement supérieures à celles mesurées en eau brute, illustrant ainsi un faible apport en perchlorate par la filière de traitement et notamment l'étape de chloration susceptible d'apporter des traces de perchlorates (SERDP 2005).

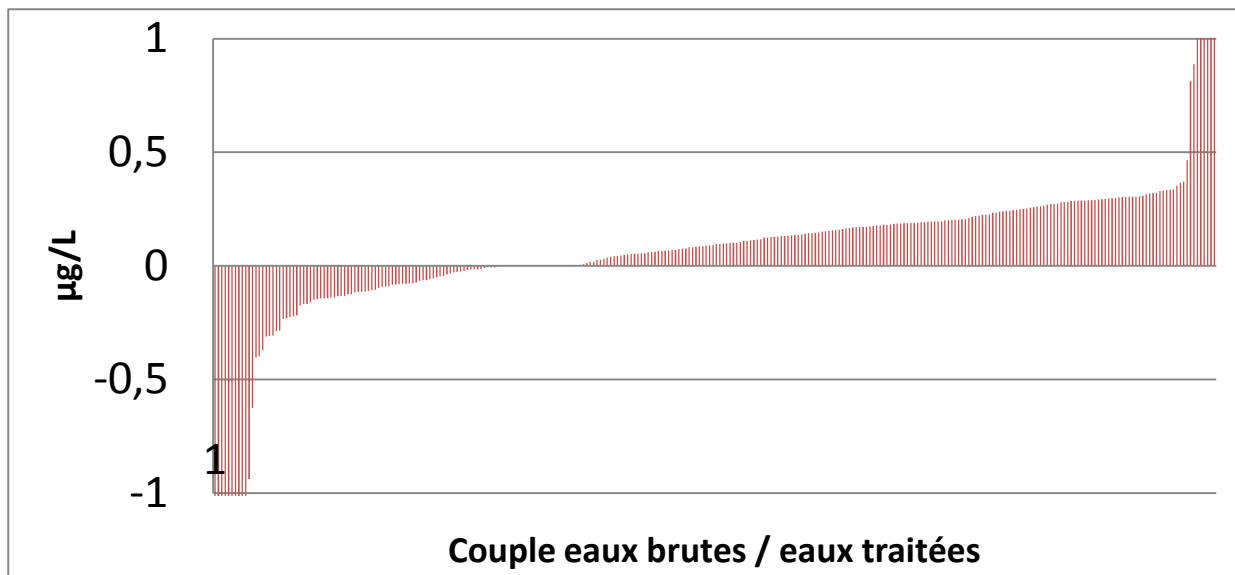


Figure 8 : Différence de teneur en perchlorates entre eau traitée et eau brute pour les différents couples prélevés.

La **figure 9** représente la répartition des teneurs en perchlorate en fonction de l'origine de l'eau (eau superficielle/ eau souterraine). Il en ressort que les teneurs relevées en eau souterraines sont généralement supérieures à celles relevées en eau superficielle. Cette différence est significative au risque de 5 % (test khi-deux).

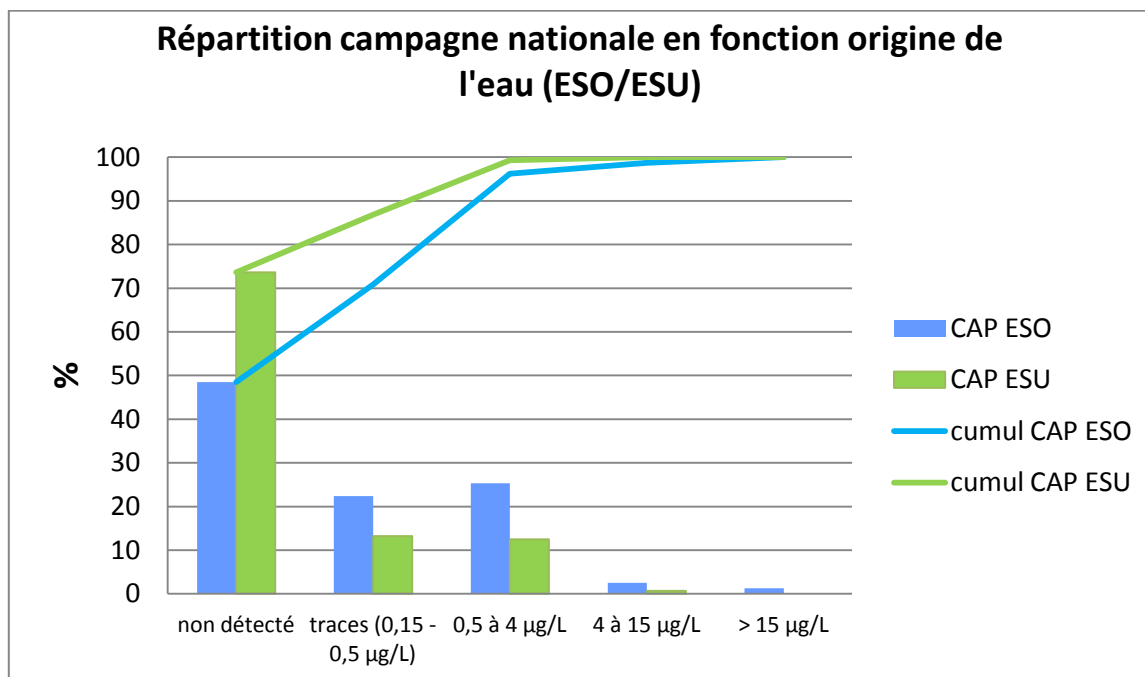


Figure 9 : Répartition des teneurs en perchlorates dans les échantillons d'eaux brutes en fonction de l'origine de l'eau (ESO / ESU)

La figure 10 illustre la répartition des teneurs en perchlorate en fonction du point de prélèvement sélectionné (Gros Débit / Point d'Intérêt / Aléatoire). La répartition des teneurs en perchlorates ne semble pas être liée au type de point de prélèvement sélectionné.

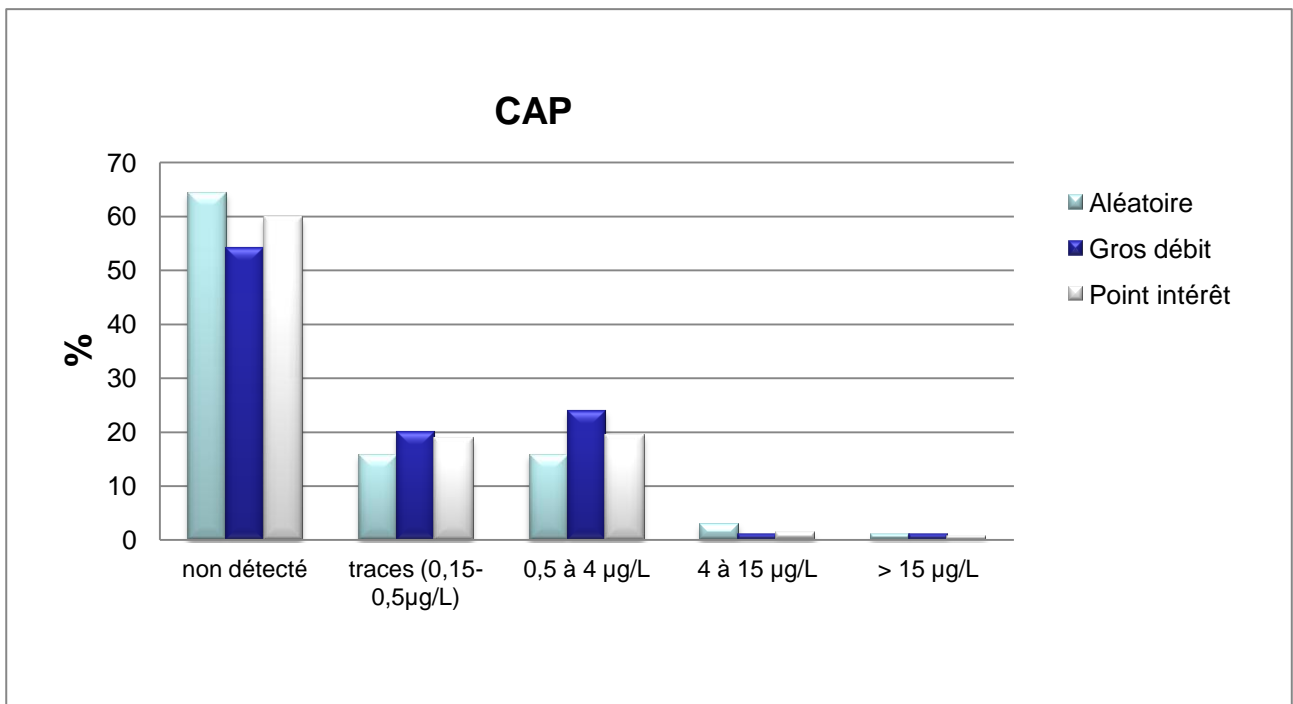


Figure 10 : Répartition des teneurs en perchlorates en fonction des critères de sélection du point de prélèvement

Les **figures 11 et 12** illustrent la répartition géographique des teneurs en perchlorate en eau brute et en eau traitée. Cette illustration met en évidence une localisation géographique assez restreinte des sites présentant des teneurs en perchlorates supérieures à 4 µg/L.

Ces sites se situent principalement dans le nord de la France. Ces observations semblent cohérentes avec les inventaires régionaux réalisés par les Agences Régionales de Santé dans le nord de la France et avec la récente étude du Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM - Hube, 2013).

Dans cette étude, le BRGM estime raisonnable d'établir un lien entre la présence de perchlorate et la première guerre mondiale dans le Nord-Pas-de-Calais, sans cependant pouvoir écarter une contribution de certaines activités industrielles.

Ce lien s'appuie entre autres sur la superposition de la distribution spatiale des teneurs en perchlorate dans les eaux souterraines avec la cartographie des zones de combat du premier conflit mondial, le large usage des perchlorates dans les charges explosives militaires françaises et allemandes et l'absence d'activités modernes généralisés à fort tonnage des perchlorates sur le secteur après le premier conflit mondial.

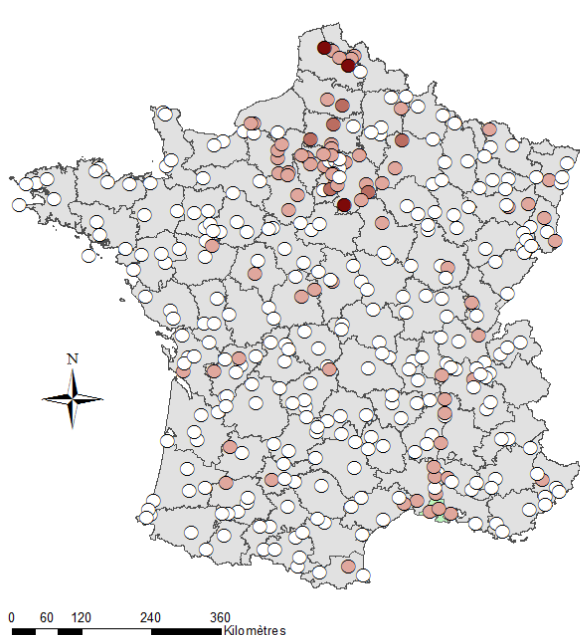


Figure 11 : Répartition des teneurs en perchlorates dans les échantillons d'eaux brutes sur le territoire français

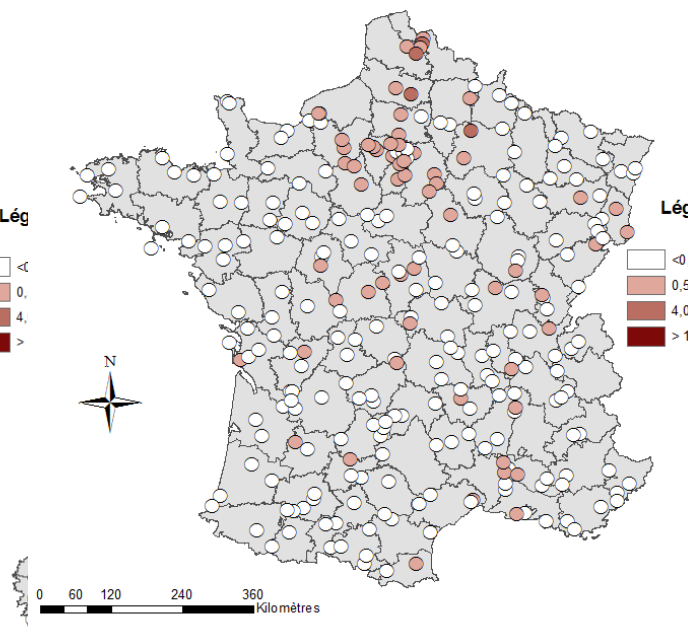


Figure 12 : Répartition des teneurs en perchlorates dans les échantillons d'eaux traitées sur le territoire français

Sites « vulnérables » au regard d'une contamination des eaux par l'ion perchlorate

Les résultats de cette campagne présentés dans la **Figure 13** mettent en évidence :

- des teneurs en perchlorate inférieures à 0.5 µg/L pour 57 % des échantillons analysés ;
- environ 6 % des échantillons présentent une teneur en perchlorate supérieure à 4 µg/L ;
- aucune eau traitée et aucun captage ne présente une teneur en perchlorate supérieure à 15 µg/L ;
- la teneur maximale observée lors de cette campagne est de 7,3 µg/L pour les eaux brutes et 4,1 µg/L pour les eaux traitées.

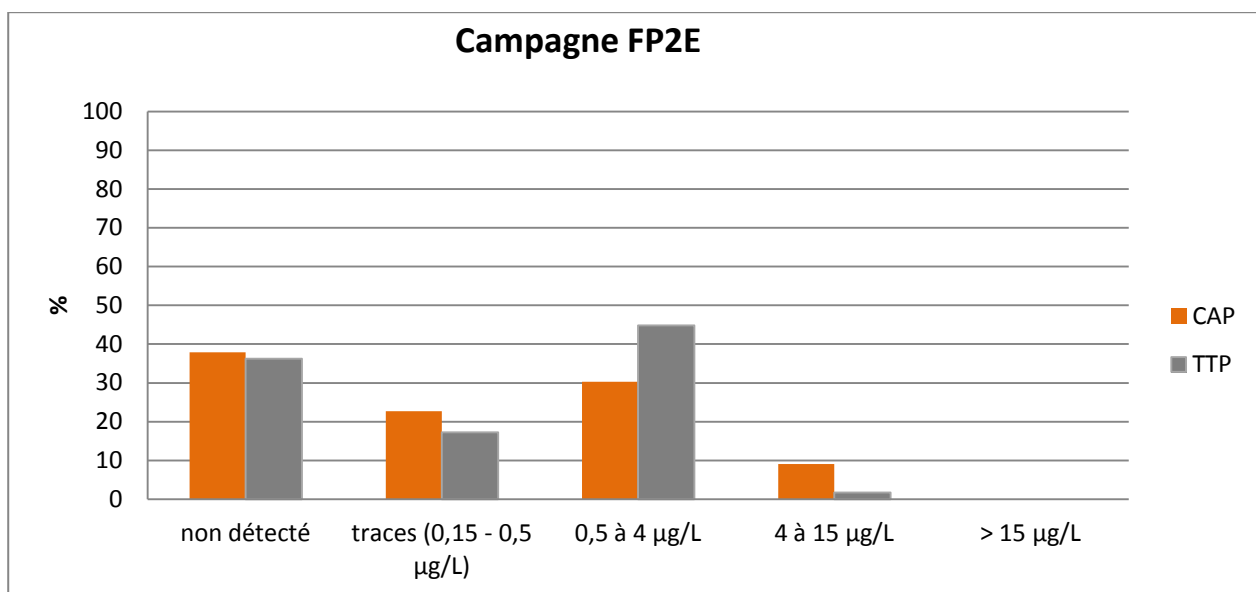


Figure 13 : Répartition des teneurs en perchlorates en captages et en sortie d'installation de traitement pour les sites « vulnérables »

La **figure 14** présente des distributions des concentrations en ions perchlorate des 121 résultats selon ces six modalités de sélection précitées :

- A = zone de bombardement,
- B = site militaire,
- C = activité minière,
- D = activités industrielles,
- E = activités agricoles intensives,
- F = autres contextes.

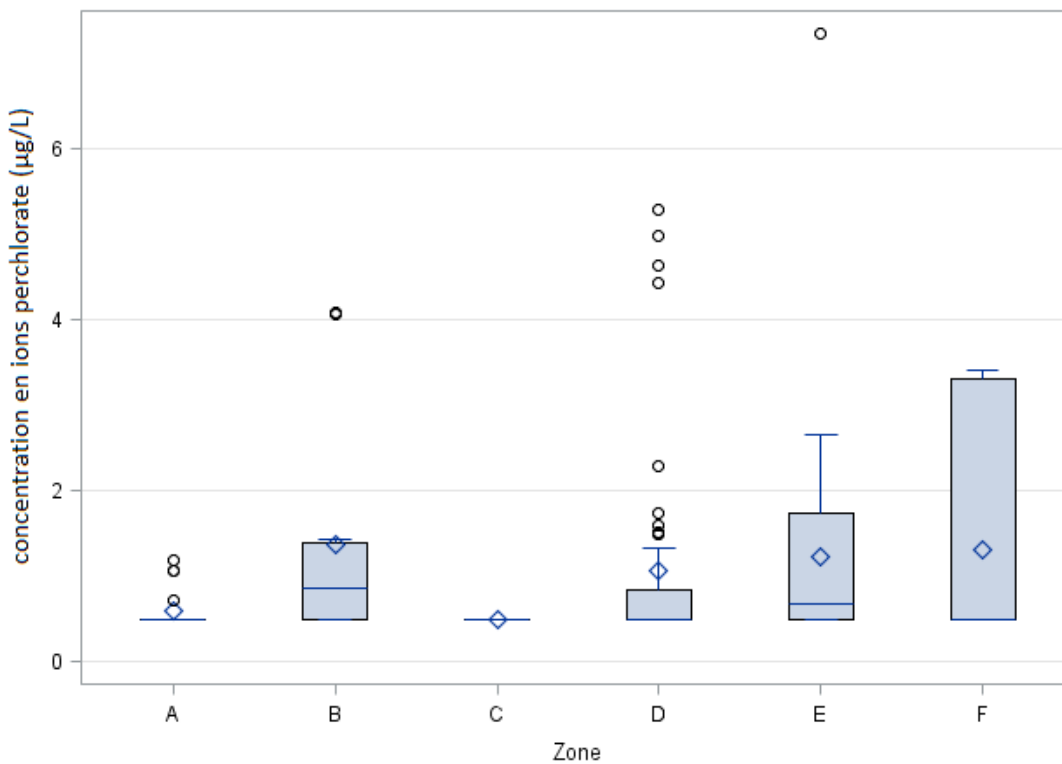


Figure 14 : Distributions des concentrations en ions perchlorate des 121 résultats selon les modalités de sélection des points de prélèvement

Comparaison des résultats des deux campagnes d'analyses

La **figure 15** représente la répartition des teneurs en perchlorate pour les 2 campagnes d'échantillonnages (campagne nationale et campagne FP2E). Les niveaux de concentration sont légèrement supérieurs pour la campagne ciblée sur des sites vulnérables mais restent systématiquement inférieurs à 15 µg/L. Cette différence est significative au risque de 5 % (test khi-deux).

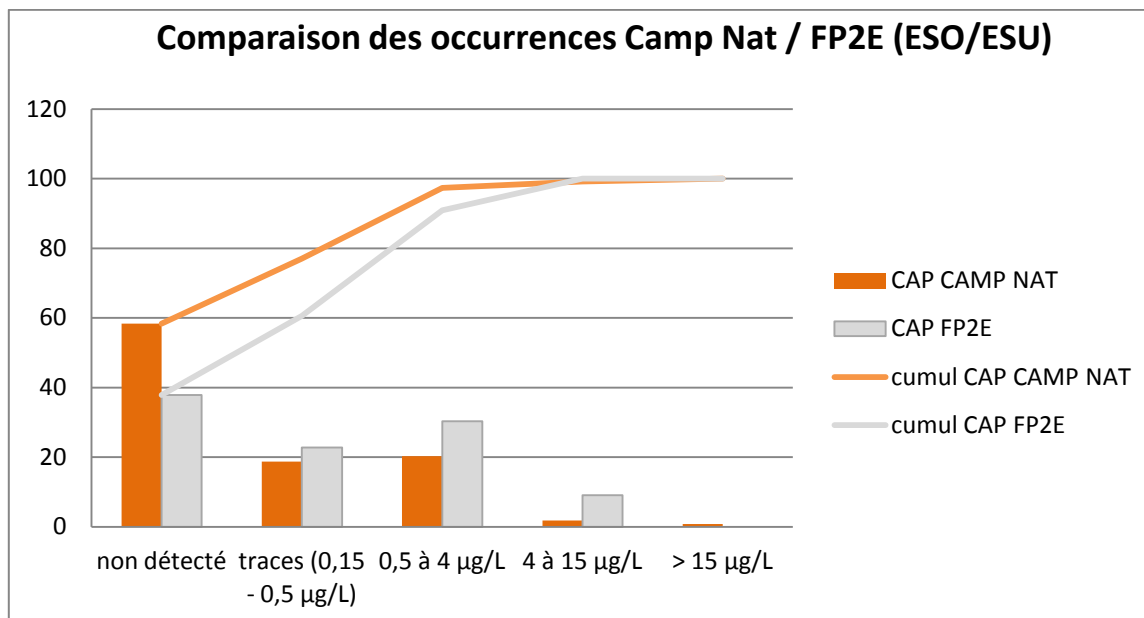


Figure 15 : Comparaison des occurrences « perchlorates » entre la campagne nationale et la campagne ciblée sur les sites « vulnérables »

Analyses d'eaux embouteillées

L'ion perchlorate a également été recherché dans des échantillons d'eaux embouteillées commercialisées en France à partir de 70 marques d'eaux minérales naturelles et 8 marques d'eaux de source disponibles au LHN (**Figure 16**). Parmi les 78 marques d'eaux embouteillées analysées, aucune ne présentait de concentration en perchlorate supérieure à 4 µg/L.

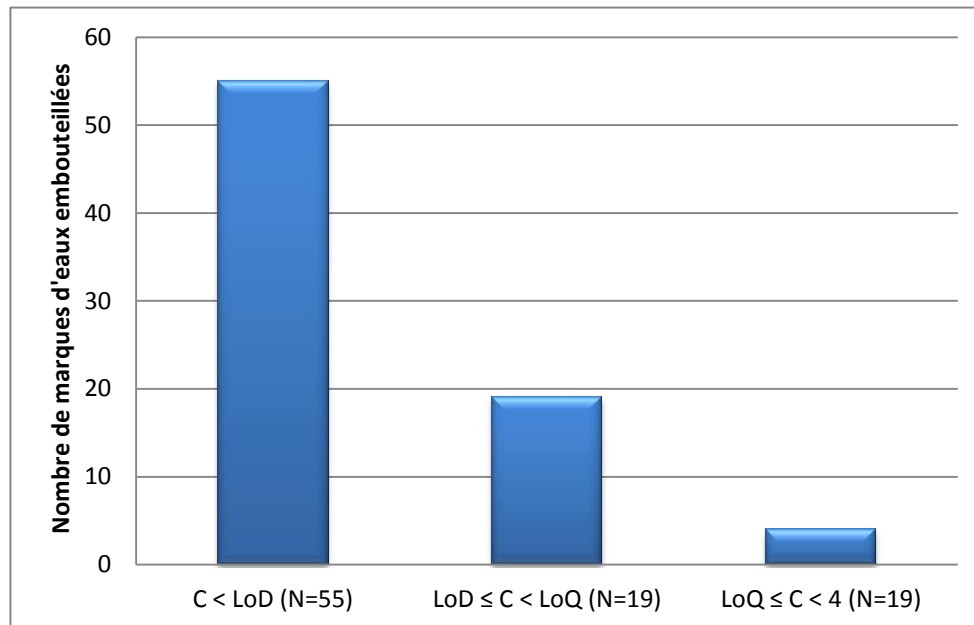


Figure 16 : Distribution des teneurs en perchlorates dans les eaux embouteillées



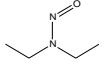
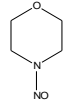
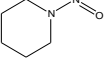
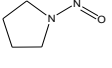
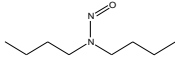
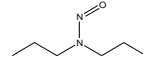
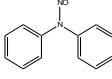
3 Nitrosamines

Structure et propriétés chimiques des nitrosamines

Les nitrosamines sont des dérivés aminés qui possèdent un groupement fonctionnel nitroso (-N-N=O) et une fonction amine (généralement secondaire, N-R2). Le mécanisme de formation des N-nitrosamines est une substitution électrophile entre l'azote organique et un composé nitrosé. Cette réaction dépend du pH, de l'alcalinité de l'amine et de la température. Dans le cas des composés N-nitroso provenant d'amines secondaires, la vitesse de formation est inversement proportionnelle à l'alcalinité de l'amine.

Les nitrosamines sont de petites substances qui couvrent, pour les composés de cette étude, une gamme de masse molaire allant de 74 g/mol pour la NDMA à 198 g/mol pour la NDPhA. La polarité de ces substances est variable comme le montrent les logarithmes des coefficients de partage octanol-eau (**Tableau III**).

Tableau III : Caractéristiques physico-chimiques des nitrosamines étudiées

Molécules		N° CAS	Formules	Formules développées	log Kow
N-nitrosodiméthylamine	NDMA	62-75-9	C ₂ H ₆ N ₂ O		-0.57
N-nitrosométhylethylamine	NMEA	10595-95-6	C ₃ H ₈ N ₂ O		0.04
N-nitrosodiéthylamine	NDEA	55-18-5	C ₄ H ₁₀ N ₂ O		0.48
N-nitrosomorpholine	NMOR	59-89-2	C ₄ H ₈ N ₂ O		-0.48
N-nitrosopiperidine	NPiP	100-75-4	C ₅ H ₁₀ N ₂ O		0.36
N-nitrosopyrrolidine	NPYR	930-55-2	C ₄ H ₈ N ₂ O		-0.19
N-nitroso-n-butylamine	NDBA	924-16-3	C ₈ H ₁₈ N ₂ O		2.63
N-nitroso-n-propylamine	NDPA	621-64-7	C ₆ H ₁₄ N ₂ O		1.36
N-nitrosodiphénylamine	NDPhA	86-30-6	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O		3.13

Origine et occurrence

Les précurseurs azotés (amines et nitrites) à l'origine de la formation des nitrosamines sont très répandus à l'état naturel, mais peuvent également être formés dans l'environnement notamment par la dégradation de certains pesticides ou encore être libérés directement dans l'environnement à partir des activités anthropiques (tableau IV : Précurseurs des nitrosamines retrouvés dans les différents types d'eaux). Ces nitrosamines peuvent se retrouver dans l'eau en tant qu'impureté de synthèse de certains pesticides ou encore dans les effluents de certains types de sites industriels : de pesticides, de teinture, de tannage de cuir, de colorants, de produits pharmaceutiques, de transformation des aliments et les fonderies (Nawrocki J. & Andrzejewski P. 2011).

Parmi ces nitrosamines, la NDMA est à ce jour la molécule la plus étudiée. De nombreux précurseurs ont ainsi été identifiés parmi lesquels : des amines secondaires telles que la diéthylamine (DEA) et la diméthylamine (DMA), ou des amines tertiaires et quaternaires d'origine anthropique pouvant être issues notamment de pesticides ou de produits pharmaceutiques. La NDMA a également été un intermédiaire dans la fabrication de diméthylhydrazine, un carburant pour fusée. S'agissant du traitement des EDCH, le polyDADMAC (Poly(chlorure de dimethyldiallylammonium)), réactif pouvant être ajouté comme agent flocculant est également susceptible d'être à l'origine de la formation de NDMA. Enfin, son utilisation est également citée dans les procédés de vulcanisation (industrie du caoutchouc) ou encore comme solvant, agent anti-oxydant ou lubrifiant dans l'industrie chimique. La NDMA peut aussi se former durant le traitement de l'eau potable lors des étapes d'oxydation en présence de matière organique azotée.

Les concentrations en nitrosamines et notamment en NDMA observées dans la littérature sont très variables mais restent généralement bien inférieures au microgramme par litre. En effet, la NDMA a été détectée dans les réseaux de distribution d'eau potable au Canada à des concentrations pouvant aller de 5 à 100 ng/L (Charrois, Boyd et al. 2007) ou encore au Japon avec des concentrations inférieures à 10 ng/L (Huy N.V., Murakami M. et al. 2011). En Espagne, la NMOR, la NDEA et la NDMA ont été retrouvées dans l'eau potable, respectivement à des niveaux allant jusqu'à 44 ng/L, 502 ng/L et 123 ng/L (Planas, Palacios et al. 2008).

D'autres nitrosamines ont également été détectées dans le milieu naturel. En Afrique du Sud, des nitrosamines ont été quantifiées dans des rivières à des niveaux de concentrations très variables : NMOR de 500 à 1089 ng/L, NPIP de 3 à 15 ng/L et NDMA à une teneur maximale de 22 ng/L (Mhlongo S.H. et al. 2009). A Tokyo, dans les eaux souterraines, la NDMA était présente dans 20 des 23 échantillons analysés à une concentration moyenne de 0,9 ng/L et s'étendait de 0,5 à 5,2 ng/L (Huy N.V., Murakami M. et al. 2011).

Concernant les eaux résiduaires et les effluents industriels, la NDMA, la NMOR, la NDBA, la NPIP et la NDEA ont été détectées en entrée de station d'épuration en Suisse à des teneurs comprises entre 5 et 25 ng/L. La NMOR a été systématiquement détectée à des teneurs entre 4 et 31 ng/L (Krauss, Longrée et al. 2009). Des teneurs en NDMA s'élevant à 2 mg/L ont été détectées dans un effluent industriel d'une usine de pneus en Ontario (Mitch, Sharp et al. 2003).

Tableau IV : Précurseurs des nitrosamines retrouvés dans les différents types d'eaux

<i>Précurseurs</i>	<i>Types d'eaux</i>
Pesticides	Distribution, Résiduaire
Résidus médicamenteux	Distribution, Continentales, Résiduaire
Caoutchouc, Tannage du cuir, colorants, phytopharmaceutiques, transformation des aliments	Rejets industriels
Déchets humains	Distribution, Continentales, Résiduaire
Shampoings et lotions	Piscines, Distribution

Réglementation

L'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (US-EPA) a classé la NDMA dans le groupe B2, c'est-à-dire probablement cancérigène pour l'homme, classification reprise par l'Organisation Mondiale de la Santé (WHO 2008).

Le paramètre NDMA ne figure pas dans la réglementation française ou européenne, que ce soit dans la ressource ou dans l'eau potable. Cependant, des réglementations ou des recommandations concernant la NDMA existent (Cf. **Tableau III** : Valeurs seuils des nitrosamines dans différents pays ou organisations) :

- ▶ L'OMS a publié une valeur guide de 100 ng/L (WHO 2008), basée sur une consommation d'eau moyenne de 2 L/jour pour une personne de 60 kg et pour un excès de risque de cancer de 10^{-5} .
- ▶ L'US-EPA (EPA 1993) et l'Agence fédérale allemande (Pfundstein *et al.* 1991; Lutz 1999) recommandent une valeur guide à 10 ng/L (Peto *et al.* 1991a; Peto *et al.* 1991b).
- ▶ L'agence de protection de l'environnement de Californie (SC-HC 2011) se base sur les mêmes études que précédemment mais en déduit un objectif de santé publique à 3 ng/L associé à un excès de risque de cancer de 10^{-6} , dès lors que 2 litres de cette eau sont ingérés pendant la vie entière par une personne de 70 kg. L'agence californienne traduit cet objectif par une valeur seuil dans les eaux à 10 ng/L (SC-HC 2011).
- ▶ Santé Canada a proposé en janvier 2011 une concentration maximale acceptable dans l'eau de consommation humaine de 40 ng/L de NDMA.

Pour les différentes études citées ci-dessus, les concentrations maximales recommandées de NDMA dans l'eau potable sont comprises entre 10 ng/L et 100 ng/L.

L'AFSSA a approuvé le projet d'ajout de la NDMA à la directive européenne 98/83/CE relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (Afssa 2008) en raison de « son effet cancérigène et des suspicions de formation au cours du traitement de l'eau destinée à la consommation humaine » et émet un avis favorable à la fixation d'une limite de qualité de 100 ng/L, conforme à la valeur guide fixée par l'OMS.

Enfin, notons que la liste des contaminants éligibles à une future réglementation concernant leur suivi dans les eaux potables, proposée par l'US-EPA (« Contaminant Candidate List 3 ») comporte 5 nitrosamines (NDMA, NDEA, NDPA, NPYR, NDPhA), toutes incluses dans le cadre de cette étude.

Les valeurs limites sont résumées dans le **Tableau V**.

Tableau V : Valeurs seuils des nitrosamines dans différents pays et organisations

<i>Pays/Entité</i>	<i>Molécules</i>	<i>Valeur limite (ng/L)</i>	<i>Excès de risque de cancer</i>
Canada	NDMA/NDEA/NDPA	10	10^{-6}
Pays-Bas, Allemagne, certains Etats des USA, US-EPA	NDMA	10	10^{-6}
Ontario	NDMA	9	10^{-6}
OEHHA	NDMA	3	10^{-6}
OMS	NDMA	100	10^{-5}

Méthodes d'analyse et performances analytiques

Standards et réactifs

Tous les produits chimiques utilisés étaient de qualité la plus pure possible. Les composés nitrosés et les étalons internes ont été achetés auprès de Sigma Aldrich, ACSD et Restek. Les solutions de nitrosamines ont été préparées avec un mélange de méthanol et d'eau ultra-pure de qualité LC-MS. L'eau de qualité LC-MS et le méthanol ont été achetés chez Biosolve (Pays-Bas).

Procédure d'échantillonnage

Tous les échantillons d'eau sont collectés dans des bouteilles en polyéthylène (PE) contenant du thiosulfate de sodium, expédiés avec des éléments de congélation et sont très majoritairement (93%) parvenus au LHN le lendemain ou le surlendemain du prélèvement. 95% des échantillons sont extraits le jour de leur arrivée au laboratoire et ont été analysés sous 7 jours. L'inertie du flaconnage et la stabilité des composés ont été préalablement contrôlées.

Conditions opératoires

Les concentrations en nitrosamines ont été déterminées en utilisant un automate d'extraction en phase solide (SPE), la méthode d'extraction est basée sur la norme EPA 521. Une chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem de marque Thermo est utilisée pour l'analyse des neuf nitrosamines. Ce couplage est composé d'une pompe Accela et d'un passeur Accela AS couplé à un TSQ Quantum Ultra avec une ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI).

Une colonne Hypersil Gold aQ (150 x 2,1mm particules 3 µm), obtenue par Thermo Scientific, permet de séparer les différents composés.

Le **Tableau VI** résume les principales conditions opératoires pour la méthode LC-MSMS.

Tableau VI : Conditions opératoires LC-MSMS

<i>Étapes</i>	<i>Conditions opératoires</i>
Prélèvement des échantillons	Flacons en PE contenant du thiosulfate
Extraction	Extraction sur phase solide avec cartouche SPE SUPELCO Coconut Charcoal® Élution : dichlorométhane Reprise : Mélange Eau/Méthanol
Analyse	HPLC : colonne THERMO Hypersil Gold aQ® Phase mobile : eau/méthanol Mode d'ionisation : ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI)
Contrôle qualité	Blancs d'extraction et d'injection Dopage d'une eau du robinet à la limite de quantification de la NDMA Dopage d'un couple CAP/TTP (ESU de préférence) à chaque série d'extraction Étalons internes d'extraction : NDMA d6/NDPA d14/NPYR d8/NDPhA d6 Confirmation des échantillons positifs sur plusieurs transitions (rapport d'abondance relative)

En complément des molécules recherchées, des analyses de caractérisation des échantillons (Carbone organique total – COT et ammonium) ont été réalisées sur les échantillons d'eaux brutes et d'eaux traitées.

Validation et performances : les étalons internes ont été ajoutés à chaque échantillon d'eau et utilisés pour corriger le rendement des composés nitrosés sur l'ensemble de la procédure analytique.

La quantification des neuf composés a été réalisée en utilisant quatre étalons internes deutérés :

- NDMA d6 permettant de corriger NDMA, NMEA et NDEA ;
- NDPA d14 permettant de corriger NDPA et NDBA ;
- NPYR d8 permettant de corriger NMOR, NPYR et NPIP ;
- NDPhA d6 permettant de corriger NDPhA (quantification sur l'ion fils).

La méthode a été validée suivant la norme NF T 90-210 (mai 2009), pour deux types de matrice (eau de surface et eau traitée). Le niveau de performance atteint est dépendant des propriétés chimiques des molécules. Les limites de quantification obtenues sont de :

- 5 ng/L pour NDMA, NMEA, NDEA et NDPA ;
- 10 ng/L pour NMOR et NPIP ;
- 25 ng/L pour NPYR, NDBA et NDPhA.

Les rendements d'extraction ont été vérifiés en utilisant des échantillons d'eau du robinet et d'eau de surface. Pour les deux matrices, les rendements sont compris entre 70 et 120 % et l'incertitude associée au résultat est de 25%, à la concentration de 40 ng/L.

L'exactitude de la méthode a été vérifiée à travers l'organisation d'un essai inter laboratoires organisé sur l'analyse des neuf nitrosamines dans les EDCH par le LHN. Sept laboratoires français et étrangers ont participé à cet essai qui portait sur l'analyse de quatre échantillons soumis à l'erreur, à des teneurs allant de 15 à 80 ng/L. Cet essai a permis de vérifier que les résultats obtenus avec cette méthode étaient cohérents avec la moyenne des résultats retrouvés par l'ensemble des laboratoires.

Résultats

Molécules détectées

Le **Tableau VII** et la

Figure 17 présentent les fréquences de détection (> LD) et de quantification (> LQ) par molécule en ressources et en eaux traitées. La notion de limite de détection (LD) correspond à un résultat d'une molécule détectée, mais à un niveau de concentration non quantifiable avec précision, ces résultats sont donc notés « traces ». Ils précisent la répartition des différentes nitrosamines, ainsi que les teneurs maximales rencontrées dans la ressource et en sortie de station de traitement.

Tableau VIII : Fréquence de détection et de quantification des dif férentes nitrosamines

Molécules	LQ [ng/L]	Ressources			Eaux traitées		
		Fréquence de résultats quantifiables (> LQ)	Fréquence de détection (> LD)	Teneur maximale [ng/L]	Fréquence de résultats quantifiables (> LQ)	Fréquence de détection (> LD)	Teneur maximale [ng/L]
NDMA	5	0,3%	1,7%	72	1,0%	7,4%	14
NMOR	10	0,3%	1,0%	1200	0,3%	0,7%	1222
NDEA	5	0%	1,7%	traces	1,0%	3,0%	32
NPYR	25	0%	0,7%	traces	0%	9,0%	traces
NDBA	25	0%	0,7%	traces	0%	1,0%	traces
NPIP	10	0%	0,3%	traces	0%	0%	
NDPhA	25	0%	0%		0%	2,3%	traces
NMEA	5	0%	0%		0%	0%	
NDPA	5	0%	0%		0%	0%	

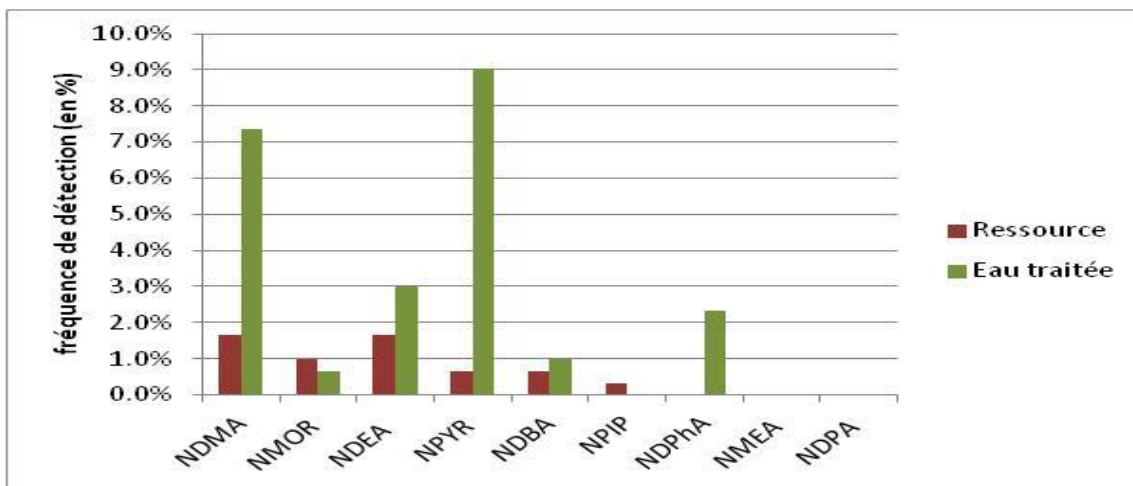


Figure 17: Occurrence des différentes nitrosamines détectées dans les échantillons d'eaux brutes et d'eaux traitées

Sur les 9 molécules recherchées :

► **Sur les ressources :**

6 molécules ont été détectées au moins une fois (NDMA, NMOR, NDEA, NPYR, NDBA, NPIP), 2 molécules ont été retrouvées à des teneurs supérieures à la limite de quantification (NDMA, NMOR).

► **Sur les eaux traitées :**

6 molécules ont été détectées au moins une fois (NDMA, NMOR, NDEA, NPYR, NDBA, NDPhA), 3 molécules ont été retrouvées à des teneurs supérieures à la limite de quantification (NDMA, NMOR, NDEA).

Les molécules les plus fréquemment quantifiées, en ressources et en eaux traitées, sont la N-Nitrosodiméthylamine (NDMA), la N-Nitrosodiéthylamine (NDEA) et la N-Nitrosomorpholine (NMOR) (cf. **Figure 18**).

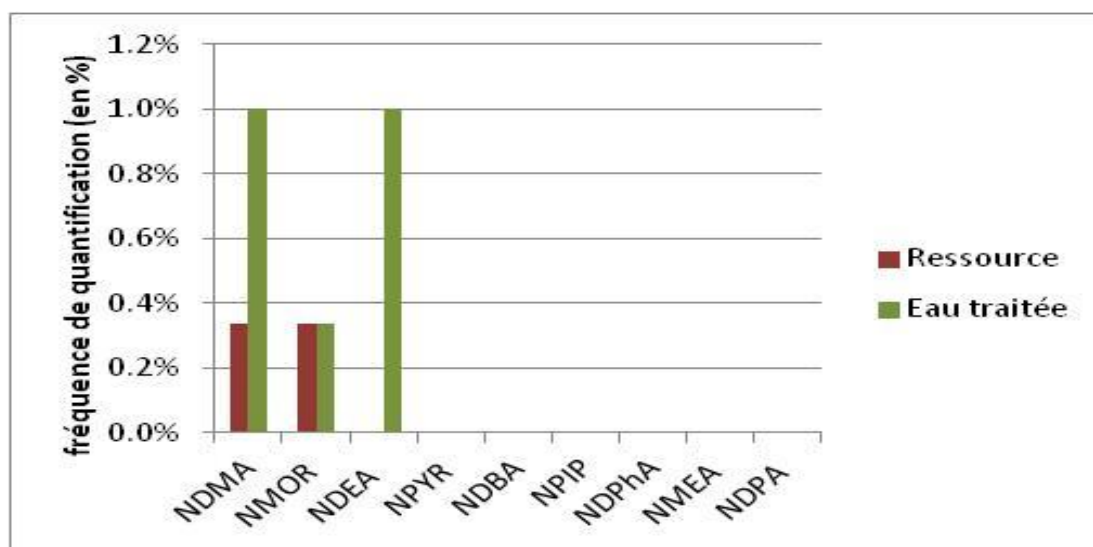


Figure 18: Occurrence des différentes nitrosamines quantifiées dans les échantillons d'eaux brutes et d'eaux traitées

Les niveaux de concentration retrouvés sont généralement inférieurs à 100 ng/L. Les nitrosamines identifiées et les niveaux de concentrations mesurés sont cohérents avec ceux généralement retrouvés dans la littérature sur des études en filière de potabilisation et sur les réseaux de distribution.

Aucune des 9 nitrosamines recherchées n'est quantifiée pour les échantillons d'eaux souterraines (98,4%) et pour les échantillons d'eaux superficielles (99,0%) .

► **Sur les 299 échantillons d'eaux brutes analysés :**

14 (5%) contiennent une nitrosamine à l'état de traces, c'est-à-dire à une concentration comprise entre la limite de détection et la limite de quantification ;

2 (<1%) contiennent une nitrosamine à une concentration supérieure à 10 ng/L.

► **Sur les 299 échantillons d'eaux traitées analysés :**

55 (18%) contiennent une nitrosamine à l'état de traces, c'est-à-dire à une concentration comprise entre la limite de détection et la limite de quantification ;

3 (1%) contiennent une nitrosamine à une concentration supérieure à 10 ng/L.

Ces données confirment que les nitrosamines sont détectées plus souvent en sortie de station de traitement et en eau souterraine ce qui est cohérent avec l'hypothèse de la présence de précurseurs présents dans la ressource et transformés lors de l'étape d'oxydation.

Il faut noter toutefois un site présentant une concentration très importante en NMOR avec des teneurs supérieures au microgramme par litre dans la ressource et en sortie de filière de traitement. Il s'agit d'une eau souterraine située dans un secteur très industrialisé. A la suite de cette première identification, de nouveaux prélèvements ont été réalisés et ont confirmé la présence de cette molécule dans l'eau brute issue de captages voisins, ainsi qu'en réseau de distribution. Les résultats ont été confirmés par le laboratoire d'Eau de Paris selon un principe analytique différent (GC-MSMS). Les investigations conduites sur ce site sont présentées dans le paragraphe 8 de ce rapport.

Variables explicatives

Quelques analyses physico-chimiques ont été réalisées au cours de cette campagne afin de rechercher un éventuel lien entre les indicateurs de la qualité de l'eau et la présence de nitrosamines. Ainsi :

- la présence d'ammonium est susceptible de tracer, entre autres, une pression anthropique domestique (rejet station d'épuration) ou agricole, et est susceptible d'être à l'origine de chloramines, pouvant contribuer à la formation de nitrosamines ;

- le COT représente la charge organique globale de l'échantillon.

Les graphiques ci-dessous (

Figure 19 et

Figure 20) représentent le pourcentage d'échantillons d'eaux dans lesquels une nitrosamine a été détectée ou quantifiée en fonction des différents niveaux de concentration de ces variables.

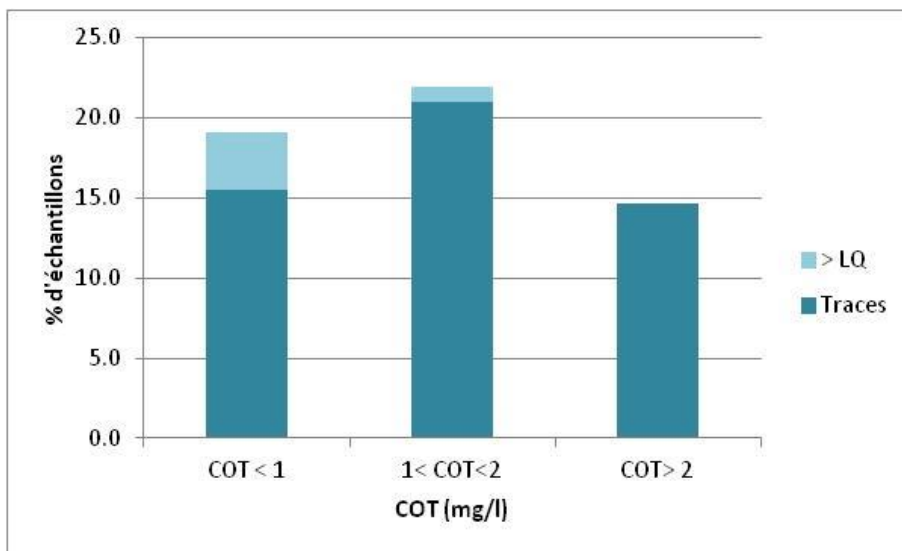


Figure 19: Pourcentage d'échantillons d'eaux positifs en nitrosamines (> Limite de détection) en fonction de la teneur en Carbone organique total (COT)

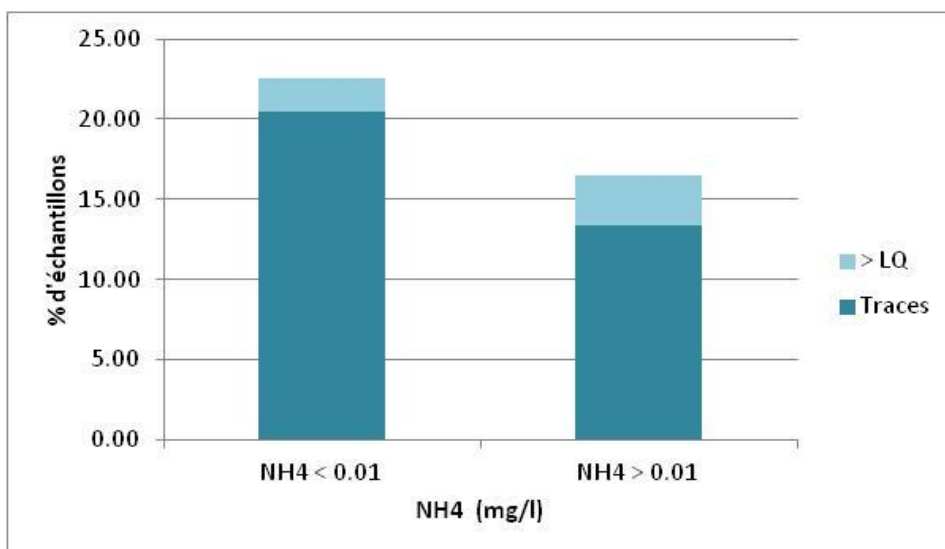


Figure 20: Pourcentage d'échantillons d'eaux positifs en nitrosamines (> Limite de détection) en TTP en fonction de la teneur en ammonium dans la ressource

La fréquence de détection ou de quantification des nitrosamines ne semble pas être liée à la concentration en carbone organique total des eaux. Ainsi, le site présentant une valeur en

NMOR supérieure à 1 000 ng/L présente une teneur en COT de 0,78 mg/L. De même, la présence d'ammonium dans la ressource n'induit pas une plus grande proportion d'échantillons positifs en nitrosamines.

Corrélation avec d'autres sous-produits de désinfection

Sur les mêmes points de prélèvement de cette campagne, des analyses des Trihalométhanes (THM) et acides haloacétiques (HAA) ont été réalisées. Les graphiques suivants représentent le pourcentage d'échantillons d'eaux dans lesquels une nitrosamine a été détectée ou quantifiée en fonction des différents niveaux de concentration de ces sous-produits de désinfection (

Figure 21 et Figure 22).

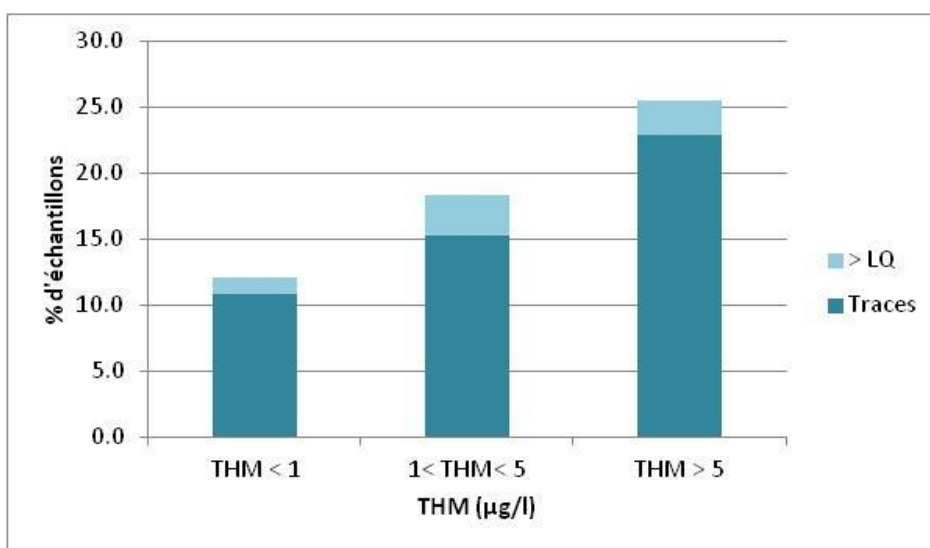


Figure 21: Pourcentage d'échantillons d'eaux positifs en nitrosamines en eaux traitées (>Limite de détection) en fonction de la teneur en THM

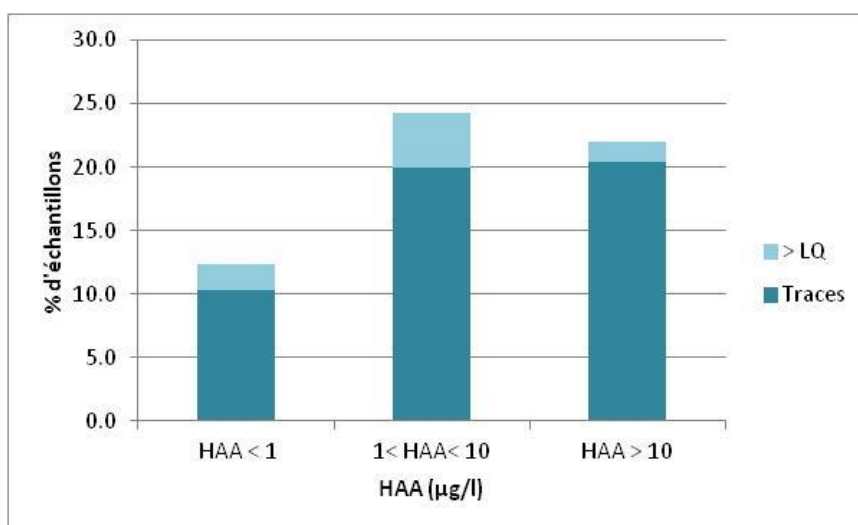


Figure 22: Pourcentage d'échantillons d'eaux positifs en nitrosamines en eaux traitées (>Limite de détection) en fonction de la teneur en HAA.

On constate sur les échantillons présentant des teneurs en THM supérieures à 1 µg/L ou en HAA supérieures à 1 µg/L que le pourcentage de détection des nitrosamines est plus élevé.

Confirmation des sites positifs

Il a été proposé aux trois DT-ARS, ayant des sites présentant une teneur en nitrosamines supérieure à 10 ng/l de confirmer les résultats, afin de vérifier la persistance de la contamination et l'évolution des teneurs en réseau de distribution.

Deux ARS sur trois ont répondu favorablement. Le laboratoire a donc reçu et analysé les échantillons en mars 2013. Seule la présence de la NDEA pour un des deux sites a été confirmée.

Cas du site de Bolbec

Suite à la mise en évidence de teneurs importantes en N-Nitrosomorpholine (NMOR) sur un site de Seine-Maritime (Bolbec), le préfet de Seine-Maritime a recommandé le 26 juillet 2012, de ne pas utiliser cette eau pour des usages alimentaires dans l'attente de la restauration de la qualité de la ressource ou de la mise en œuvre d'une ressource de substitution. Les collectivités et les distributeurs d'eau concernés ont organisé la mise à disposition d'eau embouteillée à la population (environ 16 500 habitants) à partir de cette date et durant une période de plusieurs mois. De plus, la communauté de communes de Caux-Vallée de Seine a immédiatement entrepris des travaux d'interconnexion.

Des investigations complémentaires ont été conduites sur d'autres captages d'eau potable situés à quelques kilomètres : Yport et Radicatel, qui alimentent respectivement 116 400 et 192 000 habitants. Les analyses réalisées ont montré que les captages de Radicatel ne sont pas impactés par cette pollution. A Yport, les concentrations moyennes retrouvées sont inférieures à 100 ng/L au niveau de l'eau brute et en distribution et un suivi mensuel a été mis en place.

A la demande du Ministère de l'Écologie du Développement Durable et de l'Énergie, le préfet de Seine-Maritime a imposé des investigations complémentaires à l'industrie pharmaceutique utilisant la morpholine dans ses procédés, ainsi que sur un site de fabrication de caoutchouc.

L'Anses a été saisie par la DGS en juillet 2012, afin de réaliser une évaluation des risques sanitaires et de proposer une limite de qualité pour cette molécule.

Dans son avis du 25 octobre 2012 (Anses 2012), l'Anses constate que la NMOR est difficilement éliminable dans les filières de traitement de l'EDCH. Sur la base des données toxicologiques actuelles, elle estime que la consommation journalière d'eau de boisson présentant une concentration en NMOR inférieure à 100 ng/L n'entraîne pas un excès de risque supérieur à 10^{-5} pour la santé des consommateurs. Toutefois, elle préconise de compléter et de réactualiser les données actuelles par de nouvelles données de toxicité chronique par voie orale.

Elle recommande également de mettre en œuvre, dans les meilleurs délais, les moyens permettant de ramener la concentration en N-MOR au moins au niveau de la valeur limite fixée à 100 ng/L.

L'Anses a également été saisie en juillet 2012 par les Ministères chargés de l'agriculture (Direction générale de l'alimentation), de l'écologie (Direction générale de la prévention des risques) et de la santé (DGS) pour une demande d'avis relatif à l'éventuel impact d'une eau contenant de la NMOR sur la qualité sanitaire de certains produits agricoles.

L'avis a été rendu le 12 septembre 2012.

L'expertise sur la présence de NMOR dans la viande, les œufs ou le lait a été réalisée par un groupe d'expertise collective d'urgence créé fin août. Les données bibliographiques sur la

question se sont révélées parcellaires et l'extrapolation à partir d'autres nitrosamines peu envisageable.

Deux caractéristiques communes aux différentes nitrosamines semblent toutefois ressortir :

- une cinétique d'élimination rapide,
- une absence de signes d'accumulation dans l'environnement et de bioaccumulation dans les organismes animaux.

Néanmoins, l'avis indique que la présence de NMOR dans la viande, l'œuf ou le lait de vache ne peut être exclue et que la question d'une possible contamination transitoire de la viande, du lait et des œufs des animaux abreuvés avec de l'eau contaminée, nécessiterait néanmoins d'être étayée par la réalisation d'analyses exploratoires dans la zone polluée.

Concernant le risque de contamination des végétaux, les données suggèrent « *une absence d'accumulation et une faible persistance dans les sols* », mais le groupe d'expertise n'est pas en mesure d'estimer ce risque. L'avis précise qu'à ce stade, une modélisation réalisée à partir de données de contamination des eaux d'irrigation et de contamination des sols, intégrant des paramètres de stabilité de la molécule aux rayonnements lumineux, qu'il conviendrait d'étayer avec des données analytiques, pourrait permettre d'estimer le transfert de la NMOR aux plantes.

En ce qui concerne la pisciculture, la probabilité d'une contamination des organismes aquatiques est estimée comme faible au regard des caractéristiques physico-chimiques de la NMOR et notamment du faible pouvoir de bioaccumulation dans les organismes vivants.

D'une manière plus générale, l'ensemble des données disponibles suggère que la contamination des produits animaux est susceptible de diminuer fortement dès l'arrêt d'utilisation des eaux contaminées.

L'Anses recommande un plan d'échantillonnage visant à acquérir des éléments sur les niveaux de contamination des produits issus d'animaux abreuvés ou de végétaux irrigués avec de l'eau contaminée par la NMOR. (Anses, 2012 Saisine n°2012-SA-0188)

4 Conclusions et perspectives

Cette campagne nationale a permis disposer de données représentatives d'exposition de la population en perchlorate et nitrosamines dans les eaux destinées à la consommation humaine. La stratégie d'échantillonnage mise en œuvre a permis de dresser un état des lieux relativement exhaustif tout en s'intéressant à des secteurs vulnérables en fonction des contaminants considérés.

Les résultats de ces campagnes nationales illustrent l'importance d'asseoir ces stratégies d'échantillonnages sur la connaissance locale de l'environnement des captages et de travailler en étroite collaboration avec les services locaux.

■ Concernant les perchlorates :

Le perchlorate a pu être dosé avec une limite de quantification de 0,5 µg/L grâce à une méthode d'analyse par IC 2D MS. Les résultats mettent en évidence :

Pour les ressources : des teneurs inférieures à 4 µg/L dans 94 % des cas et inférieures à 15 µg/L dans 99 % des cas.

Pour les eaux traitées : des teneurs inférieures à 4 µg/L dans 97 % des cas et inférieures à 15 µg/L dans 100 % des cas.

La contamination des EDCH et des ressources en eau par les ions perchlorate reste très localisée et concerne principalement les régions du Nord-Pas-de-Calais et de la Picardie autour de zones de combat ou de stockage de munitions de la première guerre mondiale.

Des investigations locales dans les différentes régions touchées par les combats s'avèrent nécessaires afin de vérifier l'hypothèse de la contamination historique (Champagne –Ardennes, Normandie, Alsace, Lorraine). La recherche d'autres contaminants solubles et persistants susceptibles d'être présents de façon concomitante aux perchlorates doit également être envisagée. Ainsi, selon Bausinger *et al.*, (2007) 15 millions de tonnes de métaux, explosifs et 480 000 tonnes de composés nitro-aromatiques ont été utilisés lors de la première guerre mondiale.

■ **Concernant les nitrosamines :**

9 nitrosamines ont pu être dosées avec des limites de quantification de 1 à 25 ng/L grâce à une méthode d'analyse par SPE LC-MSMS.

Le nombre d'échantillons où l'on détecte au moins une nitrosamine est plus important en eaux traitées que dans les ressources ce qui est cohérent avec la présence de précurseurs susceptibles d'être transformés lors de l'étape d'oxydation.

Globalement les résultats de cette campagne mettent en évidence une faible occurrence des nitrosamines dans les EDCH. Dans 99% des échantillons prélevés en sortie de station de traitement, aucune nitrosamine n'a été quantifiée et les résultats positifs restent généralement inférieurs à 100 ng/L (valeur recommandées par l'OMS pour la NDMA et par l'Anses pour la NMOR).

Toutefois, cette campagne a permis de mettre en évidence un site présentant des teneurs en NMOR en eau brute et en eau traitée supérieures au microgramme par litre avec pour origine un site pharmaceutique utilisant de la morpholine en amont de la ressource.

En particulier, les captages localisés à l'aval de sites industriels utilisateurs d'amines (primaires et secondaires) devraient faire l'objet de recherches ciblées. En parallèle de ces investigations, l'analyse des précurseurs tels que diéthylamine, diméthylamine et morpholine permettrait de mieux appréhender les phénomènes de dégradation/transformation de ces molécules dans le milieu naturel et dans les filières de traitement (résiduaires et filières d'eaux potables).

Remerciements

En plus du cadre institutionnel entre l'Anses et la DGS sur les activités nationales de référence concernant les EDCH, les auteurs remercient particulièrement, le bureau EA4 « Qualité des Eaux » de la Sous-Direction de la Prévention des risques liés à l'environnement et à l'alimentation, les Agences Régionales de Santé et leurs Délégations Territoriales dans l'élaboration et la mise en œuvre de ces campagnes.

Les auteurs adressent également leurs remerciements à la Fédération Professionnelle des Entreprises de l'Eau pour leur implication dans la campagne d'échantillonnage sur les perchlorates.

5 Bibliographie

Publications

Afssa (2007) Avis relatif à l'utilisation de produits phytopharmaceutiques contenant du tolylfluanide

En ligne : <http://www.anses.fr/Documents/EAUX2007sa0103.pdf>.

Afssa (2008) Appui scientifique et technique du 24 décembre 2008 pour la révision de la directive européenne 98/83/CE relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

En ligne : <http://www.anses.fr/sites/default/files/documents/EAUX2008sa0367.pdf>

Anses (2011) Avis relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés à la présence d'ions perchlorate dans les eaux destinées à la consommation humaine.

En ligne : <http://www.anses.fr/sites/default/files/documents/EAUX2011sa0024.pdf>

Anses (2012) Avis du 20 juillet 2012 relatif aux études épidémiologiques portant sur les associations entre une exposition aux ions perchlorate dans l'eau de boisson et la fonction thyroïdienne dans des populations spécifiques.

En ligne : <http://www.anses.fr/sites/default/files/documents/EAUX2012sa0119.pdf>

Anses (2012) Avis de l'Anses relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés à la présence de N-nitrosomorpholine dans l'eau destinée à la consommation humaine.

En ligne : <http://www.anses.fr/Documents/EAUX2012sa0172.pdf>

Anses (2012) Avis de l'Anses relatif à « l'impact éventuel d'eau contaminée par la N-nitrosomorpholine (NMOR) sur la qualité sanitaire de certains produits agricoles » .

En ligne : <http://www.anses.fr/sites/default/files/documents/RCCP2012sa0188.pdf>

ATSDR (2009) Toxicological profile for perchlorates. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Bruchet A, Baudin I, Do Quang Z (2008). Sous-produits de traitement de l'eau : Nitrosamines et NDMA, cas de la France. Journées Information Eaux ; 23-25 septembre 2008 ; Poitiers, France.

Bausinger T, Bonnaire E, Preuss J (2007) Exposure assessment of a burning ground for chemical ammunition on the Great War battlefields of Verdun. Science of the Total Environment 382, 259–271.

Charrois JWA, Boyd JM, Froese KL, et al... (2007). Occurrence of N-nitrosamines in Alberta public drinking-water distribution systems. Journal of Environmental Engineering and Science 6, 103-114.

Dasgupta PK, Kalyani Martinelango P, Andrew Jackson W, et al... (2005) The origin of naturally occurring perchlorate: The role of atmospheric processes. Environmental Science and Technology 39, 1569–1575.

Hube D (2013) Potentialités d'un marquage des eaux souterraines par des substances pyrotechniques en relation avec les zones de combats de la première guerre mondiale : Le cas des perchlorates.

INERIS (2012) Perchlorate d'ammonium .

En ligne : <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/2948>

Kannan K, Praamsma ML, Oldi JF, et al... (2009) Occurrence of perchlorate in drinking water, groundwater, surface water and human saliva from India. *Chemosphere* 76, 22-26.

Kosaka, K, Asami M, Matsuoka Y, et al... (2007) Occurrence of perchlorate in drinking water sources of metropolitan area in Japan. *Water Research* 41, 3474–3482.

Krauss M, Longrée P, Dorusch F, et al... (2009). Occurrence and removal of N-nitrosamines in wastewater treatment plants. *Water Research* 43, 4381-4391.

Lutz WK (1999). Carcinogens in the diet vs. overnutrition : Individual dietary habits, malnutrition, and genetic susceptibility modify carcinogenic potency and cancer risk. *Mutation Research* 443, 251-258.

Quinones O, Oh JE, Vanderford B, et al... (2007) Perchlorate assessment of the Nakdong and Yeongsan watersheds, Republic of Korea. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26, 1349-1354.

Mhlongo SH, Mamba BB, Krause RW (2009). Monitoring the prevalence of nitrosamines in South African waters and their removal using cyclodextrin polyurethanes. *Physics and Chemistry of the Earth* 34, 819–824.

Mitch WA, Sharp JO, Rhodes Trussell R, et al... (2003). N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: A review. *Environmental Engineering Science* 20, 389-404.

Nawrocki J, Andrzejewski P (2011). Nitrosamines and water. *Journal of Hazardous Materials* 189, 1-18.

OEHHA (2006). Public Health Goal for N-nitrosodimethylamine in Drinking Water.

Peto R, Gray R, Brantom P, et al... (1991). Dose and time relationships for tumor induction in the liver and esophagus of 4080 inbred rats by chronic ingestion of N-nitrosodiethylamine or N-nitrosodimethylamine. *Cancer Research* 51, 6452-6469.

Peto R, Gray R, Brantom P, et al... (1991). Effects of 4080 rats of chronic ingestion of N-nitrosodiethylamine or N-nitrosodimethylamine: A detailed dose-response study. *Cancer Research* 51, 6415-6451.

Pfundstein B, Tricker AR, Theobald E., et al... (1991). Mean daily intake of primary and secondary amines from foods and beverages in West Germany in 1989-1990. *Food and Chemical Toxicology* 29, 733-739.

Planas C, Palacios O, Ventura F., et al... (2008). Analysis of nitrosamines in water by automated SPE and isotope dilution GC/HRMS. Occurrence in the different steps of a drinking water treatment plant, and in chlorinated samples from a reservoir and a sewage treatment plant effluent. *Talanta* 76, 906-913.

SC-HC (2011). Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, NDMA.

En ligne : <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/ndma/index-fra.php>.

Snyder SA, Pleus RC, Vanderford BJ, et al... (2006) Perchlorate and chlorate in dietary supplements and flavor enhancing ingredients. *Analytica Chimica Acta* 567, 26-32.

Stetson SJ, Wanty RB, Helsel DR, et al... (2006) Stability of low levels of perchlorate in drinking water and natural water samples. *Analytica Chimica Acta* 567, 108-113.

Strategic Environmental Research and Development Program (SERDP) (2005). Alternatives causes of wide-spread, low concentration perchlorate impacts to groundwater.

U.S. EPA (1993). Integrated Risk Information System, N-nitrosodimethylamine.

En ligne : <http://www.epa.gov/iris/subst/0045.htm>.

U.S. EPA (2008). Health and Ecological Criteria Division, Office of Science and Technology, Office of Water, US Environmental Protection Agency, Washington, DC 20460.

En ligne : <http://www.epa.gov/waterscience>

U.S. EPA (2008) Interim drinking water health advisory for perchlorate.

En ligne : <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/unregulated/perchlorate.html>

Van Huy N, Murakami M, Sakai H, et al... (2011). Occurrence and formation potential of N-nitrosodimethylamine in ground water and river water in Tokyo. *Water Research* 45, 3369-3377.

WHO (1977) IARC Monographs on the Evaluation of Chemicals to Man.

WHO (2008). Guidelines for Drinking-Water Quality.

Wu Q, Zhang T, Sun H (2010) Perchlorate in tap water, groundwater, surface waters, and bottled water from China and its association with other inorganic anions and with disinfection byproducts. *Archives of Environmental and Contamination Toxicology* 58, 543-550.

Zewdie T, Smith CM, Hutcheson M, et al... (2010) Basis of the Massachusetts reference dose and drinking water standard for perchlorate. *Environmental Health Perspectives* 118, 42-48.

Normes

NF T 90-210 (mai 2009) Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire

Dionex Application Note N°151 : Determination of perchlorate in environmental waters by ion chromatography coupled with Electro spray Mass Spectrometry (IC-MS).

U.S. EPA (1999). Method 314.0 : Determination of perchlorate in drinking water using ion chromatography.

U.S.EPA (2005). Method 332.0 : Determination of perchlorate in drinking water by ion chromatography with suppressed conductivity and electro spray ionization mass spectrometry.

U.S.EPA (2008) Method 314.2 : Determination of perchlorate in drinking water using two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity detection.

Réglementation

Instruction DGS/EA4 n°2011/229 du 14 juin 2011 relative aux campagnes nationales de mesures du chlorure de vinyle monomère et des alkylphénols, nitrosamines, acides haloacétiques, haloacétonitriles, trihalométhanés iodés dans les eaux destinées à la consommation humaine.

Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine



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