



AGENCE FRANÇAISE  
DE SÉCURITÉ SANITAIRE  
DES ALIMENTS

Afssa – Saisine n° 2004-SA-0069

Saisines liées n° 2000-SA-0323, 2000-SA-0258  
et 2003-SA-0164

Maisons-Alfort, le 8 juin 2007

## AVIS

LA DIRECTRICE GÉNÉRALE

### **de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité des pesticides dans les eaux destinées à la consommation humaine**

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (Afssa) a été saisie le 3 décembre 2003 par la Direction générale de la santé d'une demande d'avis relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité des pesticides dans les eaux destinées à la consommation humaine.

Après consultation du Comité d'experts spécialisé « Eaux » les 6 février et 6 mars 2007, et du Comité d'experts spécialisé « Résidus et contaminants chimiques et physiques » le 21 février 2007, l'Afssa rend l'avis suivant :

Considérant la démarche initiale 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 daté de septembre 2004 ;

Considérant que la directive 2000/60/CE du parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau précise que « les États membres assurent la protection nécessaire pour les masses d'eau recensées afin de prévenir la détérioration de leur qualité de manière à réduire le degré de traitement de purification nécessaire à la production d'eau potable » ;

Considérant que les limites de qualité pour les pesticides sont fixées par l'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 :

- à 0,1 microgramme par litre pour chaque pesticide (sauf aldrine, dieldrine, heptachlore et heptachlorépoxyde : 0,03 microgramme par litre) et à 0,5 microgramme par litre pour le total des pesticides, pour les eaux destinées à la consommation humaine ;
- à 2 microgrammes par litre pour chaque pesticide et à 5 microgrammes par litre pour le total des pesticides, pour les eaux brutes utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine ;

#### **Caractérisation des dangers**

Considérant les valeurs toxicologiques de référence (VTR) chroniques proposées pour les pesticides par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), par le Joint FAO<sup>1</sup>/OMS Meeting on Pesticide Residues (JMPR), par l'Union Européenne, par la Commission d'étude de la toxicité des produits antiparasitaires à usage agricole et des produits assimilés (Com Tox), par l'US Environmental protection agency (US EPA), par l'Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), par le Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene (RIVM) et par l'Australian Office of Chemical Safety (OCS).

27-31, avenue  
du Général Leclerc  
94701  
Maisons-Alfort cedex  
Tel 01 49 77 13 50  
Fax 01 49 77 26 13  
www.afssa.fr

REPUBLIQUE  
FRANÇAISE

<sup>1</sup> Food and Agriculture Organization

Considérant que certaines de ces VTR sont relativement anciennes et que certaines substances vont faire l'objet d'une réévaluation complète dans le cadre de la directive européenne 91/414/CEE<sup>2</sup> ;

### Estimation de l'exposition

Considérant que la présence de pesticides dans les ressources en eau résulte des activités exercées dans le bassin versant ;

Considérant que l'alimentation (aliments solides et eaux de boisson) est le principal mode d'exposition aux pesticides, hors contexte professionnel ;

Considérant que les données disponibles de la base SISE-Eaux montrent que :

- parmi les 752 000 mesures de pesticides réalisées sur les eaux distribuées entre 2001 et 2003, 7 350 sont supérieures à la limite de qualité de 0,1 µg/L,
- cinquante huit molécules ont été détectées à une teneur supérieure à la limite de qualité au moins une fois entre 2001 et 2003<sup>3</sup> ;

Considérant que des procédés de traitement respectant la réglementation prévue peuvent être mis en œuvre pour diminuer les teneurs en pesticides dans l'eau distribuée ;

Considérant l'avis de l'Afssa de décembre 2000 relatif à la contamination par l'atrazine et ses métabolites des réseaux d'eaux alimentant la population de Seine-et-Marne (saisine 2000-SA-0308),

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments :

Rappelle :

- qu'il convient d'assurer au maximum la préservation de la qualité des ressources en eau brute utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine,
- que pour les pesticides, la limite de qualité dans les eaux brutes destinées à l'alimentation en eau potable est fixée à 2 µg/L par substance individualisée,
- qu'il convient de mettre en œuvre les moyens permettant de ramener la concentration en pesticides dans les eaux destinées à la consommation humaine, au moins au niveau de la limite de qualité de 0,1 µg/L dans les meilleurs délais possibles,

Propose pour les situations de dépassement de la limite de qualité des pesticides, une démarche scientifique détaillée dans la fiche 17 jointe en annexe 2,

Propose ainsi, pour les pesticides caractérisés par des **effets toxiques à seuil** ayant une VTR chronique, de déterminer une valeur sanitaire maximale (VMAX) calculée selon le scénario habituellement retenu par l'OMS<sup>4</sup>, à partir de la VTR la plus conservatrice parmi celles proposées par l'OMS, le JMPR et l'Union Européenne ou à défaut à partir de celles proposées par d'autres instances scientifiques reconnues<sup>5</sup>. Les VMAX calculées pour les molécules ayant fait l'objet d'un dépassement entre 2001 et 2003 sont indiquées dans le tableau en annexe.

Estime que l'ingestion d'une eau contenant un pesticide ou métabolite à une concentration inférieure ou égale à la VMAX n'entraîne, sur la base des critères toxicologiques retenus et en l'état actuel des connaissances, aucun effet néfaste pour la santé,

<sup>2</sup> Directive 91/414/CEE du Conseil, du 15 juillet 1991, concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques.

<sup>3</sup> Entre 2001 et 2003, au total 369 pesticides ont été recherchés dans l'eau en France, ces 369 pesticides n'étant pas recherchés dans l'ensemble des prélèvements réalisés.

<sup>4</sup> Ingestion de 2 L/j d'eau par un individu de 60 kg et l'attribution de 1 à 10% de la VTR à l'eau de boisson.

<sup>5</sup> La Commission d'étude de la toxicité des produits antiparasitaires à usage agricole et des produits assimilés (Com Tox), l'US EPA (US Environmental protection agency), le RIVM (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene), l'Australian Office of Chemical Safety (OCS).

Constate que pour les molécules caractérisées par des **effets toxiques sans seuil**, seul l'alachlore a fait l'objet de dépassements entre 2001 et 2003, et que pour ce pesticide l'ingestion d'une eau contenant 2 microgrammes par litre pendant la vie entière est associée à un excès de risque de cancer de  $10^{-6}$ ,

Propose, en cas de présence simultanée de plusieurs pesticides ou métabolites, d'adopter une démarche identique à celle qui suppose que le mode d'action de ces substances est caractérisé par l'additivité des effets.

Ainsi, l'utilisation d'une eau pour laquelle les concentrations en pesticides sont telles que la somme des rapports calculés pour chaque molécule détectée entre sa concentration ( $C_{\text{eau}}$ ) et sa VMAX reste inférieure à 1, permettrait :

- a. le respect de la VMAX pour chaque pesticide,
- b. la prise en compte d'éventuels effets combinés.

Soit pour l'ensemble des substances présentes dans l'eau  $\Sigma(C_{\text{eau}}/VMAX) < 1$ ,

Indique que cet avis et la fiche 17 devront être régulièrement actualisés au vu :

- des conclusions des réévaluations complètes des substances actives dans le cadre de la directive européenne 91/414/CEE,
- des connaissances nouvelles relatives aux apports alimentaires,
- des pesticides et métabolites identifiés dans l'eau distribuée.

La Directrice générale de l'Agence française  
de sécurité sanitaire des aliments

**Pascale BRIAND**

**Mots-clés** : pesticide, dépassement des limites de qualités, eaux d'alimentation.

Annexe 1 : VMAX calculée pour les pesticides caractérisés par des effets toxiques à seuil ayant fait l'objet d'au moins un dépassement de la limite de qualité au cours des années 2001 à 2003.

Substances	VTR Chronique (mg/kg p.c./j)	Origine de la VTR	Part VTR attribuée à l'eau	VMAX (µg/L)
1,2-dibromométhane	/			-
1,2-Dichloropropane	0,014	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	40
1,3-dichloropropylène-trans	/			-
2,4-D	0,01	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	30
2,4-MCPA	0,0005	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	2
2,6 -dichlorobenzamide (métabolite dichlobénil)	/			-
aldicarbe	0,003	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	10
aldrine et dieldrine (somme)	0,0001	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	1 %	0,03
aminotriazole = amitrole	0,001	UE, 2001	10 %	3
anthraquinone	/			-
atrazine	0,0005	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	2
déséthyl atrazine (métabolite atrazine)	0,0005	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	2
2-hydroxy atrazine (métabolite atrazine)	0,0005	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	2
déséthyl simazine (métabolite simazine)	0,00052	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	2
bentazone	0,1	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	300
carbendazime	0,1	JMPR, 2005	10 %	300
carbofuran	0,001	EFSA, 2006	10 %	3
chlordécone	0,0005	ATSDR, 1995 ; Afssa, 2003 <sup>6</sup>	10 %	1,5
chlortoluron	0,0113	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	30
cyanazine	0,0002	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	0,6
cymoxanil	0,016	ComTox, 1999	10 %	48
dichlobenil	0,01	AUS, 1992	10%	30
dichlorvos	0,00008	EFSA, 2006	10 %	0,24
dieldrine et aldrine (somme)	0,0001	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	1 %	0,03
dinoseb	0,001	EPA, 1989	10 %	3
dinoterbe	/			-
diuron	0,007	EFSA, 2005	10 %	21
ethofumésate	0,07	UE, 2002	10 %	210
fénoprop	0,003	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	9
fenpropidine	0,005	Com Tox, 1995	10 %	15
fenpropimorphe	0,003	JMPR, 2004	10 %	9
folpel = folpet	0,1	EFSA, 2006 ; JMPR, 2004	10 %	300
glyphosate et AMPA (somme)	0,3	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	900
HCH gamma (lindane)	0,005	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	1 %	2
hexachlorobutadiène	0,0002	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	0,6
hexazinone	0,033	EPA, 1990	10 %	99
imazalile	0,025	UE, 1997	10 %	75
imazaméthabenz	0,06	Com Tox, 2004	10 %	180
ioxynil	0,005	UE, 2004	10 %	15
isoproturon	0,003	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	9
linuron	0,003	UE, 2003	10 %	9
mécoprop	0,00333	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	10
metaldehyde	0,025	Com Tox, 2001	10 %	75
métolachlore	0,0035	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	10
norflurazon	0,04	EPA, 1991	10 %	60
oxadiazon	0,0036	Com Tox, 2004	10 %	10,8

<sup>6</sup> avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments du 10 décembre 2003 relatif à l'évaluation des risques liés à la consommation de denrées alimentaires contaminées par la chlrodécone en Martinique et en Guadeloupe

Substances	VTR Chronique (mg/kg p.c./j)	Origine de la VTR	Part VTR attribuée à l'eau	VMAX (µg/L)
oxadixyl	0,01	<i>Aus, 1988</i>	10 %	30
parathion méthyl	0,003	<i>OMS, directives qualité eau de boisson, 2004</i>	10 %	9
prométryne	0,004	<i>EPA, 1992</i>	10 %	12
propazine	0,02	<i>EPA, 1990</i>	10 %	60
secbuméton	/			-
simazine	0,00052	<i>OMS, directives qualité eau de boisson, 2004</i>	10 %	2
déséthyl déisopropyl atrazine	/			-
terbuméton-déséthyl (métabolite terbuméton)	/			-
terbuthylazine	0,0022	<i>OMS, directives qualité eau de boisson, 2004</i>	10 %	7
terbuthylazine déséthyl (métabolite terbuthylazine)	/			-
terbutryne	0,001	<i>EPA, 1988</i>	10 %	3

## Fiche 17 : Evaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité des pesticides dans les eaux destinées à la consommation humaine

Limite de qualité : 0,1 µg/L

Limite de qualité aldrine, dieldrine, heptachlore, heptachlorepoxyde : 0,03 µg/L

0,5 µg/L total pesticides

### 1 – Préambule

La directive 91/414/CEE<sup>7</sup> du 15 juillet 1991, concernant la mise sur le marché des **produits phytopharmaceutiques**, les définit comme les substances actives et les préparations contenant une ou plusieurs substances actives qui sont présentées sous la forme dans laquelle elles sont livrées à l'utilisateur et qui sont destinées à :

- protéger les végétaux ou les produits végétaux contre tous les organismes nuisibles ou à prévenir leur action, pour autant que ces substances ou préparations ne soient pas autrement définies ci-après ;
- exercer une action sur les processus vitaux des végétaux, pour autant qu'il ne s'agisse pas de substances nutritives (par exemple, les régulateurs de croissance) ;
- assurer la conservation des produits végétaux, pour autant que ces substances ou produits ne fassent pas l'objet de dispositions particulières du Conseil ou de la Commission concernant les agents conservateurs ;
- détruire les végétaux indésirables ou détruire les parties de végétaux, freiner ou prévenir une croissance indésirable des végétaux.

En outre, les "résidus de produits phytopharmaceutiques" représentent une ou plusieurs substances présentes dans ou sur des végétaux ou produits d'origine végétale, des produits comestibles d'origine animale, ou ailleurs dans l'environnement, et constituant le reliquat de l'emploi d'un produit phytopharmaceutique, y compris leurs métabolites et produits issus de la dégradation ou de la réaction.

La directive 91/414/CEE définit les dispositions d'autorisation de mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques qui doivent assurer un niveau élevé de protection de l'homme et de l'environnement et éviter ainsi que de tels produits puissent porter préjudice à la santé humaine et animale, à la qualité des eaux souterraines et d'une façon générale à l'environnement et aux écosystèmes. Cette procédure a programmé la réévaluation progressive de toutes les substances actives phytosanitaires déjà autorisées à la date de sa mise en application. Les substances actives autorisées sont inscrites à l'annexe I de cette directive.

Dans le cadre de cette procédure européenne, chaque substance fait l'objet d'un rapport rédigé selon une procédure standardisée par un pays rapporteur en vue de l'examen ultérieur par l'ensemble des Etats Membres ; en France la Direction du Végétal et de l'Environnement (DiVE - Afssa) est chargée de l'évaluation des risques, des bénéfices, ainsi que la synthèse bénéfice/risque et des propositions sur les conditions d'emploi des produits phytopharmaceutiques. Suite à cette évaluation, l'Autorité européenne de sécurité des aliments (AESA) émet un avis qui est transmis à l'Union Européenne.

La directive 98/83/CE relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine fixe pour les pesticides, une concentration maximale admissible de 0,1 µg/L par substance ainsi qu'une valeur de 0,5 µg/L pour le total des substances. Ces valeurs sont reprises dans le code de la santé publique. Dans cette directive, par «**pesticides**», on entend : "les insecticides organiques, les herbicides organiques, les fongicides organiques, les nématocides organiques, les acaricides organiques, les algicides organiques, les rodenticides organiques, les produits antimoisissures organiques, les produits apparentés (notamment les régulateurs de croissance) et leurs métabolites, produits de dégradation et de réaction pertinents".

Dans la suite du document le terme «**métabolites**» est utilisé pour désigner les métabolites et produits de dégradation des pesticides.

Au cours des années 2001 à 2003, 58 substances et métabolites ont été détectés en France dans l'eau destinée à la consommation humaine à des concentrations supérieures à la limite de qualité de 0,1 µg/L, fixée dans le code de la santé publique. La description de ces différents pesticides et

<sup>7</sup> Directive 91/414/CEE du Conseil, du 15 juillet 1991, concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques

notamment leur statut (autorisé ou interdit) sont précisés dans l'annexe 1 de cette fiche. Ils peuvent être :

- inscrits à l'annexe I de la directive 91/414/CEE pendant 10 ans,
- en cours d'évaluation,
- retirés du marché parce qu'ils n'ont pas été réévalués ou parce qu'ils présentaient un risque inacceptable pour l'environnement ou la santé humaine, ou retirés du marché par les firmes,
- interdits dans le cadre de la réglementation concernant les polluants organiques persistants (Règlement (CE) N° 850/2004 du parlement européen et du conseil du 29 avril 2004 concernant les polluants organiques persistants et modifiant la directive 79/117/CEE).

Certaines substances ou métabolites peuvent être persistants dans l'environnement (ex. atrazine, lindane). Ceci explique leur présence dans certaines ressources en eau bien qu'ils aient été retirés ou interdits (Cf. 4 Evaluation de l'exposition).

## 2 - Origine et sources de contamination

La présence de pesticides dans les ressources en eau dépend des activités dans le bassin versant, en particulier les activités agricoles ; l'entretien au sein des zones urbaines et des voies ferrées peuvent aussi être des sources de contamination importantes.

Le niveau de contamination dépend de divers facteurs : des caractéristiques physico-chimiques de la molécule, des quantités épandues, du mode d'application, de facteurs météorologiques, du contexte hydrologique, du type de terrain....

## 3 - Traitements permettant de réduire les teneurs en pesticides dans l'eau destinée à la consommation humaine

Tout d'abord, il convient de souligner que :

- le nombre de molécules de pesticides susceptibles d'être présentes dans l'eau, parfois simultanément, et la grande diversité de leurs caractéristiques ne permettent pas de dresser ici un inventaire exhaustif des traitements les plus appropriés pour chaque substance ou famille de substances ;
- conformément aux dispositions de l'article R.1321-50 du code de la santé publique, les produits et procédés de traitement mis sur le marché et destinés au traitement de 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 que (i) ils ne soient pas susceptibles de présenter directement ou indirectement 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 ; (ii) ils soient suffisamment efficaces.  
A ce jour et dans l'attente de la publication d'un arrêté relatif aux produits et procédés de traitement de l'eau vis-à-vis des pesticides, les dispositions spécifiques à respecter sont celles définies dans :
  - la circulaire du 28 mars 2000 ;
  - la circulaire du 16 mars 1995, en cas d'emploi de procédés mettant en œuvre des modules de filtration membranaires.
- les limites de qualité portent non seulement sur les substances, mais aussi sur leurs métabolites pouvant résulter d'un traitement (directive 98/83).

Les informations collectées permettent d'identifier les traitements suivants pour diminuer les teneurs en pesticides, sans préjudice des dispositions réglementant l'autorisation de ces traitements.

### 3.1 - Traitements par dégradation

Les traitements qui mettent en œuvre un processus de dégradation par transformations biologiques (biodégradation,...), physiques (photolyse, hydrolyse,...), chimiques ou radicalaires<sup>8</sup> (oxydation, réduction, halogénéation, désalkylation, déshalogénéation,...) produisent des métabolites ou produits secondaires.

### 3.2 - Traitements par rétention

Les traitements par rétention qui mettent en œuvre soit un processus d'adsorption moléculaire (sélective ou non sélective) soit une technique membranaire sont à privilégier. Ces deux types de techniques peuvent utilement être couplés.

- Le charbon actif est l'adsorbant de choix pour l'élimination des pesticides. Les réacteurs à charbon actif en poudre présentent l'avantage d'éviter la sélection bactérienne et les processus de biodégradation qui peuvent se développer dans les filtres à charbon actif en grains. Ils réduisent donc le risque de relargage de métabolites qui sont souvent moins adsorbables que la molécule mère.
- Les techniques membranaires par micro ou ultrafiltration ne permettent pas de retenir les pesticides. Elles ne sont efficaces que si elles sont couplées avec un traitement par charbon actif en poudre. Dans ce cas, la membrane retient les particules de charbon sur lesquels s'adsorbent les pesticides.
- La nanofiltration ne permet généralement de retenir que des molécules dont la masse molaire est supérieure à 150. L'aminotriazole par exemple, n'est pas retenue efficacement.
- L'osmose inverse retient une grande partie des molécules de pesticides mais pas la totalité (ex. : dibromoéthane).

Le choix et les conditions de mise en œuvre du procédé (notamment les paramètres de traitement) dépendent des caractéristiques des substances présentes dans l'eau (forme ionique, hydrophobicité, solubilité,...) et doivent être le résultat d'essais préalables.

## 4 - Méthodes d'analyse

L'arrêté du 17 septembre 2003<sup>9</sup> relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performances précise que, pour chaque pesticide pris individuellement, la justesse et la fidélité ne doivent pas dépasser 25 % de la valeur paramétrique (soit 0,025 µg/L). Les valeurs d'objectif pour les limites de détection et de quantification sont respectivement de 0,025 et 0,05 µg/L.

Pour l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore et l'heptachlorépoxyde, compte tenu d'une valeur paramétrique plus basse, la justesse et la fidélité ne doivent pas dépasser 0,008 µg/L. Les valeurs d'objectifs pour les limites de détection et de quantification sont respectivement de 0,008 et 0,02 µg/L.

La circulaire du ministère chargé de la santé du 17 septembre 2003 prise pour l'application de l'arrêté relatif aux méthodes d'analyses des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performances demande que les méthodes utilisées fassent apparaître le rendement d'extraction.

Le dosage des résidus de pesticides dans les eaux peut faire appel, en fonction des substances et compte tenu des teneurs rencontrées, à des **méthodes d'extraction - concentration**, suivi d'une phase de **séparation, d'identification et de quantification** :

<sup>8</sup> Comme précisé dans la circulaire du 28 mars 2001, l'oxydation radicalaire est réservée "au traitement des solvants chlorés volatils dans les eaux souterraines ne contenant pas d'autres polluants : pesticides,..." De plus, dans l'avis du CSHPF du 7 juillet 1998, il est précisé que "l'oxydation radicalaire n'est pas autorisée pour le traitement des pesticides et ne constitue pas une solution adaptée car ce traitement conduit à la transformation des produits phytosanitaires en produits de réaction plus polaires et difficiles à retenir sur charbon actif."

<sup>9</sup> Arrêté du 17 septembre 2003 relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance, NOR : SANP0323688A, JORF du 7 novembre 2003, p. 19027 à 19033



- concernant les **méthodes d'extraction - concentration**, la technique la plus ancienne qui utilisait l'extraction liquide-liquide a été adaptée à l'évolution des molécules recherchées. Pour le dosage de molécules plus polaires, dont la solubilité dépasse souvent le gramme par litre, les solvants apolaires (hexane, cyclohexane, éther de pétrole) ont été remplacés par le diéthyléther d'abord, puis par le dichlorométhane. L'opération se poursuit ensuite par une concentration par évaporation partielle du solvant.

**Cette technique a progressivement été remplacée par une extraction liquide-solide qui présente deux avantages :**

- elle permet d'extraire de l'eau un très grand nombre de molécules, y compris des composés très polaires dont la solubilité dépasse 10 µg/L, si le choix du support est optimisé,
- les volumes du solvant d'éluion à mettre en oeuvre sont faibles.

*Cependant, il convient de noter que le résultat est entaché d'une incertitude plus importante si le rendement d'extraction que le laboratoire doit indiquer, est inférieur à 60%. Pour certaines molécules, comme le glyphosate par exemple, les supports ne permettent pas une extraction directe suffisante, dans ce cas une dérivation permet ensuite des rendements d'extraction élevés. L'injection directe ou précédée d'une concentration de l'échantillon par évaporation permet aussi le dosage. Dans ces cas, il faut recourir à la méthode décrite ci-après (LC-MS/MS).*

- Concernant les phases de **séparation**, d'**identification** et de **quantification**, la séparation est réalisée par chromatographie soit en phase gazeuse sur colonnes capillaires (GC), soit liquide en partage de phases (LC) :
- La GC est plus adaptée aux molécules volatiles, dont la masse molaire est inférieure à 450, thermostables, de polarité faible à moyenne. Avec les détecteurs usuels (FID, NPD<sup>10</sup>), l'identification est obtenue à partir du temps de rétention. Ils sont les plus utilisés, mais la spectrométrie de masse reste le détecteur le plus fiable pour l'identification des analytes et leur dosage.
- La LC permet l'analyse des molécules polaires thermo instables, sans limite de masse molaire. Les détecteurs UV-Visible, fluorimétrique, DAD (diode array detector) sont moins performants que la détection par spectrométrie de masse (LC-MS ou LC-MS/MS).

Le choix de la meilleure technique relève de l'expertise de l'analyste et dépend des composés à rechercher. Les méthodes multi-résidus qui permettent de doser plus d'une cinquantaine de composés doivent être privilégiées, en s'appuyant sur les normes ISO ou, à défaut, sur des méthodes préconisées par l'US EPA ([www.epa.gov](http://www.epa.gov)).

## Incertitude analytique

Le coefficient de variation de la reproductibilité diffère selon les résidus de pesticides. Le tableau 17.1 donne, à titre indicatif, certaines valeurs au voisinage de la limite de qualité. Ces valeurs sont issues d'enquêtes inter laboratoire réalisées par AGLAE.

Tableau 17.1 : Evolution de l'incertitude pour différents pesticides dans l'eau à partir du CVR% estimé par AGLAE, à partir d'essais inter laboratoires, toutes méthodes analytiques confondues

Source : AGLAE, 2003

Substances	aldrine	dieldrine	atrazine	Lindane
Niveau de concentration dans l'eau (µg/L)	0,03	0,03	0,13	0,095
CVR %	34,8	29	21	30,3
Estimation de l'incertitude* (µg/L)	± 0,01	± 0,01	± 0,03	± 0,03

\*Intervalle de confiance à 95 % pour une mesure réalisée par un laboratoire sous contrôle qualité pris au hasard

<sup>10</sup> FID : détecteur à ionisation de flamme, NPD : détecteur de particules neutres

## 5 - Evaluation de l'exposition

Les travaux de l'Afssa au sein de l'observatoire des résidus de pesticides (ORP<sup>11</sup>) ont notamment pour objectif d'organiser l'exploitation des données de contrôle existantes pour estimer les niveaux d'exposition des populations aux pesticides.

### 5.1 - Niveau de contamination des eaux distribuées

Le programme réglementaire de contrôle sanitaire défini par le code de la santé publique prévoit l'analyse des pesticides au point de puisage (de 1 fois tous les 5 ans à 12 fois par an) et après traitement (de 1 à 144 fois par an).

Des informations sur la qualité des eaux vis-à-vis des pesticides sont disponibles à l'échelon national pour plus de deux tiers des UDI (68%) alimentant 92,5% de la population française. L'information n'est pas suffisante pour certaines petites UDI en raison de la fréquence d'analyse plus faible (la taille moyenne de ces UDI est de 543 personnes).

Les pesticides à rechercher dans les ressources en eaux et les eaux de distribution sont définis localement par arrêté préfectoral en fonction de données disponibles sur la nature des cultures, la nature et les quantités de pesticides utilisés, les dates d'application, les caractéristiques physico-chimiques des molécules, ... (par exemple, la méthode SIRIS peut être utilisée pour identifier les pesticides à rechercher dans l'eau). Entre 2001 et 2003, 369 pesticides ont été recherchés dans l'eau en France<sup>12</sup>.

Parmi les 752 000 analyses de pesticides réalisées dans le cadre du contrôle sanitaire sur les eaux distribuées entre 2001 et 2003, 7 350 résultats sont supérieurs à la limite de qualité de 0,1 µg/L<sup>13</sup>.

**Cinquante huit molécules ont été quantifiées à une teneur supérieure à la limite de qualité au moins une fois entre 2001 et 2003** (des détails sur ces molécules sont indiqués en annexe 1).

A l'échelon national, sur la période 2001 à 2003, **17 pesticides et métabolites représentent 99%** du nombre total de dépassements de la limite de qualité.

Les 8 molécules qui font l'objet du plus grand nombre de dépassements sont : l'atrazine, la déséthyl-atrazine, la déisopropyl-atrazine, la simazine, la terbuthylazine, la déséthyl-terbuthylazine, le diuron et le métolachlore ; dans cette liste, toutes les molécules sont interdites (Cf. annexe 1) sauf le diuron.

Ces 8 molécules appartiennent principalement à la famille des triazines (atrazine, simazine, terbuthylazine) qui sont peu solubles mais possèdent une grande stabilité chimique dans les eaux ce qui explique les contaminations notamment des eaux souterraines.

L'atrazine (interdite) et ses métabolites (déséthyl-atrazine et déisopropyl-atrazine) représentent plus de 89% de l'ensemble des cas de dépassement.

Le tableau 17.2 présente les 8 molécules les plus souvent détectées à des concentrations supérieures à la limite de qualité dans l'eau distribuée entre 2001 et 2003.

<sup>11</sup> <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr/>

<sup>12</sup> Ces 369 pesticides n'étaient pas recherchés dans l'ensemble des prélèvements réalisés.

<sup>13</sup> Il est important de noter que le contrôle sanitaire est adapté en fonction de la présence de pesticides dans les ressources en terme de fréquence de prélèvement et du panel de substances recherchées. Par conséquent, dans la base SISE-Eaux, il peut y avoir une sur-représentation des analyses non conformes.

Tableau 17.2 : Fréquence de détection des 8 molécules les plus souvent mesurées à des concentrations supérieures à la limite de qualité, dans les eaux traitées (des informations complémentaires sont fournies dans les tableaux en annexe)

Substances	Statut (les dates et modalités d'interdiction sont indiquées à l'annexe 1)	Données du contrôle sanitaire-2003 - Nombre de mesures		
		Total	> 0,1 µg/L	% de valeurs > 0,1 µg/L
Atrazine déséthyl	métabolite de l'atrazine (interdit)	25678	4488	17,5 %
Atrazine-désisopropyl	métabolite de l'atrazine (interdit)	18017	187	1 %
Atrazine	Interdit	27669	1873	9,8 %
Diuron	Autorisé - En cours d'évaluation	15201	104	0,7 %
Métolachlore	Interdit	6932	54	0,8 %
Simazine	Interdit	26452	150	0,6 %
Terbutylazine	Interdit	25486	144	0,6 %
Terbutylazine déséthyl	métabolite de l'atrazine (interdit)	2528	56	2,2 %

En raison du retrait du marché de certaines molécules, de l'introduction de nouvelles molécules ou encore de nouveaux usages, la nature des pesticides présents dans l'eau est susceptible d'évoluer. Ainsi durant la période de 2001 à 2003 (DGS, 2005<sup>14</sup>), certaines molécules n'étaient pas recherchées systématiquement (tel que le glyphosate), tandis que d'autres ne sont plus autorisées depuis, (par exemple l'atrazine). Toutefois, du fait de la rémanence de certaines molécules, il semble pertinent de les rechercher dans l'eau y compris après leur interdiction.

Concernant le chlordécone, interdit depuis 1993, les zones concernées par une pollution sont très localisées étant donné l'utilisation particulière de ce pesticide (traitement des bananiers dans les départements d'outre-mer). Des traitements de potabilisation adaptés ont été mis en œuvre afin d'éviter les dépassements de la limite de qualité pour cette substance dans l'eau distribuée.

En 2005, 93,8 % de la population (56 millions d'habitants) a été desservie par une eau dont la concentration en pesticides était en permanence inférieure à la limite de qualité. Pour 6,2 % de la population française (3,7 millions d'habitants), l'eau du réseau de distribution public a été au moins une fois non conforme au cours de l'année 2005. Dans de nombreuses UDI, les dépassements observés ont été ponctuels : quelques jours seulement au cours de l'année 2005. Le nombre de personnes concernées par des non-conformités a diminué d'environ 350 000 personnes par rapport à 2004, soit une baisse de 8,7 %.

Des données plus complètes figurent dans la rubrique "Eau" du site Internet du ministère chargé de la santé <http://www.sante.gouv.fr/>.

## 5.2 - Apport par les aliments

L'évaluation des apports alimentaires en pesticides se heurte à certaines difficultés, parmi lesquelles :

- une disponibilité inégale des données selon les milieux ou les vecteurs d'exposition. Si les données sont nombreuses pour l'eau, l'ensemble des aliments n'est pas systématiquement couvert par les plans de surveillance et les limites analytiques (LOD et LOQ) ne sont pas assez faibles. Pour les sols et l'air, les données sont rares et issues le plus souvent de programmes de recherche ou d'études ponctuelles ;
- l'hétérogénéité des données sur le plan qualitatif et quantitatif.

<sup>14</sup> Les pesticides dans l'eau potable, 2001-2003. Guide technique - Eau et Santé ; Direction générale de la santé. [www.sante.gouv.fr](http://www.sante.gouv.fr)

Deux méthodes peuvent être utilisées pour approcher l'exposition de la population par voie alimentaire :

- l'une théorique maximaliste (Apport Journalier Maximum Théorique, AJMT), se fondant sur les Limite maximale en résidus (LMR) de pesticides ;
- l'une plus réaliste (Apport Journalier Estimé) à partir des résultats des plans de surveillance et de contrôle dans les aliments et des résultats des essais en plein champs (STMR).

### 5.2.1 - Estimation de l'exposition maximale théorique (méthode AJMT)

L'Apport Journalier Maximum Théorique (AJMT) est une estimation de la quantité théorique maximum de résidus de pesticide qu'un individu est susceptible d'ingérer quotidiennement, mais non une estimation de la quantité de résidus réellement ingérée.

Le calcul maximaliste prend pour hypothèse que la concentration en résidus de pesticides est égale à la limite maximale autorisée (Limite Maximale en Résidus, LMR<sup>15</sup>) pour chacun des aliments susceptibles d'avoir été traité par ce pesticide (c'est à dire les usages autorisés de ces pesticides) et qu'aucune diminution n'intervient entre la récolte du produit frais et sa consommation<sup>16</sup>.

L'AJMT est exprimé en milligramme de résidus par personne et par jour. Il est calculé pour un individu moyen de 60 kg, en multipliant la LMR fixée pour un aliment donné par la quantité d'aliment consommé, puis en sommant les quantités apportées par chacun des aliments ayant une LMR pour un résidu donné, soit la formule :

$$AJMT_p = \sum_{a \in A_p} C_a LMR_{p,a}$$

avec :  $A_p$ , la liste des aliments pour lesquels une LMR est établie pour le pesticide  $p$ ,  
 $C_a$  la quantité d'aliment  $a$  consommée par jour,  
 $LMR_{p,a}$  la limite maximale de résidus du pesticide  $p$  dans l'aliment  $a$ .

Les règles de calcul et d'utilisation de cette méthode sont désormais standardisées<sup>17</sup>.

Les AJMT sont comparés aux Doses Journalières Admissibles (DJA) (calcul du rapport AJMT/DJA, si le rapport est >1 l'apport est théoriquement supérieur à la dose admissible) .

Le calcul a été effectué séparément pour les adultes (>15 ans) et les enfants (≤ 15 ans) à partir des données de consommations individuelles issues de l'enquête INCA (1999). Une estimation « vie entière » a été réalisée, par une moyenne pondérée de ces deux estimations (le poids utilisé étant de 15 pour les enfants et de 60 kg pour les adultes).

Mais il est important de rappeler que l'AJMT n'est qu'un indicateur. Il ne traduit pas de manière directe un risque pour le consommateur. Il permet d'identifier rapidement les pesticides qui, même dans ces conditions maximalistes, ne risquent pas de conduire à un apport supérieur à la DJA.

Actuellement un nouvel indicateur est en cours de mise en place à l'Afssa, l'"AJMT corrigé" qui tient compte des usages phytosanitaires réels en France. Il ne considère la concentration en résidus de pesticides égale à la LMR que lorsque la substance est effectivement utilisée sur les denrées.

Dans le cadre des travaux de l'ORP, l'Afssa a estimé l'AJMT pour 422 substances actives (mise à jour juillet 2006), parmi lesquelles figurent 41 des 51 pesticides retrouvés dans l'eau de boisson à des concentrations supérieures à la limite de qualité (parmi les 58 molécules initiales, 7 sont des métabolites). Les résultats sont présentés en annexe 2. Les AJMT n'ont pas pu être calculés pour les autres pesticides en raison de l'absence de Limite maximale en résidus (LMR) ou de Dose journalière admissible (DJA).

<sup>15</sup> Les Limite maximale de résidu (LMR) sont établies par couple « substance active – denrée » à partir des données toxicologiques et agronomiques. Elles sont exprimées en milligramme de résidus de pesticides par kilogramme de denrée (mg/kg) et correspondent à la concentration maximale autorisée en pesticide que l'on peut retrouver dans une denrée. Les LMR sont définies au niveau international, européen et national. Toute LMR adoptée au niveau européen doit être transcrite dans le droit français. Lorsqu'il n'existe pas de LMR européenne, les états membres peuvent fixer une LMR nationale.

<sup>16</sup> Or, i) la LMR est fixée pour l'ensemble du produit, y compris les parties non comestibles alors que les pesticides peuvent être concentrés sur ces parties non comestibles (écorces, peau) et ii) des pratiques culinaires simples et fréquentes (lavage des légumes, par exemple), entraînent une diminution importante de la quantité de résidus de pesticides consommées.

<sup>17</sup> GEMS/FOOD, Guidelines for predicting dietary intake of pesticides residues, WHO/FSF/FOS/97.7, 1997.

Parmi les 58 molécules ayant fait l'objet de dépassement de la limite de qualité dans l'eau de boisson au cours des années 2001 à 2003, l'AJMT est supérieur à la DJA pour 3 pesticides : l'aldrine, la dieldrine et le dichlorvos.

### 5.2.2 - Estimation plus réaliste de l'exposition (Apport Journalier Estimé)

Afin de réaliser une estimation plus réaliste de l'exposition, l'apport journalier estimé (AJE) peut être déterminé à partir de données issues des plans de surveillance et de contrôle ou en utilisant la médiane de résidus des essais en pleins champs.

Le programme français de surveillance et de contrôle des pesticides dans les aliments est mis en oeuvre par la **direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes (DGCCRF)**, avec le concours de la **direction générale de l'alimentation (DGAL)**. Les statistiques françaises rassemblent à la fois les données du programme de surveillance, qui porte sur les végétaux les plus consommés par les Français et les résultats de contrôles ciblés en fonction des résultats des années antérieures ou de problèmes signalés.

Parmi les 58 molécules ayant fait l'objet d'un dépassement de la limite de qualité dans l'eau au cours des années 2001 à 2003, une estimation plus réaliste de l'exposition a été réalisée par l'Afssa pour trois molécules : dichlorvos, carbendazine et aldicarbe (*ORP - Afssa, Afsse, Ifen, 2004*). Différentes méthodes ont été utilisées pour réaliser cette estimation réaliste : pour les valeurs inférieures à la limite de quantification (LOQ) attribution des valeurs 0, LOQ/2 ou LOQ. De plus, différents scénarios ont été modélisés, à savoir une estimation des apports pour un adulte, pour un enfant et pour la vie entière.

Les estimations réalisées pour le dichlorvos et la carbendazime sont toutes inférieures à la DJA, cependant, depuis cette date la DJA du dichlorvos a été revue à la baisse par l'EFSA<sup>18</sup>, suivant les scénarios, les estimations réalistes réalisées en 2004 peuvent donc être supérieures à cette nouvelle DJA pour le dichlorvos. Concernant l'aldicarbe les estimations réalistes peuvent être supérieures à la DJA selon les scénarios (*ORP - Afssa, Afsse, Ifen, 2004*).

### 5.3 - Part des sources d'exposition

La principale voie de contamination de la population générale est la voie alimentaire (eau comprise). Pour des populations plus spécifiques (agriculteurs), les voies respiratoire et cutanée doivent être prises en compte (*ORP - Afssa, Afsse, Ifen, 2004*).

#### Contribution de l'apport par l'eau de boisson

L'eau de distribution semble être un faible contributeur de l'exposition, à partir des constats suivants :

- l'ordre de grandeur des LMR dans les denrées alimentaires (de l'ordre du mg/kg) est mille fois supérieur à celui de la limite de qualité dans l'eau (de l'ordre du µg/L). La forte consommation d'eau ne compense pas cette différence,
- les estimations théoriques réalisées par l'Afssa (AJMT) sur 422 molécules ont mis en évidence, parmi les 41 pesticides ayant fait l'objet d'un dépassement et pour lesquels à l'AJMT a été calculé, que pour 37 pesticides la contribution calculée de l'apport par l'eau de boisson est inférieure à 2 % de l'AJMT (une contribution maximale de l'apport par l'eau de boisson de 23,7 % de l'AJMT a été calculée pour le terbutryne).

<sup>18</sup> <http://www.efsa.europa.eu/fr/science/praper/conclusions/1548.html>

## 6 – Effets sur la santé

Outre les expérimentations animales classiques (de qualité variable selon l'ancienneté des substances), l'évaluation de la toxicité des pesticides s'appuie sur des études épidémiologiques dans des populations générales ou auprès de professionnels exposés à travers la production ou l'usage de ces substances.

L'interprétation de ces études épidémiologiques est limitée par une caractérisation imprécise de l'exposition. Certaines l'apprécient selon le métier exercé, d'autres par une interrogation rétrospective la plus complète possible.

Le choix des groupes témoins pour la comparaison peut également influencer l'interprétation des résultats, notamment lorsque l'on s'intéresse à des effets neurocomportementaux.

De plus, les usages des pesticides varient d'un pays à l'autre d'une région à l'autre ; au cours du temps de nouvelles molécules sont utilisées, d'autres plus anciennes disparaissent.

Trois types d'effets sanitaires sont largement discutés actuellement :

- 1) l'association entre l'exposition aux pesticides et les troubles et maladies neurologiques notamment la maladie de Parkinson,
- 2) les liens entre l'exposition aux pesticides et les anomalies de la reproduction,
- 3) les pesticides et le cancer.

1. L'intoxication aiguë, par certains pesticides comme les organophosphorés, produit des **effets neurotoxiques** bien connus. Plusieurs études observent une augmentation de la prévalence des signes neurologiques, des modifications des performances dans les tests neurocomportementaux reflétant les troubles cognitifs et psychomoteurs. Les études à faible dose ne permettent pas de conclure. L'exposition à plusieurs classes de pesticides est associée à l'augmentation du risque de maladie de Parkinson. Toutefois, aucune association avec une molécule spécifique n'a été observée et aucun lien de causalité n'a pu être établi. Pour les autres maladies neurodégénératives, les données sont limitées et non conclusives (*Brown et al., 2006*).

2. Plusieurs substances utilisées comme pesticides ont montré des **effets embryotoxiques** ou **foetotoxique** dans les expérimentations animales.

Il est cependant important de préciser que les molécules inscrites à l'annexe I de la directive 91/414 ont fait l'objet d'une évaluation complète à l'issue de laquelle la réglementation européenne prévoit un classement pour les molécules cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (classement CMR)<sup>19</sup>.

La perturbation endocrinienne, qui est un mécanisme d'action, est prise en compte lors de l'évaluation européenne conduisant à un classement en tant que cancérigène ou toxique pour la reproduction.

Parmi les 58 molécules étudiées dans cette fiche, certaines molécules sont classées en tant que toxiques pour la reproduction de catégorie 2 ou 3, selon le niveau de préoccupation déduit à partir des données chez l'animal sans disposer néanmoins de suffisamment d'éléments pour établir l'existence d'une relation de cause à effet sur la fertilité ou le développement. Aucune n'est classée en catégorie 1, celle des substances reconnues pour altérer la fertilité ou le développement. De plus, les DJA établies au cours de l'évaluation européenne prennent en compte cette toxicité sur la reproduction, qui n'est pas obligatoirement la toxicité apparaissant à la plus faible dose.

Certaines publications ont associé l'exposition aux pesticides à des effets reprotoxiques chez la femme (avortements spontanés, morts in utero, prématurité, diminution du poids de naissance, anomalies du développement, malformations, dysfonction ovarienne). Ces publications concernent le plus souvent plusieurs pesticides à base d'anciennes molécules qui n'ont jamais fait l'objet d'évaluation complète et ne renseignent que rarement sur le niveau d'exposition.

---

<sup>19</sup> Pour plus d'information concernant les critères de classification : Cahiers de notes documentaires – Hygiène et sécurité du travail – N°187, INRS 2002.

3. Des études de corrélation géographiques ont suggéré des associations possibles entre **risque de cancer et expositions environnementales aux pesticides**. Le grand nombre d'associations testées et le type même des enquêtes ne permettent pas de fournir des éléments de preuve suffisants.

Soulevée notamment par Zahm *et al.* (1998), l'hypothèse de l'accroissement du risque de cancer de l'enfant exposé à des pesticides avant la naissance ou pendant la petite enfance n'a pour l'instant été que suggérée.

Enfin, les études épidémiologiques conduites après 1996 ne confirment pas le lien entre cancer du sein et présence d'insecticides organochlorés (Stellman *et al.*, 2000).

Parmi les travaux réalisés sur des sujets exposés professionnellement, la profession agricole a fait l'objet d'études spécifiques. Bien que l'espérance de vie des agriculteurs soit supérieure à la moyenne nationale du fait notamment d'une sous mortalité par cancer, ils présentent une incidence et une mortalité pour certains types de cancers supérieures à la moyenne. Ces cancers sont peu fréquents (cancer des lèvres, de l'ovaire, du cerveau, sarcomes des tissus mous, mélanomes cutanés). Une méta analyse de Acquavella *et al.* (1998) ne confirme l'excès de cancer que pour la localisation des lèvres, résultat qui est discordant avec les travaux de (Blair & Zahm, 1995) du National Cancer Institute des Etats-Unis d'Amérique. Ce lien établi entre ce type de cancer et la profession agricole ne permet cependant pas de conclure en faveur d'un lien entre l'utilisation de pesticides et le cancer des lèvres ; des facteurs confondant, tels que l'exposition aux UV solaires sont évoqués.

Selon Boffeta (2006) aucun lien causal entre des cas de cancer et une exposition professionnelle ou environnementale aux pesticides n'est actuellement établi.

### 6.1 - Présence simultanée de plusieurs substances

La présence dans les eaux de résidus de pesticides concerne généralement plusieurs substances à de faibles doses. Ces mélanges de résidus peuvent avoir des effets cumulatifs sur la santé qui ne sont pas indépendants. Les actions combinées d'un mélange peuvent suivre des modèles d'addition de concentrations ou d'addition de réponses. Il peut y avoir également interaction entre les réponses de chaque molécule qui peuvent se traduire par des effets synergiques ou antagonistes.

Au niveau des denrées alimentaires, les effets cumulatifs ne sont pas pris en considération pour la détermination des limites maximales de résidus établies individuellement pour chaque substance<sup>20</sup>.

Les effets sur la santé liés à une exposition à des molécules en mélange sont généralement considérés comme additifs. Une évaluation des effets dus à ces mélanges est en cours dans différents pays de la Communauté Européenne et aux Etats-Unis. L'US-EPA propose une approche en distinguant trois profils (US EPA, 2000) :

- 1) Substances agissant selon un même mécanisme d'action : des modèles d'additivité des concentrations sont utilisés pour une évaluation cumulative du risque ; l'US-EPA propose un algorithme de classification en sous-classes de substances ayant des courbes dose-réponse similaires.
- 2) Substances ayant des mécanismes d'actions indépendants conduisant à un même effet toxique : des modèles d'additivité des réponses sont utilisés pour une évaluation cumulative du risque.
- 3) Substances dont les mécanismes d'action sont incertains : des modèles englobant les courbes dose-réponse sont utilisés pour donner une estimation du risque.

Dans l'état actuel des connaissances, les données sur les effets des molécules en mélanges restent encore très fragmentaires et ne permettent pas d'intégrer cet aspect dans l'évaluation des risques. Pour ce travail, en cas de présence de pesticides en mélange, un effet additif a été considéré de manière systématique.

### 6.2 – Bilan pour les 58 pesticides et métabolites

Le tableau présenté en annexe 1 récapitule pour chacun des pesticides ayant fait l'objet d'un dépassement de la limite de qualité au cours des années 2001 à 2003, des informations concernant :

- le classement par les instances européennes,
- le classement par le centre international de recherche sur le cancer (CIRC),
- le statut au regard de la directive 91/414/CEE (interdit, inscrit à l'annexe I donc autorisé, évaluation en cours).

<sup>20</sup> Rappel : pour l'eau la limite de qualité ne repose pas sur des critères sanitaires

Des informations plus détaillées sur les données toxicologiques par substance des pesticides sont disponibles sur les sites suivants :

- d'Agritox : <http://www.dive.afssa.fr/agritox/>,
- de l'AESA : [http://www.efsa.eu.int/science/praper/draft\\_assessment\\_reports/catindex\\_en.html](http://www.efsa.eu.int/science/praper/draft_assessment_reports/catindex_en.html),
- et de l'IPCS : <http://www.inchem.org/pages/jmpr.html>.

## 7 - Valeurs de référence

### 7.1 - Valeurs toxicologiques de référence chroniques

Comme pour les autres substances chimiques, les différents organismes dont l'OMS se basent sur les études expérimentales et épidémiologiques pour déterminer une valeur toxicologique de référence chronique.

Une VTR chronique est déterminée pour chaque pesticide en différenciant les substances à effet avec seuil pour lesquelles une dose journalière admissible est proposée, et les substances à effet sans seuil pour lesquelles un excès de risque de cancer est déterminé en fonction de la dose d'exposition. Cette VTR chronique est déterminée pour la voie orale : DJA (OMS), RfD (US-EPA), MRL (ATSDR),... pour les effets à seuil et Excès de risque unitaire – ERU (OMS), Oral slope factor – Sfo (US-EPA),... pour les effets sans seuil.

Le tableau en annexe 3 regroupe les VTR actuellement disponibles pour les molécules détectées dans les eaux de boisson à des concentrations éventuellement supérieures à la limite de qualité.

### 7.2 - Valeurs de référence dans l'eau de boisson : valeurs guides proposées par l'OMS

Pour déterminer les valeurs guides dans l'eau, l'OMS propose une démarche identique à celle proposée pour les autres substances chimiques, en distinguant les substances avec effets toxiques sans seuil des substances avec effets toxiques à seuil. Ces éléments sont détaillés dans la seconde partie du rapport relatif à l' « Evaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement des limites et références de qualité dans les eaux destinées à la consommation humaine ».

#### 7.2.1 - Pesticides ayant des effets toxiques sans seuil :

L'OMS propose une gamme de valeurs guides qui correspond à la concentration dans l'eau de boisson associée à un excès de risque de cancer de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$ .

Parmi les 58 molécules ayant fait l'objet d'un dépassement, seul l'alachlore est considéré comme agissant sans seuil d'effet toxique.

#### 7.2.2 - Pesticides ayant des effets toxiques à seuil :

Pour les pesticides ayant des effets toxiques à seuil, l'OMS a déterminé les valeurs guides à partir de la DJA (dose journalière admissible) à l'aide de la formule suivante :

$$VG = \frac{DJA \times p.c. \times P}{C}$$

où :

- « p.c. » est le poids corporel. Les valeurs de références retenues par l'OMS sont : 60 kg pour un adulte<sup>21</sup>, 10 kg pour un enfant, 5 kg pour un nourrisson,
- « C » est la consommation journalière d'eau de boisson. Les valeurs de références retenues par l'OMS sont : 2 litres pour un adulte<sup>22</sup>, 1 litre pour un enfant, 0,75 litre pour un nourrisson,
- « P » est la proportion de la DJA attribuée à l'eau de boisson, car celle-ci n'est pas habituellement la seule source d'exposition pour l'Homme. Pour la grande majorité des pesticides une part de 10% de la DJA est attribuée aux apports hydriques par l'OMS.

<sup>21</sup> certains organismes, tels que l'US-EPA, retiennent, pour l'adulte, un poids de référence de 70 kg.

<sup>22</sup> certains organismes, tels que l'US-EPA ou Health Canada, retiennent, pour l'adulte, une consommation de 1,5 litres par jour.



Pour l'aldrine, la dieldrine, le chlordane et le lindane, une part de 1% de la DJA est attribuée aux apports hydriques. L'OMS propose des fiches récapitulatives et des valeurs guides pour une centaine de pesticides.

Mais certains pesticides présents dans les ressources en eau ne font pas l'objet de valeurs guides établies par l'OMS. C'est le cas pour une grande partie des 58 molécules identifiées par la DGS (2005). Des "valeurs sanitaires maximales" (VMAX) dans l'eau peuvent être proposées à partir des VTR établies par d'autres organismes, suivant les hypothèses de l'OMS et en attribuant une part de 10% de la VTR aux apports hydriques (Cf. 8.2).

### 7.2.3 - Pesticides et métabolites pour lesquels il n'existe pas de valeur de référence.

Certains pesticides et métabolites ne disposent pas de valeur toxicologique de référence. C'est le cas pour 12 des 58 molécules identifiées par la DGS (2005) (Tableau 17.3 et 17.4).

Le faible nombre de dépassements observés et les caractéristiques physico-chimiques de certaines de ces molécules (Tableau 17.3 et 17.4) conduit à s'interroger sur la validité du résultat et ou le caractère exceptionnel de la contamination.

Certaines des molécules retrouvées dans l'eau de boisson à des concentrations supérieures à la limite de qualité sont des métabolites de pesticides interdits (hormis le dichlobénil).

**En l'absence de valeur toxicologique de référence pour 5 pesticides (Cf. Tableau 17.3), le groupe de travail n'est pas en mesure d'évaluer le risque sanitaire.**

Tableau 17.3 : Liste des pesticides ayant fait l'objet d'un dépassement de la limite de qualité dans les eaux et pour lesquelles aucune VTR n'est proposée.

Substance	Informations complémentaires (des précisions concernant l'interdiction de ces pesticides sont indiquées en annexe 2)	Nombre d'analyses non conforme / nombre d'analyses totales
1,2-dibromométhane	interdit	23 / 1112
1,3-dichloropropylène-trans	interdit	1 / 225
Anthraquinone	Niveau d'exposition acceptable pour l'opérateur : AOEL = 0.015; DSE = 1.5 mg/kg p.c./j; FS = 100; (ComTox, 2001)	1 / 81
Dinoterbe	Interdit	1 / 2673
Secbuméton	interdit	1/8814

#### Les métabolites de pesticides :

Concernant les **molécules interdites**<sup>23</sup> : atrazine, simazine, terbuméton et terbutylazine, l'ensemble des métabolites est jugé pertinent. Il convient alors d'évaluer au travers de l'étude de leur monographie, si l'utilisation de la VTR de la molécule mère est suffisamment sécuritaire pour évaluer les risques sanitaires liés à la présence de ces substances dans l'eau de boisson :

- concernant les métabolites de l'atrazine retrouvés dans l'eau de boisson : la désétylatrazine et la 2-hydroxyatrazine ont une toxicité équivalente ou inférieure à celle de l'atrazine. Au vu des données toxicologiques disponibles dans la monographie de l'atrazine, l'utilisation de la VTR de l'atrazine pour évaluer les risques sanitaires liés à la présence de ces métabolites semble être suffisamment sécuritaire (*European Commission, 1996a*).  
Concernant la déséthyl déisopropylatrazine, les recherches n'ont pas permis de fournir des renseignements sur la toxicité de cette molécule.
- La déséthyl simazine a une toxicité équivalente ou inférieure à celle de la simazine. Au vu des données toxicologiques disponibles dans la monographie de la simazine, l'utilisation de la VTR de la simazine pour évaluer les risques sanitaires liés à la présence de ce métabolite semble être suffisamment sécuritaire (*European Commission, 1996b*).
- concernant la déséthyl terbutylazine : la terbutylazine est en cours de réévaluation au niveau européen (liste 3), ainsi la monographie n'est pas actuellement disponible.
- concernant le déséthyl terbuméton : aucune information n'est disponible concernant la toxicité de cette molécule.

<sup>23</sup> Des détails quant à leur interdiction sont indiqués dans l'annexe 1

Concernant les **molécules autorisées**, il convient dans un premier temps, d'évaluer la pertinence du métabolite détecté. Dans un second temps, il convient d'évaluer au travers de l'étude de leur monographie, si l'utilisation de la VTR de la molécule mère est suffisamment sécuritaire pour évaluer les risques sanitaires liés à la présence de ces substances dans l'eau de boisson.

Le dichlobénil est en cours de réévaluation au niveau européen (liste 3), ainsi la monographie n'est pas actuellement disponible.

Tableau 17.4 : Liste des métabolites de pesticides ayant fait l'objet d'un dépassement de la limite de qualité dans les eaux.

Substance	Informations complémentaires		Nombre d'analyses non conforme / nombre d'analyses totales
2,6 -dichlorobenzamide	métabolite du dichlobénil	dossier déposé en liste 3 pour son évaluation européenne	2 / 233
déséthyl atrazine	métabolite de l'atrazine (interdit)	Les données disponibles montrent que cette molécule a une toxicité équivalente à celle de l'atrazine	4488 / 25696
déséthyl déisopropyl atrazine	métabolite de l'atrazine (interdit)	Absence de données dans la monographie de l'atrazine	4 / 490
2-hydroxy atrazine	métabolite de l'atrazine (interdit)	Les données disponibles montrent que cette molécule est moins toxique que l'atrazine	1 / 1520
déséthyl simazine	métabolite de la simazine (interdit)	Les données disponibles montrent que cette molécule a une toxicité équivalente à celle de la simazine	182 / 18018
Terbuméton-déséthyl	métabolite du terbuméton (interdit)	Absence de données	4 / 2366
Terbutylazine déséthyl	Métabolite de la terbutylazine (interdit en France)	Dossier déposé en liste 3 pour son évaluation européenne	56 / 2528

### 7.3 - Valeurs de référence dans les eaux de boisson : Valeurs réglementaires françaises.

La directive 80/778/CEE du 15 juillet 1980 relative à la qualité des **eaux destinées à la consommation humaine** a fixé, pour les pesticides, une **concentration maximale admissible de 0,1 µg/L par substance ainsi qu'une valeur de 0,5 µg/L pour le total des substances**. La limite de qualité de 0,1 µg/L a été fixée dans un objectif de précaution en considérant que les pesticides n'étaient pas des constituants naturels des eaux et, qu'en conséquence, on ne devait pas les y retrouver. Cette valeur correspond aux seuils de détection des méthodes d'analyses disponibles au début des années 1970 pour les pesticides recherchés à l'époque. Elle n'est pas fondée sur une approche toxicologique et n'a donc pas de signification sanitaire.

A la fin des années 80, quand l'évolution des moyens d'analyse a permis d'améliorer les conditions de contrôle des pesticides dans les eaux d'alimentation, des teneurs en pesticides inférieures ou égales à 0,1 µg/L ont pu être détectées.

Cependant la directive 98/83/CE du 3 novembre 1998 et le code de la santé publique ont reconduit les valeurs paramétriques de 0,1 µg/L<sup>24</sup> pour chaque pesticide, y compris les "*métabolites et les produits de dégradation et de réaction pertinents*", et de 0,5 µg/L pour le total des substances.

En outre, le code de la santé publique fixe des limites de qualité pour les **eaux brutes** utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine. Ainsi, leur teneur en pesticides **ne peut dépasser 2 µg/L d'eau par substance individualisée et 5 µg/L pour le total des substances**.

<sup>24</sup> à l'exception de l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore et l'heptachlorépoxyde pour lesquels une limite de qualité est fixée à 0,03 µg/L

## 8 - Evaluation du risque

### 8.1 - Pesticides ayant des effets toxiques sans seuil

Parmi les 58 molécules, seul l'alachlore est considéré comme ayant des effets toxiques sans seuil.

L'OMS propose une valeur guide pour l'alachlore de 20 µg/L, correspondant à un excès de risque unitaire de 10<sup>-5</sup> construit à partir de l'étude de Stout (1983) qui a montré des tumeurs bénignes et malignes du cornet nasal, des tumeurs bénignes de l'estomac et des tumeurs malignes de la thyroïde chez le rat. Ainsi, l'ingestion pendant la vie entière d'une eau contenant 2 µg/L d'alachlore est associée à un excès de risque de 10<sup>-6</sup>.

### 8.2 - Pesticides ayant des effets toxiques avec seuil

En raison des difficultés à évaluer précisément les parts respectives d'exposition des différents vecteurs (aliments, air et eau) et compte tenu des hypothèses proposées par l'OMS, une part de 10% de la VTR est attribuée par défaut aux apports hydriques<sup>25</sup>.

En tenant compte d'une consommation de 2 litres par jour, d'un poids corporel de référence pour un adulte égal à 60 kg, et en utilisant la démarche OMS, une valeur sanitaire maximale dans l'eau (VMAX) peut être calculée pour chaque pesticide, à partir des VTR proposées par l'OMS ou d'autres organismes (Cf. Annexe 3 et 4).

Parmi les 58 molécules ayant fait l'objet d'un dépassement de la limite de qualité dans l'eau :

- l'Organisation mondiale de la santé (OMS) propose une valeur guide pour 21 pesticides en se fondant sur une VTR qu'elle a identifiée comme la plus pertinente,
- le Joint FAO<sup>26</sup>/OMS Meeting on Pesticide Residues (JMPR) propose une VTR pour certains pesticides,
- enfin, certaines substances ont fait l'objet d'une réévaluation complète dans le cadre de la directive européenne 91/414 : une VTR est alors proposée, soit dans un avis de l'AESA, soit dans les rapports d'examen technique (review report)<sup>27</sup>.

Ainsi, pour chaque substance, a été retenue la valeur la plus conservatrice parmi les VTR proposées (Cf. annexe 4) par ces trois instances : OMS, JMPR ou Union Européenne ; à défaut (i) la valeur proposée par la Commission d'étude de la toxicité des produits antiparasitaires à usage agricole et des produits assimilés (Com Tox) ou par l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (Afssa) a été prise en compte ; ou (ii) les valeurs proposées par des instances scientifiques reconnues au sein d'autres pays sont retenues : ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), US EPA (US Environmental protection agency), RIVM (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene), Australian Office of Chemical Safety (OCS).

Le tableau 17.5 récapitule les valeurs sanitaires maximales ainsi obtenues pour les pesticides cités dans le rapport DGS (DGS, 2005).

Tableau 17.5 : Description de la construction des VMAX pour les molécules ayant fait l'objet d'au moins un dépassement de la limite de qualité au cours des années 2001 à 2003.

Substances	VTR Chronique (mg/kg p.c./j)	Origine de la VTR	Part VTR attribuée à l'eau	VMAX (µg/L)
1,2-dibromométhane	/			-
1,2-Dichloropropane	0,014	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	40
1,3-dichloropropylène-trans	/			-
2,4-D	0,01	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	30
2,4-MCPA	0,0005	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	2
2,6 -dichlorobenzamide (métabolite dichlobénil)	/			-
aldicarbe	0,003	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	10
aldrine et dieldrine (somme)	0,0001	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	1 %	0,03

<sup>25</sup> pour l'aldrine, la dieldrine, le chlordane et le lindane, l'OMS attribue une part est égale à 1% de la DJA

<sup>26</sup> Food and Agriculture Organization

<sup>27</sup> [http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/exist\\_subs\\_rep\\_en.htm](http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/exist_subs_rep_en.htm)

Substances	VTR Chronique (mg/kg p.c./j)	Origine de la VTR	Part VTR attribuée à l'eau	VMAX (µg/L)
aminotriazole = amitrole	0,001	UE, 2001	10 %	3
anthraquinone	/			-
atrazine	0,0005	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	2
déséthyl atrazine (métabolite atrazine)	0,0005	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	2
2-hydroxy atrazine (métabolite atrazine)	0,0005	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	2
déséthyl simazine (métabolite simazine)	0,00052	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	2
bentazone	0,1	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	300
carbendazime	0,1	JMPR, 2005	10 %	300
carbofuran	0,001	EFSA, 2006	10 %	3
chlordécone	0,0005	ATSDR, 1995 ; Afssa, 2003 <sup>28</sup>	10 %	1,5
chlortoluron	0,0113	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	30
cyanazine	0,0002	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	0,6
cymoxanil	0,016	ComTox, 1999	10 %	48
dichlobenil	0,01	AUS, 1992	10 %	30
dichlorvos	0,00008	EFSA, 2006	10 %	0,24
dieldrine et aldrine (somme)	0,0001	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	1 %	0,03
dinoseb	0,001	EPA, 1989	10 %	3
dinoterbe	/			-
diuron	0,007	EFSA, 2005	10 %	21
ethofumésate	0,07	UE, 2002	10 %	210
fénoprop	0,003	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	9
fenpropidine	0,005	Com Tox, 1995	10 %	15
fenpropimorphe	0,003	JMPR, 2004	10 %	9
folpel = folpet	0,1	EFSA, 2006 ; JMPR, 2004	10 %	300
glyphosate et AMPA (somme)	0,3	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	900
HCH gamma (lindane)	0,005	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	1 %	2
hexachlorobutadiène	0,0002	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	0,6
hexazinone	0,033	EPA, 1990	10 %	99
imazalile	0,025	UE, 1997	10 %	75
imazaméthabenz	0,06	Com Tox, 2004	10 %	180
ioxynil	0,005	UE, 2004	10 %	15
isoproturon	0,003	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	9
linuron	0,003	UE, 2003	10 %	9
mécoprop	0,00333	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	10
metaldehyde	0,025	Com Tox, 2001	10 %	75
métolachlore	0,0035	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	10
norflurazon	0,04	EPA, 1991	10 %	60
oxadiazon	0,0036	Com Tox, 2004	10 %	10,8
oxadixyl	0,01	Aus, 1988	10 %	30
parathion méthyl	0,003	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	9
prométryne	0,004	EPA, 1992	10 %	12
propazine	0,02	EPA, 1990	10 %	60
secbuméton	/			-
simazine	0,00052	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	2
déséthyl déisopropyl atrazine	/			-
terbuméton-déséthyl (métabolite terbuméton)	/			-
terbuthylazine	0,0022	OMS, directives qualité eau de boisson, 2004	10 %	7
terbuthylazine déséthyl (métabolite terbuthylazine)	/			-
terbutryne	0,001	EPA, 1988	10 %	3

<sup>28</sup> avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments du 10 décembre 2003 relatif à l'évaluation des risques liés à la consommation de denrées alimentaires contaminées par la chlordécone en Martinique et en Guadeloupe

### 8.3 - Bilan

Pour les 58 molécules pré citées, il a été possible de déterminer une VMAX pour 48 pesticides et métabolites :

- 21 ont une VTR et une VG OMS (utilisée comme VMAX) ;
- 24 ont une VTR à partir de laquelle a été calculée une valeur sanitaire maximale (VMAX) selon la démarche proposée par l'OMS.
- 3 sont des métabolites de triazines et la VG OMS (utilisée comme VMAX) de la molécule mère peut être retenue ;

La VMAX est supérieure ou égale à 2 µg/L pour 42 pesticides ou métabolites. Dans 6 cas, elle est inférieure à 2 µg/L : aldrine et dieldrine, cyanazine, chlordécone, dichlorvos et hexachlorobutadiène.

Il n'a pas été possible de déterminer une VMAX pour 9 pesticides et métabolites :

- 5 ne disposent pas de VTR ;
- 4 sont des métabolites de pesticides et n'ont pas de VTR spécifiques ;

L'alachlore est une substance qui est caractérisée par des effets toxiques sans seuil, l'OMS propose donc une gamme de valeurs guides qui correspond à la concentration dans l'eau de boisson associée à un excès de risque de cancer de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$ .

Ainsi,

- pour les pesticides caractérisés par des **effets toxiques à seuil**, l'ingestion d'une eau contenant un pesticide ou métabolite à une concentration inférieure ou égale à la valeur sanitaire maximale (VMAX) n'entraîne, sur la base des critères toxicologiques retenus et en l'état actuel des connaissances, aucun effet néfaste pour la santé,
- pour les molécules caractérisées par des **effets toxiques sans seuil**, seul l'alachlore a fait l'objet de dépassements. Pour ce pesticide l'ingestion d'une eau contenant 2 µg/L pendant la vie entière est associée à un excès de risque de cancer de  $10^{-6}$ ,
- en cas de présence simultanée de plusieurs pesticides ou métabolites il est proposé d'adopter une démarche identique à celle qui suppose que le mode d'action de ces substances est caractérisé par l'additivité des effets.

Ainsi, l'utilisation d'une eau pour laquelle les concentrations en pesticides sont telles que la somme des rapports calculés pour chaque molécule détectée entre sa concentration et sa Vmax reste inférieure à 1, permettrait :

1. le respect la valeur sanitaire maximale (VMAX) pour chaque pesticide,
2. la prise en compte d'éventuels effets combinés.

**En l'absence de valeur toxicologique de référence pour 5 pesticides (Cf. Tableau 17.3), le groupe de travail n'est pas en mesure d'évaluer le risque sanitaire.**

Cette fiche devra être régulièrement actualisée au vu :

- des conclusions des réévaluations complètes des substances actives dans le cadre de la directive européenne 91/414/CEE,
- des connaissances nouvelles relatives aux apports alimentaires,
- des pesticides et métabolites identifiés dans l'eau distribuée,

## Sources bibliographiques

- Acquavella J., Olsen G., Cole P., Ireland B., Kaneene J., Schuman S., Holden L. (1998) Cancer among farmers: a meta-analysis. *Ann Epidemiol.* Jan;8(1):64-74.
- Blair A, Zahm SH. (1995) Agricultural exposures and cancer. *Environ Health Perspect.* Nov ; 103 Suppl 8 : 205-8
- Boffeta P. (2006) Human cancer from environmental pollutants : The epidemiological evidence *Mutat Res*, 608 (2) : 157-162
- Brown T.P., Rumsby P.C., Capleton A.C., Rushton L., Levy L.S. (2006) Pesticides and Parkinson's disease – Is there a link? *Environ Health Perspect* 2006, 114; 2: 156-164
- Direction Générale de la Santé (DGS - 2005) Les pesticides dans l'eau potable, 2001-2003. Guide technique - Eau et Santé ; Direction générale de la santé. [www.sante.gouv.fr](http://www.sante.gouv.fr)
- European Commission (1996a) Monograph atrazine Peer review program, reporter member state UK 5498/ECCO/PSD97 16 697. Vol 1, 2 et 3
- European Commission (1996b) Monograph simazine Peer review program, reporter member state UK 5499/ECCO/PSD97 16 697. Vol 1, 2 et 3
- Kamel F., Hoppin J.A. (2004) Association of pesticides exposure with neurologic dysfunction and disease. *Environ Health Perspect*, 112; 9: 950-958
- Organisation mondiale de la santé, Genève - Directives de qualité pour l'eau de boisson - :  
Volume 1 : Recommandations, 1994  
Volume 2 : Critères sanitaires et autres informations de confirmation, 1996,  
Additif au volume 1 : recommandations, 1998  
Actualisation des recommandations, 2003-2004 : [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwg/guidelines2/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/guidelines2/en/)
- ORP - Afssa, Afsse, Ifen (2004). Observatoire des Résidus de Pesticides, Etude de faisabilité. Rapport non publié, disponible sur le site Internet de l'ORP : <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr/>.
- Stellman S.D., Djordjevic M.V., Britton J.A., Muscat J.E., Citron M.L., Kemeny M., Busch E., Gong L. (2000) Breast cancer risk in relation to adipose concentrations of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Long Island, New York. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev.* Nov ;9 (11) : 1241-9
- Stout LD et al. A chronic study of alachlor administered in feed to Long-Evans rats. Vols. I and II. St Louis, MO, Monsanto Agricultural Company, 1983 (unpublished report no. CDL:252496 submitted to WHO)
- Zahm S.H., Ward M.H (1998) Pesticides and childhood cancer. *Environ Health Perspect*, 106; suppl 3: 893-908
- US Environmental Protection Agency – US EPA (2000) Supplementary Guidance for Conducting Health Risk Assessment of Chemical Mixtures - EPA/630/R-00/002 August 2000 [http://www.epa.gov/ncea/raf/pdfs/chem\\_mix/chem\\_mix\\_08\\_2001.pdf](http://www.epa.gov/ncea/raf/pdfs/chem_mix/chem_mix_08_2001.pdf)

## ANNEXE 1 : liste des 58 molécules ayant fait l'objet de non conformités dans l'eau distribuée au cours des années 2001 à 2003

Substance	Activité biologique principale	Famille chimique	Symboles et phrases de risque	Classement CMR européen	Classement CIRC	Statut UE	texte	Présence dans la base agritox
HERBICIDES								
Atrazine-2-hydroxy Atrazine déséthyl Atrazine déséthyl déisopropyl Atrazine-déisopropyl = Atrazine	herbicide	triazine	Xn; NR: 43-48/22-50/53(source ecb)		3	Non inscription à l'Annexe I Retrait septembre 2005 Et au plus tard le 31 décembre 2007  Interdit en France depuis le 30 septembre 2003	Décision 2004/247/CE  Avis JORF 27/11/2001	
Cyanazine	herbicide	triazine	Xn; NR: 22-50/53 (source ecb)			Interdit depuis décembre 2003  Interdit en France depuis le 30 septembre 2003	Règlement 2076/2002 Avis JORF 27/11/2001	
Hexazinone	herbicide	triazine	Xn N R22 R36 R50/53			Interdit depuis décembre 2003  Mais autorisation France conifères, lavande, sauge, réglisse, luzerne, canna à sucre jusqu'au 31 décembre 2007	Règlement 2076/2002 Avis JORF 18/8/2002	x
Prométryne	herbicide	triazine	Exempte de classement			Interdit depuis décembre 2003  Mais autorisation France céleri, lentilles, poireaux jusqu'au 31 décembre 2007	Règlement 2076/2002 Avis JORF 18/8/2002	x
Propazine	herbicide	triazine	Xn; NR: 40-50/53 (source ecb)	Carc. Cat. 3; R40 (source ecb)		Interdit depuis décembre 2003	Règlement 2076/2002	
Secbuméton	herbicide	triazine	Xn; NR: 22-36-50/53 (source ecb)			Interdit depuis décembre 2003	Règlement 2076/2002	
Simazine	herbicide	triazine	Xn; NR: 40-50/53 (source ecb)	Carc. Cat. 3; R40 (source ecb)	3	Non inscription à l'Annexe I Retrait septembre 2005 Et au plus tard le 31 décembre 2007  Interdit en France depuis le 30 septembre 2003	Décision 2004/247/CE  Avis JORF 27/11/2001	
Terbuthylazine Terbuthylazine déséthyl	Algicide, Herbicide, Microbiocide	triazine	-			liste 3 troisième phase du programme  Interdit en France depuis le 30 juin 2004	Règlement 1490/2002 Avis JORF 26/9/2003	
Terbuméton-déséthyl	herbicide	triazine	Xn; NR: 22-50/53 (source ecb)			Interdit depuis décembre 2003	Règlement 2076/2002	

Substance	Activité biologique principale	Famille chimique	Symboles et phrases de risque	Classement CMR européen	Classement CIRC	Statut UE	texte	Présence dans la base agritox
Terbutryne	Terbutryne	triazine	-			Interdit depuis décembre 2003	Règlement 2076/2002 Avis JORF 18/8/2002	
2,4-D	herbicide	aryloxyacide	Xn N R22 R37 R41 R43 R52/53			Annexe I	Directive 2001/103/CE	x
Fénoprop	herbicide	aryloxyacide	Xn NR: 22-38-50/53 (source ecb)			Interdit depuis décembre 2003	Règlement 2076/2002	
Mécoprop	herbicide	aryloxyacide	Xn N R22 R38 R41 R50/53			Annexe I	Directive 2003/70/CE	x
2,4-MCPA pour MCPA	herbicide	aryloxyacide	Xn R22 R38 R41			Annexe I <i>suspendu</i>	Directive 2005/57/CE	x
Chlortoluron	herbicide	urée	Xn N R40 R50/53 R63	cancérogène 3 <sup>ème</sup> catégorie, toxique pour la reproduction, 3 <sup>ème</sup> catégorie		Annexe I <i>suspendu</i>	Directive 2005/53/CE	x
Diuron	herbicide	urée	Xn N R22 R40 R48/22 R50/53	cancérogène 3 <sup>ème</sup> catégorie		évaluation en cours DAR liste 2 deuxième phase du programme	Règlement 703/2001	x
Isoproturon	herbicide	urée	Xn N R40 R50/53	cancérogène 3 <sup>ème</sup> catégorie		Annexe I	Directive 2002/18/CE	x
Linuron	herbicide	urée	T N R22 R40 R48/22 R50/53 R61 R62	cancérogène 3 <sup>ème</sup> catégorie, toxique pour la reproduction 2 <sup>ème</sup> catégorie		Annexe I	Directive 2003/31/CE	x
Dinoseb	herbicide	dérivé dinitrophénol	T; NR: 61-62-24/25-36- 44-50/53 (source ecb)	Repr. Cat. 2; R61 Repr. Cat. 3; R62 (source ecb)		Interdit	Directive 1990/553 Modifiant la directive 1979/117/CEE	
Dinoterbe	herbicide	dérivé dinitrophénol	T+; NR: 61-24-28-44- 50/53 (source ecb)	Repr. Cat. 2; R61 (source ecb)		Non inscription à l'Annexe I Retrait octobre 1998	Décision 1998/269/CE	
Alachlore	herbicide	chloroacetanilide	Xn N R22 R40 R43 R50/53	cancérogène, 3 <sup>ème</sup> catégorie		évaluation en cours liste 1 <i>suspendu</i>	Règlement 3600/92	
Métolachlore	herbicide	chloroacetanilide				Interdit depuis décembre 2003	Règlement 2076/2002 Avis JORF 18/8/2002	x
Bentazone	herbicide	thiadiazinone	Xn R22 R36 R43 R52/53			Annexe I	Directive 2000/68/CE	x
Norflurazon	herbicide	pyridazinone	-			Interdit depuis décembre 2003	Règlement 2076/2002 Avis JORF 18/8/2002	



Substance	Activité biologique principale	Famille chimique	Symboles et phrases de risque	Classement CMR européen	Classement CIRC	Statut UE	texte	Présence dans la base agritox
Imazaméthabenz	herbicide	imidazolinone	Xi R43			Non inscription à l'Annexe I Retrait septembre 2006 Mais autorisation France céréales jusqu'au 31 décembre 2007	Décision 2005/303/CE Règlement 1335/2005 Avis JORF 4/5/2006	x
Ethofumésate	herbicide	benzofuranyl alkylsulfonate	N R51/53			Annexe I	Directive 2002/37/CE	x
Glyphosate	herbicide	acide aminé	Xi N R41 R51/53			Annexe I	Directive 2001/99/CE	x
AMPA	métabolite du glyphosate							
loxynil	herbicide	benzotrile	T N R21 R23/25 R36 R48/22 R50/53 R63			Annexe I	Directive 2004/58/CE	x
Oxadiazon	herbicide	oxadiazole	N R50/53			liste 3 troisième phase du programme	Règlement 1490/2002	x
Aminotriazole = amitrole	herbicide	triazole	Xn N R48/22 R51/53 R63	toxique pour la reproduction, 3 <sup>ème</sup> catégorie	3	Annexe I	Directive 2001/21/CE	x
2,6 Dichlorobenzamide sous produit du dichlobenil	herbicide	benzotrile	Xn N R21 R51/53			Dossier déposé liste 3 troisième phase du programme	Règlement 1490/2002	x
<b>FONGICIDES</b>								
Carbendazime	fongicide	Carbamate benzimidazole	T N R46 R50/53 R60 R61	mutagène 2 <sup>ème</sup> catégorie, toxique pour la reproduction, 2 <sup>ème</sup> catégorie		évaluation en cours liste 1 première phase du programme <i>suspendu</i>	Règlement 3600/92	x
Cymoxanil	fongicide	azote aliphatique	Xn N R22 R43 R50/53			liste 3 troisième phase du programme	Règlement 1490/2002	x
Folpel = folpet	fongicide	dicarboximide	Xn N R20 R36 R40 R43 R50	cancérogène 3 <sup>ème</sup> catégorie		évaluation en cours DAR liste 2 deuxième phase du programme	Règlement 703/2001	x
Fenpropimorphe	fongicide	morpholine	Xn N R22 R38 R51/53 R63	toxique pour la reproduction 3 <sup>ème</sup> catégorie		Dossier déposé liste 3 troisième phase du programme	Règlement 1490/2002	x
Fenpropidine	fongicide	pipéridine	Xn N R22 R36 R43 R50/53			Dossier déposé liste 3 troisième phase du programme	Règlement 1490/2002	x
Imazalile	fongicide	imidazole	Xn N R20/22 R41 R50/53			Annexe I	Directive 1997/73/CE	x
Oxadixyl	fongicide	anilide	-			Interdit depuis décembre 2003	Règlement 2076/2002 Avis JORF 18/8/2002	

Substance	Activité biologique principale	Famille chimique	Symboles et phrases de risque	Classement CMR européen	Classement CIRC	Statut UE	texte	Présence dans la base agritox
Hexachlorobutadiène	fongicide		-		3	-	-	
<b>INSECTICIDES</b>								
Aldicarbe sulfoné = Aldicarbe	insecticide nématocide	carbamate	T+ N R24 R26/28 R50/53		3	Non inscription à l'Annexe I Retrait septembre 2003 Mais autorisation France betterave à sucre et vignes jusqu'au 31 décembre 2007	Décision 2003/199/CE Avis JORF 18/4/2003	x
Carbofuran	insecticide nématocide	carbamate	T+ N R26/28 R50/53			évaluation en cours DAR liste 1 deuxième phase du programme	Règlement 703/2001	x
Aldrine	insecticide	organochloré	T; NR: 24/25-40- 48/24/25-50/53		3	Interdit	Règlement 850/2004 Modifiant la directive 1979/117/CEE	
Dieldrine	insecticide	organochloré	T+; NR: 25-27-40- 48/25-50/53		3	Interdit	Règlement 850/2004 Modifiant la directive 1979/117/CEE	
HCH gamma (lindane)	insecticide, rodenticide	organochloré	T; NR: 20/21-25-48/22- 64-50/53 (source ecb)		2B	Interdit Non inscription à l'Annexe I Interdit en France depuis le 1 <sup>er</sup> juillet 1998	Règlement 850/2004 Modifiant la directive 1979/117/CEE Décision 2000/801/CE Avis JORF 15/2/1997	
Chlordécone	insecticide	organochloré	T; NR: 24/25-40-50/53 (source ecb)	Carc. Cat. 3; R40 (source ecb)	2B	Interdit Mais autorisé en France jusqu'en 1990, usage se prolongeant jusqu'en 1993	Règlement 850/2004 Modifiant la directive 1979/117/CEE Arrêté du 3 juillet 1990	
Parathion méthyl	Insecticide, nématocide	organophosphoré	T+; NR: 5-10-24-26/28- 48/22-50/53 (source ecb)			Non inscription à l'Annexe I Retrait septembre 2005 Interdit en France depuis le 31 décembre 2003	Décision 2003/166/CE Avis JORF 26/3/2003	
Dichlorvos	insecticide	organo-phosphoré	T+ N R24/25 R26 R43 R50		2B	évaluation en cours DAR liste 2 deuxième phase du programme	Règlement 703/2001	x
<b>AUTRES</b>								
1,2-dibromométhane = bromure de méthylène	fumigant, nématocide	organohalogéné	Xn R: 20-52/53 (source ecb)		2A	Interdit	Directive 1979/117/CEE	

Substance	Activité biologique principale	Famille chimique	Symboles et phrases de risque	Classement CMR européen	Classement CIRC	Statut UE	texte	Présence dans la base agritox
1,2-dibromo-3-chloropropane	fumigant, nématocide	organohalogéné	TR: 45-46-60-25-48/20/22-52/53 (source ecb)	Carc. Cat. 2; R45Muta. Cat 2; R46Repr. Cat. 1; R60 (source ecb)	2B			
1,2-dichloropropane	fumigant, nématocide	organohalogéné	F; XnR: 11-20/22 (source ecb)		3	Interdit depuis décembre 2003	Règlement 2076/2002	
1,3 dichloropropylène-trans Si = 1,3 dichloropropène	fumigant, nématocide	organohalogéné	T N R10 R20/21 R25 R36/37/38 R43 R50/53		2B	1,3 dichloropropène-cis Interdit depuis juillet 2003 1,3 dichloropropène CAS 542-75-6 évaluation en cours DAR liste 2	Règlement 2076/2002 Règlement 703/2001	x
Metaldehyde	molluscicide	2,4,6,8-Tetraméthyl-1,3,5,7-tetraoxocane	Xn R10 R22			liste 3 troisième phase du programme	Règlement 1490/2002	x
Anthraquinone	répulsif oiseaux	- C14 H8 O2	-			Notifiée liste 4 quatrième phase du programme	Règlement 2229/2004	x fiche vide

DAR : Draft Assessment Report, projet de rapport d'évaluation de l'AESA (Autorité européenne de sécurité des aliments).

**Tableau complété avec les informations disponibles sur les sites suivants, mai 2006 :**

European Commission > DG Health and Consumer Protection > Overview > Plant Health Plant Protection Products - Existing active substances decisions and review reports: [http://ec.europa.eu/comm/food/plant/protection/evaluation/exist\\_subs\\_rep\\_en.htm](http://ec.europa.eu/comm/food/plant/protection/evaluation/exist_subs_rep_en.htm)

Ecb : European Chemicals Bureau, <http://ecb.jrc.it/classification-labelling/>

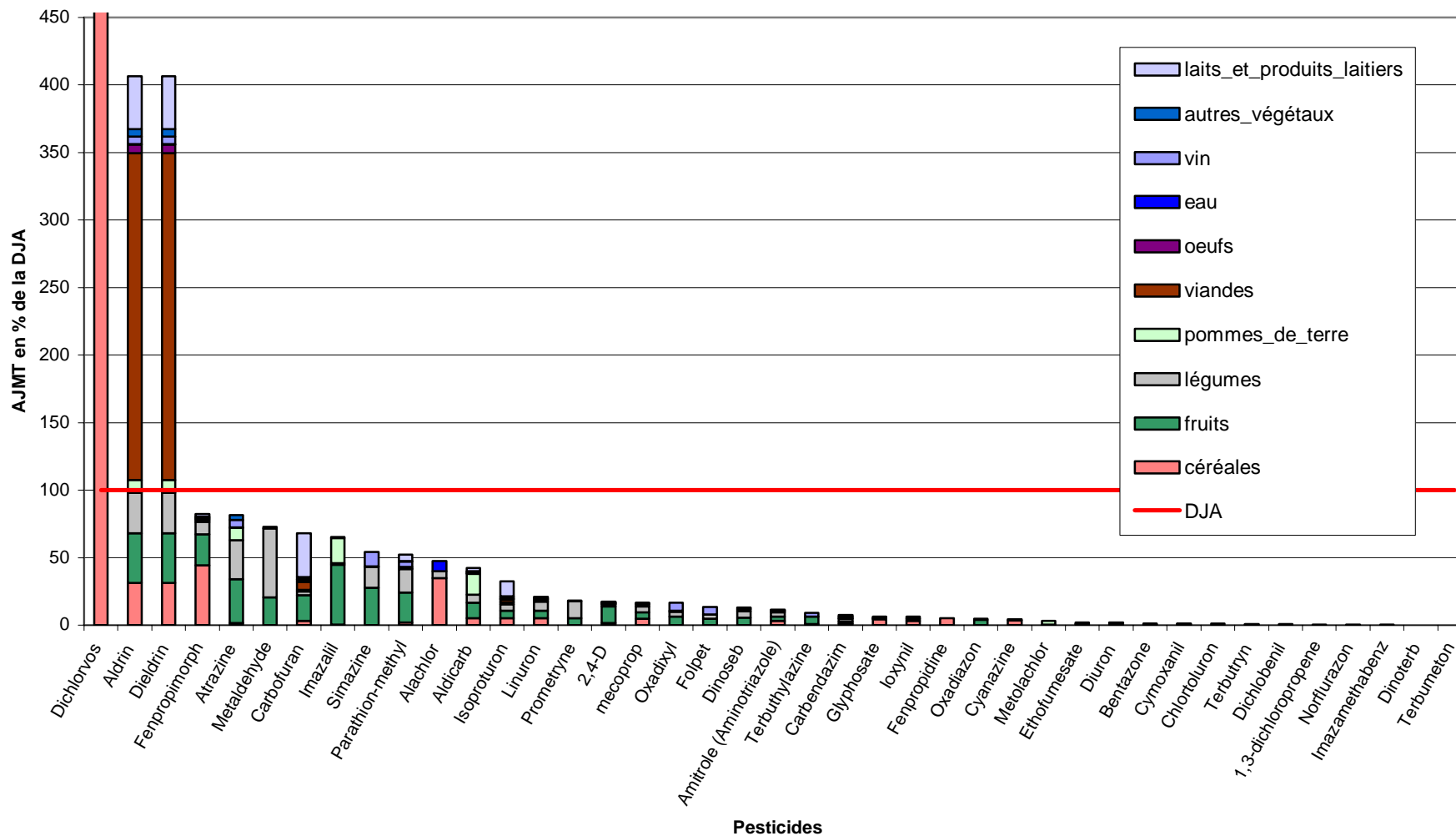
Pan Pesticide Database : <http://www.pesticideinfo.org/Index.html>

Compendium of Pesticide Common Names : <http://www.hclrss.demon.co.uk/index.html>

CIRC : <http://monographs.iarc.fr/FR/Classification/crthallalphi.php>

ANNEXE 2 : Contributions des classes d'aliments sur la vie entière pour les 29 pesticides détectés à une teneur supérieure à la limite de qualité au moins une fois en 2001-2003 et ayant une DJA et des LMR.

Dernière mise à jour : juillet 2006



**ANNEXE 3 : Détails de la construction des valeurs guides dans l'eau de boisson pour les substances disposant d'un VG parmi les 58 molécules ayant fait l'objet de non conformités dans l'eau distribuée au cours des années 2001 à 2003**

Substance	VG ou Health Based Value OMS (µg/L)	Mode de construction de la valeur OMS			
		DJA OMS	Espèce(s)	Effet critique	Part de la DJT
1,2 dichloropropane	40	14	rat	Adénomes et carcinomes hépatocellulaires	10%
2,4-D	30	10	1 an chien 2 ans rats	Lésions histopathologiques dans le rein et le foie (chien) lésions rénales (rat)	10%
Alachlore	20, µg/l	ERU vie entière 10-5 - Modèle multi étape linéarisé	Rats	Tumeurs bénignes et malines du cornet nasal, tumeurs malignes de l'estomac et tumeurs bénignes de la thyroïde	100%
Aldicarbe sulfoné	10, µg/l	3 µg/kg p.c./j	Homme	Inhibition de l'acétylcholinestérase	10%
Aldrine	0,03 µg/l	0,1 µg/kg pcj (PTDI)	Chien et Rats	Tumeurs du foie	1%
AMPA	900 µg/l	300 µg/kg p.c./j	Rat (26 mois)	Pas d'effet	10%
Atrazine	2 µg/l	0,5 µg/kg p.c./j	rat	Tumeurs mammaires	10%
Bentazone	300 µg/l	100 µg/kg p.c./j	rat, souris, chien	Effets hématologiques	10%
Carbofuran	7 µg/l	2 µg/kg p.c./j	chien (hommes)	Inhibition de l'acétylcholinestérase	10%
Chlortoluron	30 µg/l	11,3 µg/kg p.c./j	souris	Adénomes et carcinomes rénaux	10%
Cyanazine	0,6 µg/l	0,2 µg/kg p.c./j	rat	Hyperactivité chez rat mâle	10%
Dieldrine	0,03 µg/l	0,1 µg/kg p.c./j	Chien et Rats	Tumeur du foie	1%
Fénoprop	9 µg/l	3 µg/kg p.c./j	chien	effet sur le foie	10%
Glyphosate	900 µg/l	300 µg/kg p.c./j	Rat (26 mois)	Pas d'effet	10%
Hexachlorobutadiène	0,6 µg/l	0,2 µg/kg p.c./j	rat	Toxicité rénale	10%
Isoproturon	9 µg/l	3 µg/kg p.c./j	Chien et Rats	Tumeurs hépatocellulaires	10%
Lindane (HCH gamma)	2 µg/l	5 µg/kg p.c./j	rat	Tumeur du foie / Immunotoxicité	1%
2,4-MCPA	2 µg/l	0,5 µg/kg p.c./j	chien	Toxicité rénale et hépatique	10%
Mécoprop	10 µg/l	3,33 µg/kg p.c./j	rat	Effets sur le poids des reins	10%
Métolachlore	10 µg/l	3,5 µg/kg p.c./j	chien	Décroissance poids du rein	10%
Parathion méthyl	9 µg/l	3 µg/kg p.c./j	rat	dégénération de la rétine, réduction de l'activité des acétyles cholinestérases du SNC	10%
Simazine	2 µg/l	0,52 µg/kg p.c./j	rat	Augmentation des tumeurs mammaires	10%
Terbutylazine	7 µg/l	2,2 µg/kg p.c./j	rat	Sarcomes des tissus mous et lymphomes non hodgkiniens	10%

ANNEXE 4 : Valeurs toxicologiques de référence proposées par différentes instances : OMS, JMPR, Union Européenne (ou EFSA), Commission d'étude de la toxicité des produits antiparasitaires à usage agricole et des produits assimilés (Com Tox) ou l'Afssa, ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), US EPA (US Environmental protection agency), RIVM (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene), Australian Office of Chemical Safety (OCS).

Substance	VTR (OMS) µg/kg p.c./j	VTR (JMPR) µg/kg p.c./j	VTR (UE) µg/kg p.c./j	VTR (Com Tox) µg/kg p.c./j	VTR (ATSDR ou US EPA) µg/kg p.c./j	VTR (Aus) µg/kg p.c./j
1,2 dibromométhane						
1,2 dichloropropane	14 (2004)					
1,3 dichloropropylène-trans						
2,4-D	10 (2004)	10 (2001)	50 (2001)			
2,4-MCPA	0,5 (2004)		13 (2005)			
2,6 dichlorobenzamide (Dichlobenil)						10 (1992)
Alachlore	ERU vie entière 10 <sup>-5</sup> - Modèle multi étape linéarisé (2004)					0,5 (1985)
Aldicarbe sulfoné	3 (2004)	3 (2001)			1 (EPA, 1993)	1 (1999)
Aldrine	0,1 (2004)	0,1 (1994)			0,03 (EPA, 1988)	
Aminotriazole = amitrole		2 (1998)	1 (2001)			
AMPA	300 (2004)		300 (2001)			
Anthraquinone						
Atrazine	0,5 (2004)				35 (EPA, 1993)	5 (1990)
Bentazone	100 (2004)	100 (2004)	100 (2000)		30 (EPA, 1998)	10 (1975)
Carbendazime		100 (2005)				30 (1979)
Carbofuran	2 (2004)	2 (2002)	1 (EFSA, 2006)		5 (1987)	3 (1987)
Chlordécone				0,5 (Afssa, 2003 – Limite tolérable)	0,5 (ATSDR, 1995)	
Chlortoluron	11,3 (2004)		40 (2005)			
Cyanazine	0,2 (2004)					2 (1986)
Cymoxanil				16 (1999)		
Dichlorvos		4 (1993)	0,08 (EFSA, 2006)		0,5 (1993)	1 (2004)
Dieldrine	0,1 (2004)	0,1 (1994)			0,05 (1990)	
Dinoseb					1 (EPA, 1989)	

Saisines liées n° 2000-SA-0323, 2000-SA-0258  
et 2003-SA-0164

Substance	VTR (OMS) µg/kg p.c./j	VTR (JMPR) µg/kg p.c./j	VTR (UE) µg/kg p.c./j	VTR (Com Tox) µg/kg p.c./j	VTR (ATSDR ou US EPA) µg/kg p.c./j	VTR (Aus) µg/kg p.c./j
Dinoterbe						
Diuron			7 (EFSA, 2005)	1,5 (1998)	2 (EPA, 198)	7 (2005)
Ethofumésate			70 (2002)			300 (1976)
Fénoprop	3 (2004)					
Fenpropidin				5 (1995)		
Fenpropimorphe		3 (2004)				
Folpel = folpet		100 (2004)	100 (EFSA, 2006)		100 (1991)	
Glyphosate	300 (2004)		300 (1999)		100 (1990)	300 (1985)
Hexachlorobutadiène	0,2 (2004)					
Hexazinone					33 (EPA, 1990)	100 (1987)
Imazaméthabenz				60 (2004)		
Imazalile		30 (2001)	25 (1997)		13 (1990)	30 (1997)
Ioxynil			5 (2004)			
Isoproturon	3 (2004)		15 (2002)			
Lindane (HCH gamma)	5 (2004)	5 (2003)				3 (1986)
Linuron			3 (2003)		2 (1990)	10 (1986)
Mécoprop	3,33 (2004)		10 (2003)			10 (1998))
Metaldehyde				25 (Com Tox, 2001)		5 (1986)
Métolachlore	3,5 (2004)				150 (1994)	80 (1987)
Norflurazon					40 EPA, 1991)	20 (1984)
Oxadiazon				3,6 (Com Tox, 2004)	5 (EPA, 1991)	50 (1989)
Oxadixyl						10 (1988)
Parathion méthyl	3 (2004)	3 (2003)			0,25 (1991)	0,2 (1997)
Prométryne					4 (EPA, 1992)	30 (1990)
Propazine					20 (EPA, 1990)	20 (1986)
Secbuméton						20 (1971)
Simazine	0,52 (2004)				5 (1994)	5 (1990)
Terbuthylazine	2,2 (2004)					3 (2001)
Terbutryne					1 (1988)	100 (1986)