

AVIS

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

**relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de
qualité du sélénium dans les eaux destinées à la consommation humaine**

**Actualisation de l'avis de l'agence française de sécurité sanitaire des
aliments de septembre 2004**

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

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

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

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

Ses avis sont rendus publics.

1. RAPPEL DE LA SAISINE

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) a été saisie par la Direction générale de la santé (DGS) le 11 août 2011 d'une demande d'avis sur les risques sanitaires liés aux situations de dépassement de la limite de qualité du sélénium dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH).

Cette demande faisait état de deux études relatives aux risques sanitaires liés à la présence de sélénium dans l'eau destinée à la consommation humaine, signalées par l'Agence régionale de santé de Poitou-Charentes :

- « *The relation between amyotrophic lateral sclerosis and inorganic selenium in drinking water : a population-based case-control study* », Marco Vinceti et al., 2010 ;
- « *Mesure de l'exposition au sélénium : évaluations chimique et épidémiologique auprès de sujets alimentés par une eau potable à teneur élevée, dans la Vienne* », Thèse en sciences d'Emmanuelle Barron, décembre 2007.

En lien avec la Direction générale de la santé et l'Agence régionale de santé de Poitou-Charentes, le titre de la saisine a été reformulé comme suit : « demande d'avis relatif à une évaluation des risques sanitaires liés aux dépassements de la limite de qualité du sélénium dans les eaux destinées à la consommation humaine – actualisation de l'avis de l'agence française de la sécurité sanitaire des aliments de septembre 2004 ».

2. CONTEXTE REGLEMENTAIRE

La limite de qualité de 10 µg/L de sélénium dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) est fixée à l'annexe I de 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.

3. METHODE D'EXPERTISE

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

L'expertise collective a été menée par le groupe de travail « Évaluation des risques liés aux situations de non-conformités des eaux » mis en place le 3 décembre 2003.

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

L'analyse et les conclusions du groupe de travail « Évaluation des risques liés aux situations de non-conformités des eaux » ont été adoptées par les CES « Eaux » et « Résidus et Contaminants Chimiques et Physiques » le 9 mai 2012.

4. ARGUMENTAIRE

4.1. Éléments sur les aspects géologiques et la chimie du sélénium

4.1.1. Éléments sur les aspects géologiques du sélénium

Le sélénium est souvent retrouvé à l'état de traces naturelles, sauf dans des contextes géologiques particuliers. Ses formes minérales stables dans les conditions oxydantes de la biosphère sont le sélénium natif et le séléniure de fer (ferroselite Fe Se_2).

En milieu de socle, il est associé aux sulfures dans des filons métallifères. Il est donc retrouvé dans leurs zones d'altération.

En milieu sédimentaire, il peut être présent dans des faciès particuliers dits « fluviatiles à débris de plantes », comprenant souvent des gisements d'uranium (Hatten Howard, 1977).

Les cas de non-conformité de la limite de qualité du sélénium de 10 µg/L sont particulièrement observés sur des ressources en eau captées dans les niveaux de grès à débris de plantes de l'Yprésien du Bassin de Paris et dans les nappes sus-jacentes (calcaire de Champigny), lorsque la surexploitation induit une drainance *per ascensum*. Ce phénomène de dénoyage amène des conditions d'oxydo-réduction favorables à la mise en solution du sélénium (Darcheville, 2008). La drainance naturelle peut prendre place à travers les couches des toits semi-perméables, mais aussi à la faveur d'ouvrages mal étanchéifiés.

Ainsi, les captages de l'Essonne et de la Seine-et-Marne sont affectés par ces phénomènes (Vernoux *et al.*, 1998). Les fortes teneurs en sélénium n'y sont pas corrélées aux anomalies de chlorures et nitrates d'origine superficielle (anthropique). Les teneurs en sélénium sont corrélées négativement avec les teneurs en sulfates et en baryum (milieu oxydé), mais corrélées positivement aux teneurs en uranium dissous (Vernoux *et al.*, 1998). Elles sont observées généralement au fond des vallées, là où l'Yprésien est peu profond et peu épais.

En France, de fortes concentrations en sélénium dans les eaux brutes sont observées sur une vingtaine de départements, dont de nombreux se situent sur le bassin de la Seine : l'Aube, l'Eure-et-Loir, l'Essonne, le Loiret, la Marne, l'Oise, la Seine-et-Marne et les Yvelines (Brenot *et al.*, 2007).

D'autres séries que l'Yprésien du Bassin de Paris présentent des faciès semblables :

- l'Oligocène des petites limagnes du Massif central (gisement uranifère de St-Pierre-du-Cantal) ;
- l'Eocène moyen et supérieur de la Brenne (Indre) ;
- l'Eocène moyen et supérieur d'Aquitaine (gisement uranifère de Coutras, Gironde) ;
- les argiles noires de l'Eocène basal (uranifères) de la Vienne (station thermique de la Roche-Posay).

4.1.2. Principales formes chimiques

Le sélénium appartient à la famille des métaux. Il possède six isotopes naturels : ^{74}Se (0,87 % d'abondance naturelle), ^{76}Se (9,2 %), ^{77}Se (7,58 %), ^{78}Se (23,52 %), ^{80}Se (49,8 %) et ^{82}Se (9,19 %) (Hoffmann et King, 1997 *in* ATSDR, 2003). Il existe quatre états d'oxydation du sélénium (-II, 0, +IV et +VI).

Les formes inorganiques séléniates (SeO_4^{2-}) et sélénites (SeO_3^{2-}) sont le plus souvent présentes dans l'eau.

4.1.3. Propriétés physico-chimiques

Le tableau 1 résume les principales propriétés physico-chimiques du sélénium sous la forme séléniate de sodium et sélénite de sodium.

Tableau 1 : Principales propriétés physico-chimiques du sélénium sous les formes séléniate de sodium et sélénite de sodium (d'après INRS, 2011)

| | Séléniate de sodium | Sélénite de sodium |
|-----------------------|---------------------------|---------------------------|
| Formule brute | Na_2SeO_4 | Na_2SeO_3 |
| Numéro CAS | 13410-01-0 | 10102-18-8 |
| Poids moléculaire | 188,94 | 172,95 |
| Solubilité dans l'eau | 840 g/L à 35°C | 850 g/L à 20°C |

4.2. Origines et sources de contamination des eaux

4.2.1. Origines naturelles

Très répandu mais peu abondant dans la croûte terrestre, le sélénium accompagne les minéraux sulfurés et est associé aux minéraux formés avec l'argent, le cuivre, le plomb et le nickel. Dans les terrains sédimentaires, il est présent dans certaines formations riches en matière organique (cf. paragraphe 4.1.1).

Sa présence dans les eaux est déterminée notamment par les variations du pH et du potentiel redox. Ainsi, dans des conditions réductrices, les ions sélénite sont réduits en sélénium élémentaire, insoluble. En revanche, des conditions oxydantes favorisent la formation d'ions séléniate.

4.2.2. Sources anthropiques

Le sélénium a de nombreuses utilisations, parmi lesquelles (Fishbein, 1983) :

- l'industrie électrique et électronique pour la fabrication de redresseurs de courant, de cellules photoélectriques, de tambours de photocopieurs ;
- l'industrie métallurgique pour la préparation d'alliages facilement usinables et résistants à la corrosion et le traitement de surface des métaux ;
- l'industrie des lubrifiants ;
- l'industrie du verre et de la céramique pour la décoloration et la pigmentation de verres ;
- l'industrie chimique comme catalyseurs ;

- l'industrie des peintures et vernis comme pigments inorganiques ;
- l'industrie du caoutchouc pour la vulcanisation du caoutchouc en présence de soufre ;
- l'industrie alimentaire et pharmaceutique comme compléments alimentaires ;
-

4.3. Traitements réduisant la teneur en sélénium dans les eaux

Conformément aux dispositions de l'article R. 1321-50-IV du Code de la santé publique, les produits et procédés de traitement d'eau destinée à la consommation humaine doivent être autorisés par le ministère chargé de la santé, préalablement à leur première mise sur le marché.

La circulaire ministérielle du 28 mars 2000¹ liste les produits de procédés de traitement autorisés à ce jour.

Les traitements suivants permettent une diminution des teneurs en sélénium dans l'eau :

4.3.1. Coagulation – floculation – séparation

Le meilleur rendement est obtenu par clarification avec des sels ferriques à un pH inférieur à 7 (OMS, 2011). Toutefois, selon des études en laboratoire et en usine pilote, la coagulation au sulfate d'aluminium ou aux sels ferriques est une méthode qui est peu efficace pour éliminer les ions séléniate et présente une efficacité modérée pour enlever les ions sélénite (Santé Canada, 1979).

4.3.2. Décarbonatation

La décarbonatation à la chaux ou à la soude s'effectue à un pH supérieur à 9. L'ion sélénite est bien éliminé (environ 90 %), mais le rendement d'élimination de l'ion séléniate est d'environ 20 %.

4.3.3. Adsorption sélective

Sur du sable revêtu d'oxyde ferrique, l'adsorption de l'ion sélénite est totale à partir d'une solution à 10 mg/L en contact avec 100 g d'adsorbant/L pendant 10 minutes, tandis que celle de l'ion séléniate nécessite un temps de contact de 90 minutes (Lo et Chen, 1997).

Une adsorption sur du sable revêtu d'oxyde d'aluminium de 0,5 mg et de 0,25 mg par gramme de sable pour respectivement l'ion sélénite et l'ion séléniate a été mise en évidence. L'adsorption est rapide et l'équilibre est atteint en 60 minutes dans le cadre de ces essais (Kuan *et al.*, 1998).

Lors d'un essai au laboratoire avec une eau contaminée à environ 4 µg/L de sélénium, un traitement par de l'hydroxyde de fer (II) à pH 8,8 a permis de réduire la concentration en sélénium jusqu'à 1 µg/L (Zingaro *et al.*, 1997).

L'utilisation du fer à la valence zéro a aussi été étudiée pour le traitement des ions séléniate. Elle s'est révélée efficace, mais nécessite des temps de contact longs (16 à 30 heures) non compatibles avec le temps de séjour de l'eau dans une installation de production d'eau potable (Zhang *et al.*, 2005).

Le charbon actif en poudre n'est pas efficace (Sorg et Logsdon, 1978).

Le dioxyde de manganèse, l'alumine activée et l'oxyhydroxyde de fer permettent une bonne rétention des formes ioniques du sélénium. Le pH joue un rôle important et doit être inférieur à 7,5.

¹ Circulaire DG 5/VS 4 n° 2000-166 du 28 mars 2000 relative aux produits de procédés de traitement des eaux destinées à la consommation humaine

4.3.4. Résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'anions retiennent les formes anioniques du sélénium.

Cependant, ce procédé retient aussi préférentiellement les anions majeurs de l'eau et peut donc entraîner des relargages ponctuels et non contrôlés.

4.3.5. Traitements membranaires

L'osmose inverse est efficace. Des membranes en acétate de cellulose et triacétate de cellulose sont efficaces pour le traitement des ions sélénite et séléniate, avec des taux d'abattement supérieurs à 95 % (Huxstep et Sorg, 1987).

Pour la nanofiltration, le seuil de coupure doit être inférieur à 200 Da.

4.4. Méthodes d'analyse des eaux destinées à la consommation humaine

4.4.1. Principe de l'analyse

Pour le dosage du sélénium total dans les eaux, il existe quatre méthodes normalisées :

- NF EN ISO 11885 (2009) : Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) ;
- NF EN ISO 17294-2 (2005) : Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) ;
- NF EN ISO 15586 (2004) : Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite ;
- ISO 9965 (1993) : Dosage du sélénium. Méthode par spectrométrie d'absorption atomique (technique hydrure).

A ce jour, 70 laboratoires sont agréés par le Ministère chargé de la santé pour les eaux destinées à la consommation humaine, principalement selon les méthodes en ICP optique (73 %), ICP MS (31 %) et absorption atomique (21 %).

Il n'existe pas de méthode normalisée pour la spéciation du sélénium et très peu de laboratoires ont développé des procédés de couplage pour la détermination des différentes espèces de cet élément.

4.4.2. Conservation et prétraitement des échantillons

Les échantillons sont généralement prélevés dans des flacons en plastique ou en verre brun et acidifiés à un pH compris entre 1 et 2 (HNO_3). Dans le cadre d'analyses du contrôle sanitaire des eaux, l'étape de minéralisation n'est pas nécessaire (Circulaire DGS-SD7A n°2003-445 du 17 septembre 2003²). Les échantillons sont stables pendant un mois.

Si la fraction dissoute doit être recherchée, il convient de filtrer les échantillons (0,45 μm) immédiatement après le prélèvement.

4.4.3. Performances

Les limites de quantification du sélénium dépendent de la méthode mise en œuvre. Elles sont généralement de l'ordre de 1 $\mu\text{g/L}$ en ICP-MS et 5 à 10 $\mu\text{g/L}$ en ICP-OES et en absorption atomique. Les incertitudes intra-laboratoires sont de l'ordre de 20 %, alors que les incertitudes inter-laboratoires sont de 30 à 40 % en fonction des niveaux de concentrations mesurées.

² Circulaire DGS/SD7A N° 2003-445 du 17 septembre 2003 concernant les modalités d'application de l'arrêté relatif aux méthodes d'analyses d'échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance

4.5. Évaluation de l'exposition

4.5.1. Air

Le sélénium peut se trouver en phase gazeuse sous forme de séléniure d'hydrogène, produit du métabolisme des plantes, et en phase particulaire sous forme de sélénium élémentaire, d'ions sélénite et d'ions séléniat. Les concentrations varient de 0,1 à 10 ng/m³. Dans les zones urbaines, des concentrations plus élevées peuvent être enregistrées localement (OMS, 2011).

4.5.2. Aliments

Le sélénium présent dans les aliments est majoritairement sous forme organique. Sa teneur dépend largement des caractéristiques des sols utilisés pour les cultures et pour l'élevage des animaux. Les principaux groupes d'aliments qui contribuent à l'apport alimentaire en sélénium sont le pain, les céréales, la viande, le poisson, les œufs, le lait et les produits laitiers (OMS, 2011). Des teneurs élevées en sélénium dans des noix du Brésil ont été rapportées avec des valeurs de l'ordre de 500 mg/kg de poids frais (Lemire *et al.*, 2010).

En France, les récentes données de la seconde Enquête de l'Alimentation Totale (EAT 2) (Anses, 2011) montrent que les concentrations de 59 échantillons sont supérieures à la limite de quantification (0,1 mg/kg de poids frais). 95,5 % des échantillons analysés présentent une teneur en sélénium inférieure à la limite de quantification. Les résultats inférieurs à la limite de quantification ont été estimés par une valeur égale à la moitié de cette limite.

Les plus fortes teneurs sont retrouvées dans les abats (0,3 mg/kg), les mollusques et crustacés (0,25 mg/kg) et les poissons (0,2 mg/kg). Tous les autres groupes d'aliments présentent des concentrations inférieures à 0,1 mg/kg.

Pour l'eau du robinet, les données de la base SISE-Eaux de janvier 2001 à août 2011 ont été exploitées (*cf.* paragraphe 4.5.3).

Les teneurs en sélénium dans les eaux minérales naturelles ont été estimées à partir des données de l'enquête menée par le laboratoire d'hydrologie de Nancy de l'Anses en 2008. Sur 74 marques d'eaux minérales naturelles, 5 (7 %) présentaient des résultats quantifiés entre 1 et 9 µg/L, les autres présentant des teneurs inférieures aux limites de quantification analytiques (< 1 à 5 µg/L, selon la marque de l'eau minérale naturelle, en raison des effets de matrice).

Sur les 74 échantillons, tous ne correspondaient pas à des marques ayant un code défini dans l'étude INCA2. Ainsi, seules les teneurs relatives aux cinq marques d'eaux minérales naturelles les plus consommées ont été affectées aux données de consommation de ces eaux (teneur moyenne de 1,9 µg/L ; étendue des résultats de < 1 µg/L à 9 µg/L). Pour les autres marques, une moyenne des autres eaux analysées a été retenue (teneur moyenne de 0,8 µg/L ; étendue des résultats de < 1 µg/L à < 5 µg/L).

Pour les calculs des apports journaliers, les résultats inférieurs à une limite de quantification ont été estimés égaux à la moitié de cette limite.

Le tableau 2 résume les données nationales d'apport alimentaire en sélénium (hors eau du robinet), d'après les résultats de teneurs en sélénium dans l'alimentation issus de l'EAT2, les données de consommation de l'étude INCA2 pour la population des enfants de plus de 3 ans et des adultes et les données de consommation des enfants de moins de 3 ans de l'enquête TNS-SOFRES réalisée du 12 janvier au 10 mars 2005 pour le compte du SFAED³.

³ Syndicat Français des Aliments de l'Enfance et de la Diététique

Tableau 2 : Estimation des apports journaliers alimentaires (hors apports liés à l'eau du robinet) en sélénium en France d'après l'EAT2 (pour les enfants de plus de 3 ans et les adultes) et l'enquête TNS-SOFRES 2005 (pour les enfants de moins de 3 ans)

| | N | moyenne (µg/jour) | 95 ^{ème} percentile (µg/jour) |
|----------------------|------|-------------------|--|
| Adultes (> 18 ans) | 1918 | 51,9 | 82,5 |
| Enfants (8 - 17 ans) | 1129 | 35,5 | 58,2 |
| Enfants (4 - 7 ans) | 283 | 30,2 | 46,1 |
| Enfants (< 3 ans) | 705 | 25,5 | 36,5 |

Le tableau 3 présente les niveaux d'apports sélénisés alimentaires totaux moyens et les plus élevés dans d'autres pays que la France (d'après Flynn *et al.*, 2009 ; UK Food Standards Agency, 2009 ; USDA, 2010)

Tableau 3 : Apports sélénisés alimentaires totaux dans différents pays, hormis la France (µg/jour)

| Pays / année | Type d'étude | Apport estimé (en µg/jour) | | | Référence |
|-------------------------|---|-------------------------------------|--------------|------------------------------|--|
| | | Population | Apport moyen | 95 ^{ème} percentile | |
| Danemark (2000-2004) | Enregistrement sur 7 jours | Enfants de 4 à 10 ans (n = 783) | 31,7 | 48,4 | Mensink <i>et al.</i> , 2001 |
| | | Enfants de 11 à 17 ans (n = 588) | 33,5 | 55,1 | |
| | | Femmes adultes (n = 2375) | 34,3 | 54,9 | |
| | | Hommes adultes (n = 2104) | 42,6 | 68,1 | |
| Finlande (2002) | Enquête type rappel sous 48 heures | Femmes adultes (n = 1095) | 56,1 | 83,8 | Männistö <i>et al.</i> , 2003 |
| | | Hommes adultes (n = 912) | 79,5 | 121 | |
| Italie (1994-1996) | Enregistrement sur 7 jours | Enfants de 4 à 10 ans (n = 107) | 33,5 | 56,5 | Turrini <i>et al.</i> , 2001 |
| | | Enfants de 11 à 17 ans (n = 132) | 42,5 | 80,3 | |
| | | Femmes adultes (n = 925) | 38,8 | 70,6 | |
| | | Hommes adultes (n = 728) | 47,6 | 79,0 | |
| Pologne (2000) | Enquête type rappel sous 48 heures | Enfants de 4 à 10 ans (n = 455) | 30,3 | 56,3 | Szponar <i>et al.</i> , 2003 |
| | | Enfants de 11 à 17 ans (n = 581) | 43,5 | 81,7 | |
| | | Femmes adultes (n = 1656) | 37,9 | 74,6 | |
| | | Hommes adultes (n = 1324) | 62,2 | 119,4 | |
| Pays-Bas | Rappel de deux repas sur deux jours non consécutifs | Enfants de 4 à 6 ans (n = 639) | 26 | 34,3 | Hulshof <i>et al.</i> , 2004 Ocké <i>et al.</i> , 2005, 2008 Anonymous, 1998 |
| | Enquête type rappel sous 48 heures | Enfants de 11 à 17 ans (n = 616) | 38 | 56 | |
| | Rappel de deux repas sur deux | Femmes adultes (n = 398) | 38 | 49 | |

| Pays / année | Type d'étude jours consécutifs | Apport estimé (en µg/jour) | | | Référence |
|------------------------------------|---|-------------------------------------|--------------|------------------------------|-----------|
| | | Population | Apport moyen | 95 ^{ème} percentile | |
| | | Hommes adultes (n = 352) | 51 | 70 | |
| Grande-Bretagne (2008/2009) | National Diet and Nutritional Survey 2008/2009 | Enfants de 4 à 10 ans (n = 238) | 33 | 57 | UK FSA |
| | | Enfants de 11 à 18 ans (n = 224) | 41 | 71 | |
| | | Femmes adultes (n = 318) | 43 | 92 | |
| | | Hommes adultes (n = 230) | 55 | 116 | |
| USA (2007-2008) | NHANES 2007-2008 | Filles de 6 à 11 ans (n = 571) | 81,8 | - | USDA, ARS |
| | | Garçons de 6 à 11 ans (n = 550) | 93,4 | - | |
| | | Filles de 12 à 19 ans (n = 549) | 88,3 | - | |
| | | Garçons de 12 à 19 ans (n = 607) | 125,2 | - | |
| | | Femmes adultes (n = 2758) | 89,3 | - | |
| | | Hommes adultes (n = 2662) | 131,4 | - | |

4.5.3. Teneur en sélénium dans l'eau – données issues de la base SISE-Eaux

Les données exploitées sont extraites de la base SISE-Eaux pour la période du 1^{er} janvier 2001 au 31 août 2011. Les données disponibles sont relatives à la qualité de l'eau en sortie d'installation de traitement et au robinet du consommateur. Les données non quantifiées avec une limite de quantification supérieure ou égale à 10 µg/L (limite de qualité du sélénium) ont été retirées du fichier. Après consolidation des données brutes, 168 899 résultats sont exploitables et portent sur 17433 unités de distribution (UDI).

3645 cas de non-conformités en sélénium ont été recensés, soit 2,15 % des résultats. 246 UDI (soit 1,4 %) présentent au moins un résultat non-conforme. La médiane de la distribution des non-conformités est de 14 µg/L et le 95^{ème} percentile est de 30 µg/L. La figure 1 donne la répartition de ces cas par département. L'origine naturelle géologique du sélénium apparaît être l'explication de ces cas de non-conformité, en particulier dans les départements les plus concernés (Loiret, Essonne, Seine-et-Marne...).

Sur cette même période, 29 résultats présentent des concentrations en sélénium supérieures à 40 µg/L (valeur limite de l'OMS issue de la 4^{ème} révision des lignes directrices, en 2011), soit 0,017 %.

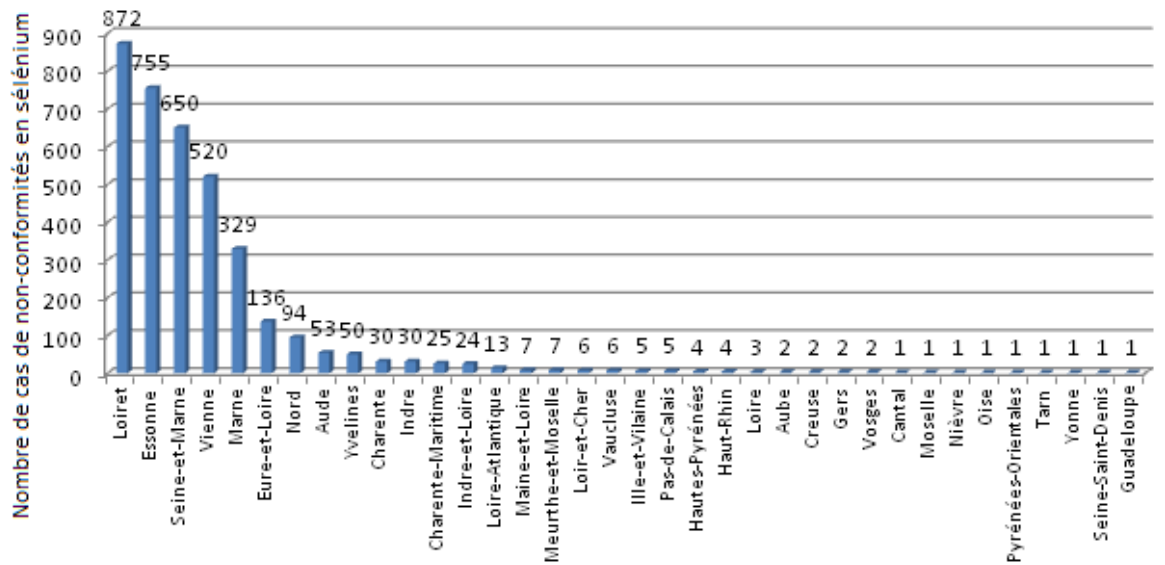


Figure 1 : Nombre de cas de non-conformités en sélénium entre 2001 et 2011 par département

Sur les 168 899 résultats disponibles en sélénium, 153 666 (91 %) sont inférieurs aux limites de quantification. L'historique des répartitions des limites de quantification observées dans la base de données SISE-Eaux pour le paramètre « sélénium » entre janvier 2001 et août 2011 est présenté par la figure 2.

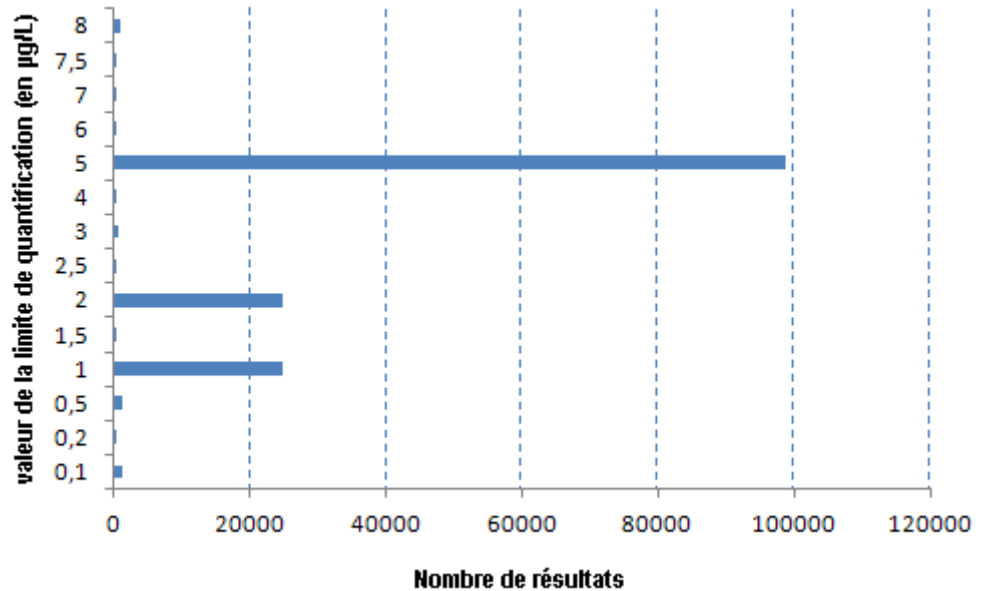


Figure 2 : Histogramme des répartitions des limites de quantification observées dans la base de données SISE-Eaux entre janvier 2001 et août 2011 pour le paramètre sélénium

Les données ont été traitées de façon à prendre en compte les résultats inférieurs à une limite de quantification, en estimant ces résultats par des valeurs égales à la moitié de cette limite.

Le tableau 5 résume la distribution de la concentration en sélénium dans l'eau destinée à la consommation humaine en France entre 2001 et 2011.

Tableau 5 : Distribution de la concentration en sélénium dans l'eau destinée à la consommation humaine en France entre 2001 et 2011 (µg/L)

| | P5 | P25 | médiane | moyenne | P75 | P95 |
|--|-----|-----|---------|---------|-----|-----|
| Concentration en Se dans l'EDCH (µg/L) | 0,5 | 1 | 2,5 | 2,4 | 2,5 | 6 |

Le 95^{ème} percentile de la distribution de la concentration en sélénium dans l'eau destinée à la consommation humaine est inférieur à la limite de qualité (10 µg/L).

4.5.4. Contribution hydrique à l'exposition alimentaire sélénisée totale en France

Ces estimations sont obtenues en considérant que les résultats des teneurs en sélénium dans l'eau du robinet sont égaux à la moitié de la limite de quantification analytique, lorsque ces derniers sont non quantifiés. Pour le calcul des contributions de l'eau du robinet à l'apport moyen chez les adultes et les enfants de plus de trois ans, les données de l'EAT2 ont été exploitées.

Le tableau 6 présente les distributions des apports journaliers en sélénium des adultes et des enfants *via* la consommation d'eau du robinet (en µg/jour).

Tableau 6 : Moyennes et 95^{ème} percentiles de la distribution des apports en sélénium (µg/jour) *via* la consommation d'eau du robinet chez les adultes et les enfants.

| | N | moyenne (µg/jour) | 95 ^{ème} percentile (µg/jour) |
|----------------------|------|-------------------|--|
| Adultes (> 18 ans) | 1296 | 1,27 | 3,64 |
| Enfants (8 - 17 ans) | 894 | 0,86 | 2,26 |
| Enfants (4 - 7 ans) | 205 | 0,64 | 1,56 |
| Enfants (< 3 ans) | 705 | 0,30 | 1,11 |

La contribution de l'eau du robinet à l'apport journalier total moyen en sélénium est de 1,6 % chez l'adulte et de 1,8 % chez l'enfant de 3 à 18 ans.

4.6. Effets sur la santé

4.6.1. Rôle physiologique du sélénium chez l'Homme

Le sélénium joue différents rôles biologiques dans l'organisme. C'est un cofacteur de nombreuses enzymes (exemple des désiodases thyroïdiennes). Certaines de ces enzymes interviennent dans la lutte contre le stress oxydant (destruction du peroxyde d'hydrogène). Le sélénium peut interférer avec le métabolisme des acides aminés soufrés et former des composés analogues sélénisés, sélénométhionine et sélénocystéine, formes prédominantes du sélénium alimentaire.

4.6.2. Apports conseillés en sélénium pour différentes classes d'âge

L'apport optimal en sélénium est difficile à définir, mais la dose de 1 µg/kg p.c./j est recommandée (Afssa, 2001). Le tableau 8 récapitule les apports nutritionnels conseillés en fonction des classes d'âges.

Tableau 8 : Apports nutritionnels conseillés en sélénium pour différentes classes d'âges (Afssa, 2001)

| Age | Apport Nutritionnel Conseillé (ANC en µg/jour) |
|------------------------------------|--|
| Enfants de 1 à 3 ans | 20 |
| Enfants de 4 à 6 ans | 30 |
| Enfants de 7 à 9 ans | 40 |
| Enfants de 10 à 12 ans | 45 |
| Adolescents de 13 à 19 ans | 50 |
| Hommes de 18 de 64 ans | 60 |
| Femmes de 18 à 54 ans | 50 |
| Hommes de 65 à 75 ans | 70 |
| Femmes de 55 à 75 ans | 60 |
| Hommes et femmes de plus de 75 ans | 80 |

A partir des données de l'étude INCA2 effectuée en 2006-2007 et des données EAT2, la prévalence d'inadéquation des apports par rapport au besoin nutritionnel moyen (BNM) en sélénium a été estimée.

Le BNM correspond à l'apport nutritionnel moyen quotidien permettant de couvrir les besoins de la moitié des individus en bonne santé dans un groupe de population d'âge et de sexe donnés. Par définition, et pour la plupart des nutriments, le BNM est relié à l'apport nutritionnel conseillé (ANC), apport permettant de couvrir les besoins de 97,5 % de la population, par la formule suivante : $ANC = 130 \% \times BNM$.

Les résultats de l'analyse des données de l'étude INCA2 et EAT2 montrent qu'il existe un risque d'inadéquation entre les apports et les besoins en sélénium dans la population des adultes et des enfants de 3 à 18 ans (prévalences d'inadéquation entre les apports et les besoins en sélénium de 13 % associé à un intervalle de confiance de [12 % ; 15 %] chez les adultes et de 18 % associé à un intervalle de confiance de [17 % ; 20 %] chez les enfants).

4.6.3. Métabolisme chez l'Homme

Chez les personnes non exposées professionnellement, le sélénium présent dans l'organisme est apporté par l'eau, les aliments et l'absorption volontaire de compléments alimentaires séléniés. La biodisponibilité du sélénium ainsi apporté est proche de 90 % pour les séléniates qui sont mieux absorbés que les sélénités (50-60 %).

Chez le volontaire sain recevant l'apport recommandé par le National Research Council's Food and Nutrition Board (USA) comme la limite supérieure sans danger pour l'adulte (Duffied-Lillico *et al.*, 2002), sous forme de sélénométhionine et de séléniate pendant environ 8 mois, l'excrétion journalière de sélénium est de 27 % et 57 % respectivement de la quantité ingérée (Barceloux, 1999 ; Robinson *et al.*, 1997) ce qui suggère une accumulation dans l'organisme. On estime que la quantité totale de sélénium présente dans l'organisme d'un adulte est de 10 à 20 mg pour un apport optimal quotidien réel de 70-80 µg. Le sélénium se trouve essentiellement dans le foie, les reins, les globules rouges et les muscles squelettiques (ATSDR, 2003). Chez la femme enceinte, le sélénium passe la barrière placentaire. Il passe également dans le lait chez la femme allaitante (Archimbaud *et al.*, 1992 ; Mahan et Kim, 1996 ; Rodriguez-Rodriguez, 1999 ; INRS, 2011 ; ATSDR, 2003).

Le métabolisme du sélénium est complexe. Il se déroule en grande partie dans le foie. Le sélénium arrive dans l'organisme sous trois formes chimiques essentiellement : la sélélocystéine, la sélénométhionine (rapidement transformée en sélélocystéine par transsulfuration) et le sélénium inorganique (ATSDR, 2003). La sélélocystéine-β-lyase transforme la sélélocystéine en séléniure

d'hydrogène (H_2Se) qui est le point de passage obligé du métabolisme du sélénium chez les mammifères, puisque le sélénium inorganique est aussi transformé en H_2Se par réduction par le glutathion. L'essentiel du sélénium d'hydrogène est transformé en sélénophosphate par la sélénophosphate synthase. Sous l'action de la S-adenosine-méthionine (SAM) une partie du H_2Se est transformée en dérivés méthylés dont le $[(SeCH_3)_2]$ qui est décelable par l'odeur alliécée de l'air expiré chez des personnes exposées à un apport de sélénium trop important (ATSDR, 2003). Le sélénophosphate est une forme activée du sélénium qui conditionne à la fois son transport dans l'organisme (en même temps que le H_2Se) et son incorporation à la place d'un oxygène de la sérine pour former la sélénocystéine. La sélénocystéine sera ensuite prise en charge et activée par la cystéinyl-tRNA synthétase (en présence d'ATP) pour être transportée vers les polysomes ribosomiques du réticulum endoplasmique (codon UGC du mRNA) afin d'être incorporée dans les sélénoprotéines lors de la synthèse protéique.

Le catabolisme des sélénoprotéines peut redonner de la sélénocystéine qui entrera à nouveau dans le cycle comme H_2Se sous l'effet de la sélénocystéine β -lyase. Les sélénoprotéines non catabolisées, la sélénocystéine et le sélénium inorganique non transformés en sélénium d'hydrogène ainsi qu'une partie du sélénium d'hydrogène formé sont excrétés essentiellement dans les fèces et les urines. On retrouvera aussi dans les urines le 1β -méthylsélénio-N-acétyl-D-galactosamine en même temps que l'ion triméthyl sélénonium ($(CH_3)_3Se^+$). L'interférence entre le métabolisme du sélénium et celui du glutathion et notamment avec la glutathion peroxydase est susceptible de générer un stress oxydant délétère surtout en présence d'un excès de sélénium, ce qui conditionne et limite l'utilisation, en toute sécurité, de cet ion métallique comme agent antioxydant.

De la même façon, l'interférence entre le métabolisme du sélénium et celui de l'homocystéine peut entraîner des effets indésirables (effet hépatique) lorsque les apports totaux en sélénium dépassent les limites de sécurité (cf. limites de sécurité de l'Efsa (2006) présentées dans le tableau 10). On peut aussi observer l'augmentation de lésions athéromateuses qui impliqueraient l'homocystéine, métabolite intermédiaire dans la transformation des molécules de sélénocystéine et sélénométhionine.

4.6.4. Effets liés à une déficience en sélénium chez l'Homme

La déficience en sélénium a été associée à deux maladies endémiques pouvant sévir dans les zones sélénoprives de Chine : une myocardite connue sous le nom de maladie de Keshan et une ostéoarthropathie appelée maladie de Kashin-Beck. La maladie de Keshan est une myocardite caractérisée par une hypertrophie cardiaque, un choc cardiogénique et une insuffisance cardiaque congestive accompagnée de plusieurs foyers de nécroses du myocarde. La survenue de cette pathologie est surtout rapportée chez l'enfant et les femmes en âge de procréer. L'implication du sélénium dans la maladie de Kashin-Beck est moins évidente que pour la maladie de Keshan. Elle est caractérisée par une atrophie, une dégénérescence et une nécrose des tissus cartilagineux, et survient principalement chez les enfants de 5 à 13 ans (ATSDR, 2003).

Il n'y a pas de cas rapporté de ces deux maladies en France, ce qui est cohérent avec les données nationales précitées sur les apports journaliers en sélénium.

4.6.5. Effets systémiques chez l'Homme liés à une ingestion chronique de sélénium

En Chine, une situation d'intoxication endémique au sélénium a été investiguée par Yang *et al.* (1983). La morbidité était de 49 % parmi 248 habitants de cinq villages où les apports journaliers étaient d'environ 5 mg de sélénium. Les principaux symptômes relevés étaient des cheveux cassants avec des follicules pileux intacts, une dépigmentation des cheveux, des ongles épais et cassants et des lésions cutanées. Des symptômes neurologiques ont été rapportés chez 18 des 22 habitants d'un seul village fortement impacté par la contamination en sélénium. Les personnes concernées ont récupéré après avoir évacué les zones concernées par une forte exposition au sélénium et après avoir modifié leur alimentation.

Yang *et al.* (1989a,b) ont étudié une population de 400 individus adultes exposés à des doses journalières de 62 à 1438 µg de sélénium. Les signes cliniques de sélénose (chute des phanères, déformation des ongles, dents tachées, lésions cutanées et anesthésie périphérique) ont été observés chez 5 des 349 adultes qui présentaient une concentration moyenne de sélénium dans le sang de 1346 µg/L, correspondant à un apport journalier en sélénium de 1260 µg. Une diminution du taux de prothrombine et de la concentration en glutathion dans le sang a été décrite chez des individus exposés à des apports alimentaires dépassant 750 à 850 µg/jour.

Yang et Zhou (1994) ont réexaminé les cas de cinq sujets qui vivaient dans la zone sélénofère correspondant au groupe des individus les plus exposés au sélénium dans les études de Yang *et al.* (1989a,b). L'alimentation de ces individus a changé, leur condition de vie aussi, les symptômes de sélénose (chute des ongles) ont disparu et la concentration moyenne en sélénium dans le sang a diminué en passant de 1346 µg/L (mesurée en 1986) à 968 µg/L (mesurée en 1992). En utilisant une équation de régression permettant de convertir une concentration sanguine en sélénium en une dose d'exposition par ingestion, l'apport alimentaire en sélénium correspondant à la disparition des symptômes de sélénose chez des individus en récupération est de 819 µg/jour, identifiée par les auteurs comme une dose sans effet nocif observé (DSENO).

Les études de Yang *et al.* (1983, 1989a,b, 1994) relatives aux cas de sélénose en Chine sont les études pivots servant à dériver la plupart des valeurs toxicologiques de référence du sélénium pour les effets chroniques par ingestion (*cf.* paragraphe 4.7).

Dans une étude menée dans l'Ouest du Dakota du Sud et l'Est du Wyoming (USA), dans des zones géographiques où les apports moyens en sélénium étaient de 239 µg/jour (68-724 µg/jour), 142 sujets ont été suivis pendant deux ans (Longnecker *et al.*, 1991). Une association a été observée entre les apports en sélénium et une augmentation du niveau sérique en ALAT (alanine aminotransférase). Cette association n'a pas été jugée significative d'un point de vue clinique. Aucun des effets liés à la sélénose (dont la déformation des ongles) n'a été observé en relation avec l'exposition au sélénium dans cette étude.

4.6.6. Autres effets toxicologiques

Des études, essentiellement chez l'animal, ont montré des effets cardio-vasculaires, hépatiques, endocriniens et liés à la reproduction et au développement pour des expositions au sélénium par voie orale. Une synthèse en langue française de ces effets a été publiée récemment par l'INERIS (INERIS, 2011).

4.6.7. Éléments sur la cancérogénicité du sélénium

Pour des expositions par voie orale, seul le sulfure de sélénium a montré un effet cancérigène chez l'animal (NTP, 1980). En effet, les études expérimentales réalisées avec le séléniat de sodium, le sélénite de sodium ou les formes organiques se sont révélées négatives.

Le tableau 9 donne la classification du sélénium par divers organismes.

Tableau 9 : classification sur la cancérogénicité du sélénium

| Union Européenne | CIRC | US EPA |
|-------------------|--|---|
| Pas de classement | Groupe 3 Ne peut être classé quant à sa cancérogénicité | Catégorie D Ne peut être classé quant à sa cancérogénicité |

4.7. Valeurs toxicologiques de référence par voie orale

US-EPA (1991)

Sur la base de l'étude de Yang *et al.* (1989b) qui décrit des cas de sélénose dans des régions de Chine où de fortes teneurs en sélénium dans les sols et dans l'alimentation ont été rapportées, l'US EPA identifie une dose minimale avec effet nocif observé (DMENO) à 1261 µg/jour et une dose sans effet nocif observé (DSENO) à 853 µg/jour sur la base de l'observation clinique de modifications des phanères. En considérant que ces doses repères correspondent à des niveaux d'exposition au sélénium par ingestion d'individus adultes de 55 kg p.c., et après application d'un facteur d'incertitude intra-spécifique de 3, la valeur toxicologique de référence (VTR) chronique par voie orale de l'US EPA est de 5 µg/kg p.c./j.

ATSDR (2003)

L'apport journalier de 819 µg/jour identifié par Yang et Zhou (1994) comme une DSENO pour la sélénose a été retenu par l'ATSDR en 2003 comme dose à partir de laquelle une VTR chronique par voie orale (MRL chronique) de 5 µg/kg p.c./j est proposée, après application d'un facteur 3 d'incertitude intra-spécifique en considérant un poids corporel individuel de 55 kg p.c.

European Food Safety Authority (Efsa) (2006)

Selon l'Efsa, une DSENO de 850 µg/jour peut être identifiée dans l'étude de Yang *et al.* (1989b) sur les cas de sélénose observés en Chine et l'étude de Yang et Zhou (1994) conforte cette valeur. En appliquant un facteur d'incertitude de 3, l'Efsa propose un niveau de limite de sécurité (UL pour upper limit en anglais) de 300 µg/jour. L'Efsa considère que les données disponibles montrent que ces niveaux d'apports journaliers sont aussi applicables aux femmes enceintes, aux femmes allaitantes et aux jeunes enfants. Ainsi, cette valeur de 300 µg/jour pour les adultes est déclinée pour les enfants sur la base de poids corporels de référence par classe d'âge (voir tableau 10).

Organisation mondiale de la santé (2011)

L'OMS étaye son avis sur le sélénium dans les lignes directrices pour l'eau de boisson sur la base de la limite de sécurité (UL) de 400 µg/jour. Cette valeur a été retenue par le National Research Council (NRC) en 2000 qui identifie une DSENO à 800 µg/jour sur la base des études de Yang et Zhou (1994) et Longnecker *et al.* (1991). Un facteur d'incertitude intra-spécifique de 2 est appliqué pour proposer une UL de 400 µg/j. Cette valeur a été proposée par d'autres organismes internationaux d'évaluation des risques sanitaires comme le JECFA (FAO/OMS, 1998 ; FAO/OMS, 2004) ou le groupe d'expertise britannique sur les vitamines et les minéraux (EGVM, 2002).

Office of Environmental Health Hazard Assessment – Californie, USA (2010)

Dans son évaluation de 2010, l'OEHHA retient la VTR chronique par voie orale de 5 µg/kg p.c./j, selon la même approche que l'US EPA en 1991.

Le tableau 10 résume les VTR par voie orale pour les effets chroniques du sélénium.

Tableau 10 : Valeurs toxicologiques de référence par voie orale pour les effets chroniques du sélénium

| Source | VTR | Valeur | Population | Méthode | Étude | Effets critiques |
|-------------|-----------------------------------|--|---|---|---|------------------|
| US EPA 1991 | Reference dose (RfD) | 5 µg/kg p.c./j | Individus chinois | DSENO de 0,85 mg/j Facteur de sécurité de 3 | Yang <i>et al.</i> (1989b) | sélénose |
| ATSDR 2003 | Minimum Risk Level (MRL) | 5 µg/kg p.c./j | Individus chinois | DSENO de 0,819 mg/j Facteur de sécurité de 3 | Yang et Zhou (1994) | sélénose |
| Efsa 2006 | Tolerable Upper intake level (UL) | 60 µg/j 90 µg/j 130 µg/j 200 µg/j 250 µg/j 300 µg/j | 1-3 ans 4-6 ans 7-10 ans 11-14 ans 15-17 ans adultes | DSENO de 0,85 mg/j Facteur de sécurité de 3 | Yang <i>et al.</i> (1989b) | sélénose |
| OMS 2011 | Upper tolerable intake | 400 µg/j | adultes | DSENO de 0,8 mg/j Facteur de sécurité de 2 | Yang et Zhou (1994) Longnecker et al. (1991) | sélénose |
| OEHHA 2010 | VTR | 5 µg/kg p.c./j | Individus chinois | DSENO de 0,015 mg/kg p.c./j Facteur de sécurité de 3 | Yang <i>et al.</i> (1989b) | sélénose |

4.8. Valeurs de référence dans l'eau destinée à la consommation humaine

Dans l'eau de distribution, la limite de qualité pour le sélénium est fixée à 10 µg/L par le Code de la santé publique.

Plusieurs recommandations et valeurs paramétriques sont retrouvées dans la littérature. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 11.

Tableau 11. Valeurs de référence en sélénium dans les eaux destinées à la consommation humaine proposées par différents organismes.

| Valeur directive 98/83/CE Annexe I.B. | Santé Canada (1986) | US EPA (1992) | OEHHA (2010) | OMS (2011) |
|---------------------------------------|---------------------|----------------|----------------|---------------|
| 10 µg/L | CMA 10 µg/L | MCL 50 µg/L | PHG 30 µg/L | GV 40 µg/L |

MCL : Maximum Concentration Level

PHG : Public Health Goal

CMA : Concentration Maximale Admissible

GV : Guideline Value

Parmi les récentes valeurs de référence en sélénium dans les eaux destinées à la consommation humaine figurent celle de l'OEHHA de 2010 et celle de l'OMS de 2011.

En 2010, l'OEHHA a proposé une valeur de référence pour le sélénium dans l'eau destinée à la consommation humaine de 30 µg/L à partir de la VTR de 5 µg/kg p.c./j sur la base d'un facteur d'allocation de l'exposition hydrique à la VTR de 60 % et d'un scénario d'exposition d'un individu enfant de 10 kg p.c. consommant un litre d'eau de boisson par jour.

En 2011, l'OMS a proposé une valeur de référence pour le sélénium dans l'eau destinée à la consommation humaine de 40 µg/L à partir de la limite de sécurité de 400 µg/jour en considérant 20 % de cette limite allouée à l'exposition hydrique et en considérant un scénario d'exposition d'un individu adulte de 60 kg p.c. consommant deux litres d'eau de boisson par jour.

4.9. Évaluation des risques sanitaires associés à un dépassement de la limite de qualité

Dans le précédent avis de l'Agence française de la sécurité sanitaire des aliments de septembre 2004 relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité du sélénium dans les eaux destinées à la consommation humaine, la comparaison des apports journaliers à la valeur de référence du sélénium avait été réalisée pour les enfants de moins de 4 ans, pour les enfants de 4 à 7 ans et pour les individus de plus de 7 ans. Les valeurs de référence pour ces trois classes d'âge étaient respectivement de 60 µg/jour, 90 µg/jour et 240 µg/jour, sur la base de l'avis du Scientific Committee on Food de la Commission Européenne (SCF) de 2000 et de l'avis de l'OMS de 2004.

Dans son avis de 2006, l'Efsa n'a pas modifié les limites de sécurité pour le sélénium figurant dans l'avis précité du SCF de 2000. En revanche, en 2011, l'OMS propose une limite de sécurité de 400 µg/jour.

Deux références bibliographiques ont été citées par l'Agence régionale de santé de Poitou-Charentes et rapportées dans le courrier de saisine de la Direction générale de la santé :

- « *The relation between amyotrophic lateral sclerosis and inorganic selenium in drinking water : a population-based case-control study* », Marco Vinceti *et al.*, 2010 ;
- « *Mesure de l'exposition au sélénium : évaluations chimique et épidémiologique auprès de sujets alimentés par une eau potable à teneur élevée, dans la Vienne* », Thèse en sciences d'Emmanuelle Barron, décembre 2007.

Vinceti *et al.* (2010) ont étudié l'association entre une exposition hydrique au sélénium inorganique et la survenue de sclérose latérale amyotrophique (SLA) dans la municipalité italienne de Reggio d'Emilie. Cette étude épidémiologique de type cas-témoins définit les cas comme les sujets diagnostiqués SLA entre 1995 et 2006 et vivant à Reggio d'Emilie depuis au moins 6 mois. Deux témoins sont appariés à chaque cas selon le sexe et l'âge, soit 30 cas et 60 témoins. L'exposition hydrique au sélénium inorganique est renseignée en faisant l'hypothèse d'une exposition sur 35 ans précédant le diagnostic de SLA en considérant une consommation d'eau de boisson de 2,6 litres par jour et une teneur en sélénium inorganique renseignée après analyse des échantillons d'eau prélevés chez les sujets de l'étude (teneur maximale de 8 µg/L). L'analyse de l'eau par ICP-MS concerne aussi d'autres substances chimiques susceptibles d'entraîner un facteur de confusion dans l'analyse des résultats. L'association est mesurée par un modèle de régression logistique conditionnelle prenant en compte comme facteurs de confusion le niveau d'éducation, l'exposition à des pesticides et à d'autres substances chimiques et l'exposition à des champs électromagnétiques. Les auteurs ont ainsi estimé un risque relatif de 5,4 (IC 95 % = [1,1 ; 26]). Ils concluent à une association entre l'exposition hydrique au sélénium inorganique et la survenue de SLA dans cette population. Ils expliquent l'importance de l'étendue de l'intervalle de confiance des estimateurs de risque par le faible nombre d'individus dans l'étude et évoquent un possible biais de classement concernant l'estimation de l'exposition lié aux éventuels apports en sélénium *via* la consommation d'eau embouteillée, non prise en compte en compte dans cette étude.

Le groupe de travail a estimé que cette étude présente des faiblesses méthodologiques essentiellement liées à l'estimation de l'exposition au sélénium inorganique car les auteurs de cette étude font l'hypothèse d'apports négligeables *via* l'alimentation, ce qui est discutable. Le niveau de consommation est constant (2,6 L/jour) et issu d'une autre étude chez des femmes enceintes de la région. Par ailleurs, la SLA est une maladie dont l'étiologie est encore mal connue et dont le sélénium ne constitue vraisemblablement pas l'unique facteur de survenue.

La thèse d'Emmanuelle Baron consiste essentiellement en une estimation de l'exposition au sélénium chez 80 sujets vivant dans des communes de la Vienne sélectionnés pour participer à l'étude : 40 sujets exposés et 40 sujets non exposés appariés selon le sexe, l'âge et la catégorie socioprofessionnelle. L'estimation de l'exposition était menée selon trois approches méthodologiques : administration de questionnaire alimentaire, méthode des journées dupliquées et estimation de l'imprégnation corporelle séléniée par dosage du sélénium dans les ongles. Ces estimations de l'exposition chez les sujets exposés au sélénium *via* l'eau et l'alimentation sont inférieures aux valeurs de référence et recommandations issues de la littérature.

Le groupe de travail a considéré que la publication de Vinceti *et al.* (2010) et la thèse d'Emmanuelle Baron (2007) n'apportaient pas d'éléments de nature à modifier les conclusions de l'avis de l'Afssa de septembre 2004.

Il a estimé cependant que les récentes données d'apports alimentaires en sélénium pour la population française justifiaient une réévaluation de la comparaison des apports journaliers en sélénium par rapport aux limites de sécurité de l'Efsa pour les trois classes d'âge étudiées dans l'avis de l'Afssa de septembre 2004 et de la limite de sécurité pour les adultes de l'Organisation mondiale de la santé de 2011.

Dans l'avis de l'Afssa de septembre 2004, l'apport journalier alimentaire total était estimé par la somme de l'apport journalier *via* l'eau de robinet relatif au 95^{ème} percentile des teneurs non-conformes en sélénium (première hypothèse conservatrice) avec le 95^{ème} percentile de la distribution des apports journaliers hors eau du robinet (deuxième hypothèse conservatrice). Afin de proposer un scénario d'exposition plus réaliste tout en demeurant conservateur, les experts ont retenu, pour le présent avis, une estimation des apports journaliers alimentaires totaux prenant en compte la somme des apports journaliers *via* l'eau du robinet selon une approche identique à celle de l'avis de septembre 2004 à laquelle se rajoute une estimation des apports journaliers hors eau du robinet se basant sur la moyenne de ces apports.

La caractérisation des risques sanitaires liés aux apports alimentaire en sélénium pour les enfants de moins de 3 ans est construite sur les hypothèses suivantes :

- les données présentées dans le tableau 2 (*cf. supra*) indiquent que les apports alimentaires moyens en sélénium hors eaux du robinet pour les enfants de moins de 3 ans sont de l'ordre de 26 µg/jour ;
- le calcul des apports par l'eau du robinet pour les enfants est estimé à 30 µg/jour chez les plus forts consommateurs. Il est réalisé sur la base d'une teneur en sélénium de 30 µg/L relative au 95^{ème} percentile des résultats non conformes de la base SISE-Eaux entre 2001 et 2011 et d'un scénario d'exposition habituellement retenu par l'OMS, construit sur la base d'une consommation d'eau par individu égale à 1 L/jour.

Les apports journaliers alimentaires totaux estimés à 56 µg/jour sont comparés à la limite de sécurité (tolerable upper intake level) de 60 µg/jour proposée par l'Efsa pour les enfants de moins de 4 ans.

La caractérisation des risques sanitaires liés aux apports alimentaires en sélénium pour les enfants de 4 à 7 ans est construite sur les hypothèses suivantes :

- les données présentées dans le tableau 2 (cf. supra) indiquent que les apports alimentaires moyens en sélénium hors eaux du robinet pour les enfants de 4 à 7 ans sont de l'ordre de 30 µg/jour ;
- le calcul des apports par l'eau du robinet pour les enfants de 4 à 7 ans est estimé à 30 µg/jour chez les plus forts consommateurs. Il est réalisé selon les mêmes hypothèses que celles retenues pour les enfants de moins de 3 ans.

Les apports journaliers alimentaires totaux estimés à 60 µg/jour sont comparés à la limite de sécurité (tolerable upper intake level) de 90 µg/jour proposée par l'Efsa pour les enfants de plus de 4 ans et de moins de 7 ans.

La caractérisation des risques sanitaires liés aux apports alimentaires en sélénium pour les enfants de plus de 7 ans et les adultes est construite sur les hypothèses suivantes :

- les données présentées dans le tableau 2 (cf. supra) indiquent que les apports alimentaires moyens en sélénium hors eaux du robinet sont inférieurs à 36 µg/jour pour les enfants de plus de 7 ans et inférieurs à 52 µg/jour pour les adultes ;
- les calculs des apports par l'eau du robinet sont estimés à 30 µg/jour chez les enfants de plus de 7 ans et à 60 µg/jour chez les adultes. Ces estimations chez les plus forts consommateurs sont réalisées sur la base d'une teneur en sélénium de 30 µg/L relative au 95^{ème} percentile des résultats non conformes de la base SISE-Eaux entre 2001 et 2011 et de *scénarii* d'exposition habituellement retenus par l'OMS, construits sur la base d'une consommation d'eau par individu égale à 1 L/jour pour les enfants de plus de 7 ans et égale à 2 L/jour pour les adultes.

Pour les enfants de plus de 7 ans, les apports journaliers alimentaires totaux estimés à 66 µg/jour sont comparés à la limite de sécurité (tolerable upper intake level) de 130 µg/jour, valeur proposée par l'Efsa pour les enfants de 7 à 10 ans.

Pour les adultes, les apports journaliers alimentaires totaux estimés à 112 µg/jour sont comparés aux limites de sécurité (tolerable upper intake level) de 300 µg/jour proposée par l'Efsa en 2006 et de 400 µg/jour proposée par l'Organisation mondiale de la santé en 2011.

Le tableau 12 résume les hypothèses de la caractérisation des risques sanitaires liés aux apports alimentaires en sélénium.

Tableau 12 : Résumé des hypothèses retenues pour la caractérisation des risques sanitaires liés aux apports alimentaires en sélénium

| | Apports journaliers moyens hors eaux du robinet (µg/jour) | Apports journaliers par l'eau du robinet chez les plus forts consommateurs (µg/jour) | Apports journaliers (µg/jour)* | Limite de sécurité (µg/jour) |
|----------------------|---|--|--------------------------------|-------------------------------------|
| Adultes (> 18 ans) | 52 | 60 | 112 | 300 (Efsa, 2006) 400 (OMS, 2011) |
| Enfants (8 – 17 ans) | 36 | 30 | 66 | 130 (Efsa, 2006) |
| Enfants (4 – 7 ans) | 30 | 30 | 60 | 90 (Efsa, 2006) |
| Enfants (< 3 ans) | 26 | 30 | 56 | 60 (Efsa, 2006) |

* Apports journaliers estimés par la somme des apports journaliers moyens hors eaux du robinet et des apports journaliers par l'eau du robinet chez les plus forts consommateurs

5. CONCLUSION

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

- rappelle qu'il convient de mettre en œuvre les moyens permettant de ramener la concentration en sélénium dans les eaux destinées à la consommation humaine au niveau de la limite de qualité de 10 µg/L ;
- constate que :
 - le 95^{ème} percentile de la distribution des résultats non conformes (supérieurs à 10 µg/L) disponibles dans la base de données SISE-Eaux entre 2001 et 2011 est de 30 microgrammes par litre ;
 - la limite de qualité du sélénium (10 µg/L) et le 95^{ème} percentile de la distribution des résultats non conformes dans la base de données SISE-Eaux entre 2001 et 2011 (30 µg/L) sont à rapprocher des valeurs de référence en sélénium dans les eaux destinées à la consommation humaine les plus récentes proposées par différents organismes, et notamment par l'OEHHA en 2010 (Public Health Goal de 30 µg/L) et par l'OMS en 2011 (valeur guide de 40 µg/L) ;
 - en prenant en compte l'ensemble des apports alimentaires, l'ingestion d'une eau contenant une concentration de 30 µg de sélénium par litre d'eau de boisson expose :
 - les enfants de moins de 3 ans à une dose équivalente à la limite de sécurité (tolerable upper intake level), proposée par l'Efsa, de 60 microgrammes par jour ;
 - les enfants de plus de 4 ans et les adultes à une dose inférieure aux limites de sécurité proposées par l'Efsa ou à la limite de sécurité proposée par l'OMS en 2011 ;
- précise que dans le cadre de l'information des populations, il doit être fait mention que la consommation d'un complément alimentaire à base de sélénium est à reconsidérer en cas de dépassement de la limite de qualité dans l'eau destinée à la consommation humaine.

Le directeur général

Marc MORTUREUX

MOTS-CLES :

SELENIUM, NON-CONFORMITES, EAUX DESTINEES A LA CONSOMMATION HUMAINE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFNOR NF EN ISO 17294-2 (2005) Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)
- AFNOR NF EN ISO 11885 (2009) Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)
- Agence française de sécurité sanitaire des aliments (2007) Evaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement des limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Juin 2004 à avril 2007. Tome I. ISBN 978-2-11-095843-3. 250 p.
- Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (2011) Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT2) Tome I. Contaminants inorganiques minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines, phytoestrogènes. Juin 2011. ISBN 978-2-11-128112-7.
- Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (2011) Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT2) Tome II. Résidus de pesticides, additifs, acrylamide, hydrocarbures aromatiques polycycliques. Juin 2011. ISBN 978-2-11-128114-1.
- Anonymous (1998) Zo eet Nederland: resultaten van de Voedselconsumptiepeiling 1997-1998. The Dutch diet: results of the food consumption survey 1997_1998. Den Haag, The Netherlands: Voedingscentrum (in Dutch).
- Archimbaud, Y., Grillon, G., Poncy, J.-L., Masse, R. (1992) ⁷⁵Se transfer via placenta and milk, distribution and retention in fetal, young and adult rat. Radiation Protection Dosimetry, 41 (2-4), pp. 147-151.
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2003) Toxicological profile for selenium. U.S. Department of health and human services. Public Health Service. 457 p.
- Barceloux, D.G. (1999) Selenium. Journal of Toxicology - Clinical Toxicology, 37 (2), pp. 145-172.
- Barron E. (2007) Mesure de l'exposition au sélénium : évaluation chimique et épidémiologique auprès de sujets alimentés par une eau potable à teneur élevée, dans la Vienne. Thèse de doctorat en sciences soutenue le 18 décembre 2007 à Poitiers. 293 p.
- Brenot A., Gourcy L., Allier D., Mascré C., Pons A., Chery L., Blum A. (2007) Identification des zones à risques de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines. Bassin Seine-Normandie, Rapport BRGM/RP-55346-FR.
- Darcheville O. (2008) Rôle des composantes géochimiques et microbiologiques d'un sol sur le comportement du sélénium en conditions oxydiques et anoxiques. Thèse de doctorat en sciences. Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, Avignon (FRA).
- Duffield-Lillico, A.J., Reid, M.E., Turnbull, B.W., Combs Jr., G.F., Slate, E.H., Fischbach, L.A., Marshall, J.R., Clark, L.C. (2002) Baseline characteristics and the effect of selenium supplementation on cancer incidence in a randomized clinical trial: A summary report of the Nutritional Prevention of Cancer Trial Cancer Epidemiology Biomarkers and Prevention, 11 (7), pp. 630-639.
- FAO/WHO (1998) Preparation and use of food-based dietary guidelines. Report of a joint FAO/WHO consultation. Geneva, World Health Organization (WHO Technical Report Series, No. 880).
- FAO/WHO (2004) Vitamin and mineral requirements in human nutrition, 2nd ed. Report of a Joint FAO/WHO Expert Consultation, Bangkok, Thailand, 21-30 September 1998. Geneva, World Health Organization (<http://whqlibdoc.who.int/publications/2004/9241546123.pdf>).
- Fishbein L. (1983) Environmental selenium and its significance. Fundamental and Applied Toxicology, 3 (5), pp. 411-419.
- Flynn, A., Hirvonen, T., Mensink, G.B.M., Ocké, M.C., Serra-Majem, L., Stos, K., Szponar, L., Tetens, I., Turrini, A., Fletcher, R., Wildemann, T. (2009) Intake of selected nutrients from foods, from fortification and from supplements in various European countries. Food and Nutrition Research, 53 (1), pp. 1-51.
- Hatten Howard III, J. (1977) Geochemistry of selenium: formation of ferroselite and selenium behavior in the vicinity of oxidizing sulfide and uranium deposits. Geochimica et Cosmochimica Acta, 41 (11), pp. 1665-1678.

- Hoffman JE, King MG. 1997. Selenium and selenium compounds. In: Kroschwitz JI, Howe-Grant MH, ed. Encyclopedia of chemical technology. New York, NY: John Wiley & Sons, 686-719.
- Hulshof KFAM, Ocke MC, van Rossum CTM, Buurma-Rethans EJM, Brants HAM, Drijvers JJMM, et al. (2004) Resultaten van de voedselconsumptiepeiling 2003. Results of the National Food Consumption Survey 2003. RIVM report 350030002 (in Dutch). Bilthoven, The Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment.
- Huxstep MR, Sorg TJ (1987) Reverse osmosis treatment to remove inorganic contaminants from drinking water. Washington, DC, United States Environmental Protection Agency (Report EPA 600/2-87/109).
- Institut Nationale de Recherche et de Sécurité (2011) Fiche toxicologique : sélénium et composés. FT 150. 10 p.
- ISO 9965 (1993) Dosage du sélénium. Méthode par spectrométrie d'absorption atomique (technique hydrure).
- Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (2011) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Sélénium et composés. DRC-08-83451-01269B. 133 p. <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/3012>.
- Kuan, W.-H., Lo, S.-L., Wang, M.K., Lin, C.-F. (1998) Removal of Se(IV) and Se(VI) from water by aluminum-oxide-coated sand. Water Research, 32 (3), pp. 915-923.
- Leblanc J.C., Verger P., Guérin T., Volatier J.L. (2004) Etude de l'alimentation totale française – Micotoxines, minéraux et éléments traces. INRA-DGAI. 68 p.
- Lemire, M., Fillion, M., Barbosa, F., Guimarães, J.R.D., Mergler, D. (2010) Elevated levels of selenium in the typical diet of Amazonian riverside populations. Science of the Total Environment, 408 (19), pp. 4076-4084.
- Lo, S.-L., Chen, T.-Y. (1997) Adsorption of Se(IV) and Se(VI) on an iron-coated sand from water. Chemosphere, 35 (5), pp. 919-930.
- Mahan, D.C., Kim, Y.Y. (1996) Effect of Inorganic or Organic Selenium at Two Dietary Levels on Reproductive Performance and Tissue Selenium Concentrations in First-Parity Gilts and Their Progeny. Journal of Animal Science, 74 (11), pp. 2711-2718.
- Männistö S, Ovaskainen ML, Valsta L, editors. (2003) The National FINDIET 2002 Study. Helsinki, Finland: Publications of the National Public Health Institute B3.
- Martin A. (2001) Apports nutritionnels conseillés pour la population française. 3ème édition. Editions TEC & DOC / Lavoisier. ISBN 9782743004224. 605 p.
- Mensink, G.B.M., Haftenberger, M., Thamm, M. (2001) Validity of DISHES 98, a computerised dietary history interview: Energy and macronutrient intake. European Journal of Clinical Nutrition, 55 (6), pp. 409-417.
- NF EN ISO 15586 [2004] : Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite.
- National Research Council (2000) Dietary Reference Intakes for Vitamin C, Vitamin E, Selenium, and Carotenoids, A Report of the Panel on Dietary Antioxidants and Related Compounds, prepared by the Subcommittees on Upper Reference Levels of Nutrients and Interpretation and Uses of Dietary Reference Intakes, and the Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes. Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, NRC, National Academy Press, Washington, D.C.
- NTP (1980) - Bioassay of selenium sulfide (gavage) for possible carcinogenicity. National Toxicology Program, National Institute of Health. Bethesda, MD. NCI. Technical Report Series, N°194, NTP N°80-17.
- Ocké, M.C., Hulshof, K.F.A.M., van Rossum, C.T.M. (2005) The Dutch national food consumption survey 2003. Methodological issues. Archives of Public Health, 63 (5), pp. 227-241.
- Ocké MC, van Rossum CTM, Franssen HP, Buurma-Rethans EJM, de Boer EJ, Brants HAM, et al. (2008) Dutch National Food Consumption Survey - young children 2005/2006. RIVM-report 350030002. Bilthoven, The Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment. (<http://www.rivm.nl/vcp/publicaties/jongkind/>).
- Office of Environmental Health Hazard Assessment (2010) Public Health Goals for chemicals in drinking-water. Selenium. December 2010. 227 p.

- Organisation Mondiale de la Santé (2011) Selenium in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality. WHO/HSE/WSH/10.01/14. Geneva. Switzerland. 22 p.
- Robinson, M.F., Thomson, C.D., Jenkinson, C.P., Luzhen, G., Whanger, P.D. (1997) Long-term supplementation with selenate and selenomethionine: Urinary excretion by New Zealand women. *British Journal of Nutrition*, 77 (4), pp. 551-563.
- Rodríguez Rodríguez, E.M., Sanz Alaejos, M., Díaz Romero, C. (1999) Fluorimetric determination of selenium in biological samples. *Analytical Letters*, 32 (9), pp. 1699-1721.
- Santé Canada (1979) Le sélénium. <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/selenium/index-fra.php>
- Scientific Committee on Food (2000) Opinion of the scientific committee on food on the tolerable upper intake level of selenium. European Commission, report SCF/CS/NUT/UPPLEV/25 Final, 28 November 2000. 18 p. http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out80g_en.pdf
- Scientific Committee on Food & Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (2006) Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. European Food Safety Authority. ISBN: 92-9199-014-0. 482 p.
- Sorg, T.J., Logsdon, G.S. (1978) Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics. Part II. *Journal / American Water Works Association*, 70 (7), p. 379.
- Szponar L, Sekula W, Rychlik E, Oltarzewski M, Figurska K. (2003) Household food consumption and anthropometric survey. Warsaw, Poland: National Food and Nutrition Institute.
- Turrini, A., Saba, A., Perrone, D., Cialfa, E., D'Amicis, A. (2001) Food consumption patterns in Italy: The INN-CA study 1994-1996. *European Journal of Clinical Nutrition*, 55 (7), pp. 571-588.
- UK EGVM (2002) Revised review of selenium. United Kingdom Expert Group on Vitamins and Minerals (EVM/99/17.REVISED AUG 2002). 70 p.
- UK Food Standards Agency, Department of Health. National Diet and Nutrition Survey, Headline Results of the Rolling Programme (2008-2009). Published online: 09-02-2010. Section 5.5.2, 5.7, Tables: 5.18–5.21. www.food.gov.uk/science/dietarysurveys/ndnsdocuments/ndns0809year1.
- U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service. 2008. Nutrient Intakes from Food: Mean amounts consumed per individual, one day, 2005–2006. www.ars.usda.gov/ba/bhnrc/fsrg.
- U.S. Environmental Protection Agency (1991) Integrated Risk Information System. Selenium and Compounds (CASRN 7782-49-2). <http://www.epa.gov/iris/subst/0472.htm>
- Vernoux J.F., Barbier J. et Chéry L. (1998) Les anomalies en sélénium dans les captages d'Ile-de-France (Essonne, Seine et Marne). Rapport BRGM R40114. 46 p.
- Vinceti, M., Bonvicini, F., Rothman, K.J., Vescovi, L., Wang, F. (2010) The relation between amyotrophic lateral sclerosis and inorganic selenium in drinking water: A population-based case-control study. *Environmental Health: A Global Access Science Source*, 9 (1), art. no. 77.
- Yang, G., Wang, S., Zhou, R., Sun, S. (1983) Endemic selenium intoxication of humans in China. *American Journal of Clinical Nutrition*, 37 (5), pp. 872-881.
- Yang, G., Zhou, R., Yin, S., Gu, L., Yan, B., Liu, Y., Liu, Y., Li, X. (1989a) Studies of safe maximal daily dietary selenium intake in a seleniferous area in China. I. Selenium intake and tissue selenium levels of the inhabitants. *Journal of Trace Elements and Electrolytes in Health and Disease*, 3 (2), pp. 77-87.
- Yang, G., Yin, S., Zhou, R., Gu, L., Yan, B., Liu, Y., Liu, Y. (1989b) Studies of safe maximal daily dietary Se-intake in a seleniferous area in China. Part II: Relation between Se-intake and the manifestation of clinical signs and certain biochemical alterations in blood and urine. *Journal of Trace Elements and Electrolytes in Health and Disease*, 3 (3), pp. 123-130.
- Yang, G., Zhou, R. (1994) Further observations on the human maximum safe dietary selenium intake in a seleniferous area of China. *Journal of Trace Elements and Electrolytes in Health and Disease*, 8 (3-4), pp. 159-165.

- Zhang, Y., Amrhein, C., Frankenberger Jr., W.T. (2005) Effect of arsenate and molybdate on removal of selenate from an aqueous solution by zero-valent iron. *Science of the Total Environment*, 350 (1-3), pp. 1-11.
- Zingaro, R.A., Dufner, D. Carl, Murphy, A.P., Moody, C.D. (1997) Reduction of oxoselenium anions by iron(II) hydroxide. *Environment International*, 23 (3), pp. 299-304.