

# Nitrosamines : une menace pour l'eau potable ?



Martin Krauss, géoécologue, est collaborateur scientifique au sein du département de Chimie de l'environnement de l'Eawag.

Coauteurs : Philipp Longrée et Juliane Hollender

Les nitrosamines sont des substances réputées cancérigènes qui peuvent être absorbées avec la nourriture ou se former par réaction chimique au niveau de l'estomac. Au vu de rapports nord-américains faisant état d'une contamination parfois importante de l'eau potable, nous avons cherché à savoir si ce bien vital pouvait également être menacé en Suisse.

Au milieu des années 1990, des teneurs anormalement élevées en *N*-nitrosodiméthylamine (NDMA) ont été mesurées dans les eaux potables chlorées et chloraminées de certaines régions des USA et du Canada. Les études consécutives ont montré que la principale voie de formation de la NDMA dans l'eau potable était la réaction des composés organiques azotés avec les chloramines [1] (Fig. 1). Les composés organiques azotés proviennent en premier lieu des eaux usées et ne sont pas totalement éliminés par les stations d'épuration. Ils ont tous en commun de posséder un groupement diméthylamine, comme d'ailleurs de nombreux médicaments, pesticides (le diuron par ex.) ou produits chimiques industriels (comme la diméthylamine). A l'inverse, les chloramines peuvent être directement ajoutées à l'eau si sa désinfection se fait par chloramination ou se former pendant l'étape de chloration à partir de l'hypochlorite ajouté et de l'ammonium présent dans l'eau. Si par conséquent, des masses d'eau ayant été de près ou de loin en contact avec des eaux usées sont utilisées, volontairement ou non, pour la production d'eau potable et si l'eau ainsi extraite est ensuite traitée au chlore ou aux chloramines, il est possible qu'elle présente alors des teneurs accrues en nitrosamines.

La NDMA et les autres *N*-nitrosamines peuvent aussi rejoindre directement les eaux usées à partir d'autres sources. Elles se forment ainsi au cours de certains processus technologiques à partir des amines, comme par exemple lors d'opérations de vulcanisation et de cuisson, dans la fabrication des caoutchoucs, peintures et détergents, en tannerie ou lors de l'utilisation de réfrigérants lubrifiants semi-synthétiques. Ces sources de nitrosamines sont particulièrement importantes pour la Suisse étant donné que les eaux y sont peu ou non chlorées et qu'elles ne sont jamais traitées aux chloramines. Les masses d'eau servant à l'alimentation en eau potable sont en général peu influencées par les eaux usées mais des contaminations locales ne peuvent être totalement exclues. C'est pourquoi nous avons cherché à savoir si les eaux

usées suisses étaient chargées en nitrosamines, le cas échéant en quelles concentrations, et si ces substances étaient efficacement éliminées aux cours des traitements d'épuration. Nous avons pour cela mis au point une méthode d'analyse performante qui autorise l'étude de nitrosamines auparavant non mesurables car thermolabiles et non volatiles [2].

**Les nitrosamines dans les eaux usées suisses.** Pour obtenir une vision assez complète de la situation des eaux usées suisses vis-à-vis des nitrosamines, nous avons étudié 20 stations d'épuration. Des échantillons composites de 24 heures ont été prélevés une seule fois à différents points de la chaîne de traitement : après le traitement primaire et le traitement secondaire et, le cas échéant, après la filtration sur sable. D'autre part, des échantillons composites de 24 h et de 72 h ont été prélevés à la station d'épuration des eaux polluées (STEP) de Wüeri à Regensdorf à 16 dates différentes entre 2006 et 2008 pour évaluer la variabilité temporelle des teneurs. Au total, nous avons dosé huit nitrosamines différentes à des teneurs descendant jusqu'au nanogramme par litre.

Des nitrosamines ont été détectées dans les 20 stations de l'étude. Les concentrations les plus élevées ont été mesurées après le traitement primaire et se situaient entre 1 et 89 ng/l pour la NDMA (Fig. 2) et entre 4 et 31 ng/l pour la *N*-nitrosomorpholine. Les teneurs en NDMA à la station de Regensdorf variaient dans le temps entre des valeurs inférieures au seuil de détection et des maxima proches de 1 µg/l (Fig. 3). Par contre, la nitrosomorpholine affichait des valeurs nettement moins disparates comprises entre 3 et 30 ng/l. Quatre des autres nitrosamines dosées étaient présentes plus sporadiquement à des concentrations pouvant atteindre 25 ng/l d'eau prélevée. Les deux dernières étaient absentes de tous les échantillons.

Le traitement biologique des eaux usées a permis une nette réduction de la charge en nitrosamines dans la plupart des sta-

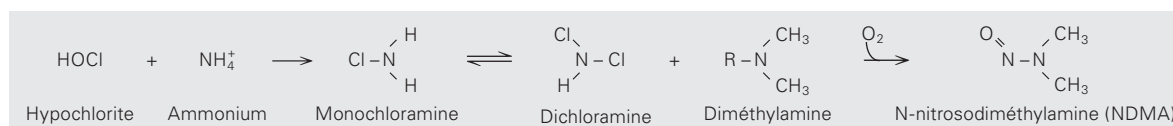


Fig. 1 : Formation de la *N*-nitrosodiméthylamine à partir des diméthylamines et des chloramines.

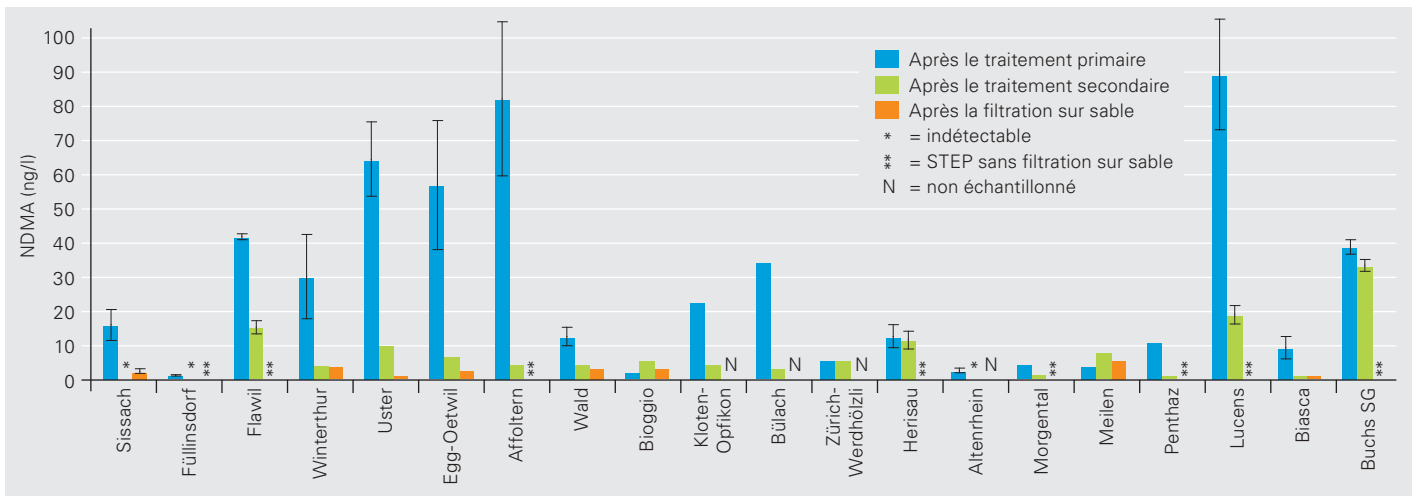


Fig. 2 : Concentrations en *N*-nitrosodiméthylamine dans 20 stations d'épuration suisses à différents stades de traitement.

tions testées, les teneurs en sortie étant généralement inférieures à 20 ng/l. En moyenne, 70 % de la NDMA, 40 % de la *N*-nitrosomorpholine et 70 à 90 % des autres nitrosamines étaient éliminées, ces valeurs présentant cependant de très fortes variations.

Nos résultats montrent que les eaux usées peuvent présenter pour certaines nitrosamines des pointes de concentration assez conséquentes qui s'expliquent probablement par des rejets industriels locaux de sources encore inconnues. Grâce à un rendement d'épuration généralement élevé, les teneurs en nitrosamines dans les rejets des stations suisses sont assez faibles.

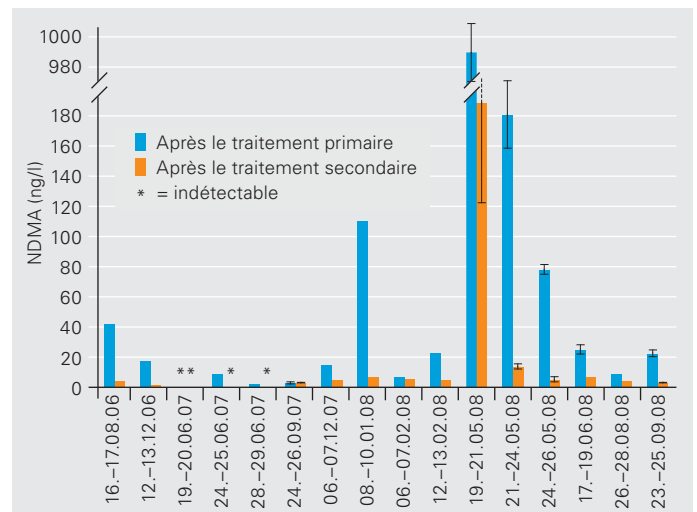
### Les nitrosamines provenant de la nourriture et produites par le métabolisme

On sait depuis les années 1970 que les aliments peuvent contenir des nitrosamines à des concentrations atteignant parfois plusieurs µg/kg. Elles sont notamment présentes dans les poissons et viandes fumés ou salés aux nitrites, dans les produits à base de malt et dans la bière. Des nitrosamines ont également été détectées dans d'autres produits de consommation comme les objets en caoutchouc (sucettes pour bébés par ex.), certains produits cosmétiques ou la fumée du tabac. Même si de nouvelles techniques de production ont permis de réduire considérablement les teneurs en nitrosamines, on estime aujourd'hui qu'un adulte en absorbe quotidiennement de 80 à 300 ng à travers son alimentation [4].

En sus, la production endogène de nitrosamines vient alourdir cette charge : dans l'estomac, les nitrates sont convertis en nitrites qui réagissent dans ce milieu acide avec les amines des aliments pour produire des nitrosamines. Les données fournies par la littérature sur les quantités produites de cette façon divergent fortement : de 100 ng à 20 µg par jour. La production endogène serait donc la source principale de nitrosamines dans notre organisme, mais sa contribution à la charge totale dépend fortement des habitudes alimentaires [4].

**Les nitrosamines et la réutilisation des eaux usées.** Contrairement à la Suisse, de nombreuses régions du monde souffrent d'une surexploitation des ressources en eau potable, ce qui les contraint à réutiliser les eaux usées en quantités croissantes pour la consommation humaine ou les usages industriels. Dans le cadre du projet européen « RECLAIM Water » [3], nous avons suivi le devenir des nitrosamines dans la station de Wulpen/Torrelee sur la côte belge de la Mer du Nord. Sur ce site, les eaux usées communales sont épurées dans une filière de traitement classique à deux niveaux complétée d'une ultrafiltration et d'un traitement par osmose inverse pour éliminer la majeure partie des germes pathogènes, des macropolluants et des micropolluants. Les effluents ainsi épurés sont acheminés dans des étangs d'infiltration aménagés dans les dunes qui assurent à la fois une recharge artificielle de la nappe phréatique et une protection de l'aquifère contre les intrusions d'eau saline. Après un séjour

Fig. 3 : Fluctuations des teneurs en *N*-nitrosodiméthylamine à la station d'épuration de Regensdorf.



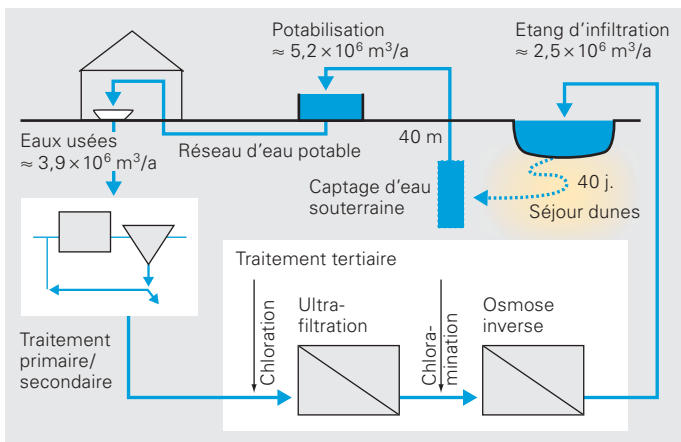


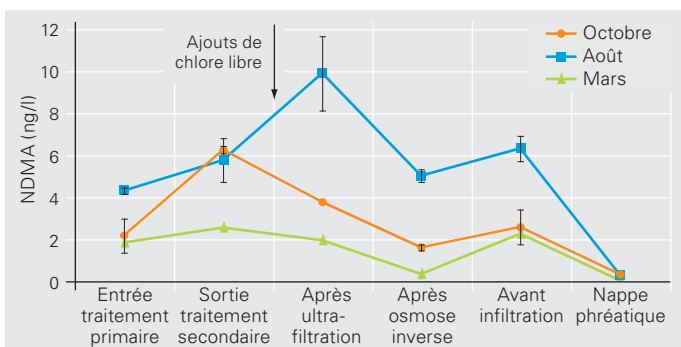
Fig. 4: Schéma du cycle de traitement des eaux usées, de recharge artificielle de la nappe et de préparation d'eau potable effectué sur le site de Wulpen/Torrelee en Belgique.

d'environ 40 jours, l'eau souterraine est à nouveau pompée pour être potabilisée (Fig. 4).

Les teneurs en NDMA et en *N*-nitrosomorpholine mesurées avant et après les deux étapes classiques de traitement étaient inférieures à 10 ng/l. Suite à la chloration ou à la chloramination mise en œuvre pour éviter le développement de microorganismes sur les membranes d'ultrafiltration et d'osmose inverse, une production de NDMA a été constatée lorsque les réactifs étaient employés à forte dose, ce qui est généralement le cas en conditions estivales (Fig. 5). Contrairement à la plupart des ions inorganiques et des micropolluants organiques, la NDMA n'est éliminée qu'à 50 % par l'osmose inverse car ses petites molécules non chargées et extrêmement polaires peuvent traverser ce type de membranes. Cette nitrosamine est toutefois bien dégradée dans l'aquifère et n'est finalement détectable ni dans l'eau brute ni dans l'eau potable ensuite obtenue. Par contre, la *N*-nitrosomorpholine, déjà présente en concentrations plus faibles, passe en dessous du seuil de détection dès l'osmose inverse.

Nos travaux montrent d'autre part que l'osmose inverse retient les précurseurs des nitrosamines à plus de 98 %. Il est donc

Fig. 5: Evolution à trois moments de l'année des concentrations de *N*-nitrosodiméthylamine au cours du cycle effectué par l'eau sur le site de Wulpen/Torrelee. Ajouts de chlore libre : mars et octobre 1,5 mg/l, août 2,75 mg/l.



### Valeurs seuils pour les nitrosamines

Les nitrosamines sont des substances cancérigènes, ou plus exactement procarcinogènes ou carcinogènes secondaires car elles doivent tout d'abord être activées dans l'organisme pour devenir nuisantes. Pour ce genre de substances, il n'est pas possible de fixer des seuils concrets à partir des relations dose-effet classiques. Les valeurs limites sont alors déduites d'un certain risque additionnel de cancer, lui-même extrapolé à partir d'essais réalisés sur animaux. Pour la *N*-nitrosodiméthylamine (NDMA), le ministère de la santé des USA a ainsi défini un risque additionnel de cancer de 1 sur 1 million suite à la consommation la vie durant d'une eau potable en contenant 0,7 ng/l ; pour les autres nitrosamines, ces valeurs se situent entre 0,2 et 16 ng/l.

En Suisse, aucune législation n'a encore été définie pour les nitrosamines dans l'eau potable. Aux Pays-Bas, en Allemagne et dans certains états des USA des seuils (provisoires) de 10 ng/l de NDMA ont été proposés ou fixés.

peu vraisemblable qu'une formation de nitrosamines se produise lors d'une éventuelle chloration de l'eau potable.

**Eviter les nitrosamines autant que faire se peut !** Nos résultats montrent que dans notre pays, la probabilité de contamination des ressources d'eau potable par les nitrosamines est assez faible, contrairement aux USA et au Canada. Les quantités que nous absorbons par la nourriture ou que nous produisons nous-mêmes par notre métabolisme sont nettement plus importantes (cf. encadré p. 26). Comparées à cette charge totale qui peut être de l'ordre du microgramme chez un adulte, les seuils de l'ordre de 10 ng/l en discussion actuellement semblent bien dérisoires (cf. encadré p. 27). Il faut cependant garder à l'esprit que pour les substances cancérigènes, chaque contamination compte. Il importe donc d'éviter toute absorption supplémentaire par l'eau potable, en particulier pour les nourrissons et les enfants, chez qui la part de nitrosamine apportée par la nourriture est certainement beaucoup plus faible que chez les individus plus âgés. ○ ○ ○

Nous remercions particulièrement Johan Cauwenberghs (Aquafin) et Emmanuel van Houtte (IWWA) pour les prélèvements à Wulpen/Torrelee. Ces recherches ont bénéficié du soutien financier de l'Office fédéral de l'environnement et de la Commission européenne.

- [1] Schreiber I.M., Mitch W.A. (2006) : Nitrosamine formation pathway revisited: the importance of chloramine speciation and dissolved oxygen. *Environmental Science & Technology* 40, 6007–6014.
- [2] Krauss M., Hollender J. (2008) : Analysis of nitrosamines in wastewater: Exploring the trace level quantification capabilities of a hybrid linear ion trap/Orbitrap mass spectrometer. *Analytical Chemistry* 80, 834–842.
- [3] [www.reclaim-water.org](http://www.reclaim-water.org)
- [4] Fristachi A., Rice G. (2007) : Estimation of the total daily oral intake of NDMA attributable to drinking water. *Journal of Water and Health* 5, 341–355.