

Direction de l'évaluation des risques

Groupe de travail **« Evaluation des substances et procédés soumis à autorisation en** **alimentation humaine - ESPA »**

Procès-verbal de la réunion **du « 22 novembre 2018 »**

Considérant le décret n° 2012-745 du 9 mai 2012 relatif à la déclaration publique d'intérêts et à la transparence en matière de santé publique et de sécurité sanitaire, ce procès-verbal retranscrit de manière synthétique les débats d'un collectif d'experts qui conduisent à l'adoption de conclusions. Ces conclusions fondent un avis de l'Anses sur une question de santé publique et de sécurité sanitaire, préalablement à une décision administrative.

Les avis de l'Anses sont publiés sur son site internet (www.anses.fr).

Etaient présent(e)s :

- Membres
 - Mmes. Elmira Arab Tehrany, Marie-Christine Chagnon, Florence Lacoste, Anne Platel.
 - MM. Claude Atgié (président), Sébastien Antherieu, Michel Baccaunaud, Nicolas Cabaton (vice-président), Ronan Cariou, Franck Cleymand, Michel Linder, Georges Lognay, Didier Montet, Philippe Saillard, Patrick Sauvegrain, François Zuber.
- Agents de l'Anses en charge du GT ESPA.

Etaient excusé(e)s, parmi les membres du collectif d'experts :

- Mme. Véronique Coma
- M. Jalloul Bouajila, Dany Chevalier, Eric Marchioni

Présidence

M Claude Atgié assure la présidence de la séance pour la journée.

1. ORDRE DU JOUR

L'expertise ayant fait l'objet d'une finalisation et d'une adoption des conclusions est la suivante :

1. Demande d'avis relatif à un projet d'arrêté modifiant l'arrêté du 8 septembre 1999 concernant les procédés et produits utilisés pour le nettoyage des matériaux au contact des denrées alimentaires et l'arrêté du 25 novembre 1992 relatif aux matériaux et objets en élastomères de silicone mis ou destinés à être mis en contact avec des denrées alimentaires (Saisine 2018-SA-0089).



2. GESTION DES RISQUES DE CONFLITS D'INTERETS

Aucun lien d'intérêt n'a été identifié concernant la saisine 2018-SA-0089.

3. SYNTHÈSE DES DÉBATS, DÉTAIL ET EXPLICATION DES VOTES, Y COMPRIS LES POSITIONS DIVERGENTES

Le président vérifie que le quorum soit atteint avec 16 membres sur 20 ne présentant pas de risque de conflit d'intérêt au regard des points ayant fait l'objet d'une finalisation et d'une adoption des conclusions.

Les rapports des rapporteurs ont été présentés et discutés lors de la réunion du GT ESPA du 17 mai et du 14 juin 2018.

Concernant l'arrêté du 8 septembre 1999 relatif aux procédés et produits utilisés pour le nettoyage des matériaux au contact des denrées alimentaires

Le projet d'arrêté vise à mettre à jour l'arrêté du 8 septembre 1999, dont la dernière mise à jour date du 19 décembre 2013.

La présente mise à jour a pour objet :

- l'ajout de deux substances, ayant fait l'objet d'un avis positif de l'Anses, dans l'annexe technique ;
- la rectification de la restriction applicable à un constituant ;
- l'ajout d'un constituant retiré par erreur lors de la dernière modification du texte ;
- la modification des critères de pureté applicables à certaines substances.

En préambule, le GT tenait à préciser que par « professionnels du secteur de l'agroalimentaire », le GT comprend au sens large : les industriels et artisans stockant et transformant les matières premières agricoles, les fournisseurs d'ingrédients et d'additifs alimentaires, les détaillants et distributeurs, et tous les métiers de la restauration commerciale et collective.

En effet, les produits de nettoyage et désinfection utilisés sur les matériaux au contact des denrées alimentaires (MCDA) sont utilisés par tous ces secteurs.

➤ **Modification au E. du 3. de la section I a**

- Les dispositions du point 12. sont supprimées et remplacées.

Texte d'origine dans l'arrêté en vigueur :

12. N, N-bis (carboxyméthyl)-DL-alanine, triple sel de sodium ("Na₃MGDA" - n°CAS : 164462-16-2). Pour des formulations solides de 20,5 % de Na₃MGDA au maximum et n'excédant pas 0,21 % de Na₃MGDA après dilution dans les eaux de lavage.

Mise à jour proposée dans le projet d'arrêté :

12. N,N-bis (carboxyméthyl)-DL-alanine, triple sel de sodium ("Na₃MGDA" - n°CAS : 164462-16-2). Pour des formulations de 20,5 % de Na₃MGDA au maximum et n'excédant pas 0,21 % de Na₃MGDA après dilution dans les eaux de lavage.



Commentaires des rapporteurs :

Cette substance a fait l'objet d'un avis favorable de l'Anses (saisine n°2005-SA-0104), qui précise :
« Le Na_3MGDA est le principe actif, composant majoritaire, de produit de nettoyage ci-dénommé 'produit'. Le produit se présente sous trois formes : liquide, en poudre et en granulé. La concentration en Na_3MGDA varie selon la forme : 82 % dans la forme poudre, 75 % dans la forme granulé et 40 % dans la forme liquide. »

Le terme « solides » désignant les formulations commerciales est supprimé. La présentation commerciale peut donc être sous forme solide ou liquide concentré, indifféremment.
Les conclusions de l'avis de l'Anses sont reprises et les modifications justifiées.

- Un point 14. ainsi rédigé est inséré

« Sel tétrasodique de l'acide N-N diacétique glutamique (« GLDA Na_4 » - n°CAS : 51981-21-6) à une dose maximale d'emploi de 2,5 g/L. »

Commentaires des rapporteurs :

Cette substance a fait l'objet d'un avis favorable de l'Anses (saisines n°2011-SA-0075 et 2013-SA-0147), dont les conclusions sont les suivantes :

« Le GT ESPA considère que les nouveaux éléments transmis par le pétitionnaire sont de nature à modifier les conclusions de son avis du 5 avril 2012 et émet un avis favorable pour une utilisation du sel tétrasodique de l'acide N,N diacétique glutamique (GLDA- Na_4) à une dose maximale d'emploi de 2,5 g/L en tant que constituant de produits de nettoyage de matériaux et objets destinés à entrer au contact des denrées alimentaires. »

Les conclusions de l'avis de l'Anses sont reprises et les modifications justifiées.

➤ Modification au B. du 4. de la section I a

Un point 4. ainsi rédigé est inséré:

4. Quatrième groupe : Autres constituants B. - Conservateurs

4. 1,2-benzisothiazoline-3-one (n°CAS 2634-33-5)

La substance commerciale a une teneur pondérale minimale de 90% en 1,2-benzisothiazoline-3-one et de 93% en 1,2-benzisothiazoline-3-one et en 2,2'-dithiobisbenzamide. Sa teneur pondérale maximale en 2,2'-dithiobisbenzamide ne dépasse pas 6 % et celle en chlorobenzisothiazolone n'excède pas 1 %

Elle est utilisable dans les préparations à la concentration strictement nécessaire permettant d'obtenir l'effet conservateur recherché.

Commentaires des rapporteurs :



Il s'agit d'une substance qui était inscrite (dans les mêmes termes) dans la version initiale de l'arrêté (version du 8 septembre 1999) et qui avait été supprimée par erreur dans la version mise à jour du 19 décembre 2013. Cet ajout est une rectification d'une suppression involontaire.

➤ **Modification au 2. de la section I a**

Un point 15. ainsi rédigé est intégré:

*2. Deuxième groupe
Constituants du type "désinfectants" ou "conservateurs"*

15. *Pyrithione Sodique ((bis [1-hydroxy-2(1H)-pyridinethionato-O,S]-T-4)-zinc/pyridine-2-thiol 1-oxyde, sel de sodium), n°CAS 3811-73-2) à une dose maximale d'emploi de 3 mg par litre d'eau utilisé par le lave-vaisselle.*

Commentaires des rapporteurs :

Cette substance a fait l'objet d'un avis favorable de l'Anses (saisine n°2016-SA-0204), dont les conclusions sont les suivantes :

Conclusion générale du GT ESPA:

« Considérant la dose sans effet indésirable observé de 0,5 mg/kg poids corporel/jour identifiée à partir des nombreuses études de toxicité associées à ce dossier de demande, la marge de sécurité calculée est de 561 pour un enfant de 10 kg et de 3930 pour un adulte de 70 kg.

Au vu de l'absence de toxicité et de potentiel d'accumulation de la pyrithione sodique aux doses employées dans le cadre de cette saisine et du caractère protecteur des calculs d'exposition, les données fournies par le pétitionnaire permettent de conclure que l'utilisation de la pyrithione sodique ne présente pas de risque sanitaire pour le consommateur dans les conditions d'emploi (antimicrobien ajouté dans les produits de rinçage pour lave-vaisselle à une dose maximale de 3 mg de pyrithione sodique par litre d'eau utilisé par le lave-vaisselle) proposées par le demandeur. »

Les conclusions de l'avis de l'Anses sont reprises et les modifications justifiées.

➤ **Modification à la section I a, avant le 1**

Les 4 derniers alinéas de cette section sont supprimés et remplacés.

Texte d'origine dans l'arrêté en vigueur :

Les constituants de la présente section ne doivent pas communiquer aux produits de nettoyage commercialisés des caractéristiques dangereuses du point de vue toxicologique du fait de leurs concentrations en éléments chimiques contaminants. En particulier les critères de pureté généraux suivants sont applicables à ceux de ces constituants qui sont signalés comme devant répondre aux dispositions applicables à des additifs alimentaires :

- arsenic : pas plus de 3 mg/kg*
- plomb : pas plus de 10 mg/kg*
- zinc et cuivre : pas plus de 50 mg/kg, dont 25 mg de zinc*

Mise à jour proposée dans le projet d'arrêté:

« Les constituants de la présente section ne doivent pas communiquer aux produits de nettoyage



commercialisés des caractéristiques dangereuses du point de vue toxicologique du fait de leurs concentrations en éléments chimiques contaminants. En particulier les critères de pureté généraux suivants sont applicables à ceux de ces constituants qui sont signalés comme devant répondre aux dispositions applicables à des additifs alimentaires :

- arsenic : pas plus de 1 mg/kg
- plomb : pas plus de 5 mg/kg
- mercure : pas plus de 1 mg/kg
- cadmium : pas plus de 1 mg/kg

Commentaires des rapporteurs :

Les critères de pureté de certaines substances sont modifiés pour se conformer aux critères retenus pour les auxiliaires technologiques¹. Les critères pour le cuivre et le zinc sont supprimés.

Le GT souhaite que des justifications soient apportées quant à la suppression des critères de pureté pour le zinc et le cuivre.

Concernant l'arrêté du 25 novembre 1992 relatif aux matériaux et objets en élastomères de silicone mis ou destinés à être mis en contact avec des denrées alimentaires.

➤ Ajout du 3,7,11-triméthylododécyne-3-ol (TMDDO) à la liste positive

Le TMDDO (n°CAS 1604-35-9) a fait l'objet d'une saisine de l'Anses (avis n°2012-SA-0219). En résumé, le TMDDO est utilisé comme inhibiteur de la catalyse de la réaction d'hydrosilylation par des composés du platine, il améliore la durée de conservation des mélanges prêts à l'emploi tout en augmentant la productivité lors de la fabrication des silicones. Il est destiné au marché des articles culinaires pour la cuisson de tous types d'aliments dans des conditions allant de -18°C à 250°C pour des durées de contact allant de quelques minutes à plusieurs heures.

La pureté du TMDDO a été fixée à 98,93 % (du fait de la présence de quatre impuretés), il n'est pas susceptible d'être hydrolysé, il est stable à des températures supérieures à 200°C, il n'a pas été envisagé d'interaction du TMDDO résiduel dans les silicones avec les denrées alimentaires.

Le TMDDO n'est pas facilement biodégradable d'après les critères de l'OCDE. En 2012, le GT a émis un avis favorable pour l'utilisation du TMDDO avec une pureté minimale de 98,9% dans les conditions d'usage conduisant à une limite de migration ne dépassant pas 0,05 mg/kg d'aliment.

Commentaire des rapporteurs :

Le GT est en accord avec l'intégration de cette substance au sein de la liste positive, les spécifications d'emploi sont en accord avec les conclusions de l'avis n°2012-SA-0219 de l'Anses.

➤ Détermination de la migration globale

Les conditions d'essais et les simulants de denrées alimentaires utilisés pour effectuer les essais de migration sont ceux spécifiés par le règlement (UE) n°10/2011.

L'ancien arrêté du 17 décembre 1992 spécifiait que « *les liquides simulateurs et les conditions d'essai de migration sont choisis selon les critères définis par l'arrêté du 19 décembre 1988 modifié*

¹ Décret n°2011-509 du 10 mai 2011 fixant les conditions d'autorisation et d'utilisation des auxiliaires technologiques pouvant être employés dans la fabrication des denrées destinées à l'alimentation humaine.



par le JO du 27 décembre 1988 relatifs aux les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants de matériaux et objets en matière plastique au contact des denrées, produits et boissons alimentaires et fixant la liste des simulateurs à utiliser pour vérifier cette migration » (point 1 de l'annexe III).

Le règlement UE n°10/2011 a actualisé les dispositions relatives aux simulants de denrées alimentaires (article 18 point 4) en remplacement de la directive 78/142/CEE et de l'annexe de la directive 82/711/CEE. Le contrôle de la conformité de la migration globale s'effectue désormais dans les simulants de denrées alimentaires A, B, C (pour les denrées à caractère hydrophile), D1 et D2 (denrées à caractère lipophile) et E (denrées à caractère sec) désignés en annexe III selon les règles fixées en annexe V. Ainsi, le simulant eau a été remplacé par une solution aqueuse contenant 10% d'éthanol et deux nouveaux simulants ont été ajoutés : l'éthanol à 50% et le simulant E ou oxyde de poly(2,6-diphényl-p-phénylène).

Commentaires des rapporteurs :

Les simulants prévus par le règlement (UE) n°10/2011 pour réaliser les essais de migration globale sont adaptés aux matières plastiques. La question de leur transposition aux élastomères peut se poser. Comme l'indique le point 3.1 de l'annexe V du règlement (UE) n°10/2011, « *S'il est constaté que l'application des conditions d'essai prévues dans le tableau 3 provoque dans l'échantillon d'essai des modifications physiques ou autres qui ne se produisent pas dans les pires conditions prévisibles d'utilisation du matériau ou de l'objet à l'étude, il convient d'appliquer aux essais de migration les pires conditions prévisibles d'utilisation dans lesquelles ces modifications physiques ou autres ne se produisent pas* ». De plus le point 2.2.4 de l'annexe V du règlement (UE) n°10/2011 précise que « *Les simulants peuvent être remplacés par des simulants de substitution si, sur la base de données scientifiques, ces substituts surestiment la migration par rapport aux simulants réglementaires* ».

De plus, il n'existe pas de paragraphe indiquant dans quelles conditions réaliser les essais de migration spécifique. Or, les conditions prévues pour les essais de migration spécifique dans le règlement (UE) n°10/2011 diffèrent de celles utilisées pour réaliser les essais de migration globale (durées de contact, températures des simulants).

Les rapporteurs proposent d'ajouter à l'alinéa 1 de l'annexe III une mention indiquant les conditions d'essais devant être appliquées pour mesurer la migration spécifique. La mention proposée est la suivante :

NB : Les conditions d'essai prévues par le règlement (UE) n°10/2011 ayant été validées pour les matières plastiques, une attention particulière doit être portée aux modifications physiques ou autres qui pourraient se produire en utilisant ces simulants avec des élastomères de silicone. Si des modifications physiques ou autres sont constatées sur les échantillons d'essai qui ne se produisent pas dans les pires conditions prévisibles d'utilisation du matériau ou de l'objet à l'étude, il convient alors d'appliquer, aux essais de migration, les pires conditions prévisibles d'utilisation dans lesquelles ces modifications physiques ou autres ne se produisent pas. Dans ce cas, des simulants de substitution peuvent être utilisés sur la base de données scientifiques montrant que ces substituts surestiment la migration par rapport aux simulants du règlement (UE) n°10/2011.

Une modification de ce NB a été proposée par la direction de l'Anses et citée ci-dessous :



« Les conditions d'essai prévues par le règlement (UE) n°10/2011 ayant été validées pour les matières plastiques, une attention particulière doit être portée aux modifications physiques qui pourraient se produire en utilisant ces simulants avec des élastomères de silicone et qui pourraient avoir un impact sur les résultats de migration. Ainsi, si certaines modifications physiques du matériau, associées à des conditions de contact prévues dans le règlement 10/2011, ne se produisent pas lors de l'utilisation réelle du matériau de l'étude, une substitution du simulant doit être envisagée. Dans ce cas, des simulants de substitution peuvent être utilisés sur la base de données scientifiques montrant que ces substituts surestiment la migration par rapport aux simulants du règlement (UE) n°10/2011 ».

Le GT n'a pas validé cette proposition et se propose de la réécrire, la version suivante a été validée par le GT :

« NB : Les conditions d'essais de migration prévues par le règlement (UE) n°10/2011 ont été validées pour les matières plastiques. Cependant, des modifications physiques du matériau peuvent se produire lors d'essais avec les élastomères de silicone qui ne sont pas toujours constatées dans les pires conditions prévisibles d'emplois au contact des aliments. Dans ce cas, ces conditions d'essai ne conviennent pas. Ainsi, de nouvelles conditions d'essais (autres simulants et/ou durée et/ou température de contact), représentatives des pires conditions d'emplois avec les aliments, peuvent être proposées sur la base de données scientifiques montrant que ces conditions ne sous-estiment pas la migration par rapport à celles du règlement (UE) n°10/2011 ».

Ce Nota Bene devra également être appliqué à l'alinéa relatif aux essais de migration spécifique.

➤ **Détermination des matières organiques volatiles libres (MOVL)**

Des ajouts et précisions aux protocoles de l'ancien arrêté (point 2 de l'annexe III) sont mentionnés. Concernant la préparation des échantillons, ces derniers doivent être propres, exempts de poussière et ne devront pas être lavés. De plus, il est précisé que les essais doivent être réalisés sur deux articles identiques au minimum avec un essai par article.

Concernant le mode opératoire, ce dernier apporte des précisions et indique notamment l'utilisation de cristallisoirs. Il est précisé que l'étuve doit être ventilée et que la température doit être maintenue à $200 \pm 3^\circ\text{C}$, que la masse m_2 (m_2 représentant la masse du cristallisoir et de l'échantillon après passage dans l'étuve et au dessiccateur) doit être constante (avec deux passages successifs au dessiccateur). La formule pour calculer le % en masse de MOVL est mentionnée ainsi que la précision attendue sur les résultats (soit deux chiffres après la virgule).

Commentaires des rapporteurs :

Il serait utile de préciser que le dessiccateur doit être garni d'un agent déshydratant efficace. La tolérance sur la température de l'air dans l'étuve paraît difficile à atteindre pour une consigne réglée à 200°C . Une tolérance à $\pm 5^\circ\text{C}$ serait plus réaliste à ce niveau de température. Concernant la constance de la masse m_2 obtenue après 2 passages au dessiccateur, il serait nécessaire d'indiquer la tolérance sur la variation de masse acceptée. La détermination des MOVL s'effectue sur un échantillon de 10 g de silicone. La perte admise en MOVL dans le cadre de cet arrêté est de 0,5 % (soit 50 mg pour 10 g de silicone). Une tolérance de 2 mg sur la variation de masse entre deux pesées du matériau en silicone est proposée (cette tolérance de 2 mg est celle retenue dans le cadre des mesures de la migration globale concernant les matières plastiques (Norme EN 1186 – 2)). Les mesures devront se faire avec une balance présentant des mesures au $1/10^{\text{ème}}$ de mg.

Le protocole propose d'effectuer deux mesures, le GT recommande de prendre, comme résultat final, la valeur moyenne des deux articles identiques et de le préciser à la fin du mode opératoire.



La formule de calcul devrait être modifiée de la façon suivante afin d'obtenir une teneur en matières organiques volatiles avec un résultat positif :

$$\%MOV = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)} \times 100$$

Avec m_0 = masse du cristalliseur après passage au dessiccateur

m_1 = masse du cristalliseur et de l'échantillon après passage au dessiccateur

m_2 = masse du cristalliseur et de l'échantillon après passage dans l'étuve et au dessiccateur

Enfin, il est recommandé de n'utiliser qu'un seul acronyme : MOV ou MOVL.

➤ Dosages des peroxydes dans les élastomères

L'ancien arrêté préconisait de doser les peroxydes (absence de réaction positive) en utilisant la méthode de la pharmacopée française, 9^{ème} édition. Le nouvel arrêté demande d'utiliser la méthode de la pharmacopée européenne.

Commentaires des rapporteurs :

La méthode de la pharmacopée française 9^{ème} édition date de 1976 et décrit la détermination de l'indice de peroxyde qui est une réaction colorée faisant intervenir le thiosulfate de sodium. La méthode décrite dans la pharmacopée européenne édition n°9.0 décrit une méthode peu différente de celle décrite dans la pharmacopée française. A noter, en particulier, le remplacement du trichlorométhane par le dichlorométhane comme solvant de dissolution de l'échantillon. Le GT a considéré que les deux méthodes sont équivalentes avec un avantage pour la méthode de la pharmacopée européenne qui donne une tolérance permettant de conclure sur la présence ou l'absence de peroxydes.

L'avis est présenté, discuté puis validé à l'unanimité par les membres présents du GT ESPA.

M le professeur Claude ATGIE
Président du GT ESPA