

AVIS

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

relatif à la demande d'inscription des revêtements d'étain et de nickel pour les produits en laiton ou en autres alliages de cuivre à l'annexe 1 de l'arrêté du 29 mai 1997 modifié relatif aux conditions d'utilisation des matériaux et objets entrant au contact d'eau destinée à la consommation humaine

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.

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) a été saisie le 9 février 2011 par la Direction générale de la santé (DGS) pour la réalisation de l'expertise suivante : demande d'inscription du revêtement métallique « TEA[®] » pour les produits en laiton ou en autres alliages de cuivre à l'annexe 1 de l'arrêté du 29 mai 1997 modifié relatif aux conditions d'utilisation des matériaux et objets entrant au contact d'eau destinée à la consommation humaine (EDCH).

En accord avec la DGS, il a été décidé, comme mentionné dans le courrier de recevabilité de l'Anses du 9 mars 2011, d'évaluer la demande du pétitionnaire dans le contexte élargi d'une inscription possible des revêtements d'étain et de nickel (Sn-Ni) à l'annexe 1 de l'arrêté du 29 mai 1997 modifié. En effet, cette dernière fixe la liste des compositions des matériaux métalliques (métaux, alliages et revêtements métalliques) autorisées sans référence à des dénominations commerciales.

L'expertise a porté sur un dossier relatif au procédé d'électrodéposition dénommé TEA[®] (*Ternary Eco Alloy*) et les données fournies ne concernent que quelques produits (vannes à sphère et raccords) de différentes entreprises mettant en œuvre ce procédé.

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

L'arrêté du 29 mai 1997 modifié précise les conditions auxquelles doivent répondre les matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'EDCH. Ce dernier indique notamment que les métaux, alliages et revêtements métalliques peuvent être utilisés au contact d'EDCH sous réserve que leur

composition et leur teneur en impuretés respectent les prescriptions définies dans son annexe 1.

L'article 6 de l'arrêté précité, précise également que « *Les demandes tendant à modifier ou compléter les annexes I, II et III du présent arrêté sont transmises au ministre chargé de la santé qui consulte le Conseil supérieur d'hygiène publique de France (CSHPF), en vue d'une évaluation des risques que les substances et matières utilisées pour la fabrication des matériaux et objets ou les matériaux et objets eux-mêmes peuvent entraîner pour la santé. L'évaluation est effectuée en considérant :*

- 1) *L'intérêt potentiel technologique du matériau ou du constituant ;*
- 2) *La constitution du matériau fini et les caractéristiques toxicologiques des constituants utilisés pour sa fabrication et des substances susceptibles de migrer ;*
- 3) *Les effets éventuels du matériau sur la qualité organoleptique, physique, chimique et biologique de l'eau placée à son contact.*

Le dossier joint à la demande doit être établi selon les dispositions de l'annexe V du présent arrêté. ». En application de la réglementation qui donne à l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (Afssa) devenue l'Anses, des compétences attribuées au CSHPF, cette dernière est consultée depuis 2001 sur ces demandes.

L'arrêté du 22 août 2002 modifiant l'arrêté du 29 mai 1997, autorise les revêtements électrolytiques et chimiques de nickel, non recouverts, sous réserve que la surface nickelée placée au contact de l'EDCH ne dépasse pas 20% de la surface totale mouillée de l'accessoire ou du raccord.

S'agissant des travaux en cours de coopération dans le champ de la réglementation relative aux matériaux entrant au contact d'EDCH entre les 4 États membres (Travaux dits des 4 MS¹), le rapport « *Acceptance of metallic materials used for products in contact with drinking water* » du 30 mars 2011 (4MS, 2011) stipule que, pour l'inscription de nouveaux matériaux métalliques dans la liste des compositions autorisées, les essais doivent être réalisés selon la norme EN 15664-1 avec 3 eaux d'essais, telles que définies dans la norme EN 15664-2. Ce rapport précise par ailleurs que « *Lorsque le produit a été revêtu de nickel ou de chrome-nickel, la norme prEN 16058 doit être appliquée pour vérifier que toute couche de nickel, restant après la fabrication est conforme aux exigences* ». Il mentionne dans la liste provisoire des compositions autorisées les tubes et les raccords en cuivre étamés mais ne mentionne pas les revêtements contenant du nickel.

Pour rappel, l'Agence a émis des avis favorables à la demande d'inscription à l'annexe 1 de l'arrêté du 29 mai 1997 modifié des revêtements en étain pour les raccords en laiton (Saisine n° 2007-SA-0401) et les tubes en cuivre (Saisine n° 2008-SA-0292).

2. ORGANISATION DE L'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'évaluation a été réalisée selon les préconisations de l'avis de l'Afssa n° 2005-SA-0047 du 4 juillet 2006.

¹ Les 4MS envisagent d'adopter des pratiques communes ou directement comparables pour : l'acceptabilité des constituants utilisés dans les matériaux entrant en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine ; les essais menés sur les matériaux et la définition de critères d'acceptabilité ; la détermination des essais à réaliser selon les produits ; l'examen du contrôle de production en usine et des essais de vérification ; l'évaluation des capacités de certification et des organismes d'essais. Cette volonté s'est traduite en décembre 2010 par la signature d'une déclaration d'intention par les autorités compétentes respectives des 4MS (http://www.sante.gouv.fr/IMG/pdf/4MS_Declaration_of_Intent_signedVF-4MS.pdf).

L'expertise collective a été réalisée par le comité d'experts spécialisé (CES) « Eaux » réuni les 6 septembre et 4 octobre 2011, sur la base d'un rapport initial rédigé par 3 rapporteurs.

3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU CES « EAUX »

3.1. Utilisation du revêtement

Selon le pétitionnaire, le revêtement d'étain et de nickel (Sn-Ni), obtenu selon le procédé TEA[®] peut être appliqué sur des laitons et autres alliages de cuivre utilisés pour la fabrication de tubes, raccords, vannes, accessoires de robinetterie et robinetterie de petite ou de grande taille, pour les réseaux publics de distribution d'eau et pour les réseaux d'eau froide ou d'eau chaude sanitaire à l'intérieur des bâtiments. Le revêtement peut être utilisé pour une gamme de températures de 5 °C à 90 °C.

Les compositions des alliages de cuivre sur lesquels le revêtement est applicable ne sont pas précisées.

3.2. Intérêt technologique et sanitaire du revêtement

Le principal intérêt revendiqué par le pétitionnaire est la réduction des relargages de métaux (plomb, cuivre et zinc notamment) depuis les alliages cuivreux et des relargages de nickel beaucoup moins importants qu'avec des revêtements ayant des couches de nickel réalisés par électrodéposition ou par voie chimique (revêtements nickel - chrome).

Les alliages cuivreux (laitons, bronzes) actuellement utilisés contiennent du plomb et sont susceptibles, dans certains cas, de conduire à des dépassements de la limite de qualité de 10 µg/L au robinet du consommateur. La recherche d'alliages contenant moins de plomb, voire sans plomb, ou de revêtements réduisant les émissions de plomb dans l'eau constitue donc un enjeu important.

Les revêtements « chromés » généralement appliqués sur une sous-couche de nickel sont une des sources principales de nickel dans l'eau. La recherche d'alternatives à ces revêtements, réduisant les risques de contamination de l'eau est un sujet d'actualité.

Les autres intérêts évoqués sont la résistance du revêtement à la corrosion, à l'usure et au vieillissement et les caractéristiques esthétiques. Ce dernier aspect est important pour la robinetterie de cuisine ou de salle de bain où les revêtements chromés sont majoritaires avec des relargages de nickel qui peuvent être importants notamment au premier jet. L'application du procédé TEA[®] à ce type de produit, aux formes généralement complexes n'est toutefois pas détaillée dans le dossier.

3.3. Autorisations d'emploi obtenues à l'étranger

La norme américaine NSF 51 autorise l'emploi des revêtements Sn-Ni conformes à la norme ASTM B605-95a au contact des aliments et donc indirectement, le revêtement TEA[®]. Cette norme ne préconise toutefois pas la réalisation d'essais de migration depuis le matériau vers l'aliment.

Quelques produits, de plusieurs fabricants, utilisant le procédé TEA[®] ont été certifiés par la « National Sanitation Foundation » (NSF) aux États-Unis (vanne à sphère) selon la norme

NSF 61 et par l'Association allemande pour le gaz et l'eau (DVGW²) (vannes à sphère et raccords à compression) pour l'utilisation dans des réseaux d'EDCH. Toutefois, pour les produits concernés, la certification DVGW n'exige pas la réalisation d'essais de migration mais porte uniquement sur les aspects mécaniques et la résistance à la corrosion des produits.

3.4. Caractérisation du revêtement obtenu selon le procédé TEA®

Le revêtement d'étain et de nickel en proportion équiatomique, est constitué d'environ 67% d'étain et 33% de nickel en masse. Selon le pétitionnaire, il se présente à l'état amorphe et aucune impureté n'est détectée par spectrométrie dispersive en énergie (EDX, Energy Dispersive X-ray Spectrometry).

Le procédé d'électrodéposition comporte une première étape d'activation dans un bain d'acide chlorhydrique suivi d'une étape d'électrodéposition. Le sel de nickel utilisé dans le bain d'électrodéposition figure sur la liste de substances cancérigènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction (CMR) ayant fait l'objet d'un classement européen harmonisé (Règlement CE n° 1272/2008 modifié du 16 décembre 2008)³, mais le relargage de nickel est évalué par des essais de migration (*cf.* § 3.6.). Des caractéristiques du bain sont contrôlées quotidiennement et hebdomadairement (pH, densité, température, concentration des constituants).

L'épaisseur du revêtement, selon le pétitionnaire, doit être comprise entre 2 µm et 3 µm. Cependant, les mesures d'épaisseurs réalisées sur différents produits sont respectivement de 5,6 µm et de 34,5 µm. La norme américaine ASTM B 605-95a annexée au dossier préconise, pour les revêtements par des alliages d'étain et de nickel sur le cuivre et les alliages de cuivre, des épaisseurs variant de 4 µm à 45 µm.

3.5. Données toxicologiques

Nickel

La limite de qualité (LQ) du nickel dans l'EDCH est fixée à 20 µg/L (Arrêté du 11 janvier 2007).

L'Afssa a estimé en 2007 qu'à la concentration de 70 µg/L en nickel dans l'EDCH, valeur guide proposée par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) en 2005, les apports totaux (eau et alimentation solide) restent très inférieurs à la dose journalière tolérable (DJT) de 22 µg/kg p.c./j déterminée par l'OMS sur la base d'absence d'effets reprotoxiques observés expérimentalement chez l'animal (Afssa, 2007 ; Anses, 2011 ; OMS, 2005).

Le rapport des « 4MS » (2011) reprend la LQ de 20 µg/L pour le nickel avec une contribution acceptable par les matériaux au contact de l'eau de 50%, soit 10 µg/L.

Étain

Pour l'étain la réglementation ne fixe ni limite ni référence de qualité pour l'eau potable.

² Deutsche Vereinigung des Gaz- und Wasserfaches.

³ Substance classée par la Commission européenne comme :

- Carc. 1A : Cancérogène de catégorie 1A, H350i : Peut provoquer le cancer par inhalation.
- Muta. 2 : Mutagène de catégorie 2, H341 : Susceptible d'induire des anomalies génétiques.
- Repr. 1B : Toxique pour la reproduction de catégorie 1B, H360D : Peut nuire au fœtus.

L'OMS, en 2003 n'a proposé aucune valeur guide pour l'étain inorganique au motif que les concentrations pouvant être retrouvées dans l'EDCH étaient toujours largement inférieures aux concentrations susceptibles de faire apparaître un effet chez l'Homme (OMS, 2003).

L'Anses, tout comme le « Joint Expert Committee on Food Additives (JECFA) », n'a pas conclu quant au risque lié à l'apport alimentaire d'étain et a recommandé de mener des études toxicologiques à long terme pour l'étain inorganique afin d'établir une valeur toxicologique de référence (VTR) (Anses, 2011 ; JECFA, 2005).

Pour l'étain, le rapport des « 4MS » (2011) propose une valeur de référence de 6000 µg/L avec une contribution acceptable de 50%, soit 3000 µg/L (Fawell, 2003).

3.6. Résultats d'essais de migration

Selon la norme NSF 61 (USA)

Des essais de migration ont été réalisés, selon la norme américaine NSF 61, sur un seul modèle de vanne à sphère avec une sphère revêtue selon le procédé TEA®.

Les concentrations retrouvées dans l'eau d'essai, respectivement de 3,2 µg/L à pH 5 et 4,9 µg/L à pH 10 pour l'étain et de 7,1 µg/L à pH 5 pour le nickel, proviennent *a priori* du revêtement Sn-Ni lui-même. En revanche, les concentrations mesurées pour le cuivre (85 µg/L à pH 5 et 2 µg/L à pH 10), le plomb (8,8 µg/L à pH 5 et 10 µg/L à pH 10) et le zinc (420 µg/L à pH 5 et 22 µg/L à pH 10) peuvent provenir soit du métal revêtu, soit des parties de la vanne non revêtues.

Le pétitionnaire indique, par ailleurs, que des essais selon la norme NSF 61 sur des vannes avec des sphères en laiton non revêtues ou chromées (revêtement Ni-Cr) mettent en évidence des migrations excessives de plomb dans les 2 cas et de nickel dans le second cas. Mais cette affirmation n'est étayée par aucune donnée.

Selon un protocole interne

D'autres essais ont été réalisés, selon un protocole interne défini par le laboratoire et le pétitionnaire, sur un seul modèle de vanne et un seul modèle de raccord en laiton revêtus à l'aide du procédé TEA®.

Les résultats montrent, pour les 2 produits, la migration de nickel dans l'eau d'essai à des concentrations de 10 µg/L à 45 µg/L après 24 heures de contact. La présence d'aluminium (maximum : 13 µg/L après 24 heures de contact) est également observée. La présence d'étain et de plomb n'est détectée dans aucun des échantillons analysés (limites de quantification de 10 µg/L pour ces 2 paramètres).

Conclusion

Les protocoles employés pour les essais dont les résultats figurent dans le dossier transmis sont peu représentatifs des conditions d'utilisation réelles sur plusieurs points qui peuvent avoir un impact important sur les phénomènes de corrosion et la migration de métaux dans l'eau :

- emploi de conditions statiques ;
- faible durée totale de l'essai (la norme européenne NF EN 15664-1 prévoit une durée minimale de 6 mois pour permettre la stabilisation des dépôts de corrosion) ;
- eaux d'essais non représentatives des EDCH.

En outre, les essais ne portent que sur 3 produits (2 modèles de vanne et un seul modèle de raccord) recouverts selon le procédé TEA®.

Les résultats de ces essais ne sont donc pas interprétables par rapport aux risques de dépassement de limites de qualité dans l'EDCH, pour le comportement du nickel notamment.

Les normes européennes NF EN 15664-1 et -2 définissent un protocole d'essai dynamique, à long terme (6 mois à 2 ans), avec plusieurs eaux d'essais (eau neutre très dure, eau douce faiblement acide et eau douce alcaline) pour évaluer les migrations de métaux. Ces normes sont par ailleurs retenues par le groupe des « 4MS » pour inscrire des nouveaux alliages métalliques dans les listes de compositions autorisées pour le contact avec l'EDCH.

3.7. Comportement du revêtement et mécanismes de corrosion

Les pertes d'épaisseur mesurées avant et après contact avec des produits corrosifs et en présence de brouillard salin, sont toujours relativement faibles. Une perte maximale de 3,37% après 24 heures de contact dans une solution d'acide nitrique à 10% (HNO₃) est observée.

Des observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage du revêtement après immersion dans des solutions de pH 2, 3 et 10 pendant 30 minutes à 90°C et 48 heures à 20°C n'ont pas mis en évidence de dégradation observable.

Des essais en brouillard salin, faisant référence aux normes ISO 9227, ASTM B 117 et EN 248, montrent l'absence de points de corrosion après 248 heures d'exposition pour 3 produits revêtus selon le procédé TEA®.

3.8. Compatibilité avec les EDCH

Le pétitionnaire n'indique aucune restriction d'utilisation au regard de la composition de l'eau.

3.9. Incompatibilités/interactions avec les produits et procédés de nettoyage et de désinfection

Aucune incompatibilité avec des produits et procédés de nettoyage et de désinfection n'est signalée par le pétitionnaire.

3.10. Conclusion et recommandations

Les conditions de réalisation des essais de migration présentées dans le dossier étant peu représentatives des conditions d'utilisation réelles de ces revêtements, les résultats ne sont pas interprétables par rapport aux risques de dépassement de la limite de qualité du nickel dans l'EDCH.

Au vu du dossier soumis par le pétitionnaire, le CES « Eaux » :

- 1) émet un avis défavorable à la demande d'inscription des revêtements d'étain et de nickel pour les produits en laiton ou en autres alliages de cuivre à l'annexe 1 de l'arrêté du 29 mai 1997 modifié relatif aux conditions d'utilisation des matériaux et objets entrant au contact d'eau destinée à la consommation humaine ;

- 2) recommande, comme préconisé dans le rapport « *Acceptance of metallic materials used for products in contact with drinking water* » rédigé par le groupe des 4 États membres de l'Union européenne dit « 4MS », la réalisation d'essais selon le protocole de la norme EN 15664-1 avec 3 eaux d'essais telles que définies dans la norme EN 15664-2 ;
- 3) recommande que soient réévalués : l'innocuité sanitaire et le maintien à l'annexe 1 de l'arrêté du 29 mai 1997 modifié, de certains alliages de cuivre (laitons, bronzes) et des revêtements contenant du nickel (revêtements chromés appliqués sur une sous-couche de nickel).

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail adopte la conclusion et les recommandations du CES « Eaux ».

Le directeur général

Marc Mortureux

MOTS-CLES

Eau destinée à l'alimentation humaine, matériaux au contact de l'eau, métaux, revêtements d'étain et de nickel.

BIBLIOGRAPHIE

4.1. Publications

4MS (2011) : Acceptance of metallic materials used for products in contact with drinking water – 4MS Common Approach – Part A : Procedure for the acceptance – Part B : 4 MS Common Composition List.

(www.umweltbundesamt.de/wasser-e/themen/trinkwasser/4ms-initiative.htm).

Afssa (15 avril 2002) : Avis relatif à une demande d'ajout du nickel et du chrome à l'annexe I de l'arrêté du 29 mai 1997 (Saisine n° 2000-SA-0321).

Afssa (4 juillet 2006) : Avis relatif à l'élaboration de lignes directrices pour l'évaluation des métaux et alliages en vue de leur inscription sur l'annexe I de l'arrêté du 29 mai 1997 modifié (Saisine n° 2005-SA-0047).

Afssa (2007) Rapport relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement des limites et références de qualités des eaux destinées à la consommation humaine - FICHE 12 : Évaluation des risques sanitaires liés au dépassement de la limite de qualité du nickel dans les eaux destinées à la consommation humaine.

Afssa (23 mai 2008) : Avis relatif à la demande d'inscription des revêtements d'étain pour les raccords à l'annexe I de l'arrêté du 29 mai 1997 modifié relatif aux conditions d'utilisation des matériaux et objets entrant au contact d'eau destinée à la consommation humaine (Saisine n° 2007-SA-0401).

Afssa (30 mars 2009) : Avis relatif à la demande d'inscription des revêtements d'étain pour les tubes en cuivre à l'annexe I de l'arrêté du 29 mai 1997 modifié relatif aux conditions d'utilisation des matériaux et objets entrant au contact d'eau destinée à la consommation humaine (Saisine n° 2008-SA-0292).

Anses (2011) Avis relatif à l'étude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2) – Tome 1 : Contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines, phyto-estrogènes.

Fawell J. (2003). Metals in drinking water and possible guidance values for leaching from metallic fittings (RG-CPDW 177) (*Étude non publiée*).

JECFA (2005). Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives - Summary and conclusions of the Sixty-fourth report, (TRS 930-JECFA 64/40).
(http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_930_eng.pdf)

OMS (2003). Inorganic tin in drinking water - Background document for development of WHO Guidelines for Drinking water Quality.

OMS (2005). Nickel in Drinking-water - Background document for development of WHO Guidelines for Drinking water Quality.

4.2. Normes

ASTM B 117 (2009) : Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.

ASTM B605-95a (reapproved 2004) : Standard Specification for Electrodeposited Coatings of Tin-Nickel Alloy.

ISO 9227 (juillet 2006) : Essais de corrosion en atmosphères artificielles - Essais aux brouillards salins.

NF EN 248 (décembre 2002) : Robinetterie sanitaire - Spécifications générales des revêtements électrolytiques de Ni-Cr.

NF EN 15664-1 (juin 2008) : Influence des matériaux métalliques sur l'eau destinée à la consommation humaine - Banc d'essai dynamique pour l'évaluation du relargage de métaux – Partie 1 : Conception et fonctionnement.

NF EN 15664-2 (avril 2010) : Influence des matériaux métalliques sur l'eau destinée à la consommation humaine - Banc d'essai dynamique pour l'évaluation du relargage de métaux – Partie 2 : Eaux d'essai.

NSF/ANSI Standard 51 (2005) : NSF International Standard / American National Standard / Food equipment materials.

NSF/ANSI Standard 61 (2007) : NSF International Standard / American National Standard / Drinking Water System Components – Health Effects.

prEN 16058 (2009) : Influence des matériaux métalliques sur l'eau destinée à la consommation humaine – Banc d'essai dynamique pour l'évaluation des revêtements de surface ayant des couches de nickel – méthode d'essai à long terme.

4.3. Législation et réglementation

Règlement (CE) n° 1272/2008 modifié du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Arrêté du 29 mai 1997 relatif aux matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine modifié par les arrêtés du 24 juin 1998, 13 janvier 2000, 22 août 2002 et 16 septembre 2004 (publiés aux Journaux Officiels des 1^{er} juin 1997, 25 août 1998, 21 janvier 2000, 3 septembre 2002 et 23 octobre 2004).

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.

Arrêté du 18 août 2009 relatif aux conditions d'habilitation des laboratoires en application de l'article R*. 1321-52 du code de la santé publique.