

AVIS

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

relatif à l'évaluation de l'efficacité et de l'innocuité du procédé de décarbonatation électrolytique « ERCA²ECO » en vue de son utilisation pour le traitement des eaux destinées 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 la sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) a été saisie le 4 juillet 2011 par la Direction générale de la santé (DGS) pour la réalisation de l'expertise suivante : Évaluation de l'efficacité et de l'innocuité du procédé de décarbonatation électrolytique « ERCA²ECO » en vue de son utilisation pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine (EDCH).

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

1.1 Contexte réglementaire

Un procédé de traitement d'EDCH peut être mis sur le marché s'il répond aux critères fixés par les textes pris en application des dispositions de l'article R.1321-50 du code de la santé publique (CSP).

Conformément aux dispositions de l'article R.1321-50-I du CSP : « *les produits et procédés de traitement mis sur le marché et destinés au traitement de l'eau destinée à la consommation humaine doivent, dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, être conformes à des dispositions spécifiques définies par arrêté du ministre chargé de la santé visant à ce que :*

- *Ils ne soient pas susceptibles, intrinsèquement ou par l'intermédiaire de leurs résidus, de présenter directement ou indirectement un danger pour la santé humaine ou d'entraîner une altération de la composition de l'eau définie par référence à des valeurs fixées par cet arrêté ;*
- *Ils soient suffisamment efficaces. »*

L'Anses a été saisie au titre de l'article R.1321-50-IV du CSP :

« La personne responsable de la mise sur le marché d'un produit ou d'un procédé de traitement ne correspondant pas à un groupe ou à un usage prévu à l'article R.1321-50-I doit, avant la première mise sur le marché, adresser une demande au ministère de la santé.

Les preuves de l'innocuité et de l'efficacité du produit ou du procédé de traitement fournies par le responsable de la première mise sur le marché sont jointes au dossier de la demande, dont la composition est fixée par arrêté du ministre chargé de la santé, après avis de l'[Anses].

Le ministre soumet la demande à l'avis de l'[Anses].

En l'absence d'avis favorable, la mise sur le marché de ces produits et procédés de traitement pour l'EDCH est interdite. » ;

L'arrêté du 17 août 2007 modifié fixe la composition du dossier de demande de mise sur le marché d'un produit ou d'un procédé de traitement d'EDCH mentionnée à l'article R.1321-50-IV du CSP.

Des travaux de coopération dans le champ de la réglementation relative aux matériaux entrant au contact des EDCH entre la France, l'Allemagne, l'Angleterre et les Pays-Bas (Travaux dits des 4 MS¹) sont en cours.

1.2 Avis précédents

Le procédé de décarbonatation électrolytique « ERCA²ECO » est dérivé du procédé « ERCA² » ayant fait l'objet de plusieurs évaluations antérieures.

En 1997, la section des eaux du Conseil supérieur d'hygiène publique de France (CSHPF) a rendu un avis défavorable à la mise sur le marché du procédé « ERCA² » en considérant qu'il ne constituait qu'un élément d'une chaîne de traitements et a proposé que soit réalisé, sur un ou plusieurs sites, un essai de validation de traitement pendant une période d'au moins 6 mois avec :

- vérifications de la conformité de la qualité de l'eau produite, au regard des exigences de qualité, y compris pour le paramètre trihalométhanes (THM) ;
- mise en place d'un protocole de suivi analytique sur l'eau brute, l'eau traitée et l'eau en sortie de filière de traitement ;
- mise à l'égout de l'eau produite pendant plusieurs semaines tant que les exigences réglementaires de qualité n'étaient pas vérifiées.

En juillet 1999, le CSHPF a rendu un avis favorable à la réalisation, durant 4 semaines, d'un essai d'une installation de taille industrielle du procédé « ERCA² » accompagné de la mise en distribution de l'eau à la population sous réserve de la mise en œuvre d'un suivi par auto-surveillance (consommation énergétique, débit, conductivité, potentiel hydrogène (pH), chlore, température, titre hydrotimétrique (TH), titre alcalimétrique complet (TAC) et turbidité) et d'un contrôle sanitaire selon des types d'analyses et des fréquences définis comportant notamment l'analyse de métaux lourds et des THM.

En novembre 1999, le CSHPF a rendu un avis favorable sur la base d'un rapport d'essais :

- sous réserve que :
 - le procédé soit appliqué à des eaux à faible teneur en précurseurs de THM avec un taux de carbone organique total (COT) inférieur à 1 mg/L,
 - le chlore produit par le procédé en fonction de la teneur en chlorures de l'eau à traiter soit réduit par un procédé agréé dès que sa teneur dépasse 0,5 mg/L ;
- en soulignant que :
 - pour les eaux dont la teneur en COT est supérieure à 1 mg/L, une étude préalable au cas par cas est nécessaire avant la mise en place du procédé pour vérifier que le niveau de THM formés reste acceptable. Les résultats de cette étude devant être transmis pour avis au CSHPF,
 - ce procédé ne constitue que l'une des étapes de la filière de traitement et doit, d'une part, être suivi d'une étape de dégazage du carbone inorganique et d'une étape de désinfection, et d'autre part, être placé à l'aval des autres traitements de la filière ;
- en rappelant que l'eau produite doit être ajustée à l'équilibre calco-carbonique ;
- en demandant que pour des types d'eau différents de celui de l'essai mené pour l'approbation, un suivi renforcé de la qualité de l'eau soit réalisé sous le contrôle des autorités sanitaires locales.

¹ Les 4MS (4 États membres) envisagent d'adopter des pratiques communes ou directement comparables pour : l'acceptabilité des constituants utilisés dans les matériaux entrant en contact avec les EDCH ; 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. (www.sante.gouv.fr/IMG/pdf/4MS_Declaration_of_Intent_signedVF-4MS.pdf).

Ainsi, le procédé de décarbonatation électrolytique est inscrit en tant qu'étape de traitement d'affinage approuvée pour la production d'EDCH dans la circulaire N° DGS/VS4/2000/166 du 28 mars 2000 relative aux produits de procédés de traitement des EDCH.

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'expertise a été réalisée sur la base du dossier fourni par le pétitionnaire respectant la composition définie dans l'arrêté du 17 août 2007 modifié précité.

L'expertise collective a été réalisée par le Comité d'experts spécialisé (CES) « Eaux » réuni les 6 décembre 2011 et 6 janvier 2012.

3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU CES

3.1 Description de l'appareil

L'appareil utilisé est composé de :

- une série d'électrodes (anodes et cathodes) disposées dans un réacteur de cristallisation et reliées à des générateurs électriques,
- un système d'injection d'air,
- un débitmètre en entrée,
- un appareil de mesure du pH et de la résistivité en sortie,
- une trémie de récupération de la phase solide sous le réacteur,
- un joint permettant l'étanchéité entre le réacteur de cristallisation et la trémie.

Le réacteur de cristallisation est alimenté en eau brute et en air par sa partie inférieure. Le flux d'eau et le flux d'air montent le long des électrodes à travers lesquelles est imposé un courant électrique. L'eau traitée est collectée par débordement et la phase solide précipitée est récupérée dans une trémie après décantation.

Pour le bon fonctionnement de l'appareil, un nettoyage régulier des électrodes par raclage est nécessaire.

3.2 Principe de fonctionnement

Le courant imposé conduit à l'apparition d'ions OH^- à la cathode se traduisant par une augmentation du pH à proximité et d'une production d'ions H^+ à l'anode se traduisant par une diminution de pH à proximité. Ces variations locales de pH favorisent la précipitation de carbonate de calcium à la cathode et le dégagement de dioxyde de carbone à l'anode.

3.2.1 Intérêt de l'aération

Le pétitionnaire, sans apporter de preuve de ses revendications, indique que « *les stations construites à ce jour [...] ont été réalisées avec une étape d'aération indépendante [...]. Dans un objectif d'optimisation [...] la société [...] a mis au point, à partir d'essais pilotes et industriels, l'association des 2 étapes dans le même réacteur, ce qui permet de :*

- *réduire le phénomène d'électro-chloration,*
- *augmenter l'efficacité du procédé,*
- *assurer l'équilibre calco-carbonique de l'eau produite en sortie du réacteur. ».*

Le pétitionnaire indique que l'ajout de l'aération dans le réacteur de décarbonatation électrolytique permet :

- « d'augmenter l'efficacité de l'électrolyse en réduisant le CO_2 au fur et à mesure de sa production dans le réacteur »,
- la décantation des « gros cristaux amorphes formés non adhérents dans la partie basse du réacteur ».

3.2.2 Remarques sur le principe de fonctionnement

Lors des réactions électrolytiques, la différence de potentiel entre l'anode et la cathode dépend du courant appliqué, de la conductivité de la solution et de la surface active des électrodes qui doit prendre en compte la couche déposée. Dans le dossier expertisé pour le procédé « ERCA²ECO », il n'apparaît pas d'information sur la surface active des électrodes et sur la densité de courant appliquée aux électrodes.

Le dossier n'informe pas sur les interactions possibles entre l'aération et l'électrolyse notamment au niveau de l'hydrodynamique dans le réacteur, des modifications de pH au voisinage des électrodes, des conditions de développement des précipités au voisinage des électrodes et des conditions d'arrachement et de décantation des cristaux.

Les réactions électrolytiques avec les espèces susceptibles de participer aux réactions d'oxydo-réduction présentes dans l'eau brute ne sont pas traitées et notamment celles avec le magnésium, l'oxygène, les nitrates, chlorures et bromures.

3.3 Essais réalisés

Trois types d'essais ont été réalisés :

- La vérification de l'éventuel relargage de métaux constitutifs du réacteur et des électrodes (molybdène, iridium, titane) dans l'eau traitée. Les analyses ont été effectuées notamment par deux laboratoires indépendants.
- Des essais menés sur une unité pilote de laboratoire d'un volume de 125 L avec cinq eaux de caractéristiques différentes présentant des titres alcalimétriques complets (TAC) entre 23 et 54f. La plupart de ces eaux sont des eaux souterraines. Les influences de différents temps de contact et intensités de courant ont été évaluées.
- Des essais sur deux sites mettant déjà en œuvre le procédé « ERCA² » pour la production d'EDCH :
 - sur le site « H » un des 4 réacteurs de 60 m³ a été équipé d'une aération et deux essais de 3 jours ont été réalisés avec un temps de séjour fixe : l'un avec des électrodes entartrées et l'autre juste après un détartrage des électrodes ;
 - sur le site « C » un des 3 réacteurs de 40 m³ a été équipé d'une aération avec un débit d'air égal à environ 5 fois le débit d'eau pendant 3 jours. Il a fonctionné avec un temps de séjour fixe.

Pour ces deux sites des analyses très détaillées ont été réalisées sur l'eau, principalement par un laboratoire filiale de la même société que le pétitionnaire. Une analyse détaillée a été réalisée par un laboratoire indépendant. Les limites de quantification entre ces deux laboratoires sont différentes et ne permettent pas de comparer les résultats obtenus. Les suivis en continu du pH et de la conductivité sont également disponibles.

3.3.1 Remarques sur les essais réalisés

La surface active des électrodes et le potentiel appliqué ne sont pas précisés et, pour les essais pilotes de laboratoire, la durée de fonctionnement sous chaque condition n'est pas mentionnée.

Le dossier ne présente aucun résultat d'étude de réactions avec les espèces susceptibles de participer aux réactions d'oxydo-réduction pouvant être présentes dans l'eau brute.

Les eaux utilisées pour les essais sont peu chargées en matières organiques et les résultats ne peuvent pas être généralisés aux eaux présentant des charges en matières organiques supérieures à celles testées.

De plus, les essais réalisés sur des durées courtes de 3 jours avec une analyse quotidienne, ne permettent pas d'évaluer l'efficacité et l'innocuité du procédé en intégrant les variations naturelles de qualité de l'eau brute et les variations dans le temps des propriétés du dépôt sur les électrodes.

3.4 Résultats des essais

3.4.1 Efficacité du procédé

Les résultats obtenus sur une unité pilote montrent que l'objectif de réduction du TAC est atteint pour les cinq qualités d'eaux. De même, les résultats des essais sur site montrent une bonne efficacité de décarbonatation.

Lors des essais sur site, de brutales et importantes variations de pH de l'eau traitée sont observées lors des arrêts et redémarrages du procédé, notamment lors des phases de nettoyage mais ne sont pas expliquées.

Pour les deux types d'essais, les phases solides et gazeuses ne sont pas caractérisées ce qui empêche d'évaluer les possibilités de valorisation de la phase solide (le pétitionnaire revendique l'obtention d'un solide pur utilisable pour l'épandage) et sur les risques liés au relargage dans l'atmosphère des gaz (présence de composés organiques volatiles et ammoniac). L'absence d'analyse du COT des eaux avant traitement lors des essais pilote, et les très faibles valeurs de COT des eaux brutes des essais sur site empêchent d'affiner les limites d'application du procédé.

3.4.2 Innocuité des matériaux

Les matériaux organiques constitutifs du réacteur et des électrodes disposent d'une attestation de conformité sanitaire (ACS) sauf le joint en silicone assurant l'étanchéité entre la trémie et le réacteur pour lequel le pétitionnaire précise le rapport surface sur volume² (0,03 cm²/L soit 0,0003 dm⁻¹) et fournit un « certificat d'alimentarité » stipulant que le joint est en conformité avec les règles qui régissent les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires (MCDA).

Le rapport « *Positive lists for organic materials* » du 16 décembre 2011 des « 4MS »³ stipule que, pour l'évaluation de l'innocuité sanitaire des produits organiques, les essais de migration peuvent être réduits si le facteur de conversion calculé (FC) est inférieur à 0,01 j/dm.

Ainsi, au regard du faible rapport surface sur volume (0,0003 dm⁻¹), du faible temps de séjour de l'eau dans le dispositif de décarbonatation (< 1 jour) et des préconisations du rapport des « 4MS » (FC = 0,0003 x 1 = 0,0003 j/dm) l'utilisation du joint silicone pour ce dispositif peut être acceptée.

Les matériaux en aciers inoxydables constitutifs du réacteur et des cathodes sont conformes à l'annexe 1 de l'arrêté du 29 mai 1997 modifié.

Le titane et le titane revêtu d'oxyde d'iridium constitutifs des anodes ne sont pas mentionnés à l'annexe 1 de l'arrêté du 29 mai 1997 modifié, mais l'inertie des électrodes dans les conditions d'utilisation a été vérifiée. En effet, des dosages spécifiques de titane (Ti) et d'iridium (Ir) ont été réalisés dans les eaux traitées par le procédé « ERCA²ECO ». Les résultats des analyses réalisées par des laboratoires indépendants sont inférieurs ou égaux à 1,1 µg/L. Le titane de Grade 1 utilisé est conforme aux exigences des normes américaines ASTM B265⁴ et ASTM F67⁵ et de la norme

² Rapport entre une surface de matériau et le volume d'eau entrant à son contact également appelé surface volumique.

³ 4MS (2011): *Positive lists for organic materials – 4MS Common Approach – Part A : Compilation and management of a suite of Positive Lists (PLs) for organic materials – Part B : Assessment of products for compliance with Positive List requirements (Conversion Factors – CFs)*.

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

⁴ ASTM B265 : *Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet, and Plate*.

⁵ ASTM F67 : *Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700)*.

ISO 5832-2⁶. Le titane de Grade 2 iridié utilisé est conforme aux exigences des normes américaines ASTM B265 et ASTM D3359⁷.

Par ailleurs, des analyses de molybdène (Mo) ont été réalisées dans les eaux traitées par le procédé « ERCA²ECO ». Les résultats des analyses des laboratoires indépendants sont inférieurs ou égaux à 1 µg/L et une concentration de 11 µg/L est mesurée en auto-surveillance.

La réglementation ne fixe ni limite ni référence de qualité pour les paramètres Ti, Ir et Mo dans l'EDCH. Le rapport « *Acceptance of metallic materials used for products in contact with drinking water* » du 30 mars 2011 des « 4MS »⁸ indique :

- pour le molybdène une valeur de référence dans l'EDCH de 20 µg/L avec une contribution acceptable de 50% pour les matériaux,
- pour le titane une valeur de référence dans l'EDCH de 10 µg/L avec une contribution acceptable de 50% pour les matériaux.

3.4.3 Innocuité en fonctionnement

Les analyses produites dans les annexes du dossier qui concernent des essais menés sur site de production montrent que des paramètres non observés à des valeurs supérieures aux limites de détection dans l'eau brute deviennent mesurables dans l'eau après traitement. Il s'agit des paramètres magnésium, bromates, et plus modérément des paramètres sélénium, nickel, fer et manganèse.

Pour les qualités d'eaux brutes utilisées, les eaux traitées par le procédé sont conformes aux limites et références de qualité définies pour l'EDCH dans l'arrêté du 11 janvier 2007. Cependant les teneurs en bromates sont proches de la limite de qualité qui a été abaissée à 10 µg/L depuis le 25 décembre 2008.

3.5 Conclusions

Le CES « Eaux » :

1. constate l'efficacité de décarbonatation du procédé « ERCA²ECO » pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine dans les conditions définies dans l'avis du CSHPF de 1999 précité relatif au procédé « ERCA² » à l'exclusion de l'étape de dégazage du carbone inorganique en aval ;
2. sursoit à statuer, en l'état du dossier, sur l'utilisation du procédé « ERCA²ECO » pour le traitement de tout type d'eaux servant à la production d'eau destinées à la consommation humaine dans l'attente :
 - a. de précisions concernant le fonctionnement du procédé sur :
 - i. les surfaces actives des électrodes et les conditions de fonctionnement et d'alimentation électrique des électrodes (densité de courant et potentiel des électrodes au cours du fonctionnement),
 - ii. les causes et les conséquences des variations de pH importantes constatées dans l'eau traitée lors des phases d'arrêt et de démarrage du procédé,
 - iii. l'origine des variations de concentration entre l'eau brute et l'eau traitée pour les paramètres : bromates, magnésium, bromoforme, sélénium, nickel, fer et manganèse,
 - iv. l'impact possible de l'aération sur le procédé électrolytique et les réactions aux électrodes : conditions d'arrachement des cristaux, pH au voisinage des électrodes et réactions possibles, en fonction des conditions hydrodynamiques ;

⁶ ISO 5832-2 : *Implants chirurgicaux – Produits à base de métaux – Partie 2 : titane non allié.*

⁷ ASTM D3359 : [Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.](#)

⁸ 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).

- v. les conditions de développement des précipités au voisinage des électrodes en expliquant, notamment et si possible, les raisons pour lesquelles l'aération favorise la décantation des cristaux et les conditions faisant varier le décrochage de certains précipités seulement ;
- b. de précisions sur les limites de qualité d'eaux pour lesquelles le procédé peut s'appliquer et notamment au regard de la charge en matières organiques et de la présence d'espèces susceptibles de participer aux réactions d'oxydo-réduction et de générer des sous-produits indésirables ;
- c. des résultats d'une phase d'essai en continu sur une durée suffisante permettant de répondre aux préconisations ci-après définies afin d'appréhender le comportement dynamique du réacteur en précisant les conditions de fonctionnement appliquées :
 - i. une période d'essai d'au moins deux mois avec plusieurs prélèvements par jour,
 - ii. des analyses dans les trois phases : eau produite, phase gaz émise et phase solide récupérée,
 - iii. une attention particulière portée au cours des phases de redémarrage de l'installation suite à un nettoyage des électrodes,
 - iv. une attention particulière à l'analyse dans la phase eau des éléments métalliques, du magnésium, des formes azotées, et surtout des différentes formes du brome et du chlore.

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

L'Anses adopte les conclusions et recommandations du CES « Eaux ».

Le directeur général

Marc Mortureux

MOTS-CLES

Eaux destinées à la consommation humaine, Produits et procédés de traitement innovants, Examen des preuves de l'innocuité, Examen des preuves de l'efficacité, Adoucissement, Décarbonatation.