

Le directeur général

Maisons-Alfort, le 21 janvier 2014

AVIS

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

relatif à l'innocuité sanitaire des résines échangeuses d'anions « Purolite A500P VFM », « Purolite A500PS FM », « Purolite PFA500PS », « Purolite PPA500PS », « Purolite A500PS » et « Purolite A500PS/FL », sous forme chlorure (Cl⁻), utilisées 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 28 juillet 2011 par la Direction générale de la santé (DGS) pour la réalisation de l'expertise suivante : demande d'avis relatif à l'innocuité sanitaire des résines échangeuses d'anions « Purolite A500P VFM », « Purolite A500PS FM », « Purolite PFA500PS », « Purolite PPA500PS », « Purolite A500PS » et « Purolite A500PS/FL », sous forme chlorure (Cl⁻), utilisées pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine (EDCH).

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

L'article R.1321-50-I du code de la santé publique (CSP) précise que : « *les produits et procédés 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.*

Ces dispositions s'appliquent en tout ou partie, selon les groupes de produits et procédés de traitement et en fonction de leurs usages [...].

Dans l'attente de la publication des arrêtés cités à l'article R. 1321-50-I du CSP, les dispositions spécifiques applicables aux résines échangeuses d'ions sont celles définies dans l'arrêté du 29 mai 1997 modifié¹ et dans ses circulaires d'application².

Dans le cas où une personne morale souhaite mettre sur le marché un produit ou un procédé de traitement ne correspondant pas à un groupe ou à un usage prévu en application de l'article R.1321-50 du CSP, celle-ci doit au préalable fournir au ministre chargé de la santé un dossier, soumis pour avis à l'Anses, comportant les informations précisées dans l'arrêté du 17 août 2007 modifié³. En l'absence d'avis favorable de l'Anses, la mise sur le marché du produit ou du procédé de traitement de l'eau est interdite.

À la demande de la DGS, l'Agence a publié en décembre 2009 des lignes directrices pour l'évaluation des échangeurs d'ions utilisés pour le traitement des EDCH⁴.

Dans l'attente de la publication de l'arrêté ministériel qui précisera les conditions de mise sur le marché des résines échangeuses d'ions, l'Anses évalue leur innocuité.

Le dossier concerne la première demande d'agrément des résines échangeuses d'anions « Purolite A500P VFM », « Purolite A500PS FM », « Purolite PFA500PS », « Purolite PPA500PS », « Purolite A500PS » et « Purolite A500PS/FL » en France.

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 collective a été réalisée par le Comité d'experts spécialisé (CES) « Eaux » réuni le 6 décembre 2011. Suite à cet examen des éléments complémentaires ont été demandés par courrier adressé à la DGS en date du 25 janvier 2012 et l'expertise du dossier a été suspendue.

La demande portait sur la réalisation d'un nouvel essai de migration afin de rechercher et quantifier spécifiquement le formaldéhyde dans l'eau d'éluion avec une méthode analytique validée et de profiter de ce nouvel essai pour réaliser de nouvelles mesures de pH afin de vérifier la survenue du phénomène d'acidification observé lors des premiers essais.

En l'absence de réponse, malgré plusieurs sollicitations auprès de la DGS, comme indiqué dans le courrier de demande de compléments d'informations, l'Agence rend son avis en l'état du dossier.

Le CES « Eaux » a finalisée l'expertise collective lors de sa réunion du 3 décembre 2013.

¹ 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 respectivement au Journal Officiel des 1^{er} juin 1997, 25 août 1998, 21 janvier 2000, 3 septembre 2002 et du 23 octobre 2004).

² Circulaires DGS/VS4 du 7 mai 1990 et DGS/VS4 n° 2000-166 du 28 mars 2000 relatives aux produits et procédés de traitement d'eau destinée à la consommation humaine.

³ Arrêté du 17 août 2007 relatif à la constitution du dossier de demande de mise sur le marché d'un produit ou d'un procédé de traitement d'eau destinée à la consommation humaine, mentionné à l'article R.1321-50-IV du code de la santé publique modifié par l'arrêté du 4 juin 2009.

⁴ Afssa - Lignes directrices pour l'évaluation des échangeurs d'ions utilisés pour le traitement d'eau destinée à la consommation humaine - décembre 2009 – saisines 2006-SA-0286 et 2006-SA-0350 - <http://www.anses.fr/sites/default/files/documents/EAUX-Ra-Resines.pdf>

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise. Les déclarations d'intérêts des experts sont rendues publiques *via* le site internet de l'Anses (www.anses.fr).

3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU CES EAUX

Les résines « Purolite A500P VFM », « Purolite A500PS FM », « Purolite PFA500PS », « Purolite PPA500PS », « Purolite A500PS » et « Purolite A500PS/FL » appartiennent au groupe des échangeurs d'anions. Elles sont commercialisées sous forme chlorure (Cl⁻). La différence entre les six références citées ci-dessus réside dans leur granulométrie, la plus fine étant la « Purolite A500P VFM ». Les essais d'innocuité ont été réalisés sur cette référence qui présente les plus importantes surfaces d'échanges résine/eau et permet de conclure quant à l'innocuité des cinq autres références de granulométries supérieures.

3.1. Composition des résines

Les substances entrant dans la fabrication de la résine « Purolite A500P VFM » sont toutes inscrites dans au moins une liste positive de référence citées dans les lignes directrices de 2009 précitées.

Le formaldéhyde (N°CAS : 50-00-0) est inclus dans l'un des composants de la résine à une concentration incitant à s'interroger sur son éventuelle migration dans l'eau traitée par la résine. Un avis de l'Anses du 7 novembre 2011⁵ conclut que « *le classement harmonisé européen⁶ du formaldéhyde doit être révisé pour ajouter un classement mutagène (Muta 2) et modifier le classement cancérogène en Carc. 1A sur la base des tumeurs du nasopharynx.* »

La réglementation en vigueur relative aux résines échangeuses d'ions n'impose pas une vérification des limites de migration spécifiques (LMS) mentionnées dans les listes positives de référence. Cependant, compte tenu de la LMS du formaldéhyde pour les matériaux destinés à entrer en contact avec des aliments (LMS_{aliment}) par rapport à la concentration de formaldéhyde introduite dans la résine pendant son activation, la vérification de la LMS_{eau} du formaldéhyde ($LMS_{\text{eau}} = LMS_{\text{aliment}}/20 = 0,75 \text{ mg/L}$) permettrait de lever l'interrogation sur sa potentielle migration dans l'eau au contact de la résine. Pour rappel, cette vérification des LMS est préconisée par les lignes directrices de l'Agence de décembre 2009 pour l'évaluation des échangeurs d'ions utilisés pour le traitement d'EDCH précitées⁴ et dans le rapport « Positive lists for organic materials » du 16 décembre 2011⁷ des 4 États membres européens « 4MS »⁸.

⁵ Anses – Avis 2010-SA-0318 du 7 novembre 2011 relatif à la classification européenne du formaldéhyde <http://www.anses.fr/sites/default/files/documents/REACH2010sa0318.pdf>

⁶ Classement au titre du Règlement 1272/2008 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.

⁷ 4MS (2011). Positive Lists for Organic Materials – 4MS Common Approach – Part A : Compilation and management of a suite of Positive Lists (PLs) for organics materials – Part B : Assessment of products for compliance with Positive List requirements (Conversion Factors – CFs). (www.umweltbundesamt.de/wasser-e/themen/downloads/trinkwasser/4ms_positive_list.pdf)

⁸ 4 MS signifiant 4 États membres. Signature, en décembre 2010, d'une déclaration d'intention par les autorités compétentes respectives des 4 MS : www.sante.gouv.fr/IMG/pdf/4MS_Declaration_of_Intent_signedVF-4MS.pdf.

3.2. Essais de migration et d'élution

Les résultats des essais, effectués par un laboratoire habilité à cet effet par le ministère en charge de la santé, sur la forme Cl⁻ de la résine « Purolite A500P VFM », selon les normes NF T90-601⁹ et XP P 41-250 (Parties 1, 2 et 3)¹⁰, révèlent une demande en chlore élevée (61 %), logique pour une résine échangeuse d'anions.

Les autres résultats de ces essais sont conformes aux critères d'acceptabilité définis dans la réglementation :

- les concentrations cumulées en carbone organique total (COT) sont inférieures à 10 mg C/L,
- les concentrations en divinylbenzène (DVB) et en éthylvinylbenzène (EVB) sont inférieures à 400 µg/kg dans la résine et à 1 µg/L dans l'eau mise en contact avec la résine, les essais ayant été réalisés avec de l'eau déminéralisée chlorée (10 mg/L en Cl₂) ;
- les résultats des essais de criblage rapide et de criblage fin sont conformes aux critères d'acceptabilité ;
- les essais de cytotoxicité ont mis en évidence une vitesse de synthèse de l'ARN conforme au critère d'acceptabilité.

Les essais de migration décrits dans le dossier sont conformes aux préconisations de la réglementation, mais la technique de chromatographie en phase gazeuse (CG) couplée à la spectrométrie de masse (SM) utilisée pour déterminer le profil GC-MS lors des essais, n'est pas adaptée pour quantifier le formaldéhyde susceptible d'être relargué dans l'eau.

Par ailleurs, l'examen des paramètres physicochimiques révèle une acidification lors de tous les essais. Cette acidification importante de l'eau d'essai par la résine, n'est pas habituellement observée dans ces proportions dans les dossiers de demande d'agrément. Le pH de l'eau s'abaisse en dessous des limites d'acceptabilité des EDCH. Cependant, au regard des particularités de l'eau d'essai, notamment très peu tamponnée, cette mesure n'est pas complètement représentative de l'effet de la résine sur une EDCH et les résultats ne constituent pas un point bloquant pour les experts.

3.3. Mise en œuvre des résines dans un procédé de traitement

Conformément aux préconisations du fabricant :

- la résine doit se présenter sous forme Cl⁻ pour être utilisée dans un objectif de traitement des eaux,
- la régénération des résines sous forme Cl⁻ est réalisée avec une solution de chlorure de sodium,
- la désinfection de ces résines est réalisée avec de l'eau chlorée (10 mg/L en chlore libre sous forme de Cl₂).

3.4. Conclusions et recommandations du CES

Le CES « Eaux » :

- considère, eu égard au contenu du dossier, que la possibilité d'une migration de formaldéhyde dans l'eau ne peut être écartée et recommande la réalisation d'un nouvel essai de migration suivant les lignes directrices de 2009 précitées⁴ afin de rechercher et quantifier spécifiquement le formaldéhyde dans l'eau d'élution avec une méthode analytique adaptée et validée,

⁹ Norme NF T90-601 : Résines échangeuses d'ions - Essai de relargage.

¹⁰ Norme XP P41-250 : Effet des matériaux sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine - Matériaux organiques (Partie 1 : méthode de mesure des paramètres organoleptiques et physico-chimiques ; Partie 2 : méthode de mesure des micropolluants minéraux et organiques ; Partie 3 : méthode de mesure de cytotoxicité).

- estime qu'à l'occasion de ces essais de nouvelles mesures de pH doivent être réalisées afin de vérifier la survenue du phénomène d'acidification observé lors des premiers essais de migration,
- sursoit à statuer quant à la demande relative à l'innocuité sanitaire des résines échangeuses d'anions « Purolite A500P VFM », « Purolite A500PS FM », « Purolite PFA500PS », « Purolite PPA500PS », « Purolite A500PS » et « Purolite A500PS/FL », sous forme chlorure, utilisées pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine dans l'attente des éléments demandés ci-dessus.

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

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

Marc Mortureux

MOTS-CLES

Traitement, Eaux destinées à la consommation humaine, Résine échangeuse d'ions, Résine anionique, formaldéhyde, pH, acide.