

Le directeur général

Maisons-Alfort, le 18 mars 2021

## AVIS<sup>1</sup> de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

**relatif à la demande d'autorisation de mise sur le marché des résines  
échangeuses de cations « Purolite C100FMK » et « Purolite C100FMK/9130 »  
pour le traitement 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 à 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 publiés sur son site internet.*

---

L'Anses a été saisie le 20 juillet 2020 par la Direction générale de la santé (DGS) pour la réalisation de l'expertise suivante : Demande d'autorisation de mise sur le marché des résines échangeuses de cations Purolite « C100FMK » et « C100FMK/9130 » pour le traitement d'eau destinée à la consommation humaine.

### 1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

#### 1.1 Contexte

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 :*

---

<sup>1</sup> Annule et remplace l'avis du 14 décembre 2020. Les modifications apportées sont présentées en annexe.

- *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 modifié<sup>2</sup> et dans ses circulaires d'application<sup>3</sup>.

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-I du CSP, celle-ci doit au préalable fournir au ministre en charge de la santé un dossier, soumis pour avis à l'Anses, comportant les informations précisées dans l'arrêté du 17 août 2007 modifié<sup>4</sup>. Le décret n°2020-1094 du 27 août 2020 relatif à la sécurité sanitaire des eaux et des aliments a modifié les termes relatifs à la mise sur le marché, celle-ci n'étant plus conditionnée à l'avis favorable de l'Agence, l'examen pour avis restant quant à lui requis. Le silence gardé par l'administration pendant plus de six mois sur la demande d'AMM vaut décision d'acceptation.

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 d'EDCH<sup>5</sup>. À ce jour, aucun arrêté n'impose l'utilisation de ces lignes directrices. Toutefois, la DGS a adressé un courrier le 5 juillet 2012 aux laboratoires habilités leur demandant de mettre en application les recommandations des lignes directrices de l'Anses et notamment d'effectuer les essais de migration suivant le protocole basé sur la norme NF EN 12873-3<sup>6</sup>.

Par ailleurs, l'Agence s'est autosaisie en 2015 afin de réaliser un travail complémentaire aux lignes directrices de 2009 et a publié en 2016 un rapport apportant des précisions sur la procédure d'examen de la formulation chimique des résines échangeuses d'ions<sup>7</sup>. Un courrier en date du 27 décembre 2016 a été adressé par la DGS aux laboratoires habilités leur demandant de prendre en compte les évolutions décrites dans ce rapport de l'Anses.

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 à la demande de la

---

<sup>2</sup> 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<sup>er</sup> juin 1997, 25 août 1998, 21 janvier 2000, 3 septembre 2002 et du 23 octobre 2004).

<sup>3</sup> 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'EDCH.

<sup>4</sup> 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'EDCH, mentionné à l'article R.1321-50-IV du CSP modifié par l'arrêté du 4 juin 2009.

<sup>5</sup> Afssa - Lignes directrices pour l'évaluation des échangeurs d'ions utilisés pour le traitement d'EDCH - décembre 2009 – saisines 2006-SA-0286 et 2006-SA-0350 - [www.anses.fr/sites/default/files/documents/EAUX-Ra-Resines.pdf](http://www.anses.fr/sites/default/files/documents/EAUX-Ra-Resines.pdf)

<sup>6</sup> NF EN 12873-3 : Influence sur l'eau des matériaux destinés à entrer en contact avec l'EDCH - Influence de la migration - Partie 3 : Méthode d'essai des résines adsorbantes et échangeuses d'ions.

<sup>7</sup> Lignes directrices pour l'évaluation des échangeurs d'ions utilisés pour le traitement de l'EDCH – précisions pour l'examen de la formulation chimique des résines échangeuses d'ions (Mars 2016).  
[www.anses.fr/fr/system/files/EAUX2015SA0183.pdf](http://www.anses.fr/fr/system/files/EAUX2015SA0183.pdf)

DGS, à la lumière de la réglementation en vigueur, complétée par le référentiel technique qu'elle a établi et fait connaître (lignes directrices de 2009, rapport de 2016), et que la DGS a notifié aux laboratoires habilités.

## 1.2 Objet de la saisine

L'avis de l'Anses est requis sur les preuves d'innocuité des résines échangeuses de cations présentées par le pétitionnaire dans le cadre de sa demande d'AMM.

La résine « C100FMK/9130 » a déjà été autorisée par le ministère en charge de la santé en 2012, pour une durée de 5 ans, suite à l'avis favorable de l'Agence en date du 11 janvier 2012 (saisine 2011-SA-0180).

La procédure d'évaluation des résines échangeuses d'ions a évolué depuis cette date et les modalités décrites dans les lignes directrices actualisées en 2016 doivent être prises en compte lors des demandes de renouvellement d'AMM.

## 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 relève du domaine de compétences du comité d'experts spécialisé (CES) « Eaux ». Des experts rapporteurs ont été nommés. Les travaux ont été présentés au comité d'experts spécialisé (CES) « Eaux » lors des séances des 15 septembre 2020 et 13 octobre 2020 puis validés lors de la séance du 10 novembre 2020.

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 publiées sur le site internet du ministère en charge des solidarités et de la santé (<https://dpi.sante.gouv.fr>).

## 3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU CES « EAUX »

Conçues pour l'adoucissement de l'eau, les résines « C100FMK » et « C100FMK/9130 » sont des échangeurs cationiques fortement acides, livrés sous forme K<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup>, dont le squelette est constitué d'un copolymère de styrène et de divinylbenzène, fonctionnalisé par greffage de groupements acide sulfonique.

Le CES « Eaux » note que le chlorure de sodium est le seul régénérant préconisé par le pétitionnaire et utilisé lors des essais (correspondant donc à la forme Na<sup>+</sup>).

### 3.1. Formulation des résines

L'examen de la formulation des résines a été réalisé par un laboratoire habilité par le ministère en charge de la santé.

Les composés entrant dans la formulation de la résine sont inscrits sur au moins une des listes positives en vigueur citées dans les lignes directrices de l'Agence, actualisées en 2016, à l'exception d'un composé dont la concentration dans la formulation est inférieure à 0,01 g pour

fabriquer 100 g de résine. D'après les lignes directrices de l'Agence, la présence dans la formulation de composés non-inscrits sur une liste positive, mais dont la teneur est inférieure à 0,01 g pour 100 g de résine, est tolérée.

Conformément à la Résolution AP(2004)<sup>38</sup>, le mélange de divinylbenzène (DVB) et d'éthylvinylbenzène (EVB) contient moins de 45 % d'EVB. Un suivi spécifique du DVB et de l'EVB a été réalisé lors des essais de migration afin de vérifier la restriction qui leur est associée (limite de migration spécifique (LMS) = « ND »).

Cinq composés présentent une LMS. Parmi eux, quatre sont utilisés à une masse inférieure à 0,01g pour la fabrication de 100 g de résine. Du fait de cette faible concentration massique, la vérification des LMS n'est pas nécessaire au regard des lignes directrices de l'Agence.

Un composé a fait l'objet d'un suivi spécifique lors des essais de migration, la limite de migration spécifique dans l'eau (LMS<sub>eau</sub>) n'ayant pu être vérifiée par calcul par le laboratoire ( $C_{max} > LMS_{eau}$ ).

### 3.2. Essais d'élution et de migration

Les essais ont été réalisés par le laboratoire habilité dans les conditions de prétraitement, de désinfection et de régénération préconisées par le pétitionnaire.

L'essai de profil d'élution du carbone organique total (COT) a été effectué conformément à la norme NF T90-601<sup>9</sup> et le critère d'acceptabilité défini dans les lignes directrices est respecté. Il convient toutefois de noter un fort relargage de COT dans la première fraction d'eau collectée ainsi qu'une concentration cumulée très proche du critère d'acceptabilité. Le CES « Eaux » remarque qu'il est très différent de celui mesuré lors de la précédente demande d'AMM en 2011 et que la procédure de prétraitement (conditionnement) des résines a évolué depuis la précédente AMM. Le CES « Eaux » note également que, contrairement aux préconisations des lignes directrices de l'Agence, le profil d'élution du COT a été réalisé après les essais de migration<sup>10</sup>.

Concernant les essais de migration adaptés de la norme NF EN 12873-3, les résultats obtenus pour les paramètres « Odeur », « Saveur », « COT » et « Demande en chlore » sont conformes aux critères d'acceptabilité établis dans les lignes directrices de l'Agence. Cependant, le CES « Eaux » constate :

- une demande en chlore élevée, très proche du critère d'acceptabilité dans la deuxième fraction collectée ;
- des concentrations en COT élevées dans les quatre fractions.

Le CES « Eaux » constate qu'il n'est pas possible de comparer ces résultats avec ceux obtenus pour la délivrance de l'AMM en 2011, les essais de migration ayant été réalisés avant l'application des lignes directrices de l'Agence, selon le protocole alors en vigueur.

S'agissant de la migration des composés organiques volatils, les résultats des analyses sont conformes aux critères d'acceptabilité associés. Le CES « Eaux » remarque toutefois la présence d'acétone et de chloroforme (concentrations  $\leq 15 \mu\text{g/L}$ ) dans certains échantillons et

---

<sup>8</sup> Résolution ResAP(2004)3 sur les résines échangeuses d'ions et adsorbantes utilisées dans le traitement des denrées alimentaires.

<sup>9</sup> Norme NF T90-601. Janvier 2011. Résines échangeuses d'ions – Essai de relargage. Paris. AFNOR.

<sup>10</sup> Cf l'arbre décisionnel présenté en page 38 des lignes directrices publiées en 2009.

notamment dans des échantillons témoins (qui n'ont pas été en contact avec la résine), ce qui tend à montrer une contamination du dispositif et/ou de l'eau d'essai.

Enfin, le composé dont la restriction n'avait pas pu être vérifiée par calcul a été recherché avec une méthode spécifique dont la limite de quantification est bien inférieure à la  $LMS_{eau}$ . Les concentrations étant inférieures à la limite de quantification dans les quatre fractions, la restriction relative à ce composé est bien vérifiée. Le DVB et l'EVB ont été recherchés dans les eaux de migration et la restriction qui leur est associée est également vérifiée.

### 3.3. Conclusions du CES « Eaux »

Bien que les critères d'acceptabilité établis dans les lignes directrices de l'Anses sont respectés, considérant :

- *s'agissant du profil d'éluion du COT* :
  - o que la concentration dans la première fraction collectée est très élevée et que la concentration cumulée est très proche du critère d'acceptabilité ;
  - o que celle-ci est par ailleurs très différente et nettement supérieure à celle mesurée lors de la précédente demande d'autorisation de mise sur le marché ;
- *s'agissant des essais de migration* :
  - o que les concentrations en COT et les demandes en chlore observées sont élevées, en particulier dans la deuxième fraction collectée qui présente des valeurs très proches des critères d'acceptabilité ;
  - o la contamination de certains échantillons témoins (présence d'acétone et de chloroforme) ;
- pour les deux types d'essai, ces niveaux élevés ont rarement été rencontrés dans les différents dossiers relatifs à l'évaluation de résines cationiques examinés à l'Agence ;
- la modification de la procédure de prétraitement des résines depuis la délivrance de l'AMM en 2012 ;

le CES « Eaux » :

- **estime, en l'état actuel du dossier, qu'il ne peut statuer sur les preuves d'innocuité des résines « Purolite C100FMK » et « Purolite C100FMK/9130 » et par conséquent, sursoit à statuer à la demande d'autorisation de mise sur le marché de ces résines pour le traitement d'eau destinée à la consommation humaine** ;
- s'interroge sur l'impact de la procédure de prétraitement sur les valeurs et tendances observées ;
- demande que la procédure de prétraitement soit optimisée et que de nouveaux essais soient réalisés afin de s'assurer que les concentrations en COT et demandes en chlore soient moins élevées ;
- s'interroge sur le fait que ces résines soient livrées sous forme potassique alors que celles-ci sont utilisées sous forme sodique, le chlorure de sodium étant le seul régénérant préconisé.

De plus, le CES « Eaux » :

- rappelle que les dispositions des lignes directrices de l'Agence, en particulier l'ordre de réalisation des essais, ainsi que les préconisations de la norme NF EN 12873-3 doivent être strictement respectées ;
- compte tenu de la présence de contaminants dans certains échantillons témoins pouvant rendre équivoques et contestables les résultats obtenus, recommande qu'une attention particulière soit portée par le laboratoire à la préparation de l'eau d'essai, à la qualité des dispositifs utilisés et à l'environnement dans lequel sont réalisés les essais.

#### 4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail a été saisie par la Direction générale de la santé pour avis sur un dossier de demande d'autorisation de mise sur le marché dans le cadre de la procédure prévue à l'article R. 1321-50-IV du Code de la santé publique, modifiée par le décret du 27 août 2020. Dans le cas de la résine « C100FMK/9130 », le délai de validité de l'autorisation de mise sur le marché délivrée en 2012 est échu.

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

L'Agence note que cette conclusion est exprimée sous la forme d'un sursis à statuer, bien que l'ensemble des critères d'acceptabilité des lignes directrices soient satisfaits, au vu d'un ensemble de questions techniques soulevées par les experts à l'examen des résultats d'essais. Elle ajoute que la nouvelle formulation du Code de la santé publique ne préjuge pas de la suite qui sera donnée par le Ministère de la santé à la demande d'autorisation. Aussi, l'Anses souligne l'importance, quelle que soit cette décision, que les questions et remarques techniques associées soient transmises, selon le cas, au pétitionnaire et au laboratoire habilité.

Dr Roger Genet

#### MOTS-CLES

Traitement, eaux destinées à la consommation humaine, résine échangeuse d'ions, résine cationique.

Drinking water, drinking water treatment, ion-exchange resin, cation-exchange resin.

ANNEXE

Suivi des actualisations de l'avis

Date	Page	Description de la modification
14 décembre 2020		Première version signée de l'avis de l'Anses
Mars 2021	4	<p><u>Version du 14 décembre 2020</u> Le CES « Eaux » remarque toutefois la présence d'acétone et de chloroforme (concentrations <math>\leq 15 \mu\text{g/L}</math>) dans certains échantillons et notamment dans des échantillons témoins, ce qui tend à montrer une contamination du dispositif et/ou de l'eau d'essai.</p> <p><u>Version révisée</u> Le CES « Eaux » remarque toutefois la présence d'acétone et de chloroforme (concentrations <math>\leq 15 \mu\text{g/L}</math>) dans certains échantillons et notamment dans des échantillons témoins (qui n'ont pas été en contact avec la résine), ce qui tend à montrer une contamination du dispositif et/ou de l'eau d'essai.</p>
Mars 2021	5	<p><u>Version du 14 décembre 2020</u> Le CES « Eaux » : [...] - s'interroge sur l'intérêt de commercialiser ces résines sous forme potassique alors que celles-ci sont utilisées sous forme sodique, le chlorure de sodium étant le seul régénérant préconisé.</p> <p><u>Version révisée</u> Le CES « Eaux » : [...] - s'interroge sur le fait que ces résines soient livrées sous forme potassique alors que celles-ci sont utilisées sous forme sodique, le chlorure de sodium étant le seul régénérant préconisé.</p>