

Le directeur général

Maisons-Alfort, le 18 mars 2016

AVIS

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

relatif à une demande de modification de la teneur maximale acceptable en résidus des composés organo-halogénés adsorbables (AOX) dans les végétaux de 4^{ème} gamme, soumis à un lavage par de l'eau contenant du chlore en tant qu'auxiliaire technologique autorisé dans la réglementation française.

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.

1. RAPPEL DE LA SAISINE

L'Agence nationale de la sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail a été saisie le 20 juillet 2015 d'une demande d'avis relatif à une demande de modification de la teneur maximale acceptable en résidus des composés organo-halogénés adsorbables (AOX) dans les végétaux de 4^{ème} gamme, soumis à un lavage par de l'eau contenant du chlore en tant qu'auxiliaire technologique autorisé dans la réglementation française.

2. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

La demande porte sur une augmentation de la teneur maximale acceptable en France des résidus d'AOX (composés organiques halogénés adsorbables) de 100 à 200 µg/kg produit frais dans les conditions d'utilisation de chlore gazeux et d'hypochlorite de sodium en tant qu'auxiliaires technologiques dans la filière de production des végétaux crus prêts à l'emploi (fruits et légumes dits de 4^{ème} gamme). Une enquête réalisée sur des sites industriels français de cette filière et ayant mis en place des Bonnes Pratiques Industrielles (BPI) spécifiques aurait montré qu'il leur est techniquement difficile de respecter l'obligation de maintenir les niveaux ≤ 100 µg AOX/kg de produit fini, au vu des procédés actuels, tout en respectant la qualité du produit et en intégrant les contraintes économiques et environnementales.

L'emploi d'hypochlorite de sodium et de chlore gazeux en tant qu'auxiliaires technologiques, sont autorisés en France à condition de respecter une concentration maximale en chlore libre du bain de chloration de 80 mg/L et d'inclure une étape de rinçage obligatoire¹.

3. 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 groupe de travail « Evaluation des substances et procédés soumis à autorisation en alimentation humaine (GT ESPA) ». Les travaux ont été présentés au GT ESPA, tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques, le 21 janvier et le 18 février 2016. L'avis final a été validé par le GT ESPA réuni le 18 février 2016.

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).

4. ANALYSE ET CONCLUSION DU GT ESPA

4.1. Concernant les aspects technologiques et les mesures analytiques de résidus de chlore libre et des AOX

L'hypochlorite de sodium et le chlore gazeux sont les auxiliaires technologiques les plus couramment utilisés en industrie agroalimentaire comme agents de nettoyage et de désinfection, en raison d'un large spectre d'action, d'une bonne solubilité dans l'eau et une bonne stabilité en solution aqueuse, d'une disponibilité facile et d'un faible prix².

Utilisés comme auxiliaires technologiques dans la filière des végétaux dits de 4^{ème} gamme, ils sont ajoutés dans les bains de pré-lavage et/ou de lavage/désinfection. Cet ajout est fait dans trois opérations unitaires spécifiques selon le diagramme de fabrication fourni dans le dossier de demande.

Le dossier de demande mentionne que l'étape obligatoire de rinçage est faite par immersion ou par aspersion sur un tapis multi étagés, et doit être faite en utilisant de l'eau équivalente à celle du réseau. Il est mentionné aussi que les teneurs en chlore libre et total des bains de rinçage augmentent au cours du temps en l'absence de purge massive, la concentration en chlore libre excède rapidement 5 mg/L avec des teneurs en chlore combiné entre 0,5 et 3 mg/L, moyenne 1 mg/L.

¹ Arrêté du 19 octobre 2006 relatif à l'emploi d'auxiliaires technologiques dans la fabrication de certaines denrées alimentaires. JORF du 2 décembre 2006.

² Benefits and risks of the use of chlorine-containing disinfectants in food production and food processing. Report of a Joint FAO/WHO Expert Meeting. Ann. Arbor, MI, USA. 27-28 May 2008

Du point de vue de l'intérêt technologique, la durée de vie microbiologique des produits traités avec les auxiliaires technologiques est de 7 à 10 jours, grâce à la diminution de 1 log en flore aérobie mésophile totale. En l'absence de traitement, pour un produit lavé uniquement avec de l'eau potable, la durée de vie microbiologique ne dépasse pas 2 à 3 jours.

Résidus de chlore

Les niveaux de chlore libre sur les salades ont été analysés par un laboratoire certifié en employant la méthode NF EN ISO 10304-1 avec une limite de quantification (LOQ) de 2 mg/L. Les résultats des analyses réalisées dans trois sites industriels montrent des valeurs en chlore libre résiduel, généralement inférieures à 50 mg/L, avec un temps de contact des produits avec l'eau de lavage jusqu'à une minute, à des températures inférieures à 15 °C et dans des conditions de pH décrites dans le dossier de demande. Ces paramètres sont maintenus dans les fourchettes souhaitées, soit manuellement, soit via des pompes asservies à des sondes. Selon le dossier de demande, la concentration en chlore libre par rapport au temps de séjour moyen du végétal dans le laveur : couple CT = [Concentration en mg chlore libre/litre d'eau] x [Temps de séjour en minutes], doit être ≤ 30.

Les résultats dans le dossier de demande montrent que l'étape de rinçage présente une bonne efficacité d'élimination du chlore total résiduel sur les produits après traitement, avec une élimination autour de 90 %, que ce soit dans les salades (laitues, mélangées, mâches) ou dans d'autres végétaux (tomates cerises, jeunes pousses, carottes râpées) et fruits (pommes, poires, raisin).

Résidus d'AOX

Les composés organiques halogénés adsorbables (AOX) sont un paramètre d'analyse utilisé à des fins de contrôle de la qualité de l'eau. Il représente la somme de composés organiques contenant du chlore, du brome et de l'iode (mais pas de fluor), exprimée en chlorure, pouvant être adsorbés sur charbon actif dans des conditions définies, y compris les composés associés à des matières en suspension si l'échantillon n'est pas filtré (ISO 9562 :2004³).

Les niveaux en AOX sur les salades ont été analysés par deux laboratoires accrédités⁴ en employant des méthodes analytiques certifiées, ainsi que des méthodes analytiques développées et validées en interne. Les niveaux en AOX ont été mesurés dans les eaux des bains de lavage/désinfection et de rinçage en conditions industrielles de production des végétaux dits de 4^{ème} gamme. La limite de quantification rapportée dans le dossier pour les AOX totaux est de 5 µg/L. Les trihalométhanes (THM - trichlorométhane, dichloromonobromométhane, monochlorodibromométhane, tribromométhane) ont été analysés selon la norme NF EN ISO 1301 avec une LOQ de 0,5 µg/L. Pour l'analyse de l'hydrate de chloral, la méthode d'analyse est validée en interne avec une limite de détection de <10 µg/kg. Les acétonitriles (HAN – dichloroacétonitrile, bromochloroacétonitrile), ont été mesurés après extraction liquide/liquide (L/L) par chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à une détection par spectromètre de masse (MS) en employant une méthode validée en interne avec une LOQ de 0,3 µg/L pour le dichloroacétonitrile (DCAN) et de 0,5 µg/L pour le bromochloroacétonitrile (BCAN). Pour l'analyse des acides haloacétiques organiques (HAAs -

³Qualité de l'eau – Dosage des composés organiques halogénés adsorbables (AOX).
<https://www.iso.org/obp/ui/fr/#iso:std:iso:9562:ed-3:v1:fr>

⁴ <https://www.cofrac.fr/>

MCAA, MBAA, DCAA, DBAA, TCAA, DCBAA, DBCAA, TBAA et BCAA⁵) une méthode de chromatographie ionique bidimensionnelle avec détection par conductimétrie validée en interne avec une LOQ de 5 µg/L est utilisée. Le laboratoire a mesuré également des HAAs en employant la même méthode avec une étape supplémentaire de dérivation, qui n'a pas été décrite, avec une LOQ de 1 µg/L pour les MCAA, DCCA et DBAA et de 2,5 µg/L pour le TCAA.

Dans les conditions examinées au cours des essais industriels, les résultats montrent que l'étape de rinçage réduit en moyenne les niveaux d'AOX de 22 à 85 % en sortie du bain de rinçage par comparaison aux valeurs obtenues en sortie du bain de lavage, selon les lignes de production testées et les types de salades.

Le dossier de demande montre 85 résultats d'AOX obtenus sur des salades prédécoupées seules ou en mélange, mesurés dans les sites industriels avant la mise en place de BPI. Sur ces 85 mesures, trois valeurs extrêmes (517, 607 et 585 µg/kg produit fini) ont été éliminées. La valeur moyenne en AOX de ces mesures était de 116 µg AOX/kg produit fini, avec un écart-type de 65 µg d'AOX/kg produit fini. Quarante-trois mesures (51 %) étaient inférieures à 100 µg AOX/kg salade, le premier quartile se situait à 55 µg AOX/kg salade et le troisième quartile à 155 µg AOX/kg salade. Une valeur maximale de 160 µg AOX/kg salade a été rapportée dans l'ensemble des valeurs mesurées. Une majorité (73 %) de ces valeurs était inférieure à 150 µg/kg et 82 % étaient inférieures à 175 µg AOX/kg salade.

Après la mise en place des BPI, une nouvelle campagne de dosages des AOX a mis en évidence que sur 26 analyses, 7 prélèvements (27 %) dépassaient la valeur de 100 µg d'AOX/kg produit fini. Le dossier de demande montre que la plupart de ces dépassements (5/7) a été observée dans l'une des trois usines ; les deux autres dépassements, 2 sur 7, ayant eu lieu dans les deux autres usines, soit un dépassement par usine. Ces résultats montrent que la majorité des dépassements observés est le fait d'une seule usine qui pourrait, par exemple, ne pas avoir mis correctement en place les bonnes pratiques industrielles (BPI) de la filière.

4.2. Aspects microbiologiques

L'efficacité de la décontamination microbiologique dans les conditions industrielles de production de végétaux de 4^{ème} gamme a été étudiée dans un dossier précédent⁶ au moyen d'analyses provenant d'autocontrôles sur l'occurrence de la flore aérobie mésophile (*Listeria* sp., *Salmonella* sp. et *E. coli*) dans les produits finis. La flore totale, abondante dans ce type de produits, est un bon indicateur d'hygiène qui permet d'évaluer l'efficacité décontaminante de l'addition de dérivés chlorés dans le bain de lavage. Les résultats montrent qu'après un traitement décontaminant et lorsque la contamination initiale est inférieure à 5×10^5 UFC/g, la charge microbienne est réduite de 4 fois par le traitement contrairement à l'efficacité d'un lavage uniquement avec de l'eau. Dans ce cas, la charge microbienne après traitement reste en général inférieure à 10^2 UFC/g. Toutefois, lorsque la charge initiale est supérieure à 5×10^5 UFC/g, la décontamination est nulle dans les cas de salades mais elle peut être efficace dans le cas de jeunes pousses présentant une charge initiale supérieure à 5×10^6 UFC/g. Dans le cas des salades fortement contaminées, le lavage à l'eau montre des effets de réduction de charge microbienne plus importants que le traitement.

⁵ MCAA : acide monochloroacétique, MBAA : acide monobromoacétique, DCAA : acide dichloroacétique, DBAA : acide dibromoacétique, TCAA : acide trichloroacétique, DCBAA : acide dibromochloroacétique, DBCAA : acide dibromochloroacétique, TBAA : acide tribromoacétique, BCAA : acide bromochloroacétique,

⁶ Avis de l'Anses relatif à une demande d'autorisation d'emploi de l'hypochlorite de sodium comme auxiliaire technologique dans la production de végétaux frais prêts à l'emploi. 6 novembre 2012.

Dans l'avis de l'Anses précité le GT ESPA avait conclu que « l'efficacité microbiocide de l'hypochlorite de sodium est bien connue et documentée, notamment pour les bactéries, levures, moisissures et virus et qu'elle dépend des conditions d'utilisation (pH, température) qui doivent être toujours respectées. Il y a donc tout lieu d'estimer que le traitement avec l'auxiliaire technologique peut améliorer le niveau de sécurité microbiologique des produits concernés par cette demande ».

4.3. Aspects toxicologiques

Le niveau en AOX est un indicateur couramment utilisé pour mesurer les composés néoformés provenant des réactions ayant lieu avec la matrice organique à la suite des traitements par du chlore gazeux ou de l'hypochlorite de sodium. Dans l'avis de l'Anses susmentionné⁶, il a été indiqué que ce paramètre offrait une bonne sensibilité en intégrant les sous-produits organo-halogénés formés, qui représentaient l'ensemble du brome, du chlore, et de l'iode liés aux molécules organiques. Cet indicateur regroupe les acides haloacétiques, les chloroacétaldéhydes (dont l'hydrate de chloral, la forme réactionnelle la plus stable du trichloroacétaldéhyde, est mesuré dans le dossier de demande), les chloroacétones, les THM et les chloronitriles.

Une revue des données disponibles sur la génotoxicité et la cancérogénicité des acides haloacétiques (trichloroacétiques - TCAA, dichloroacétiques - DCAA), des trihalométhanés (THM), de l'hydrate de chloral (la forme réactionnelle la plus stable du trichloroacétaldéhyde) et du dichloroacétonitrile a permis d'évaluer leur profil génotoxique⁷. En résumé, il existe suffisamment de données dans la littérature pour pouvoir conclure qu'aucune de ces substances n'est reconnue comme cancérogène génotoxique. Les quelques substances qui montrent un potentiel cancérogène *in vivo*, induisent ces effets uniquement à fortes doses et par des modes d'action distincts des mécanismes génotoxiques directs et il est donc possible d'identifier des valeurs toxicologiques de référence (VTR) pour ces substances.

Les VTR pour différents produits néoformés provenant du traitement par le chlore libre de l'eau de boisson ont été établies par des organismes internationaux tels que l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) ou l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS)^{8,9}, l'Agence nord-américaine de protection de l'environnement (US EPA)¹⁰ et par l'Anses en ce qui concerne l'hydrate de chloral¹¹.

Le GT ESPA observe qu'une fraction (< à 25%) des composés néoformés correspondrait à des composés non-identifiés et non-mesurés dans l'indicateur AOX. Toutefois, la mesure en AOX a été considérée comme un indicateur fiable par le passé lors des évaluations de risque, y compris par le GT ESPA⁶. Par ailleurs, les évaluations conduites sur l'ensemble des composés AOX potentiels (y compris sur les composés les plus minoritaires comme les MX) n'ont pas signalé de risque pour la santé des consommateurs lorsque des dérivés chlorés étaient utilisés dans de procédés de

⁷ Richardson SD, Plewa MJ, Wagner ED, Schoeny R, Demarini DM. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutat Res.* 2007 Nov-Dec; 636(1-3):178-242; M.M. Moore, K. Harrington-Brock, Mutagenicity of trichloroethylene and its metabolites: implications for the risk assessment of trichloroethylene, *Environ. Health Persp.* 108 (Suppl. 2) (2000) 215–223;

⁸ Benefits and risks of the use of chlorine-containing disinfectants in food production and food processing. Report of a Joint FAO/WHO Expert Meeting. Ann. Arbor. MI, USA. 27-28 May 2008

⁹ Guidelines for drinking-water quality – Vol 1 : Recommendations. 3rd Edition. World Health Organisation. ISBN : 978 92 4 154761 1

¹⁰ Regulated drinking water contaminants. National Primary Drinking Water Regulations. US EPA.

¹¹ Avis de l'Anses relatif à l'élaboration d'une valeur toxicologique de référence chronique par voie orale de l'hydrate de chloral. Novembre 2011.

production alimentaire⁸. Le GT ESPA considère ainsi que la mesure des AOX est un indicateur pratique et acceptable pour évaluer le risque associé aux produits néoformés organiques issus des réactions avec la matrice alimentaire.

Analyse de l'exposition

Le GT ESPA a fait une évaluation de risque sur le fondement des niveaux résiduels maximaux mesurés dans les échantillons prélevés sur les salades traitées et en employant les valeurs de consommation de ces végétaux issus de l'enquête INCA 2. Dans le cas où les composés n'auraient pas été quantifiés, la valeur choisie était la valeur correspondante à la LOQ de la technique d'analyse utilisée.

Selon cette analyse, aucune valeur d'exposition moyenne ou au 95^{ème} percentile ne dépasse les VTR des acétonitriles, le TBA, le BTCA, le DCAN, le BCAN, le DCA, le TCA ou l'hydrate de chloral (la forme réactionnelle la plus stable du trichloroacétaldéhyde), que ce soit chez les adultes ou les enfants. Seule une valeur d'exposition au DCAN se rapproche de sa VTR pour la population infantile au 95^{ème} percentile. Il est cependant important de considérer que ces calculs d'exposition ont été réalisés avec une hypothèse très maximaliste (conservatrice), à savoir : a) sur l'utilisation des valeurs de contaminations maximales résiduelles (résultats des dosages lors des tests expérimentaux); b) d'une prise en considération dans ces calculs de la catégorie "légumes (hors pommes de terres)" dont les valeurs de consommation, que ce soit chez les adultes ou les enfants, surestiment largement les valeurs de consommation des légumes de 4^{ème} gamme et c) en estimant que tous les légumes concernés par cette catégorie auraient subi une procédure de décontamination similaire à celle objet de la demande. Par ailleurs, ces calculs d'exposition ont également inclut l'exposition aux AOX par le biais de la consommation d'eau en considérant que ces substances étaient présentes dans l'eau au niveau des valeurs maximales autorisées.

De plus, pour cette évaluation des risques, les VTR les plus basses et donc les plus protectrices établies par les différentes agences d'évaluation ont été utilisées, notamment celles pour l'hydrate de chloral, pour le DCA et pour le TCA.

4.4. Conclusions

Compte tenu de ces éléments, le GT ESPA estime que la proposition d'élévation des doses résiduelles en AOX à une valeur inférieure à 200 µg/kg de produit fini, à la suite de l'utilisation de chlore gazeux ou d'hypochlorite de sodium comme auxiliaires technologiques dans la fabrication des produits dits de 4^{ème} gamme, dans les conditions d'emploi définies dans la législation française en vigueur¹², ne présente pas de risque pour le consommateur dans le respect des bonnes pratiques industrielles (BPI) telles que définies dans le dossier de demande.

Le GT ESPA rappelle ses conclusions dans l'avis de 2012⁵ (qui s'appliquent également à cette demande) :

- la mesure d'AOX totaux demeure un bon indicateur des composés organiques provenant des réactions de chloration et ce paramètre offre une bonne sensibilité en intégrant un nombre important de sous-produits organohalogénés.
- la maîtrise hygiénique de la production industrielle de végétaux crus frais prêts à l'emploi (dits de 4^{ème} gamme) repose, avant toute chose, sur un ensemble de mesures et de

¹² Arrêté du 19 octobre 2006 relatif à l'emploi d'auxiliaires technologiques dans la fabrication de certaines denrées alimentaires. JORF du 2 décembre 2006.

conditions qui sont décrites dans le guide de bonnes pratiques industrielles (BPI) de la filière et le traitement avec l'hypochlorite de sodium ne devrait pas être appliqué en substitution à une bonne maîtrise hygiénique.

5. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail adopte les conclusions du GT ESPA.

La Directrice générale suppléante

Caroline GARDETTE

MOTS-CLES

AUXILIAIRES TECHNOLOGIQUES, CHLORE GAZEUX, HYPOCHLORITE DE SODIUM, DESINFECTION, LAVAGE, COMPOSES AOX, ORGANOHALOGENES ADSORBABLES, LEGUMES 4^{ème} GAMME