

Le directeur général

Maisons-Alfort, le 13 janvier 2017

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

relatif à une demande d'extension d'emploi d'antimousses à base de copolymères d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP) ou de diméthylpolysiloxane, en tant qu'auxiliaires technologiques, dans la fabrication de légumes en conserve.

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'Agence nationale de la sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail a été saisie le 15 décembre 2015 par la Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes (DGCCRF) d'une demande d'avis relatif à une demande d'extension d'emploi d'antimousses à base de copolymères d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP) ou de diméthylpolysiloxane, en tant qu'auxiliaires technologiques, dans la fabrication de légumes en conserve.

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

En application du décret du 10 mai 2011¹ fixant les conditions d'autorisation et d'utilisation des auxiliaires technologiques pouvant être employés dans la fabrication des denrées destinées à l'alimentation humaine, l'Anses dispose de quatre mois à compter de la réception du dossier pour donner un avis.

A l'issue d'un premier examen du dossier initial, les 17 mars et 27 avril 2016, le GT ESPA a considéré nécessaire de demander des informations complémentaires afin de poursuivre l'évaluation de la demande. Les informations demandées concernaient essentiellement des aspects technologiques.

Un courrier de réponse sur cette demande a été reçu par l'Anses le 23 septembre 2016. Le présent avis prend en compte le contenu du dossier initial de demande ainsi que les réponses complémentaires fournies.

¹ Décret n° 2011-509 du 10 mai 2011 fixant les conditions d'autorisation et d'utilisation des auxiliaires technologiques pouvant être employés dans la fabrication des denrées destinées à l'alimentation humaine. JO RF 12 mai 2011.

La demande porte sur l'autorisation de cinq formulations commerciales d'antimousses, chacune contenant les substances actives antimousses et des co-formulants qui sont des agents émulsifiants, des stabilisants, des agents de charge et des conservateurs et pour la plupart des additifs alimentaires autorisés.

La réglementation française sur les auxiliaires technologiques autorise actuellement un certain nombre d'usages d'antimousses dans la conserverie avec des teneurs résiduelles du principe actif acceptables inférieures à 5 mg/kg de produit fini.

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 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 17 novembre 2016. L'avis final a été validé par le GT ESPA le 15 décembre 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).

3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU GT ESPA

3.1. Concernant les aspects chimiques et les aspects technologiques

Le dossier précise que la demande d'évaluation concerne cinq spécialités commerciales employées dans les conserveries de légumes françaises. Trois spécialités contiennent comme agent antimoussant de copolymères d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP) et les deux restants contiennent du diméthylpolysiloxane. Il est mentionné que d'autres spécialités commerciales, de formulations voisines, peuvent être employées dans ce procédé.

Les spécifications chimiques et de pureté des cinq spécialités commerciales ont été exhaustivement présentées dans le dossier. En général, la masse molaire des copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène est entre 300 et 10000 g/mol.

Les auxiliaires technologiques objet de la demande sont stables dans les conditions d'utilisation et ne réagissent pas avec les composants des légumes lors du procédé de conservation. Toutefois, les liaisons esters peuvent être soumises à une hydrolyse libérant les copolymères et des acides gras qui peuvent éventuellement conduire à une saponification.

Le GT ESPA remarque que le procédé d'obtention des auxiliaires technologiques est sommairement décrit mais correspond à ceux décrits dans les dossiers précédents sur des substances semblables.

Le GT ESPA avait remarqué que les fiches de sécurité des formulations objet du présent avis indiquaient que les températures extrêmement élevées ou basses devaient être évitées. Or, les conditions normales d'appertisation se situent entre 110 et 140°C. Par ailleurs, le GT ESPA remarque que deux des cinq spécialités commerciales présentent la même composition chimique, les mêmes conditions d'application et les mêmes doses d'emploi.

Dans sa lettre de réponse, le pétitionnaire informe que les antimousses sont des molécules stables et ne contiennent pas de groupements fonctionnels susceptibles de réagir chimiquement. Par ailleurs, les auxiliaires technologiques objets du présent avis ont le même comportement chimique et sont les mêmes que ceux ayant fait l'objet d'avis pour emploi dans la fabrication des produits de pommes de terre, dont les chips. Il est précisé que le procédé de fabrication de chips applique des températures plus élevées qu'un procédé de blanchiment. Par ailleurs, le pétitionnaire mentionne que ces auxiliaires technologiques sont fabriqués par réaction à chaud (> 100°C) en conditions fortement basiques, conditions qui ne seront jamais rencontrées en usine. En conséquence, selon les réponses obtenues, les températures extrêmes mentionnées dans les fiches de sécurité de ces produits sont évitées dans ce procédé de conservation.

Concernant la dénomination des deux préparations avec une composition très semblable, le pétitionnaire informe que pour des raisons de confidentialité deux noms commerciaux peuvent être donnés à des mélanges présentant la même composition.

Le GT ESPA accepte les réponses et rend attentif le pétitionnaire sur la similitude en composition des deux formulations commerciales.

Les opérations unitaires (OU) générales de production de légumes en conserve sont décrites dans le dossier : réception, nettoyage et lavage, calibrage et pelage, blanchiment, conditionnement et appertisation. Le GT ESPA avait observé qu'il n'était pas clair si les usines concernées (quatre au total) travaillant avec l'une ou l'autre matrice alimentaire ou avec plusieurs matrices, ajoutaient l'auxiliaire technologique uniquement au cours des OU identifiées dans l'une des usines ou si l'auxiliaire technologique était également ajouté au cours des OU identifiées dans d'autres usines. Le cas échéant, il était demandé de préciser les doses cumulées.

Le pétitionnaire a fourni les doses maximales, en mg de copolymère par kg de légumes traités, d'antimousses employés dans chacune des usines de production et pour chaque matrice végétale testée mais pas en mg d'auxiliaire technologique par kg de légumes traités. Le GT ESPA suggère donc d'exiger ces précisions au pétitionnaire lors d'une éventuelle autorisation d'emploi.

Le GT ESPA avait observé qu'étant donné la diversité des usines concernées par la demande et parce que le dossier de demande indiquait que « la dose d'antimousse injectée dans le procédé peut être variable d'un instant à l'autre et d'une ligne à l'autre », il convenait de décrire une chaîne de production « type » de légumes, représentative de l'ensemble des utilisations prévues, ce qui représenterait une situation « pire des cas ». Le pétitionnaire apporte un descriptif d'une chaîne de production dans laquelle cinq OU nécessiteraient l'ajout de l'auxiliaire technologique sont identifiées.

Le GT ESPA accepte la réponse et suggère aux autorités de gestion de se fonder également sur cette description de chaîne de production type pour les démarches administratives et de contrôle.

Etant donné que les auxiliaires technologiques ne peuvent pas être éliminés et peuvent donc s'accumuler à chaque OU au cours de laquelle l'auxiliaire technologique est ajouté, le GT ESPA demandait de préciser les moyens mis en place pour contrôler le maintien des concentrations d'auxiliaire technologique nécessaires.

Le pétitionnaire a précisé qu'il n'existe pas de solution technologique pouvant être implémentée en usine pour mesurer en ligne les concentrations en molécules antimousses. Le respect des doses utilisées est fait par ajout manuel ou via le réglage des pompes doseuses d'injection, qui sont calibrées par les opérateurs et asservies aux appoints en eau des OU. Par ailleurs, il est mentionné que les spécialités commerciales objet du présent avis sont coûteuses et un soin particulier est donc constamment apporté pour n'utiliser que les doses nécessaires et suffisantes, et éviter tout surdosage. Aussi, la quantité de mousse est contrôlée visuellement et l'ajout d'antimousse est fait au plus juste en fonction des besoins instantanés.

Le GT ESPA accepte la réponse et suggère que le dosage par pompes doseuses soit privilégié afin d'éviter au maximum des erreurs manuelles d'ajout.

Le GT ESPA avait demandé de justifier la représentativité des légumes utilisés pour les tests par rapport à la demande d'emploi qui est large et englobe l'ensemble de légumes pouvant être soumis au procédé de conserverie.

Le pétitionnaire a précisé que les légumes ont été regroupés en trois familles représentatives des légumes les plus importantes pour lesquels un procédé de conservation peut être envisagé : légumes racines (betteraves, pommes de terre), légumes gousses (petits pois, flageolets, choux, haricots verts) et légumes feuilles (épinards). Le GT ESPA accepte les réponses.

Le GT ESPA avait observé que le diméthylpolysiloxane est employé pour adsorber certains résidus de pesticides à de fins de mesure² et de ce fait son emploi pourrait entraîner leur élimination, mais également leur accumulation sur les légumes si des résidus d'eau importants restaient dans ces légumes, notamment, dans le cas où les eaux dans lesquelles l'antimousse est ajouté ne sont pas renouvelées périodiquement. Un facteur d'enrichissement variant de 57 à 81 fois a été rapporté dans cette publication pour la combinaison diméthylpolysiloxane/polythiophen. Le GT ESPA avait alors demandé un argumentaire sur la conformité aux dispositions réglementaires concernant les résidus admis de pesticides dans les végétaux destinés à l'appertisation.

Le pétitionnaire a précisé que l'usage de pesticides dans les végétaux, ainsi que la présence éventuelle de résidus au stade de la récolte, est encadré par une réglementation européenne³. Le GT ESPA prend acte de la connaissance du pétitionnaire quant à la nécessité de respecter le cadre réglementaire européen à ce sujet et suggère de contrôler un éventuel effet de concentration de pesticides par un mécanisme semblable à celui mentionné plus haut.

3.2. Concernant les études de résidus et les aspects toxicologiques

Mesures des résidus

Les calculs d'exposition du consommateur présentés dans le dossier reposent sur des prélèvements réalisés sur des lignes industrielles à partir de deux séries de production de légumes pour appertisation, en conditions normales de fabrication. Les teneurs résiduelles en copolymères et en diméthylpolysiloxane ont été déterminées par la méthode de résonance magnétique nucléaire (RMN). Cette méthode a été considérée comme acceptable par le GT ESPA dans des avis précédents concernant la détermination des mêmes substances.

Les résidus de copolymères déterminés sur des échantillons des pommes de terre (légumes racines) appertisés en présence de l'auxiliaire technologique montrent des teneurs de 0,36 mg/kg de légume, pour la première série de production, alors que la deuxième série montre des teneurs aux alentours de 1 mg/kg de légumes. Les témoins respectifs montrent des teneurs variant de 0,59 mg/kg de légumes et 0,7 mg/kg de légumes. Le pétitionnaire explique les valeurs élevées des témoins par « la présence d'autres composés

² Hu C, He M, Chen B, Hu B. 2013. A sol-gel polydimethylsiloxane/polythiophene coated stir bar sorptive extraction combined with gas chromatography-flame photometric detection for the determination of organophosphorus pesticides in environmental water samples. J Chromatogr A, Feb 1;1275:25-31. doi: 0.1016/j.chroma.2012.12.036. Epub 2012 Dec 22.

³ Directive 2009/128/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 octobre 2009 instaurant un cadre d'action communautaire pour parvenir à une utilisation des pesticides compatible avec le développement durable. JO UE L 309/71, 24.11.2009

ayant un profil RMN proche de celui de copolymères ». Dans le cas des pommes de terre, pour les calculs d'exposition le pétitionnaire a retenu la teneur la plus élevée identifiée de 1,1 mg/kg de légumes.

Les résidus de diméthylpolysiloxane déterminés sur des échantillons des pommes de terre appertisés, dans les mêmes conditions que dans la détermination précédente, sont non-détectés par kg de légumes pour la première série de production, alors que la deuxième série montre des teneurs allant de 0,4 à 0,97 mg/kg de légumes. Les témoins respectifs montrent des teneurs allant de 0,04 à 0,14 mg/kg de légumes et de 0 à 0,34 mg/kg de légumes. Le pétitionnaire explique les valeurs des témoins par « *la présence de diméthylpolysiloxane provenant du matériel utilisé ou de pollution lors de leur préparation* ». Par ailleurs, le pétitionnaire explique que « *la présence abondante d'un composé ayant un profil RMN caractéristique aux chaînes grasses (paprika) peut être un élément interférent sur le résultat de l'analyse* ». Dans le cas des pommes de terre, pour les calculs d'exposition le pétitionnaire a retenu la teneur la plus élevée identifiée de 0,97 mg/kg de légumes.

Les résidus de copolymères déterminés sur 10 échantillons des flageolets (de légumes gousses) appertisés en présence de l'auxiliaire technologique montrent des teneurs de 5,2 mg/kg légume à 12 mg/kg de légume. Les témoins respectifs ne montrent aucune teneur résiduelle à la limite de détection de la méthode analytique. Dans le cas des flageolets, pour les calculs d'exposition le pétitionnaire a retenu la teneur la plus élevée identifiée de 12 mg/kg de légumes.

Calculs d'exposition

Les calculs d'exposition utilisant les données de l'enquête INCA 2 sur la catégorie alimentaire pommes de terre et appertisés, avec un niveau de résidus en copolymères de 1,1 mg/kg pommes de terre appertisées, résultent en un apport théorique sur le 95^{ème} percentile de la consommation des deux premiers contributeurs de 0,003 mg /kg poids corporel (p.c.)/jour pour les adultes et de 0,004 mg/ kg p.c./jour pour les enfants. Cet apport correspond respectivement à environ 0,6 % et 0,9 % de la DJA provisoire de 0,5 mg/kg p.c./jour⁴.

De la même façon, les calculs d'exposition avec un niveau de résidus en diméthylpolysiloxane de 1 mg/kg pommes de terre appertisées, résultent en un apport théorique sur le 95^{ème} percentile de la consommation des deux premiers contributeurs de 0,003 mg/kg p.c./jour pour les adultes et de 0,004 mg/kg p.c. /jour pour les enfants, correspondant respectivement à environ 0,2 % et 0,3 % de la DJA de 1,5 mg/kg p.c./jour⁵.

Les calculs d'exposition utilisant les données de l'enquête INCA 2 sur la catégorie alimentaire légumes (hors pomme de terre), avec un niveau de résidus en copolymères de 12 mg/kg de flageolets appertisées, résultent en un apport théorique sur le 95^{ème} percentile de la consommation des deux premiers contributeurs de 0,059 mg /kg p.c./jour pour les adultes et de 0,072 mg/kg p.c./jour pour les enfants. Cet apport correspond respectivement à environ 12 et 14 % de la DJA provisoire de 0,5 mg/kg p.c./jour. Il faut noter cependant que cet apport est surestimé car la catégorie légumes (hors pomme de terre) inclut l'ensemble de légumes recensés dans l'enquête INCA 2, à savoir : légumes racines, tubercules ou bulbes (ex. betterave, carotte, céleri-rave, navet, etc) ; légumes feuilles (ex. laitue, endive, épinard, etc) ; légumes fruits (ex. avocat frais, courgette crue et cuite, poivron, tomate crue ou en conserve, etc) ; légumes tiges (ex. artichaut, asperge, poireau cru et cuit ; choux (ex. brocoli, Bruxelles, etc.) ; champignons crus et cuits ; haricots verts et petits pois ; légumes (ex. légume en purée, macédoine , légumes mélangés, autre légume frais ou crudité, etc.).

⁴ Avis de l'Afssa relatif à l'emploi de divers copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (OE/OP), estérifiées et condensés, comme auxiliaires technologiques en alimentation humaine (antimousses). 25 juillet 2003.

⁵ Reports from the Scientific Committee for Food (25th series). Opinion expressed 1990. Food science and techniques, 1991.

Aspects toxicologiques

Le dossier du pétitionnaire reprend l'argumentaire de l'avis Anses du 22 mars 2013⁶ et aucune donnée toxicologique nouvelle n'a été présentée dans son dossier. D'autre part, il a été considéré qu'une hydrolyse des mono et diester de ces copolymères se produit dans le système digestif pour générer le copolymère de base. Par ailleurs, des revues récentes analysées dans le présent avis ont confirmé l'absence de risque pour le propylène glycol et les polypropylènes glycols⁷. Ces données confirment l'hydrolyse des esters d'acides gras du (poly)propylène glycol en propylène glycol et acides gras dans le tractus gastro-intestinal et leur absorption rapide et importante. Le propylène glycol est ensuite métabolisé en acide lactique, pyruvique et en CO₂ qui sont pris en charge par le système métabolique de l'organisme. Des possibles interactions des antimousses avec les membranes biologiques, comme celles des bactéries, ont été rapportées⁸, cependant, les niveaux résiduels mesurés sur les légumes ne devraient pas avoir d'influence sur l'intégrité des membranes aux niveaux d'exposition calculés.

Le GT ESPA considère que les copolymères d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP) dans les trois spécialités commerciales objet du présent dossier font partie des regroupements des antimousses évalués dans l'avis Anses du 15 février 2016⁹.

Le scénario d'exposition pire des cas appliqué considère : a) la catégorie pommes de terre et assimilés et la catégorie légumes (hors pommes de terre) utilisées pour les calculs d'exposition qui surestiment fortement la consommation des légumes en conserve concernés par le présente demande ; b) que la totalité de la consommation des légumes en conserve par les populations considérées utilise l'auxiliaire technologique et c) que la quantité résiduelle d'antimousse dans les légumes testés est la plus élevée mesurée dans les conditions de production en usine.

Le GT ESPA note que les calculs d'exposition réalisés en utilisant des hypothèses menant à une surestimation ne représentent qu'une faible fraction des DJA des copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène et du diméthylpolysiloxane (de l'ordre de 1% pour les légumes racine-pommes de terre et de 15% pour tous les légumes confondus, hors pommes de terre).

3.3. Conclusion

Le GT ESPA estime que l'emploi d'antimousses à base de copolymères d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP) ou de diméthylpolysiloxane, en tant qu'auxiliaires technologiques, dans la fabrication de légumes en conserve, ne présente pas de risque pour les consommateurs dans les conditions d'emploi définies dans le dossier de demande.

⁶ Avis de l'Anses relatif à une demande d'extension d'autorisation d'emploi d'un antimousse à base de copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène pour la transformation de pomme de terre, en tant qu'auxiliaire technologique. 22 mars 2013.

⁷ Fiume MM, Bergfeld WF, Belsito DV, Hill RA, Klaassen CD, Liebler D, Marks Jr JG, Shank RC, Slaga TJ, Snyder PW, Andersen FA. 2012. Safety assessment of propylene glycol, tripropylene glycol, and PPgs as used in cosmetics. *Int J Toxicol* 31 (Suppl), 245S-260S. DOI: 10.1177/1091581812461381 ; Fowles JR, Banton MI, Pottenger LH. 2013. A toxicological review of the propylene glycols. *Crit Rev Toxicol*, 43 (4), 363-390. *et al.*, 2013)

⁸ Routledge SJ. 2012. Beyond de-foaming : The effects of antifoams on bioprocess productivity. *Computational and Structural Biotechnology Journal*. 3(4), 1-7. <http://dx.doi.org/10.5936/csbj.201210014>; Almgren M. 2000. Mixed micelles and other structures in the solubilization of bilayer lipid membranes by surfactants. *Biochim Biophys Acta* 1508, 146-163.

⁹ Avis de l'Anses relatif à un projet de simplification des entrées antimousses, en tant qu'auxiliaires technologiques, de l'arrêté du 19 octobre 2006 par regroupement des substances à base de copolymères d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP) en deux familles. 15 février 2016.

4. CONCLUSIONS 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.

Dr Roger GENET

MOTS-CLES

COPOLYMERES D'OXYDE D'ETHYLENE, COPOLYMERES D'OXYDE DE PROPYLENE, ANTIMOUSSES, AUXILIAIRES TECHNOLOGIQUES, LEGUMES, CONSERVE