



LE DIRECTEUR GÉNÉRAL

Maisons-Alfort, le 18 mars 2005

AVIS

de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments concernant des recommandations relatives à l'évaluation de fibres de verre ensimées pour le renfort des matériaux entrant au contact des eaux destinées à la consommation humaine

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (Afssa) a été saisie le 17 mai 2004 par la Direction générale de la santé d'une demande d'avis concernant des recommandations relatives à l'évaluation de fibres de verre ensimées pour le renfort des matériaux entrant au contact des eaux destinées à la consommation humaine.

Après consultation du Comité d'experts spécialisé "Eaux" les 4 janvier et 2 février 2005, l'Afssa rend l'avis suivant:

Considérant l'avis de l'Afssa du 12 mars 2001 relatif à l'évaluation des fibres de verre ensimées pour le renfort des matériaux composites au contact des eaux destinées à la consommation humaine ;

Considérant la procédure mise en place le 17 avril 2001 prévoyant que les fibres de verre ensimées doivent obtenir de la Direction générale de la santé une autorisation d'emploi, après avis de l'Afssa ;

Considérant que depuis cette date l'Afssa a été amenée à se prononcer sur 32 demandes d'autorisation d'emploi, au vu des dossiers techniques et des analyses réalisées par les laboratoires habilités à cet effet par le Ministère chargé de la santé ;

Considérant que ces fibres de verre nécessitent d'être ensimées pour que le revêtement à base de résine puisse adhérer ;

Considérant que l'arrêté du 2 janvier 2003 concernant les matériaux et objets placés au contact des denrées alimentaires, pris en application de la directive 2002/72/CE, autorise l'emploi de fibres de verre ;

Considérant par ailleurs que les fibres de verre sont inscrites dans la liste positive figurant dans l'arrêté du 29 mai 1997 modifié relatif aux matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine ;

Considérant que les solutions d'ensimage sont des mélanges complexes de molécules dont certaines ne figurent pas sur les listes positives des substances admises pour le contact avec les aliments ;

Considérant que les solutions d'ensimage représentent un pourcentage très faible de la composition du produit fini ;

Considérant que les essais de migration réalisés sur des fibres de verre ensimées non enrobées ont révélé la présence de molécules provenant d'une réaction entre le chlore de l'eau des essais et les produits d'ensimage, notamment de chloroforme et de composés non identifiés mais exprimés en C18 ;

27-31, avenue
du Général Leclerc
BP 19, 94701
Maisons-Alfort cedex
Tel 01 49 77 13 50
Fax 01 49 77 26 13
www.afssa.fr

REPUBLIQUE
FRANÇAISE

Considérant toutefois que lors d'essais de migration réalisés dans l'eau sur des matériaux renforcés par ces mêmes fibres de verre, dans le cadre des attestations de conformité sanitaire, les molécules précédemment identifiées n'ont pas été retrouvées ;

Considérant que pour la délivrance d'une attestation de conformité sanitaire de matériaux renforcés par des fibres de verre, l'effet barrière de la résine doit être démontré ;

Considérant qu'il importe cependant de vérifier au cas par cas l'innocuité de chaque type de fibre de verre ensimée non enrobée avant de permettre son emploi comme renfort des matériaux composites ;

Considérant que pour cette vérification, les laboratoires habilités à cet effet par le Ministère chargé de la santé doivent avoir connaissance de la formulation précise des solutions d'ensimage, sur le plan qualitatif et en termes de composition centésimale ;

Considérant le rapport de l'Afssa de novembre 2003 sur "les matériaux au contact des eaux destinées à la consommation humaine : listes positives de substances entrant dans la composition des matériaux organiques, critères d'acceptabilité", recommandant notamment que la migration dans l'eau de substances non cancérigènes et non génotoxiques demeure inférieure à 0,5 microgramme par litre ;

Considérant que le Code de la santé publique limite à 0,1 microgramme par litre la concentration maximale dans l'eau des pesticides et notamment des substances cancérigènes ;

Considérant que la prise d'essai des fibres de verre, fixée à 20 grammes pour un trempage dans un litre d'eau, permet d'augmenter la détection de substances organiques et que, dans ce cas, le rapport surface/volume des fibres est très nettement supérieur à celui utilisé lors des essais de matériau dans le cadre des attestations de conformité sanitaire ;

Considérant que les résultats des essais de demande en chlore sur la fibre ensimée non enrobée montrent une très grande dispersion impossible à interpréter et que ceux de cytotoxicité sont pratiquement toujours supérieurs au seuil réglementaire fixé de 70 % de synthèse d'ARN ;

Considérant toutefois que les fibres de verre ensimées, enrobées dans une résine, ne sont jamais au contact de l'eau ;

Considérant les autres pièces du dossier,

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments:

1. recommande d'étendre les essais à toutes les fibres minérales et organiques visées par l'arrêté du 29 mai 1997 modifié et utilisées dans le renfort des matériaux destinés à entrer au contact avec l'eau de consommation humaine,
2. demande que les préparateurs de solution d'ensimage :
 - a. indiquent leur formulation exacte,
 - b. n'utilisent, dans la mesure du possible, que des substances inscrites sur les listes positives¹ et examinent le bien-fondé de l'emploi des substances non évaluées,
 - c. fassent le nécessaire pour que celles ne figurant pas sur les listes positives du synoptique européen soient évaluées dans les meilleurs délais, en particulier pour les silanes,
3. estime :
 - a. que les essais de migration doivent être réalisés avec une prise d'essai de 20 grammes de fibres ensimées non enrobées, pour un seul trempage dans un litre d'eau chlorée à 50 ppm,

¹ figurant dans le rapport de l'Afssa de novembre 2003 précité

- b. qu'il ne paraît pas nécessaire de maintenir les essais sur la demande en chlore et la cytotoxicité,
- c. que les paramètres à rechercher sont le carbone organique total ainsi que les produits de migration par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse,
- d. que les fibres ensimées non enrobées devront respecter les critères de qualité figurant dans le tableau suivant :

<i>Paramètres</i>	<i>Augmentation maximale admissible dans l'eau d'essai</i>
Carbone organique total	3 mg/L sur l'eau chlorée à 50 ppm
* Produits de migration (par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse), * Composés organo-volatils halogénés, * Composés organo-volatils non halogénés cancérogènes ou génotoxiques,	<i>Par substance</i> $C_i < 15 \mu\text{g/L}$
* Produits de migration (par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse), * Substances non identifiées rapportées en C18 (ou sur l'hydrocarbure le plus proche) ou substances non génotoxiques exprimées en $\mu\text{g/L}$,	<i>Par substance</i> $C_j < 70 \mu\text{g/L}$
	<i>En présence de plusieurs substances identifiées et quantifiées exprimées en $\mu\text{g/L}$</i> $\sum \frac{C_i}{15} + \sum \frac{C_j}{70} < 1$

- f. que les laboratoires habilités par le Ministère chargé de la santé pour la vérification de la conformité sanitaire des matériaux au contact de l'eau de consommation humaine pourraient appliquer ce référentiel à toutes les fibres ensimées, minérales et organiques, et délivrer un certificat de conformité,
- g. que l'obtention d'un certificat de conformité pour une fibre ensimée ne préjuge pas de la conformité sanitaire du produit fini dans lequel elle est incorporée et que le produit fini devra faire l'objet d'une procédure complète de vérification de sa conformité sanitaire par ces mêmes laboratoires.

Martin HIRSCH

Recommandations relatives à l'évaluation de fibres de verre ensimées pour le renfort des matériaux entrant au contact des eaux destinées à la consommation humaine

18 mars 2005

L'Afssa a été saisie le 17 mai 2004 par la Direction générale de la santé (DGS) d'une demande d'avis concernant des recommandations relatives à l'évaluation de fibres de verre ensimées pour le renfort des matériaux entrant au contact des eaux destinées à la consommation humaine et a consulté le Comité d'experts spécialisé "Eaux" les 4 janvier et 2 février 2005.

Cette saisine fait suite à la procédure mise en place le 17 avril 2001 par la DGS pour les fibres de verre qui prend en compte les recommandations émises le 12 mars 2001 par l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (AFSSA) relatives à l'évaluation des fibres de verre ensimées pour le renfort des matériaux composites au contact des eaux destinées à la consommation humaine et prévoit notamment que :

- les fabricants de fibres de verre ensimées doivent demander une autorisation d'emploi de leurs fibres auprès de la Direction générale de la santé et qu'un dossier technique doit être constitué pour chaque fibre de verre ensimée et être soumis, pour avis, à l'AFSSA;

- dans le cadre de l'attestation de conformité sanitaire (ACS), les fabricants de matériaux ou de produits finis renforcés par des fibres de verre ensimées utilisent des fibres de verre ensimées disposant d'une autorisation d'emploi.

Rappel de la procédure

Pour une fibre de verre ensimée, le fabricant adresse la formulation exacte des différentes solutions d'ensimage de la fibre de verre à l'un des quatre laboratoires habilités à cet effet par le ministère chargé de la santé, afin de vérifier sa conformité aux listes positives de référence. Dès que l'ensemble des informations collectées est jugé suffisant, le laboratoire réalise les essais sur 20 g de fibre de fibre de verre.

Ceux-ci comprennent :

- la mesure du diamètre des fibres de verre ;
- la détermination sur l'eau d'immersion, conformément aux dispositions prévues par les circulaires du 12 avril 1999 et du 27 avril 2000, de la demande en chlore et du carbone organique total, des éventuels produits de migration (par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) incluant la mesure des composés organo-volatils halogénés et non halogénés ;
- un test de cytotoxicité.

A l'issue des essais, l'autorisation d'emploi est délivrée par le ministère chargé de la santé, après avis de l'AFSSA sur le dossier technique complet de la fibre de verre ensimée.

I) RAPPEL DU QUESTIONNEMENT DE LA DGS Depuis la mise en place de cette procédure, 25 ? demandes d'autorisation d'emploi de fibres de verre ensimées ont été instruites par l'Agence ; 5 sont en cours d'instruction.

A l'issue des dossiers examinés par l'afssa et compte tenu des remarques de l'agence, la DGS a souhaité qu'un bilan qualitatif des dossiers des fibres de verre ensimées examinées soit réalisé et qu'à la lumière de ce bilan des lignes directrices soient élaborées portant notamment sur la nature des essais à réaliser et sur les critères de qualité à respecter.

la DGS souhaite obtenir :

- 1) un bilan qualitatif des dossiers des fibres de verre examinées portant sur la nature des solutions d'ensimages utilisées, sur les éventuelles similitudes de leurs compositions chimiques, sur les résultats obtenus lors des essais de migration, sur les raisons ayant motivé les avis défavorables, etc. ;
- 2) l'élaboration de lignes directrices à l'attention des laboratoires habilités pour instruire les demandes d'autorisation d'emploi de fibres ensimées et comportant notamment :
 - a. les informations à fournir par un industriel dans son dossier de demande d'autorisation d'une fibre ensimée,
 - b. les substances chimiques pouvant être utilisées dans les solutions d'ensimage,
 - c. l'examen de l'éventuelle nécessité d'élaborer une liste positive ad-hoc,
 - d. le niveau de précision à requérir auprès des laboratoires lors de l'étude de la conformité des solutions d'ensimage ;
 - e. la nature des essais à réaliser ;
 - f. les critères de qualité à respecter.

- 3) L'extension de la procédure aux fibres de carbone et aux fibres de polymères organiques (telles que les fibres de polyester, de polyéthylène, de polypropylène, de polyamide, d'aramide, etc.) revêtues d'une (ou de plusieurs) solution(s) d'ensimage en vue de leur utilisation pour le renforcement d'un produit fini organique ou à base de liants hydrauliques,
- 4) Une réponse aux questions ponctuelles posées par les laboratoires sur les points suivants :
- a. Cas des fibres désensimées : Certaines fibres sont soumises à des traitements de désensimage par lavage et/ou chauffage. Selon les fabricants, au terme du traitement, la fibre est totalement désensimée. Est-il nécessaire de vérifier l'efficacité du désensimage et si oui, la réalisation d'une mesure du carbone organique total (COT) et d'une analyse de migration par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS) sur l'eau d'essai est-elle suffisante ?
 - b. Cas des produits tissés :
 - 1. Lorsqu'un produit tissé est constitué mécaniquement à partir d'une fibre ensimée autorisée, la réalisation de tests spécifiques sur le produit fini est-elle nécessaire pour évaluer la conformité sanitaire du produit et si oui, quels essais faut-il réaliser ?
 - 2. Lorsqu'un produit tissé est constitué mécaniquement à partir de plusieurs fibres ensimées autorisées, la réalisation de tests spécifiques sur le produit fini est-elle nécessaire pour évaluer la conformité sanitaire du produit et si oui, quels essais faut-il réaliser ?
 - 3. Lorsqu'un produit tissé est constitué mécaniquement à partir d'une ou de plusieurs fibres autorisées et d'une fibre adhésive (généralement un polyester), ajoutée pour stabiliser le produit fini, la réalisation de tests spécifiques sur le produit fini est-elle nécessaire pour évaluer la conformité sanitaire du produit et si oui, quels essais faut-il réaliser ?
 - 4. Lorsqu'un produit tissé est constitué à partir d'une ou plusieurs fibres autorisées (avec ou sans fibre adhésive) en appliquant un procédé susceptible de modifier chimiquement les produits de départ, la réalisation de tests spécifiques sur le produit fini est-elle nécessaire pour évaluer la conformité sanitaire du produit et si oui, quels essais faut-il réaliser ?
 - c. Cas des voiles de verre : Lorsque des voiles de verre sont fabriqués avec des grammages et des types de verre différents (les liants et les solutions d'ensimage restant identiques), quelles sont les critères (grammage/type de verre) à prendre en compte pour identifier le voile « représentatif » de la gamme de produits concernés ?
 - d. Cas des alternatives : Quelle procédure d'évaluation de la conformité sanitaire d'une fibre ensimée faut-il suivre en cas de changement de préparation commerciale au sein de la solution d'ensimage d'une fibre ensimée autorisée ? en cas de changement de molécule ? en cas de changement de fournisseur d'une préparation commerciale ou d'une molécule ? en cas de changement du degré de pureté d'une molécule ? en cas de changement du pourcentage de composition

d'une molécule ou d'une préparation commerciale au sein de la solution d'ensimage ?

- 5) Une réponse sur l'éventuelle nécessité de modifier la procédure d'instruction des demandes d'autorisation d'emploi des fibres de verre ensimées en la déléguant aux laboratoires habilités par le ministère chargé de la santé (tout en conservant la procédure actuelle de demande d'ACS pour les matériaux renforcés).

II) EXAMEN DES QUESTIONS

Les fibres de verre ne sont pas utilisées telles quelles dans les matériaux organiques et il est nécessaire au préalable de les enrober d'une solution d'ensimage, mélange de composants organiques en dispersion aqueuse conçu pour donner au filament certaines caractéristiques nécessaires aux transformations ultérieures. Chaque ensimage est spécialement conçu selon le process de fabrication et les usages prévisibles de la fibre. La solution d'ensimage contient en général un "agent de pontage", composé chimique de type silane contribuant à améliorer les propriétés mécaniques des composites, en particulier leur résistance au vieillissement.

QUESTION 1 : BILAN.

Au 31/12/2004, 32 dossiers ont été examinés ou sont en cours d'examen à l'Afssa. Actuellement, 6 dossiers sont en cours d'instruction et 3 ont déjà donné lieu à un avis défavorable pour les raisons suivantes:

- pour la première fibre : présence de chloroforme et d'un composé susceptible d'être un caprolactame, cytotoxicité (inhibition de la synthèse de l'ARN de plus de 30% par rapport aux témoins), pourcentage de substances ne figurant pas sur les listes positives de 1,05% par rapport au verre,
- pour la seconde fibre : détection de dichlorobenzène et de chloroforme en grande quantité (48 et 19 µg/L) et d'un composé non identifié à 498 µg/L exprimé en C₁₈, pourcentage de substances ne figurant pas sur les listes positives de 0,068 % par rapport au verre,
- pour la troisième fibre : détection de chloroforme et d'un composé non identifié à une teneur de l'ordre de 140 µg/L (exprimée en C₁₈), pourcentage de substances ne figurant pas sur les listes positives de 0,79% par rapport au verre.

En ce qui concerne la demande en chlore, une très large dispersion est observée dans les résultats, ceux-ci pouvant varier de 0 % à 96,2 % de consommation en chlore total. Ainsi, pour les dossiers rejetés, cette consommation est respectivement de 11%, 9,2% et 0%.

Pour le carbone organique total (COT) une hétérogénéité est également notée, des augmentations de plus de 3 mg/l ayant été observées pour certaines fibres.

La cytotoxicité donne quant à elle des résultats assez homogènes, une seule fibre ayant une synthèse de l'ARN inférieure à 70%.

L'examen des formulations de toutes les solutions d'ensimage utilisées pour les fibres de verre montre que le pourcentage de substances ne figurant pas sur les listes positives s'échelonne entre de 0,018 % à 5,18 % par rapport au verre.

Parmi les substances non inscrites sur les listes positives, il n'a pas été trouvé de substances ou de groupes fonctionnels communs pouvant expliquer cette migration dans l'eau des essais. Dans tous les cas, la présence de chloroforme est retrouvée, le plus souvent à des concentrations de l'ordre de quelques microgrammes par litre ce qui s'explique par la réaction de composés déposés sur le verre avec l'eau chlorée des essais.

Aucune fibre ensimée examinée ne possède donc une formulation strictement conforme. Toutes présentent une, voire plusieurs substances ne figurant sur aucune liste positive.

Pour les 3 dossiers ayant donné lieu à un avis défavorable, on trouve aussi bien des fibres ayant des substances d'ensimage non inscrites sur des listes positives en faible quantité qu'en quantité importante. Ces résultats ne sont pas significatifs et ne permettent pas de fixer un seuil de tolérance en dessous duquel on pourrait tolérer la présence de substances ne figurant sur aucune des listes positives.

Comme aucune solution d'ensimage des fibres de verre n'est en conformité totale avec les listes positives, il faut maintenir la nécessité de réaliser des essais préalables de migration dans l'eau indépendamment des essais sur le matériau dans le cadre des ACS.

Par contre, on peut s'interroger sur la prise d'essai réalisée dans ce cadre : 20 g pour un contact dans 1 litre d'eau représente une valeur largement surestimée comme le on verra par la suite en 2d.

QUESTION 2 : LIGNES DIRECTRICES

Question 2 a : composition d'un dossier de demande d'autorisation d'emploi d'une fibre ensimée :

Le dossier à joindre à une demande d'autorisation d'emploi d'une fibre ensimée devra contenir les éléments d'information suivants :

- nom ou raison sociale et adresse du demandeur,
- appellation commerciale de la fibre ensimée,
- principales caractéristiques mécaniques et physiques de la fibre de verre ensimée et diamètre moyen de la fibre,
- description des principales étapes du process de fabrication et de mise en œuvre, lieu de fabrication et éventuelles précautions à prendre avant son utilisation,
- éventuelles limites d'emploi,
- intérêt technologique de l'utilisation de chaque composé de la solution d'ensimage de la fibre,
- formulation de la (ou des) différente(s) solution(s) d'ensimage de la fibre,
- Résultats des essais de migration.

Question 2 b

Les fibres de verre ensimées sont fabriquées à partir de filaments de verre auxquels on fait subir un dépôt en phase aqueuse d'une solution constituée :

- d'un ou plusieurs agents de pontage – des silanes – en particulier du triméthoxy-silane, à raison de 5 à 15% en milieu alcoolique (éthanol, méthanol),
- d'agents collants (polymères, époxy, acétate de polyvinyle) à raison de 60 à 80%,
- d'un lubrifiant (amines grasses) en général pour moins de 10%,
- d'additifs divers comme des tensioactifs, des agents de surface, des antistatiques, des monomères pour moins de 10%,

La connaissance de la formulation précise de cette solution d'ensimage est importante pour les laboratoires afin d'identifier d'éventuelles substances ayant migré dans l'eau des essais. Le fait que les substances composant cet ensimage appartiennent ou non à des listes positives est une autre question. En théorie, si une substance migre dans l'eau et si celle-ci figure sur une liste positive, alors il est plus facile de déterminer si l'exposition à cette substance est admissible sur le plan toxicologique.

Les essais de migration montrent fréquemment la présence de sous produits chlorés (chloroforme, dichlorobenzène) qui proviennent très certainement de l'action du chlore sur certaines substances contenues dans l'eau des essais. La migration de substances provenant de la solution d'ensimage est mise en évidence de manière exceptionnelle. En revanche, des substances non identifiées (et exprimées en C18) sont régulièrement retrouvées.

Opportunité de créer une liste positive spécifique

La question peut être posée de créer une liste positive spécifique de produits d'ensimage comme en Allemagne. Créer une liste positive spécifique nécessiterait de dresser l'inventaire de toutes les substances, de distinguer ensuite celles qui sont sur les listes positives et enfin d'évaluer chacune des substances sur le plan toxicologique pour, le cas échéant, fixer des limites de migration spécifique ou des limites d'usage.

Ceci représente un travail considérable qui n'est pas envisageable pour l'instant.

Peut-on alors prendre en compte la liste allemande ? Dans celle-ci, plusieurs substances appartiennent déjà aux listes positives du synoptique européen. Pour les autres substances, il faudrait au préalable vérifier dans quelles conditions elles ont été évaluées sur le plan toxicologique et ne retenir que celles l'ayant été d'après les lignes directrices édictées par l'Autorité européenne de sécurité des Aliments (AESA - ex comité scientifique de l'alimentation humaine – SCF en anglais).

Compte tenu de ce qui précède, la solution à long terme pourrait consister à reprendre cette liste positive allemande dans le cadre des travaux européens de l'European acceptance scheme (EAS).

La liste allemande fixe par ailleurs une quantité maximale de substance d'ensimage égale à 0,25 g/m² de fibre de verre. Si l'on considère que 32 000 cm² = 20 g, la quantité maximale serait donc de 0,25.10⁻⁴ g, soit pour 1 g de fibre de verre une quantité maximale de 0,04 g. L'Allemagne fixe donc une teneur limite de produits d'ensimage égale à 4%.

A l'exception d'une fibre, toutes les autres ont un pourcentage d'ensimage inférieur à 4%.

Compte tenu de ce qui précède et surtout du fait que la fibre de verre n'entre pas en contact avec l'eau mais est enrobée de résine et que les produits d'ensimage sont en quantité très faible (inférieure à 1% en général), l'élaboration d'une liste positive

spécifique, si elle est à recommander, a peu de chance d'aboutir dans un avenir proche.

Toutefois, certains silanes figurent systématiquement dans les solutions d'ensimage.

Il s'agit par exemple du :

- 3-[(méthacryloxy)propyl] triméthoxysilane, n° CAS : 02530-85-0
- 3-aminopropyltriéthoxysilane, n° CAS : 919-30-2

Ces composés sont relativement connus puisqu'ils figurent dans le tableau synoptique européen sous le classement SCF en liste 8² : "*Substances pour lesquelles il n'y a pas de données ou pour lesquelles seulement les données éparses et inappropriées étaient disponibles*".

Il serait donc judicieux qu'une évaluation complète des silanes soit réalisée selon les lignes directrices de l'AESA afin de les inscrire sur une liste positive.

En attendant, nous recommandons :

- que les préparateurs de solution d'ensimage indiquent leur formulation exacte,
- qu'ils n'utilisent dans la mesure du possible techniquement que des substances inscrites sur les listes positives,
- qu'ils examinent le bien-fondé de l'emploi de ces substances non évaluées,
- qu'ils fassent le nécessaire pour que celles ne figurant pas sur les listes positives du synoptique européen soient évaluées dans les meilleurs délais,
- qu'ils indiquent par ailleurs toutes les données disponibles en leur possession et notamment les fiches de sécurité.

Question 2 c

Dans l'état actuel des connaissances résultant de 32 essais, il ne paraît pas possible de fixer des critères sur le pourcentage éventuellement acceptable de substances ne figurant sur aucune liste positive, celles-ci pouvant s'échelonner entre de 0,018 % à 5,18 % par rapport au verre, sans qu'un lien puisse être établi avec les essais de migration.

Il faut en effet tenir compte de la réactivité des substances avec le verre et l'enrobage pour faciliter l'accrochage du polymère ainsi que de l'effet barrière du-dit polymère.

Question 2 d : prise d'essais

La prise d'essais actuelle est de 20 grammes de fibres de verre dont la masse volumique $\rho = 2,5 \text{ g/cm}^3$

$S = \pi * d * l$, d = diamètre de la fibre, l = longueur de la fibre

V (volume de la fibre) = $\pi * l * d^2/4$

M (masse de fibre) = $\rho * V = \rho * S * d/4$

On en déduit la surface de la fibre : $S = (4 * M) / \rho * d$

20 g de fibre de 10 μm de diamètre correspondent donc à une surface de $80 * 10^3 / 2,5 = 32\,000 \text{ cm}^2$

À noter que le rapport S/V des essais est de $60 \text{ cm}^2/\text{L}$ s'il s'agit d'un matériau pour réservoir ou $240 \text{ cm}^2/\text{L}$ pour les tuyaux de diamètre inférieur à 63 mm la prise d'essais de l'eau étant de 1 litre dans les 2 cas.

Lors des essais de migration sur 20 g de fibres de verre dans un volume de 1 litre d'eau, leur rapport S/V est $32\,000 \text{ cm}^2/\text{L}$ soit environ 133 fois plus élevé que celui

² "*Substances for which no or only scanty and inadequate data was available*"

retenu lors des essais sur les matériaux organiques entrant dans la fabrication des canalisations ($S/V = 60 \text{ cm}^2/\text{L}$ s'il s'agit d'un matériau pour réservoir ou $240 \text{ cm}^2/\text{L}$ pour les tuyaux de diamètre inférieur à 63 mm).

Le tableau ci-après indique les coefficients multiplicatifs qu'il conviendrait d'appliquer aux valeurs résultant des essais de migration sur les fibres de façon à obtenir des chiffres comparables (à rapports S/V équivalents) aux valeurs d'acceptabilité sur les matériaux fixées actuellement à $1 \mu\text{g}/\text{L}$ ou aux propositions de novembre 2003 ($0,5 \mu\text{g}/\text{L}$ pour les substances non génétoxiques) voire $0,1 \mu\text{g}/\text{L}$ pour les substances cancérigènes figurant dans le Code de la santé publique.

La question peut être posée :

- 1) soit de réduire la prise d'essais,
- 2) soit de la maintenir à 20 g.

mais d'appliquer de toute façon un facteur de conversion destiné à ramener les résultats à la même valeur du rapport S/V que celle des essais sur les matériaux.

Dans le premier cas, la migration de substances se trouverait réduite dans les proportions équivalentes et pourrait nuire à la détection de substances en très faible quantité.

Dans le second cas, les conditions analytiques sont plus favorables mais l'interprétation des résultats est plus difficile, notamment pour les paramètres non soumis à conversion.

Dans les 2 cas, il faudra interpréter les résultats par rapport au rapport S/V des essais sur les tuyaux ou les réservoirs et seuls les coefficients seront différents.

Compte tenu de ce qui précède, il paraît plus judicieux de maintenir la prise d'essais actuelle à 20 g/L et d'appliquer ensuite un coefficient multiplicateur pour ramener les résultats à une valeur comparable aux résultats des essais sur les tuyaux dans les conditions les plus défavorables.

Protocole actuel des ACS				Acceptabilité équivalente pour le S/V des fibres égal à 320 dm ² /L (1 µg/L)	Acceptabilité équivalente pour le S/V des fibres égal à 320 dm ² /L (0,5 µg/L)	Acceptabilité équivalente pour le S/V des fibres égal à 320 dm ² /L (0,1 µg/L)
usage	S/V des essais en dm ² /L	Acceptabilité actuelle sur l'eau de migration	Coefficient multiplicateur des résultats des essais sur les fibres à S/V identique			
	0,03 dm ² /L	1 µg/L	10667	10667 µg/L	5333 µg/L	1067 µg/L
réservoirs						
volume > 10 m ³	0,3 dm ² /L	1 µg/L	1067	1067 µg/L	533 µg/L	106,7 µg/L
volume < 10 m ³	0,6 dm ² /L	1 µg/L	533	533 µg/L	267 µg/L	53,3 µg/L
canalisations						
Ø > 63 mm	0,6 dm ² /L	1 µg/L	533	533 µg/L	267 µg/L	53,3 µg/L
Ø < 63 mm	2,4 dm ² /L	1 µg/L	133	133 µg/L	66,5 µg/L	13,3 µg/L
	320 dm ² /L					
EAS : Projet CEN 12873-1	entre 5 dm ² /L	Non définie	64	64 µg/L	32 µg/L	6,4 µg/L
	et 40 dm ² /L	Non définie	8	8 µg/L	4 µg/L	0,8 µg/L

Afin d'avoir des éléments de comparaison, il convient en premier lieu de se référer à des rapports S/V comparables ce qui donne un coefficient multiplicateur de 10667 (pour les joints et raccords), 1067 (pour les réservoirs supérieurs à 10 m³), 133 (pour les tuyaux de diamètre inférieur à 63 mm), 533 (pour les tuyaux de diamètre supérieur à 63 mm et les réservoirs inférieurs à 10 m³) (cf. tableau précédent).

Ensuite, quelles sont les valeurs d'acceptabilité à retenir ?

3 valeurs sont possibles :

- 1) La valeur de 1 µg/L comme valeur limite d'acceptabilité par les laboratoires dans le cadre de l'ACS. Cette valeur de 1 µg/L s'applique indifféremment aux matériaux des réservoirs ainsi aux tuyaux de petit et de grand diamètre, le seuil de 63 mm correspondant à des prises d'essais et à un rapport S/V différent,
- 2) la valeur de 0,5 µg/L représentant la valeur du seuil de préoccupation toxicologique pour les substances non cancérigènes et non génotoxiques,
- 3) la valeur limite de 0,1 µg/L pour les substances cancérigènes figurant dans le Code de la santé publique pour les eaux de consommation humaine.

Le tableau ci-dessus résume les scénarios possibles entre la valeur d'acceptabilité actuelle de 1 µg/L et deux autres valeurs de 0,5 et 0,1 µg/L.

Si l'on se réfère à l'avis de l'Afssa de novembre 2003 concernant l'acceptabilité des substances non cancérigènes et non génotoxiques fixée à 0,5 µg/L, les valeurs qui pourraient être retenues seraient celles qui sont représentatives du cas le plus défavorable à savoir celui des canalisations de diamètre inférieur à 63 mm, soit 66,5 µg/L (**valeur arrondie à 70 µg/L**) dans l'eau des essais des fibres de verre étant entendu que les fibres de verre ne sont pas utilisées pour les joints.

Pour les substances cancérigènes, le seuil de 0,1 µg/L donnerait une valeur de 13,3 µg/L dans l'eau des essais des fibres de verre, **valeur arrondie à 15 µg/L**.

Par substance cancérigène : $C_i < 15 \mu\text{g/L}$

Par substance non cancérigène et non génotoxique ou non identifiées mais rapportée en C_{18} : $C_j < 70 \mu\text{g/L}$

Présence de plusieurs substances

Lorsque les essais de migration montrent la présence de composés identifiés et quantifiés par GC-MS, il apparaît nécessaire de fixer une limite maximale de composés à ne pas dépasser.

En prenant comme hypothèse de calcul ce qui est recommandé par le Conseil supérieur d'hygiène publique de France dans son avis du 7 juillet 1998 relatif aux modalités de gestion des situations de non conformité des eaux de consommation humaine présentant des traces de contamination par des produits phytosanitaires, on peut appliquer la formule :

$$S = \sum \frac{C_n}{V_{\max(n)}} < 1 \quad \text{soit} \quad \sum \frac{C_i}{15} + \sum \frac{C_j}{70} < 1$$

où C_i et C_j sont les concentrations des substances exprimées en µg/L

Si l'on examine les dossiers reçus, les essais de migration font état systématiquement de chloroforme (classé dans le groupe 2 B par le CIRC) à des teneurs de l'ordre de plusieurs microgrammes par litre ainsi que de composés non identifiés rapportés en C₁₈, substances en général non toxiques.

L'application de ces nouveaux critères aux dossiers de demande déjà examinés et ayant reçu un avis favorable révèle que quatre d'entre eux seraient rejetés et que, pour les demandes en cours d'examen, il en serait de même pour cinq d'entre elles.

Calcul à partir d'un pourcentage de migration des substances d'ensimage dans l'eau de migration.

Si l'on prend comme hypothèse de départ que :

- une fibre possède 5 % en poids de substances non inscrites sur les listes positives, ce qui représente 1 g de substances pour 20 g de prise d'essai de fibres,
- 1% de ces substances migre dans l'eau des essais,

on aboutit à 10 mg/L de substances dans l'eau des essais, soit environ 3 mg/L pour les 20 g de fibres.

Convertis en carbone organique total (COT), cela représenterait environ entre 3 et 5 mg/L en COT.

Il faut noter qu'une telle valeur a été mesurée (3,21 mg/L) mais, globalement, les migrations ont été peu importantes. Il s'agit en outre de la fibre ayant le moins de substances ne figurant sur aucune liste positive.

Il paraît donc possible de fixer un critère d'acceptabilité sur ce paramètre et de retenir la valeur de 3 mg/L de carbone organique total.

Eau des essais

Par ailleurs, la nouvelle norme d'essais a modifié les conditions des essais en fixant la concentration en chlore égale à 50 ppm au lieu de 100 ppm.

Il est précisé que :

- selon la nouvelle norme, les essais sont conduits sur une eau chlorée à 50 ppm au lieu de 100 ppm,
- les essais ne seront faits qu'une seule fois ; il n'y aura qu'une seule mise en eau et aucune cinétique sera être faite.

Concernant la consommation en chlore total, l'examen de l'ensemble des 32 résultats montre une forte dispersion (entre 0 % et 96,2 %) et pour les 3 dossiers rejetés, elle est respectivement de 11%, 9,2% et 0%. Cette dispersion s'explique par la très forte réactivité du chlore aux solutions d'ensimage déposées sur le verre. Ceci ne permet aucune interprétation par rapport à l'augmentation du COT ou à la détection et à la mesure de composés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

Il ne paraît donc pas utile de procéder à la mesure de la demande en chlore.

Concernant la cytotoxicité, les résultats des essais sont toujours satisfaisants, à une exception près et ne sont pas interprétables. Comme en outre, la fibre ne sera jamais en contact avec l'eau, il ne paraît pas nécessaire de maintenir ces essais.

La nature des paramètres à rechercher se résume donc :

- au diamètre de la fibre,
- au carbone organique total,

- aux produits de migration (par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse),
- aux composés organo-volatils halogénés,
- aux composés organo-volatils non halogénés,

Il ne paraît donc pas nécessaire de réduire la prise d'essais initialement prévue à 20 g/L d'eau qui permet d'augmenter la sensibilité de la méthode.

Concernant le diamètre des fibres de verre

La recommandation de l'Afssa du 12 mars 2001 fait état Cette valeur avait été fixée davantage pour des raisons pratiques que pour des considérations sanitaires, leur diamètre moyen étant en général plus proche de 10 µm.

Cependant, d'autres fibres de verre plus fines existent et l'on s'est interrogé sur l'opportunité de réviser cette valeur.

Le tableau synoptique européen mentionne les fibres de verre sans restriction. L'arrêté du 2 janvier 2003 concernant les matériaux et objets placés au contact des denrées alimentaires, pris en application de la directive 2002/72/CE, autorise l'emploi de fibres de verre sans plus de précision, alors que l'arrêté du 25 novembre 1992 concernant les matériaux et objets en élastomères de silicone précise en annexe I que le diamètre des fibres doit être supérieur à 1 µm et leur valeur moyenne supérieure à 5 µm.

Les fibres de verre les plus communément utilisées dans les revêtements au contact de l'eau sont des fibres dites en filament continu (tissées ou non).

Pour les fibres de verre, la composition est très variable et les diamètres s'échelonnent de 3 à 25 µm et pour les fibres de verre à usage spéciaux entre 0,26 et 8,5 µm.

Les fibres de carbone existent mais sont réservées à des usages de haute technologie comme l'aéronautique.

Les fibres organiques synthétiques rassemblent des fibres très diverses : des fibres en polypropylène (PP), en polyvinylalcool (PVA), en polyéthylène (PE), en polyamides (PA), les polyacrylonitriles (PAN) et des polyamides à dérivés aromatiques (PAM) comprenant des nylons et des aramides très résistantes. Les fibres PVA sont utilisées comme additifs des ciments. Leur diamètre est en général supérieur à 10 µm.

En résumé et dans l'état actuel des connaissances, il n'apparaît pas nécessaire de supprimer la vérification du diamètre moyen des fibres figurant dans l'avis de l'Afssa du 12 mars 2001.

Concernant l'extension de cette procédure à toutes les fibres, minérales et organiques

Le rapport réalisé pour la Direction générale de la santé en 1999 intitulé : "*Effets sur la santé des fibres de substitution à l'amiante*" passe en revue les propriétés physico-chimiques et sanitaires de toutes les différentes fibres, minérales et organiques.

De nouvelles fibres minérales à base de céramiques et de diamètre de quelques microns apparaissent sur le marché et il semble prématuré, faute de connaissances de leurs effets, de ne plus vérifier leur diamètre moyen.

Par contre, rien ne s'oppose à étendre les essais à toutes les fibres, minérales et organiques, visées par l'arrêté du 29 mai 1997 modifié, utilisées dans le renfort des matériaux destinés à entrer au contact avec l'eau de consommation humaine.

Question 2 e

En conclusion et compte tenu du fait que les fibres de verre sont enrobées par un matériau qui sera soumis aux essais dans le cadre de l'ACS et que les dites fibres ensimées et non enrobées ne seront jamais en contact avec l'eau, une adaptation du protocole d'essais s'avère nécessaire pour tenir compte de l'expérience acquise. Les paramètres à rechercher et les critères de qualité correspondants que devront respecter les fibres de verre sont indiqués dans le tableau suivant :

Paramètres	Augmentation maximale admissible dans l'eau d'essai (Il ne sera fait qu'une seule mise en eau d'essais)
Carbone organique total (COT)	3 mg/L sur l'eau chlorée à 50 ppm
Produits de migration (par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) Substances cancérigènes et/ou génotoxiques, Composés organo-volatils halogénés Composés organo-volatils non halogénés cancérigènes ou génotoxiques	$C_i < 15 \mu\text{g/L}$
Substances non identifiées rapportées en C_{18} (ou sur l'hydrocarbure le plus proche) ou substances non génotoxiques	$C_j < 70 \mu\text{g/L}$
Somme des substances quantifiées exprimées en $\mu\text{g/L}$	$\sum_{15} \frac{C_i}{15} + \sum_{70} \frac{C_j}{70} < 1$

Question 3

Par souci de cohérence avec le dispositif des ACS destiné à évaluer tous les matériaux au contact de l'eau destinée à la consommation humaine, il paraît nécessaire d'étendre les essais à toutes les fibres utilisées dans le renfort des matériaux, quelles soient minérales ou organiques. Il conviendra toutefois de tenir compte de leurs usages prévisibles dans l'adaptation du protocole. Pour les fibres de carbone ou organiques ensimées, pour les fibres de polymères organiques ensimées (telles que les fibres de polyester, de polyéthylène, de polypropylène, de polyamide, d'aramide, etc.) revêtues d'une (ou de plusieurs) solution(s) d'ensimage en vue d'être utilisées pour le renforcement d'un produit fini organique ou à base de liants hydrauliques, le traitement de la demande devrait être le même, en termes de protocole d'essais, de paramètres et d'acceptabilité que celui que l'on appliquerait s'il s'agissait d'une fibre de verre.

Questions 4

Question 4 a

Dans la mesure où la fibre organique est supposée être désensimée, donc nue de toute substance d'ensimage, on pourrait envisager de faire des essais visant à démontrer l'absence de substance organique issue de l'ensimage ; par conséquent,

la mesure dans les mêmes conditions, du COT complétée par une recherche des composés de migration par GC-MS paraît nécessaire sur la fibre non ensimée par rapport à la même fibre ensimée.

Critères

GC-MS : < 1 µg/L, absence de molécules de migration issues de l'ensimage,

Le COT paraît adapté et complémentaire mais comme il peut résulter de la fibre organique COT : < 1 mg/L

Question 4 b

Question 4 b 1

Si une fibre ensimée ayant fait l'objet d'une évaluation par un laboratoire habilité entre dans la fabrication par voie mécanique d'une toile tissée, il ne paraît pas nécessaire de faire à nouveau des essais.

Question 4 b 2

Même réponse qu'à la question précédente : par cohérence avec les accessoires pour lesquels il est nécessaire que tous les composants aient une ACS et dans la mesure où les fibres ont toutes été évaluées, il ne sera pas nécessaire de faire d'autres essais.

Question 4 b 3

Si une fibre adhésive organique est rajoutée à un ensemble de fibres évaluées, on entre dans le même cadre que celui des fibres organiques, c'est à dire qu'elle doit faire l'objet de la même procédure.

Question 4 b 4

L'ajout d'une substance organique à la toile modifie sa composition et il devient nécessaire de faire des essais selon le protocole d'une fibre ensimée comme en 4 b 3.

Question 4 c

Il conviendrait de prendre le cas de la fibre ayant le plus fort grammage ce qui correspond au plus fort taux d'ensimage, quelque soit la qualité du verre utilisé.

Question 4 d

Il faut distinguer la nature du changement de la préparation commerciale :

- en cas de remplacement d'une préparation commerciale par une autre ayant la même constitution que la solution précédente (mêmes numéros CAS des substances chimiques) et la même composition, [il s'agit d'un changement de fournisseur], il ne sera pas nécessaire de refaire des essais.
- en cas de remplacement d'une préparation commerciale par une autre ayant la même constitution que la solution précédente (mêmes numéros CAS des substances la composant), mais de composition différente de la précédente, il ne sera pas nécessaire de refaire les essais si la variation n'excède pas $\pm 10\%$ puisque l'incidence de ce changement sur la composition de l'ensimage sur la fibre sera extrêmement faible. Si la modification des pourcentages de substances est supérieure est à cette valeur initiale, de nouveaux essais s'imposeront.

- en cas de changement de tout ou partie d'un composant ou d'une solution commerciale entrant dans une solution d'ensimage, il conviendra de demander la nature de la modification envisagée, la composition en pourcentage massique de la nouvelle solution, le cas échéant les éléments toxicologiques disponibles. Puis de nouveaux essais devront être réalisés sur la nouvelle fibre tissée ce qui implique qu'elle devrait avoir une autre appellation pour éviter toute ambiguïté ultérieure.

Question 5

L'application de ce référentiel permettrait aux laboratoires habilités à cet effet par le Ministère chargé de la santé de vérifier que les fibres de verre ayant satisfait à ces essais peuvent entrer dans la composition d'un matériau composite s'il satisfait aux critères pour la délivrance des ACS.

En cas de doute sur l'acceptabilité d'une fibre, la DGS pourrait toujours solliciter l'avis de l'Afssa.