

Le directeur général

Maisons-Alfort, le 14 janvier 2014

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

relatif à « la demande d'autorisation d'emploi de sachets en plastique de marque CRYOVAC référencé BB3050, soumis à traitement par ionisation, pour l'emballage de denrées alimentaires, en vue d'une inscription sur la liste des matériaux et objets déjà inscrits en application de l'arrêté du 12/08/1986»

L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.

L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.

Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.

Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L. 1313-1 du code de la santé publique).

Ses avis sont rendus publics.

L'Anses a été saisie le 14 mai 2013 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'autorisation d'emploi de sachets en plastique de marque CRYOVAC référencés BB3050, soumis à un traitement par ionisation, pour l'emballage de denrées alimentaires, en vue de leur inscription sur la liste des matériaux et objets déjà inscrits en l'application de l'arrêté du 12 août 1986 modifié.

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

L'arrêté du 23 juin 2006 relatif au traitement par rayonnements ionisants des matériaux et objets mis ou destinés à être mis au contact des denrées, produits et boissons alimentaires prévoit la délivrance d'un numéro d'identification lorsque la dose appliquée est supérieure à 10 kiloGray (kGy). Ce numéro doit figurer sur le matériau lui-même ou sur son conditionnement.

A cette fin, un dossier a été adressé à la DGCCRF, conformément aux lignes directrices de l'Afssa (avis du 6 février 2006), concernant l'emploi de sacs plastiques ionisés à la dose de 50 kGy pour la conservation de viandes fraîches, fromages et produits de salaison.

Ce dossier fait suite à deux précédentes demandes adressées à l'Anses [saisines 2003-SA-0036 (ionisation à la dose de 64 kGy) et 2010-SA-0163 (ionisation à la dose de 50 kGy)], et pour lesquelles l'Agence avait rendu des avis défavorables, compte tenu de l'impossibilité de conclure quant à l'innocuité des sacs plastiques ionisés.

Dans son avis de 2011, l'Anses requérait les informations suivantes :

- Une validation de la méthode d'extraction utilisée pour les dosages de substances néoformées ;
- Des résultats d'analyses sur les extraits avec une sensibilité suffisante pour être en mesure de détecter d'éventuels produits de dégradation générés par le traitement d'ionisation et d'identifier des substances à un niveau d'exposition théorique inférieur à 0,5 µg/personne/jour ;
- Un rapport d'analyse sensorielle suffisamment détaillé et répondant aux exigences de la norme ISO 13302 ;
- Un calcul du niveau théorique d'exposition aux substances néoformées mené selon l'hypothèse d'un contact de 6 dm² par kg d'aliment ou sur la base de résultats issus d'essais de migration spécifique ;
- La réalisation de 3 tests de génotoxicité *in vitro* si le niveau d'exposition théorique au(x) composé(s) néoformé(s) détecté(s) est compris entre 0,5 et 50 µg/personne/jour.

2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

L'expertise a été menée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

L'expertise collective a été réalisée par le groupe de travail pérenne (GT) « Évaluation des substances et procédés soumis à autorisation en alimentation humaine » (GT ESPA), réuni le 20 juin 2013, 19 septembre 2013 et le 17 octobre 2013.

Elle a porté sur le dossier fourni par le pétitionnaire.

A l'issue de la réunion du 19 septembre 2013, un complément d'information a été transmis à l'Anses le 04 octobre 2013 par la DGCCRF. Les informations complémentaires ont été examinées en réunion le 17 octobre 2013.

3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU GT ESPA

Les sacs plastiques objets de la demande correspondent à des sacs barrières rétractables à structure multicouche, co-extrudés, destinés exclusivement au conditionnement de viandes, de fromages et de produits de salaison.

Le matériau final est constitué de 4 couches de polymères, parmi lesquelles seules les 2 premières ont été ionisées. La face interne du matériau, qui est en contact avec les aliments, est ionisée.

3.1. Concernant la description du produit et des installations d'ionisation

Conformément aux lignes directrices de l'Afssa, le pétitionnaire a transmis les informations suivantes :

- description de l'installation et attestations de vérifications périodiques ;
- informations concernant le type, la source, la dose et la dosimétrie des rayonnements appliqués ;
- justifications techniques du traitement ;
- composition du matériau avant traitement :
 - description du mode de fabrication du matériau ;
 - propriétés du matériau soumis au traitement, notamment épaisseur totale et épaisseur des différentes couches, grammage ;
 - nature des monomères ;
 - nature et teneur des additifs ;
 - Déclarations écrites de conformité des matières plastiques entrant dans la composition du film multicouche.
- Des rapports d'analyses de migration globale et de migrations spécifiques des monomères et des additifs ;

- Un rapport d'analyse sensorielle ;
- Un rapport d'analyse relatif à la recherche de produits de dégradation éventuels générés par le traitement ionisant.

3.1.1. Identification du matériau

La demande concerne le traitement par rayonnements ionisants de deux couches parmi les quatre constitutives du matériau référencé « BB3050 ».

Le GT ESPA regrette qu'il faille utiliser les informations contenues dans les annexes pour identifier clairement la nature chimique des deux couches soumises au traitement par rayonnements ionisants, et celle destinée à entrer en contact avec les denrées alimentaires.

3.1.2. Conditions d'emploi du matériau BB3050

Les conditions d'emploi du matériau BB3050 annoncées dans le dossier sont le conditionnement sous vide de viandes fraîches, de produits de salaison et de fromages. L'emballage est fermé par soudure puis rétracté sur les produits après passage dans un tunnel de trempage à eau chaude pendant quelques secondes. La conservation des produits peut varier de 10 jours à 6 mois en chambre froide (entre 0°C et 6°C), au congélateur (entre -18°C et -20°C) et, dans quelques cas, à température ambiante.

3.1.3. Type de source et dosimétrie des rayonnements appliqués

L'unité d'ionisation est parfaitement décrite dans le rapport du pétitionnaire.

Le GT ESPA a remarqué qu'aucun extrait des enregistrements relatifs aux contrôles dosimétriques n'est disponible dans le dossier. De plus, le GT ESPA a noté une divergence entre le dossier et les annexes sur le nom du prestataire en charge des contrôles périodiques des installations et des appareils émetteurs de rayonnements ionisants. Il a également remarqué qu'il manque l'élément de preuve du contrôle de l'installation pour l'un des quatre accélérateurs utilisés pour traiter le matériau BB3050.

3.1.4. Composition du matériau BB3050 avant traitement

Le pétitionnaire indique qu'aucun additif n'est ajouté aux matières premières constitutives des différentes couches du matériau. Il a fourni les déclarations écrites de conformité réglementaire des fournisseurs de matières premières.

Les informations fournies sur les matières premières font notamment état de monomères et d'additifs autorisés par la législation de l'Union Européenne selon le dernier texte en vigueur (règlement (UE) n°10/2011).

Le GT ESPA note que la déclaration de conformité d'une des matières premières utilisées doit faire l'objet d'une mise à jour puisqu'elle fait référence à l'ancienne directive n°2002/72/CE qui a été abrogée en mai 2011. Cette matière première est présente dans deux couches du produit fini BB3050.

Le film de matériau BB3050 a une épaisseur nominale de 48 µm et un grammage de 47,6 g/m².

3.1.5. Calcul de la migration totale des constituants soumis à LMS (avant traitement)

A partir des caractéristiques finales du film BB3050 (épaisseur, masse volumique...) et des données de concentration des substances dans le matériau, le pétitionnaire a calculé les valeurs de migration totale pour les monomères et les additifs déclarés par les fournisseurs de matières premières. Il indique que ces valeurs de migration totale sont toutes inférieures aux seuils réglementaires.

Le GT ESPA fait remarquer que les valeurs de migration totale rapportées par le pétitionnaire pour l'Irganox 1076 et l'Irganox 1010 dans la matière identifiée 1b sont fausses. En effet, les valeurs calculées par le GT ESPA pour ces deux substances sont dix fois plus élevées, tout en restant toutefois inférieures aux seuils réglementaires.

3.2. Etude de l'inertie du matériau BB3050 après traitement

3.2.1. Analyse de migration globale :

Les essais d'analyse de migration globale ont été réalisés par un laboratoire accrédité.

Les simulants utilisés pour les analyses de migration globale sont ceux prévus par le règlement (UE) n°10/2011 pour les catégories de denrées alimentaires objets de la demande (éthanol 10%, acide acétique 3%, éthanol 50% et huile d'olive).

Les conditions de contact utilisées correspondent à la condition normalisée MG2 du règlement (UE) n°10/2011 qui s'applique dans le cas suivant : « Tout entreposage de longue durée à température ambiante ou à une température inférieure, y compris le chauffage à 70°C au maximum, pendant 2 heures au maximum ou le chauffage à 100°C au maximum pendant 15 minutes au maximum ».

Cette condition (MG2) est adaptée à l'utilisation prévue du matériau BB3050 (voir paragraphe 3.1.2. Conditions d'emploi). Les essais ont été réalisés selon les normes de la série EN 1186-1 à 15. Les valeurs de migration obtenues sont inférieures à la limite autorisée de 10 mg/dm² de matériau.

Le GT ESPA a identifié quelques écarts à ces deux normes (références aux méthodes employées, tolérances indiquées et précision de mesure), qui n'ont toutefois pas de conséquence sur les conclusions tirées par le pétitionnaire à partir des résultats d'analyse.

3.2.2. Identification des produits de dégradation liés au traitement et analyse de leurs migrations

Le GT ESPA considère comme pertinente la stratégie analytique proposée par le pétitionnaire, puisqu'elle permet d'identifier et de quantifier les substances néoformées à un niveau d'exposition inférieur à 0,5 µg/personne/jour. En effet, lors du dosage de substances dans un matériau de masse surfacique 47,6 g/m², la limite de détection proposée par le laboratoire est inférieure au seuil analytique à atteindre (qui correspond à 0,18 mg/kg de matériau pour un niveau d'exposition de 0,5 µg/personne/jour)¹.

La recherche des produits de dégradation a été réalisée en comparant les substances identifiées dans la gaine bicouches avant et après traitement ainsi que dans la gaine 4 couches avant extrusion-gonflage.

Le GT ESPA juge cette approche satisfaisante et souligne qu'il n'est pas nécessaire d'effectuer les dosages sur la gaine après extrusion-gonflage, puisque cette étape du procédé produit une gaine de moindre épaisseur et de même formulation.

Le pétitionnaire signale que suite au traitement ionisant, les antioxydants initialement présents dans le matériau ont disparu (dans le cas de l'Irganox 1076), ou sont uniquement présents sous leur forme oxydée (dans le cas de l'Irgafos 168).

Les analyses ont également mis en évidence la présence de deux composés néoformés issus du traitement ionisant : le 1,3-di-*tert*-butylbenzène et un composé alkylé du 2,6-di-*tert*-butylphénol.

Les éléments de preuve relatifs à l'identification de ces substances néoformées et les explications fournies par le pétitionnaire sur les mécanismes de dégradation des antioxydants ont été jugés satisfaisants par le GT ESPA.

3.2.3. Analyse des migrants après contact avec les différents simulants

Les analyses de migration des substances néoformées ont été réalisées dans les conditions suivantes :

¹ Le calcul des seuils analytiques à atteindre repose sur les hypothèses suivantes : un adulte pesant 60 kilogrammes consomme un kilogramme d'aliments solides par jour. Ce kilogramme d'aliments est en contact avec un emballage dont la surface est estimée à 6 dm².

Sur cette base, le calcul des seuils analytiques à atteindre est le suivant :

- Dosage de la migration : 0,5 µg / 6 dm² ou 0,5 µg / kg d'aliment
- Dosage de la substance dans le matériau de masse surfacique 47,6 g/m² = 0,18 mg/kg de matériau (= LD à atteindre)

- 2 jours à 20°C pour l'isooctane ;
- 10 jours à 40°C pour l'éthanol à 10%, l'éthanol à 95%, l'acide acétique 3%.

Selon l'annexe V du règlement (UE) n°10/2011, ces conditions d'analyse de migration couvrent « toutes les durées d'entreposage à l'état réfrigéré et congelé, y compris le chauffage à 70°C au maximum pendant 2 heures au maximum ou le chauffage à 100°C au maximum pendant 15 minutes au maximum ».

Ces conditions couvrent également les durées d'entreposage à température ambiante pour des durées inférieures à 30 jours.

En revanche, **ces conditions d'essai ne sont pas suffisantes pour couvrir le cas des matériaux au contact d'aliments à température ambiante pendant une durée de plus de 30 jours**. Dans cette situation, les conditions requises par le règlement (UE) n°10/2011 sont « un contact de 10 jours à 50°C qui couvre toutes les durées d'entreposage à l'état réfrigéré et congelé, y compris le chauffage à 70°C au maximum pendant 2 heures au maximum ou le chauffage à 100°C au maximum pendant 15 minutes au maximum et les durées d'entreposage de maximum six mois à température ambiante ».

Compte tenu des difficultés analytiques rencontrées pour doser les antioxydants ou leurs produits de dégradation dans une huile végétale, le GT ESPA a jugé pertinente l'utilisation par le pétitionnaire de l'isooctane et de l'éthanol à 95% comme simulants de substitution².

L'analyse des solutions de migration obtenues dans l'isooctane et dans l'éthanol à 95% a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur de masse (GC/MS) et a permis de détecter la présence de 1,3-di-*tert*-butylbenzène (de 0,06 à 0,48 mg/kg d'aliment) et d'un composé alkylé du 2,6-di-*tert*-butylphénol (de 0,12 à 0,30 mg/kg d'aliment).

Dans les solutions d'éthanol à 10% et d'acide acétique à 3% (milieux simulants aqueux), les composés de dégradation ne sont pas détectés par HPLC-UV au seuil de 0,024 mg/kg d'aliment (1,3-di-*tert*-butylbenzène) et de 0,012 mg/kg d'aliment (composé alkylé du 2,6-di-*tert*-butylphénol).

3.3. Concernant les tests organoleptiques

Afin de vérifier l'absence d'altération des propriétés organoleptiques des aliments par le matériau traité, le pétitionnaire indique qu'une étude a été menée selon la norme ISO 13302 (Méthodes pour évaluer les modifications de la flaveur des aliments causées par l'emballage), à l'aide d'un fromage mis en contact avec le matériau traité et préalablement stocké pendant une semaine au réfrigérateur.

Le GT ESPA note que la nature et le pourcentage de matières grasses ne sont pas précisés. Il fait également l'hypothèse que le fromage de référence a fait aussi l'objet d'un stockage de 10 jours (information non présente dans le rapport du pétitionnaire).

Le GT ESPA s'interroge sur le choix du milieu en contact avec le matériau ionisé (fromage). Il indique que, même si ce choix est conforme à la norme ISO 13302, le pétitionnaire aurait pu choisir l'eau, produit plus sensible (car neutre) pour mettre en évidence des transferts de goût.

Le GT ESPA s'étonne également que le test organoleptique ne s'effectue pas sur la période la plus longue revendiquée par le pétitionnaire (à savoir 30 jours).

Néanmoins, le GT ESPA juge que les données présentées sont recevables pour être en mesure d'évaluer le risque d'altération des propriétés organoleptiques des aliments par le matériau traité.

3.4. Concernant les données toxicologiques relatives aux substances néoformées

Rappel

² Le règlement (UE) n°10/2011 autorise (sans les lister) l'emploi de l'huile végétale (simulant D2) en tant que simulant de substitution dès lors que des données scientifiques montrent une migration égale ou supérieure aux simulants réglementaires. Les deux simulants utilisés par le pétitionnaire (isooctane et éthanol 95%) sont les deux simulants de substitution recommandés dans l'ancienne directive 2002/72/CE qui a été abrogée par le règlement (UE) n°10/2011.

Les données toxicologiques figurant dans le dossier du pétitionnaire concernent les substances néoformées suivantes : le 1,3-di-*tert*-butylbenzène et le composé alkylé du 2,6-di-*tert*-butylphénol (ou à défaut le 2,6-di-*tert*-butylphénol).

Dans un précédent avis (saisine 2010-SA-0163), l'Anses avait rejeté la demande d'autorisation d'emploi en requérant, concernant la substance néoformée identifiée (2,4-di-*tert*-butylphénol et non pas comme mentionné dans cette saisine le 2,6-di-*tert*-butylphénol), la réalisation de 3 tests de génotoxicité *in vitro* dans le cas où le niveau d'exposition théorique à cette substance néoformée serait compris entre 0,5 et 50 µg/personne/jour.

Positions du pétitionnaire

Dans le présent dossier, le pétitionnaire a argumenté que des analyses toxicologiques complémentaires ne sont pas nécessaires compte-tenu des concentrations mesurées des 2 substances néoformées (voir partie 3.2).

La méthodologie retenue par le pétitionnaire consiste à démontrer que, sur la base d'une approche s'appuyant sur l'emploi du concept du seuil de préoccupation toxicologique (TTC), le niveau d'exposition est suffisamment bas pour conclure à une probabilité d'apparition d'effets néfastes faible et en conséquence des études toxicologiques supplémentaires ne s'avèrent pas nécessaires.

Pour cela, le pétitionnaire a procédé au calcul des niveaux d'expositions théoriques (NET) pour les deux substances néoformées, en utilisant les résultats des calculs de migration (3.2.3.).

En l'absence d'information toxicologique concernant le 2,6-di-*tert*-butylphénol alkylé, le pétitionnaire prend en référence le 2,6-di-*tert*-butylphénol. Il argumente que le 2,6-di-*tert*-butylphénol ne possède pas de structures d'alertes génotoxiques. Aucune information n'est fournie concernant la présence d'alerte génotoxique pour le 1,3-di-*tert*-butylbenzène.

En se basant sur les résultats du logiciel Toxtree (classe 1 de Cramer pour le 1,3-di-*tert*-butylbenzène et classe 2 de Cramer pour le 2,6-di-*tert*-butylphénol), le pétitionnaire considère que la valeur définie par le concept du seuil de préoccupation toxicologique qui devrait être appliqué serait de 90 µg/personne/j. En conséquence et compte tenu des niveaux d'exposition théorique calculés par le pétitionnaire sur la base des études de migration, qui sont inférieures à ce seuil, le pétitionnaire conclut à l'absence de nécessité d'études supplémentaires.

Dans son rapport, le pétitionnaire a procédé à une recherche d'informations d'identification des dangers pour les deux substances néoformées. Il indique qu'il n'a toutefois pas identifié d'informations concernant les effets sur la santé pour le 1,3-di-*tert*-butylbenzène.

Analyse du GT ESPA

Le GT ESPA tient à souligner que :

- Dans l'avis 2010-SA-0163, l'Anses avait requis la réalisation de 3 tests de génotoxicité *in vitro* si le niveau d'exposition théorique au(x) composé(s) néoformé(s) détecté(s) est compris entre 0,5 et 50 µg/personne/jour ;
- L'approche proposée par le pétitionnaire représente une modification substantielle de la méthodologie de l'évaluation du risque des matériaux au contact des denrées alimentaires, qui est basée sur une identification des dangers sur la base des études de toxicologie réglementairement requises.

Le GT ESPA note que l'approche utilisant le concept du seuil de préoccupation toxicologique suit les considérations de l'opinion de l'EFSA³.

Le GT ESPA confirme les classifications de Cramer fournies par le logiciel de modélisation QSAR utilisé par le pétitionnaire, en s'appuyant également sur 2 autres logiciels (OCDE Toolbox V3 et Derek Nexus).

³ EFSA Scientific Committee; Scientific Opinion on Exploring options for providing advice about possible human health risks based on the concept of Threshold of Toxicological Concern (TTC). EFSA Journal 2012 ;10(7):2750 [103 pp.]

Le GT ESPA a identifié la notification de classification dans le cadre du règlement CLP ((CE) n°1272/2008) et l'enregistrement dans le cadre de la réglementation REACH ((CE) n°1907-2006) concernant le 2,6-di-*tert*-butylphénol. Après analyse des résumés d'études, il conclut que ces données ne sont pas de nature à remettre en cause les informations fournies par le pétitionnaire.

Le GT ESPA considère que l'ensemble des données disponibles, notamment les résumés d'études de toxicité soumis dans le cadre de la réglementation REACH, combinées aux résultats obtenus avec une approche structure-activité réalisée par le pétitionnaire, permettent à son sens d'estimer que les niveaux d'exposition des composants du matériau et des produits de dégradation sont suffisamment faibles. Il en conclut que les deux produits (1,3-di-*tert*-butylbenzène et le composé alkylé du 2,6-di-*tert*-butylphénol), issus de la dégradation des antioxydants phénoliques lors du traitement ionisant ne présentent pas de préoccupations sanitaires. Le GT ESPA regrette cependant que le pétitionnaire n'ait pas jugé utile de reprendre dans son dossier les études disponibles dans le dossier d'enregistrement REACH.

3.5. Conclusions du GT ESPA

Le GT ESPA tient à souligner que le dossier, concernant une demande d'autorisation d'emploi de sacs plastiques ionisés à la dose de 50 kGy est plus complet et mieux argumenté que celui soumis à l'Anses en 2011. En effet, le pétitionnaire a répondu précisément aux demandes formulées dans l'avis du 8 juin 2011 (saisine 2010-SA-0163).

Au regard des informations fournies par le pétitionnaire, le GT ESPA estime :

- Qu'il est possible de donner un avis favorable pour une utilisation du film BB3050 comme matériau de conditionnement de viandes fraîches, de produits de salaison et de fromages à l'état congelé ou réfrigéré pour toutes les durées d'entreposage ou pour une conservation de ces mêmes produits à température ambiante pour des durées inférieures à 30 jours.
- Qu'il ne peut pas se prononcer au vu des pièces fournies quant à l'innocuité de l'usage du film BB3050 pour emballer des produits pour des durées de conservation des aliments à température ambiante supérieures à 30 jours.

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.

Le directeur général

Marc Mortureux

MOTS-CLES

Matériaux ionisés ; Rayonnements ionisants ; Plastiques ; Néofomés.

BIBLIOGRAPHIE

Afssa (2006). Avis du 6 février 2006 relatif à la constitution des dossiers d'évaluation des risques sanitaires liés à l'emploi de matériaux plastiques traités par rayonnement ionisants et destinés au contact des denrées alimentaires :Lignes directrices (saisine 2004-SA-0209).

Afssa (2004). Avis du 31 août 2004 relatif à l'emploi de sacs ionisés à la dose de 64 KGy pour la conservation de viande fraîche, fromage et produits de salaison (saisine 2003-SA-0036).

Anses (2011). Avis du 8 juin 2011 relatif à l'emploi de sacs plastiques ionisés à la dose de 50 kGy pour la conservation de viande fraîche, de fromage et de produits de salaison (saisine 2010-SA-0163).

Arrêté du 12 août 1986 relatif au traitement par rayonnements ionisants des matériaux et objets mis ou destinés à être mis au contact des denrées, produits et boissons destinés à l'alimentation.

Arrêté du 23 juin 2006 modifiant l'arrêté du 12 août 1986 relatif au traitement par rayonnements ionisants des matériaux et objets mis ou destinés à être mis au contact des denrées, produits et boissons destinés à l'alimentation.

Règlement (UE) n°10/2011 de la Commission du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires