



Le directeur général

Maisons-Alfort, le 7 novembre 2019

NOTE

d'appui scientifique et technique de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

relatif à une méthode de mesure de migration du cuivre et pertinence des résultats des essais de migration

L'Anses a été saisie le 11 avril 2019 par la Direction Générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des Fraudes (DGCCRF) pour la réalisation de l'appui scientifique et technique suivant : méthode de mesure de migration du cuivre et pertinence des résultats des essais de migration.

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA DEMANDE

Les matériaux destinés à entrer au contact des denrées alimentaires sont réglementés au titre du règlement (CE) n°1935/2004 de la Commission européenne¹ (dit « règlement cadre »). L'article 3 de ce règlement notifie que tous les matériaux et objets destinés à entrer en contact direct ou indirect avec des denrées alimentaires soient élaborés conformément aux bonnes pratiques de fabrication afin que, dans des conditions normales ou prévisibles de leur emploi, ils ne cèdent pas aux denrées alimentaires des constituants en quantité susceptible de présenter un danger pour la santé humaine et n'entraînent pas une modification inacceptable de la composition des denrées ou une altération de leurs caractères organoleptiques.

Les gaz alimentaires tels que le dioxyde de carbone (CO₂) sont utilisés dans différents procédés agroalimentaires pour des applications telles que la conservation, la maturation, la congélation, la carbonatation, etc. Certains de ces procédés font intervenir des matériaux en cuivre pour la distribution et le stockage des gaz alimentaires.

D'après les arrêtés français du 28 juin 1912² et du 15 novembre 1945³ : « *il est interdit de placer toutes boissons et denrées destinées à l'alimentation au contact direct du cuivre exception faite pour les opérations de fabrication ou de conservation des produits de la chocolaterie et de la confiserie ne renfermant pas de substances acides liquides et pour les opérations de la distillerie* ». L'emploi du cuivre est également autorisé sur dérogation « *au contact des racines, tubercules, bulbes, fruits à enveloppe sèche, grains, légumes secs et légumes à feuilles* ».

¹ Règlement (CE) n° 1935/2004 du Parlement européen et du Conseil du 27 octobre 2004 concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires et abrogeant les directives 80/590/CEE et 89/109/CEE.

² Arrêté du 28 juin 1912 relatif à la coloration, à la conservation et à l'emballage des denrées alimentaires et des boissons.

³ Arrêté du 15 novembre 1945 fixant la liste des matériaux susceptibles d'être utilisés sans inconvénient pour la santé publique dans la fabrication des instruments de mesure.

En 2002, L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments a estimé que l'utilisation des ustensiles en cuivre non revêtu dans la fabrication des fromages ne présente pas de risque sanitaire⁴.

Dans ce contexte, l'Association Française des Gaz Comprimés a établi un programme d'essai dans le but de vérifier que les matériaux contenant du cuivre respectent le principe d'inertie du règlement CE n°1935/2004.

Ainsi, il est demandé à l'Anses de se prononcer sur la pertinence d'une méthodologie mise en place pour la détermination de la contamination des gaz alimentaires au contact de tuyaux en cuivre. De même, il est demandé si cette méthodologie pourrait être applicable pour des études de migration.

Dans le cadre de cet appui scientifique et technique, l'expertise du GT s'est reposée sur la publication suivante :

Contamination test of metal and non-metal elements from copper gas pipe to food gases. F. Capecchiacci, F. Tassi, O. Vaselli. Packag. Technol. Sci. 2017 ;1-6.

2. ORGANISATION DES TRAVAUX

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 collective a été réalisée par le GT autonome « Évaluation 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 lors des séances du 18 avril, du 20 juin et du 19 septembre 2019.

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

3.1. Résumé de la publication de Capecchiacci *et al.* 2017.

Les auteurs de la publication ont développé un dispositif expérimental dans l'optique de mesurer les niveaux de migration d'éléments métalliques issus de tuyauterie en cuivre vers des gaz alimentaires. Du CO₂ de qualité alimentaire, stocké dans une bonbonne en acier, est injecté au sein d'un dispositif constitué de trois parties principales :

- Une unité de préchauffage et de décompression du CO₂ permettant l'injection du gaz dans la tuyauterie en cuivre ;
- Un tuyau en cuivre (45 m de long, 12 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur) ;
- Une valve permettant de collecter les gaz dans des sacs en plastique étanches en sortie du tuyau en cuivre ;

⁴ Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à la demande d'avis sur l'utilisation du cuivre au contact des fromages (saisine 2001-SA-0269).

Le CO₂ est préalablement chauffé dans l'optique d'obtenir une pression de 15 bar puis est injecté dans le tuyau en cuivre. Une fois rempli, le tuyau est laissé à température ambiante et les temps de séjour du CO₂ au sein du tuyau sont de 1 jour, 1, 2, 4 ou 6 semaines. A l'issue de chacun de ces temps de séjour, un échantillon de gaz de 10 L est collecté en sortie du tuyau de cuivre à l'aide d'un sac en plastique étanche (Tedlar). En parallèle, du CO₂ est également prélevé directement dans la bonbonne en acier pour les mesures du contrôle. Le CO₂ contenu dans les sacs est ensuite injecté dans une solution acide de HNO₃ afin de capturer les éléments métalliques en solution. Les différents éléments métalliques sont ensuite analysés par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) et par spectrométrie d'absorption atomique à couplage inductif (ICP-AES). Les quantités d'éléments métalliques éventuellement relargués du tuyau en cuivre sont calculées en soustrayant les quantités mesurées à partir du contrôle à celles mesurées à partir de la solution de HNO₃ utilisée pour solubiliser les éléments métalliques contenus dans le CO₂ après passage dans le tuyau de cuivre.

Parmi les 26 éléments métalliques recherchés (argent (Ag), aluminium (Al), arsenic (As), baryum (Ba), cadmium (Cd), césium (Cs), cobalt (Co), chrome (Cr), cuivre (Cu), fer (Fe), mercure (Hg), lithium (Li), manganèse (Mn), nickel (Ni), phosphore (P), plomb (Pb), rubidium (Rb), soufre (S), antimoine (Sb), sélénium (Se), silicium (Si), étain (Sn), thallium (Tl), titane (Ti), zinc (Zn), zirconium (Zr)) ; seuls l'Al, le Cd, le Cu, le Fe, le Mn, le Ni, le Rb et le Zn sont détectés et pourraient provenir d'un relargage du tuyau en cuivre. Les cinétiques de migration typiques des substances issues des matériaux au contact des denrées alimentaires (MCDA) montrent une augmentation de la concentration dans les aliments (ou simulants alimentaires) au cours du temps. Néanmoins, dans cette étude, aucune tendance n'est observée au cours du temps. La concentration des différents éléments métalliques oscille de manière aléatoire autour de la limite de détection analytique. En effet, selon les différents temps de séjour du CO₂ dans le tuyau de cuivre, les éléments métalliques sont soit absents soit présents à des quantités inférieures à 0,0045 mg/kg de CO₂. Du fait de ces variations aléatoires au cours du temps, les auteurs émettent l'hypothèse que ces éléments ne proviendraient pas du tuyau de cuivre mais seraient initialement présents dans le gaz sous forme de particules.

Enfin, les auteurs proposent un calcul d'exposition des consommateurs aux éléments métalliques détectés à travers un scénario pire des cas dans lequel une personne consommerait 36 g de CO₂ par jour (une consommation de 3 L d'eau par jour contenant 12 g de CO₂/L d'eau). Pour le calcul de l'exposition, les auteurs ont considéré les concentrations maximales mesurées pour chacun des éléments métalliques. L'exposition des consommateurs au cuivre, via l'eau de boisson, serait de $7,2 \times 10^{-5}$ mg de Cu/ personne/jour. Cette valeur est comparée à la limite de qualité dans l'eau pour le cuivre qui est de 2 mg/L. Ainsi, l'exposition au cuivre via l'eau de boisson enrichie au CO₂ serait 4 ordres de grandeur plus faible que la limite de qualité dans l'eau. La même méthodologie a été appliquée aux autres éléments, dans tous les cas, les niveaux d'exposition aux éléments métalliques restent plusieurs ordres de grandeur inférieurs aux limites de qualité dans l'eau. Les niveaux d'exposition ont également été comparés aux limites de libération spécifiques élaborées par le Conseil de l'Europe. Les niveaux d'exposition sont de plusieurs ordres de grandeur (de 1 à 5) inférieurs aux limites de libération.

Les auteurs concluent que les niveaux de contamination des éléments métalliques mesurés dans le CO₂, quelle que soit leur origine (migration à partir du tube de cuivre ou présence dans le gaz source) sont négligeables et très largement inférieurs aux limites de qualité de l'eau destinée à la consommation humaine.

3.2. Expertise du GT ESPA relative à la publication de Capecchiacci *et al.* 2017.

3.2.1. Commentaires relatifs aux matériels et méthodes

- Le dispositif expérimental, tel qu'il est décrit dans cette publication, apparaît comme bien adapté pour ce type d'étude, notamment pour l'approvisionnement en gaz (excepté pour des procédés à

basse température tels que la carbonatation et la cryogénie). Néanmoins, les conditions opératoires, notamment la température, pouvant impacter les résultats analytiques ne semblent pas maîtrisées (expérimentations menées en extérieur). Dans ce contexte, les conditions de test mises en place dans cette étude reflètent-elles des conditions réelles d'usages du CO₂ dans les processus industriels en lien avec la formulation des aliments ?

- Certaines informations relatives au tuyau de cuivre ne sont pas décrites dans la publication. En effet, le tuyau est-il confectionné à partir de cuivre seul ou d'un alliage de cuivre ? La présence de jointures et de soudures pourrait expliquer la détection de certaines impuretés métalliques. Le GT s'interroge également sur la présence ou non d'une étape de nettoyage du tube en cuivre avant chaque expérience.
- Les spécifications du CO₂ utilisé dans cette étude ne sont pas précisées. Le GT s'interroge notamment sur la présence d'eau qui pourrait expliquer les processus de migration des éléments métalliques issus du tube de cuivre. En effet, la présence d'eau entraîne la formation d'acide carbonique qui, dans le cas présent, pourrait favoriser les phénomènes de migration.
- Les auteurs indiquent que 5 prélèvements de CO₂ ont été effectués pour chacun des temps de séjour au sein du tube de cuivre. Cependant, il n'est pas clairement indiqué si les auteurs ont effectué 5 remplissages indépendants ou un unique remplissage du tube de cuivre.
- La pression du CO₂ dans le tube de cuivre de 5 L (soit $5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) est de 15 bar (soit $1,5 \times 10^6 \text{ Pa}$). D'après la loi des gaz parfaits ($PV = nRT$ avec P la pression du gaz (Pa), V le volume (m^3), n la quantité de matière (mol), R la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et T la température (293 K), la quantité de CO₂ dans le tube est de 3 mol. Après le temps de séjour, le prélèvement du CO₂ s'effectue en sortie du tube en cuivre au sein d'un sac étanche (Tedlar). Une recherche bibliographique indique que la pression de remplissage maximale à ne pas dépasser pour les sacs Tedlar est de 6 000 Pa. Ainsi, pour un sac de 10 L à température ambiante (293 K), la quantité de CO₂ maximale au sein de ces sacs est de $2,4 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Cette quantité dans le sac ne représente que 0,8% de la quantité de CO₂ présente dans le tube de cuivre. Dans ce contexte, le GT s'interroge quant à la représentativité de l'échantillonnage du CO₂ avant analyse des éléments métalliques.
- Le CO₂, après son passage dans le tube en cuivre, est collecté dans un sac en plastique étanche (Tedlar) puis barbote dans une solution de 30 mL de HNO₃ à 1 % dans l'optique de capturer, en phase liquide, les éléments métalliques présents dans le CO₂. Le HNO₃ est un composé volatil, sa concentration initiale peut diminuer au cours de la capture des éléments métalliques. L'efficacité de cette capture peut donc varier si le niveau de la solution dans le flacon n'est pas ajusté au cours du temps. Ces informations ne sont pas précisées lors de la description du protocole de l'étude. Dans ce contexte, le GT s'interroge sur le maintien ou non de la concentration en HNO₃ à 1% lors de l'étape de capture des éléments métalliques en phase liquide. Le GT se demande également si le protocole expérimental a été optimisé préalablement, notamment concernant les points suivants :
 - la solubilisation des éléments métalliques dans un volume de 30 mL d'une solution à 1% en HNO₃
 - le débit de gaz à 250 mL/min durant le barbotage dans la solution à 1% en HNO₃
- D'après les informations du paragraphe matériels et méthodes, le contrôle (blanc) est effectué en prélevant directement le CO₂ au niveau du cylindre en acier (bonbonne) sans que celui-ci n'ait transité par le tube en cuivre. Le GT souligne un manque de précisions concernant les conditions de mesure du contrôle. En effet, le GT s'interroge sur la présence d'une étape de capture du CO₂ dans le sac plastique (Tedlar) avant analyse par ICP-MS et ICP-AES.

3.2.2. Commentaires relatifs aux résultats

- Les auteurs précisent que les valeurs de concentrations des éléments métalliques sont des moyennes issues de trois répétitions. Les écarts-types liés à ces mesures ne sont pas précisés au sein de la publication. Par ailleurs, l'étude ne précise pas si des essais indépendants, utilisant un dispositif en cuivre similaire, ont été réalisés.
- Les auteurs évoquent l'hypothèse que les éléments métalliques suivants : Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Rb et Zn sont initialement présents dans le gaz de départ sous la forme de particules solides. Le GT estime que d'autres hypothèses de travail auraient pu être abordées en évoquant l'éventuelle présence des sels de cuivre pouvant résulter de processus électrochimiques à la surface du tube en cuivre (phénomènes de corrosion).
- Le tableau 1 de la publication indique des concentrations en éléments métalliques exprimées en mg/kg de CO₂ ainsi qu'une gamme de linéarité exprimée en µg/L. Le GT estime que ces deux types de données doivent être exprimées avec les mêmes unités de concentration.
- Les auteurs indiquent dans la figure 4 une cinétique de migration dite « modèle » reflétant une accumulation d'une substance issue d'un MCDA au cours du temps. Aucune précision n'est faite concernant l'origine de ce modèle.
- Les auteurs comparent les niveaux d'expositions de l'Al, du Cd, du Cu, du Fe, du Mn, du Ni et du Zn à leurs limites de qualité dans l'eau. La limite de qualité pour le cuivre, telle que renseignée par les auteurs (à savoir 1 mg/L), est erronée. Cette limite, sur la base de la réglementation (Directive 98/83/CE⁵) est de 2 mg/L dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH).
Pour rappel, ces limites de qualité dans l'eau ne reposent pas uniquement sur des considérations toxicologiques mais également sur des paramètres organoleptiques et des limitations analytiques. Dans le cas du cuivre, la limite de qualité de 2 mg/L est fixée sur des paramètres sanitaires. En plus de cette limite de qualité, une référence de qualité pour le Cu est fixée à 1 mg/L en se basant sur des critères organoleptiques.
Dans le cas des eaux embouteillées, la limite maximale dont le dépassement peut présenter un risque pour la santé publique est de 1 mg/L (Directive 2003/40/CE⁶).
- Le GT estime que le scénario d'exposition proposé par les auteurs n'est pas suffisamment représentatif de l'ensemble des denrées alimentaires concernées par l'usage de gaz alimentaires. En effet, les auteurs se limitent à l'eau de boisson or différentes denrées sont susceptibles d'être mises en contact du CO₂ au cours de procédés de maturation, refroidissement, congélation, etc.

3.3. Conclusions du GT ESPA

Le dispositif (tuyauterie et équipement) décrit dans la publication de Capecchiacci *et al.* 2017 apparaît comme adapté pour évaluer la migration des éléments métalliques issus de tuyaux en cuivre vers des gaz alimentaires.

Cependant, l'examen approfondi de la méthodologie, des conditions d'essai et des résultats décrits dans la publication révèle la présence de nombreuses imprécisions et incertitudes. Dans ce contexte, le GT

⁵ Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

⁶ Directive 2003/40/CE de la Commission du 16 mai 2003 fixant la liste, les limites de concentration et les mentions d'étiquetage pour les constituants des eaux minérales naturelles, ainsi que les conditions d'utilisation de l'air enrichi en ozone pour le traitement des eaux minérales naturelles et des eaux de source.

conclut que le protocole proposé dans cette publication ne peut pas être retenu en vue d'étudier la migration du cuivre dans le CO₂.

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

Gaz alimentaire, CO₂, migration, cuivre, métaux

Food gases, CO₂, migration, copper, metals

BIBLIOGRAPHIE

Arrêté du 28 juin 1912 relatif à la coloration, à la conservation et à l'emballage des denrées alimentaires et des boissons.

Arrêté du 15 novembre 1945 fixant la liste des matériaux susceptibles d'être utilisés sans inconvénient pour la santé publique dans la fabrication des instruments de mesure.

Contamination test of metal and non-metal elements from copper gas pipe to food gases. F. Capecchiacci, F. Tassi, O. Vaselli. Packag. Technol. Sci. 2017;1-6.

Règlement (CE) N° 1935/2004 du parlement européen et du conseil du 27 octobre 2004 concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.