



anses

Alternatives potentielles au formaldéhyde en alimentation humaine dans le secteur sucrier

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Mars 2021

CONNAÎTRE, ÉVALUER, PROTÉGER



Le directeur général

Maisons-Alfort, le 02 mars 2021

AVIS

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

relatif aux études des alternatives potentielles au formaldéhyde en alimentation humaine dans le secteur sucrier

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'Anses a été saisie le 09 octobre 2014 de manière conjointe par la direction générale du travail (DGT), la direction générale de la santé (DGS), la direction générale de la consommation, de la concurrence et de la répression des fraudes (DGCCRF) et la direction générale de la prévention des risques (DGPR), pour la réalisation de l'expertise suivante : « Demande d'avis relatif à l'utilisation de substituts au formaldéhyde dans différents secteurs d'activité ».

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

Le formaldéhyde a été classé en 2004 par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) dans le groupe 1 des cancérogènes avérés pour l'espèce humaine et cette classification a été confirmée en octobre 2009 sur la base de l'induction de tumeurs du nasopharynx et de leucémies. Au niveau européen, une évolution du classement de cancérogène de catégorie 2 à cancérogène de catégorie 1B a été adoptée par le règlement (UE) n° 605/2014 de la Commission du 5 juin 2014 modifiant aux fins de son adaptation au progrès technique le Règlement CLP.

En France, l'arrêté du 13 juillet 2006 a ajouté « les travaux exposant au formaldéhyde » à la liste des substances, mélanges et procédés cancérogènes au sens de l'article R. 4412-60 du code du travail. La recherche de substitution des agents cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMR) de catégorie 1A ou 1B est une obligation qui s'impose à

l'employeur. Elle est énoncée dans les principes généraux de prévention à l'article L. 4121-2 du code du travail et est renforcée à l'article R. 4412-66. Ainsi, l'employeur doit pouvoir justifier des démarches fructueuses ou infructueuses qu'il a entreprises en vue de la substitution de tous les agents ou procédés CMR de catégories 1A et 1B inventoriés sur le lieu de travail. Le résultat de ces investigations doit, notamment, figurer dans le document unique d'évaluation des risques. Seul un argumentaire technique fondé est recevable pour justifier de la non-substitution d'un agent ou procédé CMR de catégorie 1A ou 1B par un agent ou un procédé non ou moins dangereux.

Lorsque la substitution s'avère impossible, l'employeur doit mettre en œuvre tous les moyens permettant de réduire l'exposition en utilisant des mesures de prévention et de protection adaptées (système clos, autres moyens de protection collective, puis moyens de protection individuelle mais également formation et information du personnel, surveillance médicale).

Compte-tenu de ces nouvelles informations sur les propriétés de danger du formaldéhyde et la priorité à la substitution en matière de gestion des risques professionnels, l'Anses a été saisie, en date du 09 octobre 2014, de manière conjointe par la direction générale du travail (DGT), la direction générale de la santé (DGS), la direction générale de la consommation, de la concurrence et de la répression des fraudes (DGCCRF) et la direction générale de la prévention des risques (DGPR), pour une « Demande d'avis relatif à l'utilisation de substituts au formaldéhyde dans différents secteurs d'activité ».

Il est demandé à l'Anses d'éclairer les pouvoirs publics :

- sur l'intérêt du formaldéhyde par rapport aux autres substituts pour le diagnostic en matière d'anatomie et cytologie pathologiques dans les situations de routine et dans des situations particulières pour lesquelles le formaldéhyde reste indispensable et qu'il conviendra de préciser ;
- sur l'intérêt du formaldéhyde par rapport aux autres substituts pour les actes de thanatopraxie, avec un état des lieux sur les travaux en cours au niveau européen dans le cadre du Règlement biocide en matière d'évaluation de la substance active formaldéhyde (TP 2, 3, 20 et 22). Par ailleurs, les directions souhaiteraient disposer, dans le cadre des travaux menés sur les substituts au formaldéhyde en anatomie et en cytologie pathologique, d'une analyse sur les possibilités d'utilisation de ces substituts dans certains types de produits biocides, et notamment en TP 22, et sur les conséquences éventuelles en termes de toxicité et d'écotoxicité ;
- sur l'intérêt du formaldéhyde par rapport aux autres substituts pour l'utilisation en alimentation animale en tant qu'auxiliaire technologique pour la protection contre la dégradation ruminale, en tant qu'additif conservateur, en tant qu'additif d'ensilage et en tant qu'additif visant à limiter ou à réduire la charge microbienne des organismes pathogènes présents dans les aliments des animaux ;
- sur l'intérêt du formaldéhyde par rapport aux autres substituts pour l'utilisation en alimentation humaine en tant qu'auxiliaire technologique pour d'une part la fabrication de certains alginates et d'autre part l'utilisation comme bactériostatique dans la filière du secteur du sucre.

Les utilisations du formaldéhyde dans les 4 secteurs d'activité précédemment décrits s'inscrivent dans un contexte où il existe, d'une part un référentiel international ou une autorisation de mise sur le marché qui a été délivrée par les autorités européennes ou françaises légitimant ces usages du formaldéhyde et d'autre part, des obligations du code du

travail qui, suite à la classification du formaldéhyde, indiquent que la première des actions à mener est la substitution.

Les ministères de tutelles demandent à l'Anses de justifier l'intérêt du formaldéhyde par rapport aux autres substituts dans ces secteurs d'activités. Les experts de l'Anses estiment que la question posée revient à justifier l'utilisation d'un cancérogène de catégorie 1B par rapport à des substituts potentiellement moins dangereux. Les experts préfèrent se poser la question dans le sens inverse en identifiant des substituts moins dangereux capables de substituer le formaldéhyde dans les 4 secteurs d'activités.

Les experts de l'Anses ont développé une méthode de travail afin de pouvoir comparer et évaluer des substituts à une substance chimique dangereuse en s'appuyant sur une revue de la littérature. La description de cette méthode fait l'objet d'un rapport de l'Anses intitulé « Document méthodologique de comparaison des alternatives à une substance chimique » (Anses 2017).

La méthode a été appliquée aux substituts identifiés dans les secteurs d'activité ciblés dans la saisine.

Le présent avis détaille la partie de la saisine 2014-SA-0236 relative à l'application de la méthode aux alternatives potentielles au formaldéhyde en alimentation humaine dans le secteur sucrier.

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 comité d'experts spécialisé (CES) « Valeurs sanitaires de référence » (CES VSR). L'Anses a confié l'expertise au groupe de travail (GT) « Formaldéhyde et substituts ». Un expert rapporteur membre du GT a été nommé pour conduire cette expertise, avec l'appui du GT et de l'Anses. Les travaux relatifs à la substitution du formaldéhyde en alimentation humaine dans le secteur sucrier ont été présentés au CES VSR tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques le 23 janvier 2020 et le 19 mars 2020. Les travaux ont aussi été présentés au CES « Evaluation des risques biologiques dans les aliments » (CES BIORISK) le 26 février 2020.

Le rapport d'expertise collective a été validé pour mise en consultation publique par le CES VSR le 14 mai 2020.

Le rapport d'expertise collective a fait l'objet d'une consultation publique du 25 mai 2020 au 15 juin 2020. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le GT « Formaldéhyde et substituts » puis le CES VSR qui a adopté la version finalisée le 2 juillet 2020.

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 publiées sur le site internet de l'Anses (www.anses.fr).

Afin d'améliorer la compréhension de la problématique de la substitution, de collecter des informations sur l'utilisation du formaldéhyde ainsi que sur les tentatives de substitution

menées dans le secteur sucrier, l'Anses a auditionné le Syndicat National des Fabricants de Sucre (SNFS).

3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU CES

Au regard de l'ensemble des éléments et données ayant pu être rassemblés et analysés dans ce rapport d'expertise collective, le CES VSR a souhaité regrouper les éléments de conclusion selon les grandes thématiques abordées.

■ Utilisation du formaldéhyde dans le procédé sucrier

L'industrie sucrière produit du sucre à partir de végétaux tels que la canne à sucre ou la betterave sucrière. Le CES s'est focalisé sur la filière du sucre de betterave car il a été rapporté que le formaldéhyde n'était plus utilisé au sein de la filière du sucre de canne.

Les raffineries sucrières réalisant l'extraction du sucre de betterave produisent des millions de tonnes de sucre par an en France. Faisant intervenir des équipements industriels de taille importante qui permettent de traiter plusieurs centaines de tonnes de betteraves par heure, ce type d'industrie est assimilable à une industrie lourde.

Les betteraves récoltées et introduites dans le procédé d'extraction du sucre sont contaminées par des micro-organismes (bactéries, levures, moisissures) pouvant proliférer de manière importante du fait des conditions opératoires du procédé. Ces contaminations engendrent alors des conséquences sanitaires, qualitatives et économiques sur le produit fini et la filière. En effet, les pertes en quantité peuvent se chiffrer jusqu'à 1 % du sucre entré et les betteraves dégradées par les micro-organismes peuvent former des mastics compacts générant des problèmes de filtration et des arrêts de l'usine.

Le formaldéhyde en solution aqueuse à 30 % est utilisé en tant qu'auxiliaire technologique en sucrerie afin de maîtriser ces contaminations microbiennes au sein du procédé. La diffusion est l'opération nécessitant majoritairement l'usage de cet auxiliaire technologique. Lors de cette opération, les betteraves découpées en fines lanières et de l'eau chaude (70-75°C) circulent à contre-courant, ce qui permet l'extraction du jus sucré. Le formaldéhyde peut aussi être employé dans les tanks à sirops afin de protéger les sirops concentrés issus de la diffusion. Cette utilisation est ponctuelle et tend à se raréfier. Ces différentes utilisations du formaldéhyde en sucrerie ont lieu en vase clos. Les travailleurs sont donc peu exposés à cette substance. L'exposition des professionnels peut essentiellement se produire lors des opérations de maintenance de l'usine.

■ Contexte réglementaire

L'usage du formaldéhyde en tant qu'auxiliaire technologique en sucrerie en solution aqueuse à 30 % est autorisé par l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) relatif à l'emploi d'auxiliaires technologiques dans la fabrication de certaines denrées alimentaires.

Le décret du 10 mai 2011 prévoit que les auxiliaires ne figurant pas sur la liste établie par l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) soient soumis à une évaluation par l'Anses après saisine de la Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes (DGCCRF).

■ La substitution du formaldéhyde dans le procédé d'obtention du sucre

Le groupe de travail de l'Anses a développé une méthode permettant de comparer des alternatives entre elles et par rapport à la substance à substituer.

Concernant la filière de la betterave sucrière, le formaldéhyde étant employé au niveau de l'opération de diffusion, et plus ponctuellement au niveau des tanks de stockage des sirops, les experts de l'Anses ont décidé d'appliquer la méthode de comparaison des alternatives au formaldéhyde pour ces deux utilisations dans le procédé sucrier.

En revanche, cette méthode n'a pas été appliquée au procédé d'extraction du sucre de canne car il a été rapporté que le formaldéhyde n'était plus utilisé au sein de cette filière.

• L'identification des alternatives

Diverses alternatives au formaldéhyde, allant des alternatives chimiques aux procédés physiques, ont été identifiées pour lutter contre les contaminations microbiennes dans le procédé sucrier, à travers la réglementation (23 alternatives), la littérature scientifique (123 alternatives pour la diffusion et 9 alternatives pour le stockage des sirops), les avis de l'Anses (5 alternatives) et les auditions des professionnels (11 alternatives). Les mêmes alternatives ont pu être retrouvées dans ces différentes sources.

Au total 150 alternatives différentes au formaldéhyde ont été recensées pour une utilisation au niveau de l'opération de diffusion et 9 alternatives pour le stockage des sirops afin de maîtriser les contaminations microbiennes au sein du procédé sucrier.

• Mise en œuvre de l'étape séquentielle

La première étape séquentielle de la méthode consiste à étudier les différentes alternatives au travers de 3 modules successifs contenant chacun des critères d'exclusion.

Le premier module « **Capacités techniques** » consiste à exclure les alternatives qui ne remplissent pas les critères recherchés par l'utilisation de la substance à substituer c'est-à-dire le maintien ou la réduction de la flore microbienne ainsi que l'absence d'interaction ou réactivité défavorable avec la matrice. Les experts de l'Anses ont choisi pour l'opération de diffusion de comparer l'efficacité des alternatives vis-à-vis de la flore totale et de la flore aérobie thermophile sporulante. En effet, l'alternative utilisée en sucrerie doit être capable d'inhiber le développement d'un large spectre de micro-organismes. De plus, les bactéries thermophiles ou hautement thermophiles sont les plus à même de proliférer pendant la diffusion. Concernant le stockage des sirops, les experts de l'Anses ont comparé l'efficacité des alternatives vis-à-vis des levures et moisissures qui sont susceptibles de se développer en surface des tanks de stockage des sirops.

L'évaluation des capacités techniques des 150 alternatives pour la diffusion a conduit à éliminer 133 d'entre elles par manque de données sur leur capacité à substituer le formaldéhyde. En effet, les critères techniques retenus par les experts n'ont pas été évalués par les auteurs pour un certain nombre d'alternatives identifiées dans la littérature, ne leur permettant pas d'être étudiées dans les modules suivants. De même pour un certain nombre d'alternatives (celles issues de la réglementation), aucune donnée n'étant disponible pour

évaluer les capacités techniques, ces alternatives n'ont pas pu être étudiées dans les modules suivants.

Parmi les 17 alternatives restantes pour un usage au niveau de la diffusion, 9 d'entre elles ont été considérées comme ayant des capacités techniques insuffisantes par rapport à celles du formaldéhyde (classe 1). Par conséquent, ces 9 alternatives n'ont pas été étudiées dans la suite de la méthode.

Parmi les 8 alternatives restantes, l'acide peracétique en solution à 5 % ou à 15 %, l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β , le produit Betastab A, une émulsion d'acides- β à 15 % (extrait de houblon), l'usage combiné du produit Betastab A et d'une solution d'hydroxyde de sodium, ainsi que le procédé faisant varier la température d'extraction ont été évalués comme ayant des capacités techniques inférieures à celles du formaldéhyde (classe 2). En revanche, la solution de monochloramine a été évaluée comme ayant des capacités techniques équivalentes au formaldéhyde (classe 3).

Concernant le stockage des sirops, aucune des 9 alternatives identifiées n'a été retenue à l'issue du module « Capacités techniques ». Huit d'entre elles ont été éliminées par manque de données sur leur capacité et une alternative a été considérée comme ayant des capacités techniques insuffisantes par rapport à celles du formaldéhyde (classe 1).

Le second module « **Réglementation** » n'a conduit à aucune exclusion des 8 alternatives retenues pour une utilisation au niveau de l'opération de diffusion, puisqu'aucune n'a fait l'objet d'un avis défavorable de l'Anses d'un point de vue toxicologique.

Le troisième module « **Danger** » consiste ensuite à exclure les alternatives qui sont autant ou plus dangereuses que le formaldéhyde. L'outil QCAT a été appliqué aux 8 alternatives identifiées. Ces 8 alternatives ont été classées dans une classe de danger inférieure à celle du formaldéhyde.

Au final, les 8 alternatives ont pu être étudiées dans l'étape suivante dite étape simultanée.

- Mise en œuvre de l'étape simultanée

La seconde étape de la méthode consiste à comparer les 8 alternatives au travers de 4 modules.

Concernant le module « **Danger** », l'outil GreenScreen a été appliqué aux 8 alternatives. Les solutions d'acide peracétique à 5 et 15 % ont été classés 2 (substance chimique très dangereuse) en raison de la classe 2 attribuée à une substance présente dans chacune de ces alternatives, du fait de propriétés d'irritation ou de corrosion cutanée et/ou oculaire. La solution de monochloramine ainsi que les réactifs de départ pour obtenir cette solution (solution d'ammoniac et hypochlorite de sodium) ont été classés 2 également du fait de propriétés d'irritation ou de corrosion cutanée et/ou oculaire. L'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β , le produit Betastab A ainsi que l'émulsion d'acides- β à 15 % (extrait de houblon) ont été classés 3 (substance chimique dangereuse) en raison de la classe 3 attribuée à un composé modérément toxique pour le milieu aquatique présent dans chacune de ces alternatives. Concernant l'usage combiné du produit Betastab A et d'une solution d'hydroxyde de sodium, comme indiqué précédemment, le Betastab A est classé 3 tandis que l'hydroxyde de sodium est classé 2 du fait de ses propriétés corrosives pour la peau et les yeux. Le procédé faisant varier la température d'extraction a, quant à lui,

été classé 4 (substance chimique peu dangereuse). Au final, les 8 alternatives sont donc dans une classe inférieure à celle du formaldéhyde, substance classée 1 (substance chimique extrêmement dangereuse).

Concernant le module « **Conditions d'exposition** », les experts ont attribué la classe 4 « conditions d'exposition estimées négligeables » aux extraits de houblon (extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β , Betastab A, émulsion d'acides- β à 15 %, usage combiné du Betastab A et d'une solution d'hydroxyde de sodium) et au procédé faisant varier la température d'extraction car le procédé est clos et ces alternatives sont peu ou pas volatiles. Concernant la solution de formaldéhyde à 30 %, l'acide peracétique en solution à 5 ou 15 % et la solution de monochloramine ainsi que les réactifs de départ pour l'obtenir (solution d'ammoniac, hypochlorite de sodium), les experts ont attribué une classe 3 « conditions d'exposition faibles ».

Concernant le module « **Estimation des coûts de substitution** », les experts de l'Anses ont pris en compte les coûts directs liés aux prix d'achat et aux quantités utilisées afin de pouvoir comparer les alternatives au formaldéhyde. Les informations disponibles étaient relativement limitées. Les experts ont attribué à la solution de formaldéhyde à 30 % et à la solution d'acide peracétique à 5 % ou 15 % la classe 4 « coûts relatifs les moins élevés ». Le produit Betastab A et l'émulsion contenant 15 % d'acides- β présentent un coût relatif faiblement élevé (classe 3) tandis que l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β présente un coût relatif moyennement élevé (classe 2). Enfin, la solution de monochloramine et le procédé faisant varier la température d'extraction de +1°C dans le diffuseur présentent le coût relatif de substitution le plus élevé et se retrouvent dans la classe 1.

Enfin, le module « **Autres impacts** » met l'accent sur le fait que pour utiliser une alternative au formaldéhyde en sucrerie, elle doit avoir fait l'objet d'une évaluation par l'Anses après saisine de la DGCCRF puis être inscrite à l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par l'arrêté du 22 avril 2020), si l'évaluation de l'Anses est favorable. Parmi les alternatives retenues, seuls l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β et la solution de monochloramine sont actuellement listés dans l'arrêté pour un usage en sucrerie. La solution d'acide peracétique à 5 % ou 15 % a fait l'objet d'une demande d'autorisation d'emploi en sucrerie mais le dossier du pétitionnaire nécessite des compléments d'information pour que l'évaluation par l'Anses puisse être finalisée.

Les experts soulignent également que la transposition industrielle des solutions d'acide peracétique est délicate pour certains sites industriels du fait des propriétés corrosives de cette substance active vis-à-vis des équipements technologiques du procédé et de sa faible rémanence au sein du diffuseur. De plus, la mise en œuvre de la solution de monochloramine nécessite une adaptation technique des équipements.

Par ailleurs, la présence de résidus est une problématique à envisager. La solution de monochloramine génère notamment des résidus.

En termes de contrainte de stockage, l'hypochlorite de sodium utilisé en réaction avec une solution d'ammoniac pour obtenir une solution de monochloramine est un composé aux propriétés oxydantes qui, en cas de mélange accidentel avec des produits acides, peut générer un dégagement de gaz irritants.

Enfin, un risque de pression de sélection de certaines flores au sein du procédé sucrier est possible lorsque les extraits de houblon sont utilisés en tant qu'auxiliaire technologique (extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β , Betastab A, émulsion d'acides- β à 15 %, usage combiné du Betastab A et d'une solution d'hydroxyde de sodium).

En conclusion, seules 8 alternatives sur les 150 identifiées au départ pour l'opération de diffusion, ont pu être retenues pour un examen complet au travers de l'ensemble des modules de la méthode mise en œuvre dont 7 présentant des capacités techniques inférieures au formaldéhyde. En revanche, aucune alternative identifiée pour le stockage des sirops n'a pu être évaluée faute de données.

- Limites de l'application de la méthode de comparaison des alternatives

Concernant les capacités techniques, les experts soulignent le nombre limité de publications rapportant des concentrations minimales inhibitrices ou destructrices (CMI ou CMD) permettant d'évaluer l'efficacité antimicrobienne des alternatives. De plus, ces données varient en fonction des molécules/formulations testées, des micro-organismes ciblés, des marqueurs biochimiques et des conditions d'expérimentation.

Par ailleurs, les experts soulignent également le faible nombre d'études examinant la flore totale ou la flore thermophile aérobie sporulante concernant la recherche d'alternatives pour l'opération de diffusion.

Les interactions ou réactivité avec la matrice sont rarement étudiées dans les publications.

La majorité des publications examinées décrit des essais effectués en laboratoire. La transposition entre ces essais et les lignes industrielles fait l'objet de recommandations de prudence.

Enfin, concernant l'évaluation des dangers au travers des outils QCAT et GreenScreen, la méthodologie compare uniquement les dangers de chacun des constituants connus des mélanges de façon individuelle sans que ne soit réalisée une évaluation des risques pour l'Homme et l'environnement des mélanges dans leur globalité.

En conclusion, 8 produits de substitution ont été évalués et peuvent constituer des alternatives à l'utilisation du formaldéhyde pour l'opération de diffusion au sein du procédé sucrier. En revanche, aucune alternative identifiée pour le stockage des sirops n'a pu être évaluée faute de données.

- **Bilan final : comparaison des alternatives au formaldéhyde**

Conformément à la méthodologie de comparaison des substituts, les résultats finaux sont présentés dans des tableaux qui présentent les différentes alternatives avec leurs avantages et leurs inconvénients de manière à laisser le décideur retenir la meilleure option en toute connaissance de cause.

Tableau 1 : Comparaison des alternatives au formaldéhyde

| Conclusion des modules | Solution de formaldéhyde à 30 % | Alternatives | | | | | | | | | | |
|--|---------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--|------------|------------------------------------|--|---------------------|----------------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|
| | | Acide peracétique en solution à 5 % | Acide peracétique en solution à 15 % | Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β | Betastab A | Emulsion contenant 15 % d'acides-β | Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium | | Solution de monochloramine | | | Température d'extraction |
| | | | | | | | Betastab A | Hydroxyde de sodium | Réactifs de départ | | Produit de réaction | |
| | | | | | | | | | Solution d'ammoniac | Hypochlorite de sodium | Monochloramine | |
| Classe finale du module « Capacités techniques » | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | | - | - | 3 | 2 |
| Classe finale du module « Dangers » (GreenScreen) | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 4 |
| Classe finale du module « Conditions d'exposition » | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| Classe finale du module « Estimation des coûts de substitution » | 4 | 4 | 4 | 2 | 3 | 3 | Non classé | | - | - | 1 | 1 |

Tableau 2 : Identification des autres impacts liés à la substitution

| Conclusion des modules | Solution de formaldéhyde à 30 % | Alternatives | | | | | | |
|---------------------------------------|---------------------------------|---|--------------------------------------|---|---|---|---|----------------------------|
| | | Acide peracétique en solution à 5 % | Acide peracétique en solution à 15 % | Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β | Betastab A | Emulsion contenant 15 % d'acides-β | Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium | Solution de monochloramine |
| Identification des « autres impacts » | Sans objet | <p>Impact au niveau des dossiers de pétitionnaires</p> <ul style="list-style-type: none"> Dossier de demande d'autorisation d'emploi en sucrerie à compléter <p>Transposition industrielle réaliste</p> <ul style="list-style-type: none"> Problème de rémanence à pallier Risque de corrosion du matériel | | <p>Interaction avec la flore microbienne</p> <ul style="list-style-type: none"> Risque de pression de sélection | <p>Impact vis-à-vis de l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020)</p> <ul style="list-style-type: none"> Demande d'une autorisation d'emploi en sucrerie <p>Interaction avec la flore microbienne</p> <ul style="list-style-type: none"> Risque de pression de sélection | <p>Impact vis-à-vis de l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020)</p> <ul style="list-style-type: none"> Demande d'une autorisation d'emploi en sucrerie <p>Interaction avec la flore microbienne</p> <ul style="list-style-type: none"> Risque de pression de sélection | <p>Présence de résidus</p> <p>Adaptation technique des équipements</p> <p>Impact lié au stockage</p> <p>Risque de réactivité de l'hypochlorite de sodium utilisée pour obtenir la solution de monochloramine</p> | Sans objet |

■ **Recommandations**

Afin de substituer le formaldéhyde au sein du procédé sucrier, le CES VSR émet différentes recommandations.

Au niveau de l'opération de diffusion au sein du procédé sucrier, le CES VSR recommande aux acteurs de la filière sucrière :

- de ne pas utiliser le formaldéhyde ;
- d'utiliser l'une des 8 alternatives évaluées au travers de tous les modules de la méthode en les adaptant aux conditions opératoires de leur raffinerie.

Au niveau du stockage des sirops au sein du procédé sucrier, le CES VSR recommande aux acteurs de la filière sucrière :

- de rendre disponible les données relatives aux alternatives identifiées (auxiliaires technologiques et procédés) pour le stockage des sirops qui n'ont pas pu être évaluées par manque d'information sur les capacités techniques ;
- de n'utiliser un agent bactériostatique que lorsque cela est nécessaire.

Concernant le cadre réglementaire des auxiliaires technologiques en France, le CES VSR recommande :

- aux acteurs de la filière : de déposer, auprès des autorités compétentes, des demandes d'autorisation d'emploi d'auxiliaire technologique en sucrerie, selon les lignes directrices décrites dans l'arrêté du 7 mars 2011, pour les alternatives pertinentes n'étant pas inscrites à l'arrêté du 19 octobre 2006 modifié par arrêté du 22 avril 2020 ;
- aux pétitionnaires de certains dossiers de demande d'autorisation d'emploi d'auxiliaire technologique : de répondre aux demandes de compléments d'information nécessaires pour l'évaluation par l'Anses.

Dans une perspective de recherche et d'innovations, le CES VSR recommande :

- aux acteurs de la filière et aux agences d'évaluation : de définir, pour le critère d'efficacité, des seuils à respecter et des méthodes de mesure harmonisées afin de rendre possible les comparaisons des capacités techniques des alternatives entre elles ;
- aux acteurs de la filière sucrière : la conduite d'études complémentaires sur les alternatives potentielles, y compris la mise en œuvre concomitante de certaines d'entre elles, qui n'ont pas pu être évaluées par les experts faute de données en matière de capacités techniques.

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail endosse les conclusions et recommandations du CES « Valeurs sanitaires de référence » qui portent sur les études des alternatives potentielles au formaldéhyde en alimentation humaine dans le secteur sucrier.

Par ailleurs, l'Agence rappelle que le travail réalisé consiste à comparer et évaluer des pistes de substitution à l'usage du formaldéhyde comme auxiliaire technologique dans le secteur sucrier et à les coter selon une démarche multi-paramétrique englobant l'efficacité technique, le danger, les conditions d'exposition et une approche des coûts associés à la substitution.

L'Anses rappelle que la décision finale de mise en application d'une alternative au formaldéhyde revient aux professionnels.

Par ailleurs, l'Anses souligne que de nombreuses alternatives ont été écartées faute de données suffisantes et que certaines alternatives considérées comme pertinentes au vu de la présente expertise ne sont pas inscrites à l'arrêté du 19 octobre 2006 modifié, texte qui liste les auxiliaires technologiques dont l'emploi est autorisé pour la fabrication de certaines denrées alimentaires. Il appartient aux professionnels, au titre de leur responsabilité d'employeurs, de se mobiliser avec l'appui de la filière pour faire progresser la définition, la qualification puis la mise en œuvre d'alternatives.

Dr Roger Genet

MOTS-CLÉS

Formaldéhyde, substitution, produit de substitution, raffinerie de sucre, santé au travail, exposition professionnelle, comparaison de substituts, CMR, cancérigène, mutagène, reprotoxique, auxiliaire technologique, bactériostatique/biocide.

Formaldehyde, substitution, substitute, sugar refinery, occupational health, occupational exposure, comparison of substitutes, CMR, carcinogen, mutagen, reprotoxic, processing aid, biostatic/biocide.

**Études des alternatives potentielles au
formaldéhyde en alimentation humaine dans le
secteur sucrier**

Saisine n°2014-SA-0236 – Formaldéhyde et substituts

**RAPPORT
d'expertise collective**

Comité d'experts spécialisé « Valeurs Sanitaires de Référence »

Groupe de travail « Formaldéhyde et substituts »

Juillet 2020

Citation suggérée

Anses. (2020). Études des alternatives potentielles au formaldéhyde en alimentation humaine dans le secteur sucrier. (saisine 2014-SA-0236). Maisons-Alfort : Anses, 264 p.

Mots clés

Formaldéhyde, substitution, produit de substitution, raffinerie de sucre, santé au travail, exposition professionnelle, comparaison de substituts, CMR, cancérigène, mutagène, reprotoxique, auxiliaire technologique, bactériostatique/biocide.

Formaldehyde, substitution, substitution product, sugar refinery, occupational health, occupational exposure, comparison of substitutes, CMR, carcinogen, mutagen, reprotoxic, processing aid, biostatic/biocide

Présentation des intervenants

PRÉAMBULE : Les experts membres de comités d'experts spécialisés, de groupes de travail ou désignés rapporteurs sont tous nommés à titre personnel, *intuitu personae*, et ne représentent pas leur organisme d'appartenance.

GROUPE DE TRAVAIL

Les travaux, objets du présent rapport, ont été menés par le groupe de travail suivant :

- « Formaldéhyde et substituts » - mandat du 14 septembre 2015 au 30 juin 2020

Président

M. Jean-François CERTIN – Retraité (anciennement Ingénieur conseil de la CARSAT Pays de la Loire) – Compétences : substitution des CMR en milieu professionnel, évaluation des risques professionnels, connaissance du secteur d'activité « anatomie et cytologie pathologiques »

Membres

M. Marc BARIL – Professeur associé à l'Université de Montréal – Compétences : Chimiste toxicologue, hygiène industrielle

Mme Corine BAYOURTHE – Professeur à l'ENSA de Toulouse – Compétences : connaissance du secteur d'activité « alimentation animale »

Mme Céline BOTINEAU – Ingénieur de prévention du risque chimique au CEA – Compétences : évaluation des risques professionnels, connaissance du secteur d'activité « anatomie et cytologie pathologiques »

M. Jean-Marc BRIGNON – Ingénieur et chef de l'unité « économie et aide à la décision » à l'INERIS – Compétences : faisabilité économique de la substitution

Mme Ségolène CALVEZ – Maître de conférences à l'ONIRIS – Compétences : connaissance du secteur d'activité « pisciculture »

Mme Barbara DUFEU – Ingénieur en prévention des risques professionnels à l'APHP de Paris – Compétences : évaluation des risques professionnels, connaissance des secteurs d'activité « anatomie et cytologie pathologiques » et « thanatopraxie »

M. Luc FILLAUDEAU – Directeur de Recherche INRAE au laboratoire d'ingénierie des systèmes biologiques et des procédés (CNRS UMR5504 INRA UMR792 INRAE, INSA) à l'INSA de Toulouse – Compétences : génie des procédés alimentaires et biotechnologiques, auxiliaires technologiques, connaissance du secteur d'activité « alimentation humaine »

M. Loïc GARRAS – Hygiéniste industriel au sein de Santé Publique France – Compétences : évaluation des expositions, évaluation des risques professionnels

Mme Martine GOLIRO – Ingénieur conseil à la CARSAT Bourgogne et Franche-Comté – Compétences : substitution des CMR en milieu professionnel, évaluation des risques professionnels

M. Pierre LAMBERT – Ingénieur conseil à la CARSAT Aquitaine – Compétences : substitution des CMR en milieu professionnel, évaluation des risques professionnels, connaissance du secteur d'activité « anatomie et cytologie pathologiques » – démission en janvier 2018

M. Armand LATTES – Président honoraire de la Fédération Française pour les sciences de la chimie – Compétences : connaissance du secteur d'activité « thanatopraxie »

Mme Sophie LE BOUQUIN-LENEVEU – Chef d'unité Adjointe « Epidémiologie, Santé et Bien-être » au Laboratoire de Ploufragan à l'Anses – Compétences : connaissance du secteur d'activité « pisciculture »

M. Raymond VINCENT – Retraité (anciennement Chargé de mission à la Direction Déléguée aux Applications (INRS)) – Compétences : chimie, métrologie des polluants, évaluation des risques professionnels

RAPPORTEURS

M. Luc FILLAUDEAU – Directeur de Recherche INRAE au laboratoire d'ingénierie des systèmes biologiques et des procédés (CNRS UMR5504 INRA UMR792 INRAE, INSA) à l'INSA de Toulouse – Compétences : génie des procédés alimentaires et biotechnologiques, auxiliaires technologiques, connaissance du secteur d'activité « alimentation humaine »

COMITE D'EXPERTS SPECIALISE

Les travaux, objets du présent rapport ont été suivis et adoptés par le CES suivant :

- « Valeurs Sanitaires de Référence »

Président

M. Fabrice MICHIELS – Médecin du travail / toxicologue à l'Association Interentreprises pour la Santé au Travail 19 – Compétences : Médecine du travail, toxicologie

Vice-président

M. Raymond VINCENT – Retraité (anciennement Chargé de mission à la Direction Déléguée aux Applications (INRS)) – Compétences : chimie, métrologie des polluants, évaluation des risques professionnels

Membres

M. Marc BARIL – Professeur associé à l'Université de Montréal – Compétences : Chimiste toxicologue, hygiène industrielle

M. Stéphane BINET – Pharmacien toxicologue à la Direction des Études et Recherches à l'INRS – Compétences : toxicologie générale et industrielle

Mme Michèle BISSON – Responsable d'étude à l'INERIS – Compétences : Pharmacien toxicologue, toxicologie générale

Mme Anne CHEVALIER – Retraîtée de l'Institut de Veille Sanitaire – Compétences : épidémiologie

Mme Fatiha EL-GHISSASSI – Scientifique, Section des Monographies du CIRC (IMO). Centre International de Recherche sur le Cancer – Compétences : biochimie spécialiste en cancérogénèse et génotoxicité

M. Claude EMOND – Professeur adjoint de clinique à l'Université de Montréal – Compétences : Toxicologie, modèle PBPK, toxicocinétique, nanotoxicologie, perturbateurs endocriniens

M. Rex FITZGERALD – Expert en toxicologie réglementaire au Centre Suisse de Toxicologie Humaine Appliquée – Compétences : toxicologie de la reproduction, neurotoxicité du développement, évaluation des risques humains

M. Robert GARNIER – Médecin toxicologue, Centre antipoison de Paris – Compétences : Toxicologie médicale, médecine du travail

Mme Perrine HOET – Professeur à l'Université Catholique de Louvain. IREC – Compétences : médecine, toxicologie industrielle et environnementale

Mme Yuriko IWATSUBO – Médecin épidémiologiste à Santé publique France – Compétences : épidémiologie des risques professionnels

Mme Cécile KAIRO – Évaluateur de risques sanitaires à Santé publique France – Compétences : Docteur en pharmacie spécialisé en environnement, toxicologie générale et évaluation des risques

Mme Laila LAKHAL – Ingénieur INRA unité Toxalim – Compétences : Toxicologie, métabolisme, perturbateurs endocriniens

M. Frédéric LIRUSSI – Professeur des Universités – Praticien Hospitalier (PU-PH) à l'UFR des Sciences de Santé & CHRU de Besançon – Compétences : Toxicologie Clinique, Toxicologie analytique, Immunité Innée, Reprotoxicité

Mme Anne MAITRE – Professeur des Universités – Praticien Hospitalier (PU-PH) au Laboratoire de Toxicologie Professionnelle et Environnementale, CHU de Grenoble ; Responsable de l'équipe « Environnement et prédiction de la santé des populations », Laboratoire TIMC, Université Grenoble Alpes – Compétences : médecine, toxicologie, IBE, métrologie des polluants, hygiène industrielle

Mme Anne PLATEL – Maître de conférences à la Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Lille – Laboratoire de Toxicologie Génétique, Institut Pasteur de Lille – Compétences : Toxicologie, Génotoxicité, QSAR

M. Henri SCHROEDER – Professeur associé à la Faculté des Sciences et Technologies de l'Université de Lorraine – Laboratoire CALBINOTOX, EA 7488 - Pharmacien neurobiologiste – Compétences : Neurotoxicité, polluants environne taux, comportement animal, développement cérébral, exposition périnatale<

M. Olivier SORG – Chef de groupe de recherche à l'Université de Genève – Compétences : Docteur es science en biochimie, toxicologie expérimentale, dermatotoxicologie

M. Jérôme THIREAU – Chargé de recherche au CNRS – Compétences : Docteur es science, physiologie animale, biologie cellulaire, cardiotoxicité

M. Claude VIAU – Professeur titulaire retraité, actuellement Professeur associé du Département de santé environnemental et santé au travail, École de santé publique à l'université de Montréal – Compétences : Toxicologie, Indicateurs Biologiques d'Exposition, hygiène industrielle, métrologie des polluants – démission en juin 2020

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

Mme Odile KERKHOF – Coordinatrice d'expertises scientifiques – Anses

Contribution scientifique

Mme Odile KERKHOF – Coordinatrice d'expertises scientifiques – Anses

Mme Lauranne VERINES-JOUIN – Coordinatrice d'expertises scientifiques – Anses

M. Geoffrey ARGILES – Coordinateur d'expertises scientifiques – Anses

M. Christophe ROUSSELLE – Chef de l'Unité Evaluation des Substances chimiques – Anses

Secrétariat administratif

Mme Séverine BOIX – Anses

Mme Patricia RAHYR – Anses

AUDITION DE PERSONNALITÉS EXTÉRIEURES

Syndicat National des Fabricants de Sucre (SNFS)

M. Rémi AUBRY – Membre du SNFS en charge du Pôle « Process industriels & Environnement »

M. Pascal BEAUCOURT – Adjoint au directeur technique, Saint-Louis-Sucre

M. Philippe GOSSART – Responsable central Santé, Sécurité, Environnement du groupe Saint-Louis-Sucre

M. Hervé GRASER – Directeur Procédés, Cristal-Union

CONTRIBUTIONS EXTÉRIEURES AU COLLECTIF

Mise à disposition d'informations concernant le procédé d'extraction du sucre de canne ; Syndicat du Sucre de la Réunion, Caisse Générale de Sécurité Sociale de la Martinique en collaboration avec la Sucrierie du Galion

Mise à disposition de données économiques concernant le formaldéhyde et ses alternatives potentielles dans le secteur sucrier ; sociétés Prodechim, Schülke et Betatec Hop Products

SOMMAIRE

| | |
|--|-----------|
| Présentation des intervenants | 3 |
| Sigles et abréviations | 10 |
| Liste des tableaux | 12 |
| Liste des figures | 16 |
| 1 Contexte, objet et modalités de traitement de la saisine | 17 |
| 1.1 Contexte de la demande | 17 |
| 1.2 Objet de la saisine..... | 17 |
| 1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation | 18 |
| 1.4 Champ d'expertise de l'étude..... | 19 |
| 1.5 Prévention des risques de conflits d'intérêts..... | 19 |
| 2 L'utilisation du formaldéhyde en alimentation humaine dans le procédé sucrier | 20 |
| 2.1 Le secteur sucrier en France | 20 |
| 2.1.1 La filière du sucre de betterave..... | 20 |
| 2.1.2 La filière du sucre de canne | 20 |
| 2.2 Le procédé sucrier | 21 |
| 2.2.1 Génie Industriel Agroalimentaire : opérations unitaires et auxiliaires technologiques..... | 21 |
| 2.2.2 Le procédé d'obtention du sucre de betterave..... | 22 |
| 2.2.3 Le procédé d'obtention du sucre de canne..... | 26 |
| 2.2.4 Le rôle technologique revendiqué du formaldéhyde au sein du procédé sucrier | 28 |
| 2.2.4.1 Le rôle du formaldéhyde au sein du procédé d'obtention du sucre de betterave..... | 28 |
| 2.2.4.2 Le rôle du formaldéhyde au sein du procédé d'obtention du sucre de canne | 31 |
| 2.2.5 Le cadre réglementaire des auxiliaires technologiques et texte d'usage consultatif..... | 32 |
| 2.2.5.1 Le cadre réglementaire des auxiliaires technologiques en France..... | 32 |
| 2.2.5.2 Texte d'usage consultatif : le Répertoire des Auxiliaires Technologiques du Codex | 33 |
| 2.2.6 Efficacité & consommation du formaldéhyde au sein de la filière betterave | 34 |
| 2.2.7 Elimination du formaldéhyde dans le procédé d'obtention du sucre de betterave | 35 |
| 2.2.8 Les données d'exposition professionnelle de la filière betterave..... | 35 |
| 2.3 Conclusions..... | 36 |
| 3 Présentation de la méthode de comparaison de substituts | 37 |
| 3.1 Description générale de la méthode | 37 |
| 3.2 Présentation des 3 modules de l'étape séquentielle..... | 37 |
| 3.2.1 Le module « Capacités techniques » | 37 |
| 3.2.2 Le module « Réglementation » | 38 |
| 3.2.3 Le module « Danger »..... | 38 |
| 3.3 Présentation des 4 modules de l'étape simultanée | 38 |
| 3.3.1 Le module « Danger »..... | 38 |
| 3.3.2 Le module « Conditions d'exposition » | 39 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.3.3 | Le module « Estimation des coûts de substitution »..... | 39 |
| 3.3.4 | Le module « Autres impacts »..... | 39 |
| 3.4 | Présentation finale des résultats..... | 39 |
| 4 | L'identification des alternatives au formaldéhyde dans le procédé d'extraction du sucre de betterave | 40 |
| 4.1 | L'identification des alternatives à travers l'examen de la réglementation et du Codex..... | 40 |
| 4.2 | L'identification des alternatives à travers l'examen de la littérature scientifique | 41 |
| 4.2.1 | La méthode d'identification des études bibliographiques | 41 |
| 4.2.2 | La description des études retenues | 41 |
| 4.2.2.1 | Etudes relatives à l'opération de diffusion | 42 |
| 4.2.2.2 | Etudes relatives au stockage des sirops..... | 47 |
| 4.3 | L'identification des alternatives à travers l'examen des demandes d'autorisation déposées auprès de l'Anses | 48 |
| 4.4 | L'identification des alternatives à travers l'audition des professionnels..... | 49 |
| 4.5 | Bilan des alternatives recensées | 51 |
| 5 | La substitution du formaldéhyde dans le procédé d'extraction du sucre de betterave | 57 |
| 5.1 | Les modules de la phase séquentielle..... | 57 |
| 5.1.1 | Le module « Capacités techniques »..... | 57 |
| 5.1.1.1 | Choix des critères du module « Capacités techniques » pour l'opération de diffusion et le stockage des sirops | 57 |
| 5.1.1.2 | Evaluation des capacités techniques du formaldéhyde | 59 |
| 5.1.1.3 | Evaluation des capacités techniques des alternatives..... | 59 |
| 5.1.1.4 | Conclusions du module « Capacités techniques » | 99 |
| 5.1.2 | Le module « Réglementation et avis de l'Anses » | 99 |
| 5.1.2.1 | Identification des réglementations et avis de l'Anses | 99 |
| 5.1.2.2 | Conclusions du module « Réglementation et avis de l'Anses » | 100 |
| 5.1.3 | Le module danger « QCAT » | 100 |
| 5.1.3.1 | Présentations des principes de l'outil QCAT..... | 100 |
| 5.1.3.2 | Adaptations de l'outil QCAT par les experts de l'Anses | 101 |
| 5.1.3.3 | Attribution des niveaux de danger..... | 101 |
| 5.1.3.4 | Evaluation du formaldéhyde (en solution aqueuse à 30%) | 102 |
| 5.1.3.5 | Evaluation de l'acide peracétique en solution à 5%..... | 103 |
| 5.1.3.6 | Evaluation de l'acide peracétique en solution à 15%..... | 111 |
| 5.1.3.7 | Evaluation de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10% d'acides- β | 111 |
| 5.1.3.8 | Evaluation du produit Betastab A..... | 114 |
| 5.1.3.9 | Evaluation du Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium | 115 |
| 5.1.3.10 | Evaluation de l'émulsion contenant 15% d'acides- β (extraits de houblon)..... | 118 |
| 5.1.3.11 | Evaluation de la solution de monochloramine | 119 |
| 5.1.3.12 | Evaluation de la température d'extraction..... | 126 |
| 5.1.3.13 | Conclusions du module danger « QCAT » | 126 |
| 5.2 | Les modules de la phase simultanée..... | 127 |
| 5.2.1 | Le module danger « GreenScreen »..... | 127 |
| 5.2.1.1 | Présentation des principes de l'outil GreenScreen | 127 |
| 5.2.1.2 | Adaptation de l'outil GreenScreen par les experts de l'Anses | 128 |

| | | |
|-----------------|--|------------|
| 5.2.1.3 | Evaluation du formaldéhyde (en solution aqueuse à 30%) | 131 |
| 5.2.1.4 | Evaluation de l'acide peracétique en solution à 5%..... | 131 |
| 5.2.1.5 | Evaluation de l'acide peracétique en solution à 15%..... | 141 |
| 5.2.1.6 | Evaluation de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10% d'acides-β | 142 |
| 5.2.1.7 | Evaluation du produit Betastab A..... | 147 |
| 5.2.1.8 | Evaluation du Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium | 147 |
| 5.2.1.9 | Evaluation de l'émulsion contenant 15% d'acides-β (extraits de houblon)..... | 151 |
| 5.2.1.10 | Evaluation de la solution de monochloramine | 152 |
| 5.2.1.11 | Evaluation de la température d'extraction..... | 163 |
| 5.2.1.12 | Conclusions du module danger GreenScreen | 163 |
| 5.2.2 | Le module « Conditions d'exposition » | 164 |
| 5.2.2.1 | Evaluation du formaldéhyde en solution aqueuse à 30%..... | 165 |
| 5.2.2.2 | Evaluation de l'acide peracétique en solution à 5%..... | 167 |
| 5.2.2.3 | Evaluation de l'acide peracétique en solution à 15%..... | 168 |
| 5.2.2.4 | Evaluation de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10% d'acides-β | 169 |
| 5.2.2.5 | Evaluation du produit Betastab A et de l'émulsion contenant 15% d'acides-β (extraits de houblon) | 170 |
| 5.2.2.6 | Evaluation du Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium | 170 |
| 5.2.2.7 | Evaluation de la solution de monochloramine | 172 |
| 5.2.2.8 | Evaluation de la température d'extraction..... | 173 |
| 5.2.2.9 | Bilan des évaluations des alternatives | 173 |
| 5.2.3 | Le module « Estimation des coûts de substitution »..... | 175 |
| 5.2.3.1 | Evaluation du coût de la solution de formaldéhyde à 30% (scénario de référence)..... | 175 |
| 5.2.3.2 | Evaluation du coût des alternatives | 176 |
| 5.2.3.3 | Résultats et comparaison des coûts des scénarios de substitution du formaldéhyde pour la production sucrière..... | 180 |
| 5.2.3.4 | L'attribution des classes finales du module | 182 |
| 5.2.4 | Le module « Autres impacts »..... | 183 |
| 5.2.4.1 | Impacts au niveau réglementaire | 183 |
| 5.2.4.2 | Impacts d'ordre technologique | 183 |
| 5.2.4.3 | Impacts au niveau des interactions avec la flore microbienne | 184 |
| 5.2.4.4 | Impacts liés au stockage des alternatives | 184 |
| 5.2.5 | Présentation des résultats..... | 185 |
| 6 | Conclusions du groupe de travail | 188 |
| 7 | Recommandations | 193 |
| 8 | Bibliographie | 194 |
| 8.1 | Publications..... | 194 |
| 8.2 | Normes..... | 200 |
| 8.3 | Législation et réglementation | 200 |
| 8.4 | Bases de données | 201 |
| Annexe 1 | : Lettre de saisine | 204 |
| Annexe 2 | : Identification des alternatives au formaldéhyde à travers l'examen de la réglementation et du Codex | 208 |
| Annexe 3 | : Données supplémentaires sur le formaldéhyde et les alternatives..... | 236 |
| Annexe 4 | : Consultation publique | 263 |
| Annexe 5 | : Suivi des actualisations du rapport | 264 |

Sigles et abréviations

| | |
|------------------|--|
| Anses | : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail |
| AFCAS | : Association Française de la Canne à Sucre |
| AT | : Auxiliaire technologique |
| BCF | : Bioconcentration Factor |
| CE ₅₀ | : Concentration efficace médiane |
| CEDUS | : Centre d'Études et de Documentation du Sucre |
| CES | : Comité d'experts spécialisé |
| CIRAD | : Centre de coopération internationale en recherche agronomique |
| CIRC | : Centre international de recherche sur le cancer |
| CL ₅₀ | : Concentration létale médiane |
| CLP | : Classification, étiquetage et emballage (classification labelling and packaging) |
| CMR | : Cancérogène, mutagène et toxique pour la reproduction |
| DGCCRF | : Direction générale de la consommation, de la concurrence et de la répression des fraudes |
| DGPR | : Direction générale de la prévention des risques |
| DGS | : Direction générale de la santé. |
| DGT | : Direction générale du travail |
| DL ₅₀ | : Dose létale médiane |
| DOM | : Département d'Outre-Mer |
| DSL | : Domestic Substances List (Liste intérieure des substances d'Environnement et Changement climatique Canada) |
| ECHA | : Agence européenne des substances chimiques (European Chemicals Agency) |
| EPA | : European Protection Agency |
| ESPA | : Evaluation des substances et procédés soumis à autorisation en alimentation humaine |
| FAO | : Food and Agriculture Organization |
| FDS | : Fiche de données et de sécurité |
| FSTA | : Food Science and Technology Abstracts |
| GHS | : Système général harmonisé (Globally Harmonized System) |
| GT | : Groupe de travail |
| HSDB | : Base de données des substances chimiques (Hazard Substances Data Bank) |
| INRS | : Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles |
| IRIS | : Integrated Risk Information System |
| JECFA | : Joint Expert Committee on Food Additives |
| Kow | : Coefficient de partage n-octanol/eau |
| LOAEL | : Lowest Observed Adverse Effect Level |
| MAK | : Concentration maximale au poste de travail (Maximale Arbeitsplatz-Konzentration) |
| NC | : Non classé |
| NIH | : National Institutes of Health |
| NOAEL | : Dose sans effet adverse observé (No Observed Adverse Effect Level) |
| NOEC | : Concentration sans effet observé (No Observed Effect Concentration) |
| NR | : Non renseigné |
| NTP | : National Toxicology Program |
| OCDE | : Organisation de coopération et de développement économiques |
| OU | : Opération unitaire |
| Pe | : Point éclair |

| | |
|-------|---|
| PBT | : Persistant, bioaccumulable et toxique |
| QCAT | : Outil d'évaluation rapide des substances chimiques (Quick chemical assessment tool) |
| QSAR | : Relations quantitatives structure-activité (Quantitative structure-activity relationship) |
| SNFS | : Syndicat National des Fabricants de Sucre |
| Teb | : Température d'ébullition |
| TP | : Type de produit |
| UE | : Union Européenne |
| UNEP- | : Fiches d'informations du Programme des Nations-Unies pour l'environnement (Screening |
| SIDS | Information DataSet by United Nations Environment Programme) |
| UV | : Ultraviolet |
| VLEP | : Valeur limite d'exposition professionnelle |
| VSR | : Valeurs sanitaires de référence |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau 1 : Le risque microbiologique au sein du procédé d'obtention du sucre de betterave (Klaushofer et al. 1998)..... | 29 |
| Tableau 2 : Micro-organismes identifiés dans les raffineries de sucre (Day 1992 ; Kohout et al. 2020 ; Klaushofer et al. 1998)..... | 30 |
| Tableau 3 : Annexe I-A des auxiliaires technologiques autorisés (arrêté du 19 octobre 2006 modifié par arrêté du 22 avril 2020)..... | 33 |
| Tableau 4 : Utilisation du formaldéhyde comme auxiliaire technologique (Codex) | 34 |
| Tableau 5 : Assignation des classes du module « Capacités techniques » | 37 |
| Tableau 6 : Assignation des classes de danger selon l'outil QCAT..... | 38 |
| Tableau 7 : Assignation des classes de danger selon l'outil GreenScreen | 38 |
| Tableau 8 : Assignation des classes du module « Conditions d'exposition »..... | 39 |
| Tableau 9 : Assignation des classes du module « Estimation des coûts de substitution » | 39 |
| Tableau 10 : Alternatives potentielles identifiées dans la réglementation en vigueur..... | 40 |
| Tableau 11 : Alternatives potentielles (auxiliaires technologiques et procédés) identifiées dans la littérature scientifique pour l'opération de diffusion | 43 |
| Tableau 12 : Alternatives potentielles (auxiliaires technologiques et procédés) identifiées dans la littérature scientifique pour le stockage des sirops..... | 47 |
| Tableau 13 : Alternatives potentielles identifiées à travers l'examen des demandes d'autorisation d'emploi d'auxiliaires technologiques dans différents secteurs d'activité..... | 48 |
| Tableau 14 : Alternatives potentielles identifiées lors de l'audition du SNFS | 50 |
| Tableau 15 : Alternatives potentielles identifiées pour l'opération de diffusion..... | 51 |
| Tableau 16 : Alternatives potentielles identifiées pour la conservation des sirops de stockage | 56 |
| Tableau 17 : Paramètres permettant d'évaluer la fonction biostatique/biocide des alternatives | 58 |
| Tableau 18 : Evaluation des alternatives au formaldéhyde sur la base des CMI ou CMD rapportées dans la littérature pour la flore totale et pour un ensemble d'espèces thermophiles aérobies sporulantes | 81 |
| Tableau 19 : Comparaison des alternatives selon le module « Capacités techniques » pour l'opération de diffusion..... | 85 |
| Tableau 20 : Comparaison des alternatives selon le module « Capacités techniques » pour le stockage des sirops..... | 98 |
| Tableau 21 : Effets étudiés par l'outil QCAT | 100 |
| Tableau 22 : Evaluation du formaldéhyde en solution aqueuse à 30% selon l'outil QCAT | 102 |
| Tableau 23 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil QCAT pour l'acide peracétique | 104 |
| Tableau 24 : Niveaux de danger attribués aux effets de l'acide peracétique selon l'outil QCAT | 106 |
| Tableau 25 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil QCAT pour l'acide acétique..... | 106 |
| Tableau 26 : Niveaux de danger attribués aux effets de l'acide acétique selon l'outil QCAT | 107 |
| Tableau 27 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil QCAT pour le peroxyde d'hydrogène..... | 108 |
| Tableau 28 : Niveaux de danger attribués aux effets du peroxyde d'hydrogène selon l'outil QCAT .. | 110 |
| Tableau 29 : Evaluation de l'acide peracétique en solution à 5 % selon l'outil QCAT | 110 |
| Tableau 30 : Evaluation de l'acide peracétique en solution à 15 % selon l'outil QCAT..... | 111 |
| Tableau 31 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil QCAT pour l'extrait de houblon | 112 |
| Tableau 32 : Niveaux de danger attribués aux effets de l'extrait de houblon selon l'outil QCAT | 113 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 33 : Evaluation de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β selon l'outil QCAT | 114 |
| Tableau 34 : Evaluation du produit Betastab A selon l'outil QCAT | 115 |
| Tableau 35 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil QCAT pour l'hydroxyde de sodium | 116 |
| Tableau 36 : Niveaux de danger attribués aux effets de l'hydroxyde de sodium selon l'outil QCAT.. | 117 |
| Tableau 37 : Evaluation du Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium selon l'outil QCAT | 118 |
| Tableau 38 : Evaluation de l'émulsion contenant 15 % d'acides- β (extraits de houblon) selon l'outil QCAT | 118 |
| Tableau 39 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil QCAT pour l'hypochlorite de sodium..... | 120 |
| Tableau 40 : Niveaux de danger attribués aux effets de l'hypochlorite de sodium selon l'outil QCAT | 122 |
| Tableau 41 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil QCAT pour la monochloramine | 123 |
| Tableau 42 : Niveaux de danger attribués aux effets de la monochloramine selon l'outil QCAT | 125 |
| Tableau 43 : Evaluation de la solution de monochloramine et des réactifs pour obtenir cette solution (formulation d'ammoniac et hypochlorite de sodium) selon l'outil QCAT | 126 |
| Tableau 44 : Evaluation des alternatives selon l'outil QCAT | 126 |
| Tableau 45 : Effets étudiés par l'outil GreenScreen..... | 127 |
| Tableau 46 : Attribution des niveaux de danger à partir des données identifiées dans des listes B.. | 130 |
| Tableau 47 : Evaluation du formaldéhyde en solution aqueuse à 30% selon l'outil GreenScreen..... | 131 |
| Tableau 48 : Comparaison entre les niveaux de danger attribués aux effets de l'acide peracétique selon les outils QCAT et GreenScreen | 132 |
| Tableau 49 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil GreenScreen pour l'acide peracétique..... | 133 |
| Tableau 50 : Niveaux de danger attribués aux effets de l'acide peracétique selon l'outil GreenScreen | 135 |
| Tableau 51 : Comparaison entre les niveaux de danger attribués aux effets de l'acide acétique selon les outils QCAT et GreenScreen | 135 |
| Tableau 52 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil GreenScreen pour l'acide acétique | 136 |
| Tableau 53 : Niveaux de danger attribués aux effets de l'acide acétique selon l'outil GreenScreen . | 137 |
| Tableau 54 : Comparaison entre les niveaux de danger attribués aux effets du peroxyde d'hydrogène selon les outils QCAT et GreenScreen..... | 138 |
| Tableau 55 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil GreenScreen pour le peroxyde d'hydrogène | 139 |
| Tableau 56 : Niveaux de danger attribués aux effets du peroxyde d'hydrogène selon l'outil GreenScreen | 141 |
| Tableau 57 : Evaluation de l'acide peracétique en solution à 5% selon l'outil GreenScreen | 141 |
| Tableau 58 : Evaluation de l'acide peracétique en solution à 15 % selon l'outil GreenScreen | 142 |
| Tableau 59 : Comparaison entre les niveaux de danger attribués aux effets de l'extrait de houblon selon les outils QCAT et GreenScreen | 143 |
| Tableau 60 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil GreenScreen pour l'extrait de houblon..... | 144 |
| Tableau 61 : Niveaux de danger attribués aux effets de l'extrait de houblon selon l'outil GreenScreen | 146 |
| Tableau 62 : Evaluation de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β selon l'outil GreenScreen..... | 147 |
| Tableau 63 : Evaluation du produit Betastab A selon l'outil GreenScreen..... | 147 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 64 : Comparaison entre les niveaux de danger attribués aux effets de l'hydroxyde de sodium selon les outils QCAT et GreenScreen..... | 148 |
| Tableau 65 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil GreenScreen pour l'hydroxyde de sodium..... | 149 |
| Tableau 66 : Niveaux de danger attribués aux effets de l'hydroxyde de sodium selon l'outil GreenScreen..... | 151 |
| Tableau 67 : Evaluation du Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium selon l'outil GreenScreen..... | 151 |
| Tableau 68 : Evaluation de l'émulsion contenant 15 % d'acides-β (extraits de houblon) selon l'outil GreenScreen..... | 152 |
| Tableau 69 : Comparaison entre les niveaux de danger attribués aux effets de l'hypochlorite de sodium selon les outils QCAT et GreenScreen..... | 152 |
| Tableau 70 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil GreenScreen pour l'hypochlorite de sodium..... | 154 |
| Tableau 71 : Niveaux de danger attribués aux effets de l'hypochlorite de sodium selon l'outil GreenScreen..... | 157 |
| Tableau 72 : Comparaison entre les niveaux de danger attribués aux effets de la monochloramine selon les outils QCAT et GreenScreen..... | 157 |
| Tableau 73 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil GreenScreen pour la monochloramine..... | 159 |
| Tableau 74 : Niveaux de danger attribués aux effets de la monochloramine selon l'outil GreenScreen..... | 162 |
| Tableau 75 : Evaluation de la solution de monochloramine et des réactifs pour obtenir cette solution (formulation d'ammoniac et hypochlorite de sodium) selon l'outil GreenScreen..... | 163 |
| Tableau 76 : Evaluation des alternatives selon l'outil GreenScreen..... | 163 |
| Tableau 77 : Critères d'évaluation du module « Conditions d'exposition »..... | 164 |
| Tableau 78 : Définitions des classes du critère "Fréquence d'utilisation"..... | 164 |
| Tableau 79 : Définitions des classes du critère "Quantité utilisée"..... | 165 |
| Tableau 80 : Evaluation des "Conditions d'exposition" pour le formaldéhyde en solution aqueuse à 30 %..... | 167 |
| Tableau 81 : Evaluation des « Conditions d'exposition » pour l'acide peracétique en solution à 5%..... | 168 |
| Tableau 82 : Evaluation des "Conditions d'exposition" pour l'acide peracétique en solution à 15 %..... | 169 |
| Tableau 83 : Evaluation des "Conditions d'exposition" pour l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β..... | 170 |
| Tableau 84 : Evaluation des "Conditions d'exposition" pour le Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium..... | 171 |
| Tableau 85 : Evaluation des "Conditions d'exposition" pour la solution de monochloramine..... | 172 |
| Tableau 86 : Evaluation des "Conditions d'exposition" pour le procédé température d'extraction..... | 173 |
| Tableau 87 : Comparaison des alternatives selon le module "Conditions d'exposition"..... | 174 |
| Tableau 88 : Evaluation des coûts d'utilisation de la solution de formaldéhyde à 30 % (€ HT/campagne sucrière)..... | 176 |
| Tableau 89 : Evaluation des coûts d'utilisation de la solution d'acide peracétique à 5 % (€ HT/campagne sucrière)..... | 177 |
| Tableau 90 : Evaluation des coûts d'utilisation de la solution d'acide peracétique à 15 % (€ HT/campagne sucrière)..... | 177 |
| Tableau 91 : Evaluation des coûts d'utilisation de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β (€ HT/campagne sucrière)..... | 178 |
| Tableau 92 : Evaluation des coûts d'utilisation du produit Betastab A et de l'émulsion contenant 15 % d'acides-β (€ HT/campagne sucrière)..... | 178 |
| Tableau 93 : Evaluation des coûts d'utilisation de la solution de monochloramine (€ HT/campagne sucrière)..... | 179 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 94 : Evaluation de la puissance du flux d'eau chaude et du flux de cossettes pour une augmentation de 1°C dans le diffuseur | 180 |
| Tableau 95 : Coûts directs moyens (hors logistique) des scénarios de substitution du formaldéhyde pour la production sucrière (€ HT/ campagne) | 181 |
| Tableau 96 : Comparaison des alternatives selon le module « Estimation des coûts de substitution » | 182 |
| Tableau 97 : Comparaison des alternatives au formaldéhyde..... | 186 |
| Tableau 98 : Identification des autres impacts liés à la substitution | 187 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1 : Schéma du procédé général d'obtention du sucre extrait de la betterave (Decloux 2002).. | 24 |
| Figure 2 : Schéma d'un diffuseur horizontal (Decloux 2002) et photographie d'un diffuseur RT (SNFS 2014)..... | 25 |
| Figure 3 : Schéma du procédé général d'obtention du sucre extrait de la canne à sucre (« TagMyFood » 2020)..... | 27 |
| Figure 4 : Arbre de décision d'attribution des classes finales pour le module « Capacités techniques » | 84 |

1 Contexte, objet et modalités de traitement de la saisine

1.1 Contexte de la demande

Le formaldéhyde a été classé en 2004 par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) dans le groupe 1 des cancérogènes avérés pour l'espèce humaine et cette classification a été confirmée en octobre 2009 sur la base de l'induction de tumeurs du nasopharynx et de leucémies. En France, l'arrêté du 13 juillet 2006 a ajouté « les travaux exposant au formaldéhyde » à la liste des substances, mélanges et procédés cancérogènes au sens de l'article R. 4412-60 du Code du travail.

Au niveau européen, une évolution du classement de cancérogène de catégorie 2 à cancérogène de catégorie 1B a été adoptée par le règlement (UE) n° 605/2014 de la Commission du 5 juin 2014 modifiant aux fins de son adaptation au progrès technique le règlement CLP.

En France, sur les lieux de travail, la recherche de substitution des agents cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMR) de catégorie 1A ou 1B est une obligation qui s'impose à l'employeur. Elle est énoncée dans les principes généraux de prévention à l'article L. 4121-2 du Code du travail et est renforcée à l'article R. 4412-66. Ainsi, l'employeur doit pouvoir justifier des démarches fructueuses ou infructueuses qu'il a entreprises en vue de la substitution de tous les agents ou procédés CMR de catégories 1A et 1B inventoriés sur le lieu de travail. Le résultat de ces investigations doit, notamment, figurer dans le document unique d'évaluation des risques. Seul un argumentaire technique fondé est recevable pour justifier de la non-substitution d'un agent ou procédé CMR de catégorie 1A ou 1B par un agent ou un procédé non ou moins dangereux.

Lorsque l'application du principe de substitution s'avère impossible, l'employeur doit mettre en œuvre tous les moyens permettant de réduire l'exposition en utilisant des mesures de prévention et de protection adaptées (système clos, autres moyens de protection collective, puis moyens de protection individuelle mais également formation et information du personnel, surveillance médicale).

1.2 Objet de la saisine

Compte-tenu de ces nouvelles informations sur les propriétés dangereuses du formaldéhyde et la priorité à la substitution en matière de gestion des risques professionnels, l'Anses a été saisie, en date du 09 octobre 2014 (reçu par courrier le 22 janvier 2015), de manière conjointe par la direction générale du travail (DGT), la direction générale de la santé (DGS), la direction générale de la consommation, de la concurrence et de la répression des fraudes (DGCCRF) et la direction générale de la prévention des risques (DGPR), pour une « Demande d'avis relatif à l'utilisation de substituts au formaldéhyde dans différents secteurs d'activité ».

Il est demandé à l'Anses d'éclairer les pouvoirs publics :

- sur l'intérêt du formaldéhyde par rapport aux autres substituts pour **le diagnostic en matière d'anatomie et cytologie pathologiques** dans les situations de routine et

dans des situations particulières pour lesquelles le formaldéhyde reste indispensable et qu'il conviendra de préciser ;

- sur l'intérêt du formaldéhyde par rapport aux autres substituts pour les actes de **thanatopraxie**, avec un état des lieux sur les travaux en cours au niveau européen dans le cadre du règlement biocide en matière d'évaluation de la substance active formaldéhyde (TP 2, 3, 20 et 22). Par ailleurs, les directions souhaiteraient disposer, dans le cadre des travaux menés sur les substituts au formaldéhyde en anatomie et en cytologie pathologiques, d'une analyse sur les possibilités d'utilisation de ces substituts dans certains types de produits biocides¹, et notamment en TP 22, et sur les conséquences éventuelles en termes de toxicité et d'écotoxicité ;
- sur l'intérêt du formaldéhyde par rapport aux autres substituts pour l'utilisation en **alimentation animale** en tant qu'auxiliaire technologique pour la protection contre la dégradation ruminale, en tant qu'additif conservateur, en tant qu'additif d'ensilage et en tant qu'additif visant à limiter ou à réduire la charge microbienne des organismes pathogènes présents dans les aliments des animaux ;
- sur l'intérêt du formaldéhyde par rapport aux autres substituts pour l'utilisation en **alimentation humaine** en tant qu'auxiliaire technologique pour d'une part la fabrication de certains alginates et d'autre part l'utilisation comme bactériostatique dans la filière du secteur du sucre.

Si des substituts au formaldéhyde peuvent être utilisés, les directions souhaitent que soit étudiée leur toxicité pour les professionnels et la population générale.

1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

L'Anses a créé le groupe de travail (GT) « Formaldéhyde et substituts » le 14 septembre 2015.

L'Anses a confié au GT « Formaldéhyde et substituts », rattaché au comité d'experts spécialisé (CES) « Valeurs sanitaires de référence (VSR) » l'instruction de cette saisine.

Les travaux relatifs à la substitution du formaldéhyde en alimentation humaine dans le secteur sucrier, objets du présent rapport, ont fait l'objet d'une rédaction conjointe entre un agent et un expert rapporteur du GT puis ont été suivis et présentés au CES tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques le 23 janvier 2020 et le 19 mars 2020. Les travaux ont aussi été présentés au CES « Evaluation des risques biologiques dans les aliments » (CES BIORISK) le 26 février 2020.

Ces travaux sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires.

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) ».

Ces travaux ont été validés pour mise en consultation publique par le CES « Valeurs sanitaires de référence » le 14 mai 2020.

¹ Toute substance ou tout mélange, sous la forme dans laquelle il est livré à l'utilisateur, constitué d'une ou plusieurs substances actives, en contenant ou en générant, qui est destiné à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière par une action autre qu'une simple action physique ou mécanique (Règlement (UE) n°528/2012)

Le rapport d'expertise collective a fait l'objet d'une consultation publique du 25 mai au 15 juin 2020. Les personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe 4. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le GT « Formaldéhyde et substituts » puis le CES VSR qui a adopté cette version finalisée le 2 juillet 2020.

1.4 Champ d'expertise de l'étude

Les utilisations du formaldéhyde dans les 4 secteurs d'activité précédemment décrits s'inscrivent dans un contexte où il existe, d'une part un référentiel international ou une autorisation de mise sur le marché qui a été délivrée par les autorités européennes ou françaises légitimant ces usages du formaldéhyde et d'autre part, il y a les obligations du Code du travail qui, suite à la classification du formaldéhyde, indiquent que la première des actions à mener est la substitution.

Les ministères de tutelles demandent à l'Anses de justifier l'intérêt du formaldéhyde par rapport aux autres substituts dans ces secteurs d'activités. Les experts de l'Anses estiment que la question posée revient à justifier l'utilisation d'un cancérigène de catégorie 1B par rapport à des substituts potentiellement moins dangereux. Les experts préfèrent se poser la question dans le sens inverse en souhaitant identifier des substituts moins dangereux capables de substituer la substance cancérigène dans les 4 secteurs d'activités.

Les experts de l'Anses ont développé leur propre méthode de travail afin de pouvoir comparer et évaluer des substituts à une substance chimique dangereuse en s'appuyant sur une revue de la littérature. La description de cette méthode fait l'objet d'un rapport de l'Anses intitulé « Document méthodologique de comparaison des alternatives à une substance chimique » (Anses 2017). La méthode est ici appliquée aux substituts identifiés en alimentation humaine dans le secteur sucrier.

Le présent rapport détaille la partie de la saisine n° 2014-SA-0236 relative à l'étude des alternatives potentielles au formaldéhyde dans le secteur sucrier.

1.5 Prévention des risques de conflits d'intérêts

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 publiées sur le site internet de l'agence (www.anses.fr).

2 L'utilisation du formaldéhyde en alimentation humaine dans le procédé sucrier

2.1 Le secteur sucrier en France

L'industrie sucrière produit du sucre à partir de végétaux tels que la canne à sucre ou la betterave sucrière. La France est le 9^{ème} producteur mondial (moyenne sur 3 ans) et le 1^{er} producteur européen de sucre de betterave ou de canne (campagne 2018-2019). En 2018-2019, la production française de sucre s'élevait à 5,29 millions de tonnes² dont 96,5 % de sucre de betterave et 3,44 % de sucre de canne. Composante majeure du secteur agroalimentaire national, la filière sucre française emploie près de 46 000 personnes, approvisionne de nombreuses industries, contribue au développement des biocarburants et réalise un chiffre d'affaires annuel de 3,8 milliards d'euros (CEDUS 2020).

2.1.1 La filière du sucre de betterave

La France est le 2^{ème} producteur mondial de sucre de betterave ; 5,105 millions de tonnes de sucre de betterave ont été produites durant la campagne 2018-2019. Les betteraves sont cultivées sur 485 000 ha³ dans 8 régions essentiellement situées dans le nord et l'est de la France (CEDUS 2020).

En 25 ans, ce secteur a subi d'importantes restructurations avec un nombre d'usines passant de 50 en 1990 à 25 en 2018 (SNFS 2016). Ces 25 sucreries se répartissent entre 5 groupes industriels : Cristal Union (10 sucreries), Tereos (9 sucreries), Saint Louis Sucre (4 sucreries), Lesaffre Frères (1 sucrerie) et Ouvré et Fils SA (1 sucrerie). Si le nombre d'usines a été divisé par 2 au cours de ces dernières années, la capacité de production de sucre a en revanche augmenté. Cette croissance s'explique principalement par l'augmentation de la consommation humaine (SNFS 2016).

Les sucreries produisent du sucre de betterave pendant environ trois mois d'octobre à décembre en fonctionnant 7 j/7 et 24 h/24 (CEDUS 2020).

Les statistiques de production de betteraves et de teneur en sucre entre 2007 et 2019 montrent des données assez stables d'une année sur l'autre. La production est en moyenne de 34,9 millions de tonnes de betteraves avec une variabilité d'environ 12%, traduisant une croissance du marché et non une variabilité de la production. La teneur en sucre est en moyenne de 18,3% avec une variabilité d'environ 3% (Wisotzki 2019).

2.1.2 La filière du sucre de canne

La France, l'Espagne et le Portugal sont les seuls pays de l'Union Européenne à cultiver la canne à sucre. Pour la France, les sucreries, localisées dans 3 départements d'outre-mer

² La définition de la production de sucre (Règlement (UE) 2017/1185) comptabilise les quantités produites au stade sirop quel que soit l'usage ultérieur (alimentaire, non alimentaire, alcool/éthanol).

³ Ce chiffre comprend aussi les surfaces agricoles françaises de betteraves réservées à la production d'alcool et de bioéthanol.

(DOM) - la Réunion (2 sucreries), la Guadeloupe (2 sucreries) et la Martinique (1 sucrerie) - ont produit 243 842 tonnes de sucre de canne pour 38 161 ha de culture lors de la campagne 2017-2018. La récolte des cannes a lieu de février à juin aux Antilles et de juillet à décembre à la Réunion. La canne est destinée à la production de sucre brut (1 t de tiges de canne permet l'obtention de 100-150 kg de sucre), mais également de rhum et d'alcool agricole (CEDUS 2020). La canne à sucre peut aussi permettre la production d'énergie électrique et de biocarburants ; 310 kg de bagasse permettent d'obtenir 130 kWh d'électricité et 1 t de tiges de canne permet de produire environ 100 L d'éthanol carburant. L'exploitation de la canne présente d'autres perspectives de débouchés tels que la chimie, les bioplastiques, la construction ou le papier ; l'utilisation de 10 % de la bagasse permet d'obtenir 3,2 millions de tonnes de pâte à papier par an (AFCAS 2020; CIRAD 2020).

À l'échelle mondiale, la canne est la plus importante source de production de sucre ; 80 % du sucre produit sont issus de ce végétal. La canne représente par ailleurs plus de 20 % de la biomasse agricole produite sur la Terre. Environ 142 millions de tonnes de sucre de canne sont produites par an par 69 pays (AFCAS 2020; CIRAD 2020). Le principal pays producteur de canne à sucre est le Brésil. Sa production, dont plus de 50 % sont destinés à l'éthanol carburant, représente 62 % de la production mondiale de sucre de canne (AFCAS 2020).

2.2 Le procédé sucrier

2.2.1 Génie Industriel Agroalimentaire : opérations unitaires et auxiliaires technologiques

Le procédé sucrier repose sur des concepts de Génie des procédés dans le domaine agroalimentaire. Les procédés visant à produire des ingrédients ou des denrées alimentaires, tels que le procédé sucrier, mettent en œuvre une succession d'opérations unitaires (OU) qui ont pour objectif de déstructurer/fragmenter, restructurer/transformer et/ou assembler. Les OU impliquent des transferts de chaleur, matière ou quantité de mouvement, avec ou sans couplage, et des (bio)-réactions. Les OU peuvent être plus ou moins complexes et innovantes (pompage, séchage, traitement thermique, distillation, séparation solide-liquide, évaporation, etc.) mais elles reposent toujours sur une base technologique, une maîtrise des conditions opératoires (Sciences pour l'ingénieur) et une connaissance biochimique et physico-chimique des matrices (Sciences des aliments). Une ligne ou une filière de production agroalimentaire qui associe différentes OU peut aussi nécessiter l'emploi d'auxiliaires technologiques (AT).

Un auxiliaire technologique (CODEX ALIMENTARIUS 1995, Décret n° 2001-725 du 31 juillet 2001, Règlement (CE) n° 1333/2008, Décret n° 2011-509 du 10 mai 2011) est défini comme une substance non consommée comme ingrédient alimentaire en soi ; volontairement utilisée dans la transformation de matières premières, de denrées alimentaires ou de leurs ingrédients pour répondre à un objectif technologique pendant le traitement ou la transformation. Cette utilisation peut avoir pour résultat la présence non intentionnelle mais techniquement inévitable de résidus de cette substance ou de ses dérivés dans le produit fini, à condition que ces résidus n'aient pas d'effets technologiques sur le produit fini. Dans l'industrie agroalimentaire, le formaldéhyde est employé comme AT au sein du procédé sucrier.

Les objectifs d'un technologue (Ingénieur IAA) sont par priorité croissante : (i) de maîtriser les transferts et les (bio)-réactions, (ii) de contrôler les procédés (conditions opératoires), (iii)

d'assurer la compétitivité et l'efficacité des OU et (iv) d'améliorer la qualité et la sécurité des produits.

Les parties subséquentes décrivent spécifiquement le procédé sucrier à partir de la betterave sucrière et de la canne à sucre ainsi que le rôle du formaldéhyde comme auxiliaire technologique.

2.2.2 Le procédé d'obtention du sucre de betterave

Le procédé d'obtention du sucre extrait de la betterave, schématisé par la Figure 1, repose sur la succession des étapes décrites ci-dessous (Aubry et Gasnot 2015; CEDUS, Mathlouthi, et Rogé 2010; SNFS 2008, 2016; Decloux 2002, 2003). Une raffinerie de sucre est une industrie agroalimentaire assimilable à une industrie lourde car elle requiert des équipements industriels de taille importante pouvant traiter plusieurs centaines de tonnes de betterave par heure.

- Les betteraves, préalablement débarrassées par **lavage** de la terre qui les accompagne et séparées des feuilles et des pierres, sont **découpées en fines lanières ou « cossettes »**.
- Le jus sucré est extrait à l'eau chaude (70-75°C) dans un appareil fonctionnant en continu et à contre-courant cossettes/eau ; il s'agit de l'opération de « **diffusion** ». Au cours de cette étape, l'eau chaude s'enrichit en sucre au fur et à mesure que les betteraves s'en appauvrissent. Ainsi, à la fin de la diffusion, les cossettes ressortent d'un côté du procédé pour être valorisées en pulpes destinées à l'alimentation animale après pressage et séchage ; un jus brut chargé en saccharose est récupéré de l'autre côté. Ce jus brut obtenu par diffusion contient la plupart des constituants du suc cellulaire (autres sucres, acides aminés, bêtaïne, anions organiques et minéraux, métaux, pectines, protéines, etc.). Les eaux utilisées à ce poste peuvent être considérées comme un auxiliaire de fabrication puisqu'elles n'affectent pas la qualité du sucre, qui est ensuite extrait sous une forme très pure à l'étape de la cristallisation. À ce niveau, des eaux entièrement recyclées sont utilisées, provenant de la betterave elle-même. Un apport d'eau initial qui n'affecte pas la salubrité du sucre peut être nécessaire au démarrage de la production au début de la campagne sucrière.
- Le jus brut est **épuré par un procédé calco-carbonique** à une température moyenne de 85°C. Le traitement par la chaux précipite les substances colloïdales, le calcium, le magnésium, les métaux et les anions dont les sels de calcium sont peu solubles. Ces éléments, rassemblés dans les écumes, sont séparés du jus par **filtrations ou décantations**. En fin d'épuration, le jus est environ à pH 9. L'étape suivante est l'**évaporation** pendant laquelle le jus est **concentré** aux environs de 70 Brix⁴.
- La température du début de l'évaporation est d'environ 130°C pour terminer à 90°C sous vide. Avant l'étape d'évaporation, une faible dose de sulfite est ajoutée (en moyenne entre 100 et 400 g de SO₂ pour une tonne de betteraves) afin de limiter la formation de matières colorantes au cours de l'opération. Cet apport n'affecte pas le produit fini, le sucre blanc ayant toujours une teneur en SO₂ inférieure ou égale à 10 mg/kg.

⁴ 1°Brix correspond à 1 g de saccharose (matière sèche soluble) pour 100 g de solution. Cette unité sert à quantifier la fraction de sucre d'un liquide et se mesure à l'aide d'un réfractomètre grâce à l'indice de réfraction de la solution.

- L'étape de **crystallisation** permet d'obtenir du sucre cristallisé. Cette étape, qui peut être assimilée à une cuisson, porte généralement le produit à une température avoisinant les 80°C sous vide. On obtient en fin de cuisson un mélange de liquide et de cristaux nommé « masse cuite ». La masse cuite obtenue est coulée dans des malaxeurs et le sucre blanc est séparé de l'eau mère par turbinage et par rinçage à l'eau ou à la vapeur, au cours de l'opération de « **clairçage** ».
- Le sucre blanc est ensuite séché, puis stocké en attente de sa commercialisation. L'eau mère contient encore du sucre qui sera cristallisé en 2^{ème} ou en 3^{ème} jet. Le sucre moins pur obtenu à ce niveau est généralement « refondu » et renvoyé en tête de l'atelier de cristallisation. L'eau mère du dernier jet de cristallisation est la mélasse. Elle est encore riche en sucre (environ 50 %) et contient en outre tous les composants de la betterave autres que le sucre n'ayant pas été éliminés par épuration à la chaux. Le sucre blanc **stocké** dans des silos de plusieurs milliers de tonnes se conserve plusieurs années à la condition qu'il soit gardé sec, à une température voisine de 25°C.

L'harmonisation des législations nationales au niveau européen a permis d'introduire des définitions communes des différentes formes de sucre destinées à l'alimentation humaine⁵ issues de ce procédé. Les spécifications techniques du sucre mi-blanc, sucre ou sucre blanc, pour chaque type de sucre, sucre raffiné ou sucre blanc raffiné et sucre liquide sont stipulées

⁵ Définitions des différentes formes de sucre issues de la Directive 2001/111/CE du Conseil du 20 décembre 2001 et de la norme Codex pour les sucres (CODEX STAN 212-1999) :

A. Dénominations et définitions des produits :

1. Sucre mi-blanc : Le saccharose purifié et cristallisé, de qualité saine, loyale et marchande, et qui répond aux caractéristiques suivantes : a) polarisation pas moins de 99,5°Z, b) teneur en sucre inverti pas plus de 0,1 % en poids et c) perte au séchage pas plus de 0,1 % en poids.
2. Sucre ou sucre blanc : Le saccharose purifié et cristallisé, de qualité saine, loyale et marchande, et qui répond aux caractéristiques suivantes : a) polarisation pas moins de 99,7°Z, b) teneur en sucre inverti pas plus de 0,04 % en poids et c) perte au séchage pas plus de 0,06 % en poids et d) type de couleur pas plus de 9 points déterminés conformément à la partie B, point a).
3. Sucre raffiné ou sucre blanc raffiné : Le produit qui répond aux caractéristiques visées au point 2 a), b) et c) et dont le nombre de points, déterminé conformément aux dispositions de la partie B, ne dépasse pas 8 au total et pas plus de : 4 pour le type de couleur, 6 pour la teneur en cendres et 3 pour la coloration en solution.
4. Sucre liquide : La solution aqueuse de saccharose qui répond aux caractéristiques suivantes : a) matière sèche pas moins de 62 % en poids, b) teneur en sucre inverti (quotient du fructose par le dextrose : $1,0 \pm 0,2$), pas plus de 3 % en poids sur la matière sèche et c) cendres conductimétriques pas plus de 0,1 % en poids sur la matière sèche, selon le mode de détermination défini à la partie B, point b) et d) coloration en solution pas plus de 45 unités ICUMSA.

- B. Mode de détermination du type de couleur, de la teneur en cendres conductimétriques et de la coloration de la solution du sucre (blanc) et du sucre (blanc) raffiné définis à la partie A, points 2 et 3

Un point correspond :

- a) en ce qui concerne le type de couleur, à 0,5 unité, le calcul étant effectué selon la méthode de l'Institut pour la technologie agricole et l'industrie sucrière de Brunswick, visée à l'annexe, partie A, point 2, du règlement (CEE) no 1265/69 de la Commission du 1er juillet 1969 concernant les méthodes de détermination de qualité applicables au sucre acheté par les organismes d'intervention (1);
- b) en ce qui concerne la teneur en cendres, à 0,0018 %, le calcul étant effectué selon la méthode de l'International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis (ICUMSA), visée à l'annexe, partie A, point 1, du règlement (CEE) no 1265/69;
- c) en ce qui concerne la coloration en solution, à 7,5 unités, le calcul étant effectué selon la méthode de l'ICUMSA visée à l'annexe, partie A, point 3, du règlement (CEE) no 1265/69.

dans la Directive 2001/111/CE du Conseil du 20 décembre 2001 relative à certains sucres destinés à l'alimentation humaine.

Le formaldéhyde est employé comme AT au sein du procédé d'obtention du sucre de betterave. Les points d'ajout de cet AT, matérialisés sur la Figure 1 par les encadrés rouges, se situent potentiellement au niveau des étapes suivantes : tapis jus-cossette, tête de diffusion, diffusion, fin de diffusion, soutirage à chaud, bac de recirculation et tank de stockage des sirops concentrés. En aval de l'opération de chaulage, si certaines usines diffèrent une partie de leur cristallisation ou de leur distillation dans l'année, les sirops issus de l'étape d'évaporation peuvent être stockés et stabilisés avec du formaldéhyde (Anses 2013). Le rôle revendiqué de cet AT est décrit dans le paragraphe 2.2.4.1.

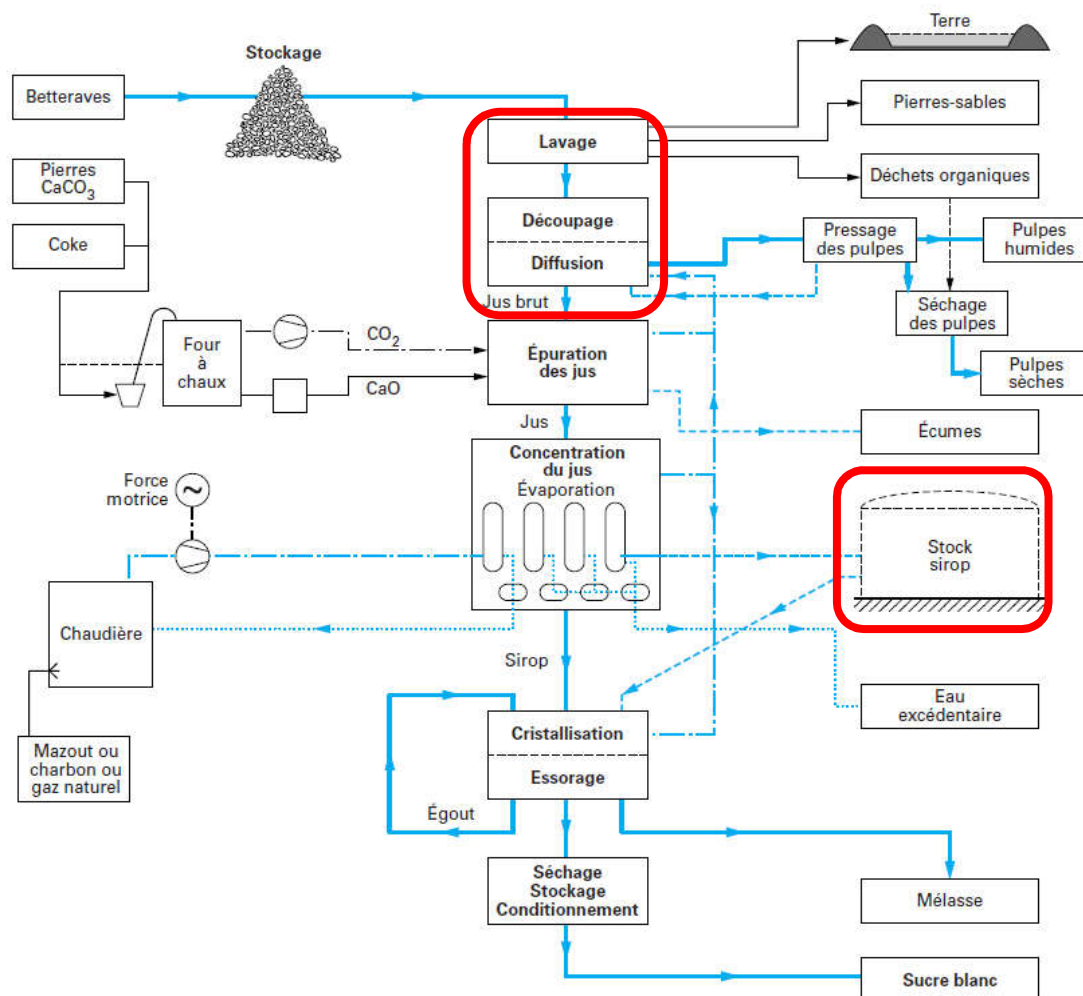


Figure 1 : Schéma du procédé général d'obtention du sucre extrait de la betterave (Decloux 2002)

Les opérations unitaires et zones d'ajout de formaldéhyde sont encadrées en rouge.

■ La technologie des diffuseurs utilisés en France

Le point majeur d'ajout du formaldéhyde est localisé au niveau des diffuseurs. Les diffuseurs sont de gros tubes verticaux ou horizontaux. Seuls les diffuseurs horizontaux de type RT sont rotatifs. Les diffuseurs permettent d'optimiser le contact entre l'eau et les cellules des cossettes qui contiennent le sucre, afin d'obtenir la meilleure extraction possible. Les diffuseurs horizontaux ont une longueur pouvant varier de 25 à 40 mètres de longueur pour 6 à 8 mètres de diamètre et sont animés d'une vitesse de rotation entre 30 et 45 tour/min. Les

flux d'eau chaude et de cossettes dans un diffuseur à contre-courant sont respectivement de 300-600 m³/h et 200-400 t/h. La température à l'intérieur du diffuseur varie entre 70 et 73°C. Le temps de séjour des cossettes dans le diffuseur est important (45 à 70 minutes) (Figure 2).

L'optimisation des rendements d'extraction avec des consommations énergétiques les plus faibles possibles fait l'objet d'une recherche permanente de la filière (SNFS 2016). Loginova 2011 et van der Poel 1998 décrivent les principales technologies de diffuseurs en sucrerie. Les principaux types de diffuseurs travaillant en continu sont les suivants : diffuseurs rotatifs (diffuseur RT), auges inclinées (diffuseur DDS), diffuseurs à chaînes (diffuseur Olier, diffuseur J, diffuseur Silver), tours verticales (diffuseur BMA) et les appareils à recirculation forcée (diffuseur De Smet).

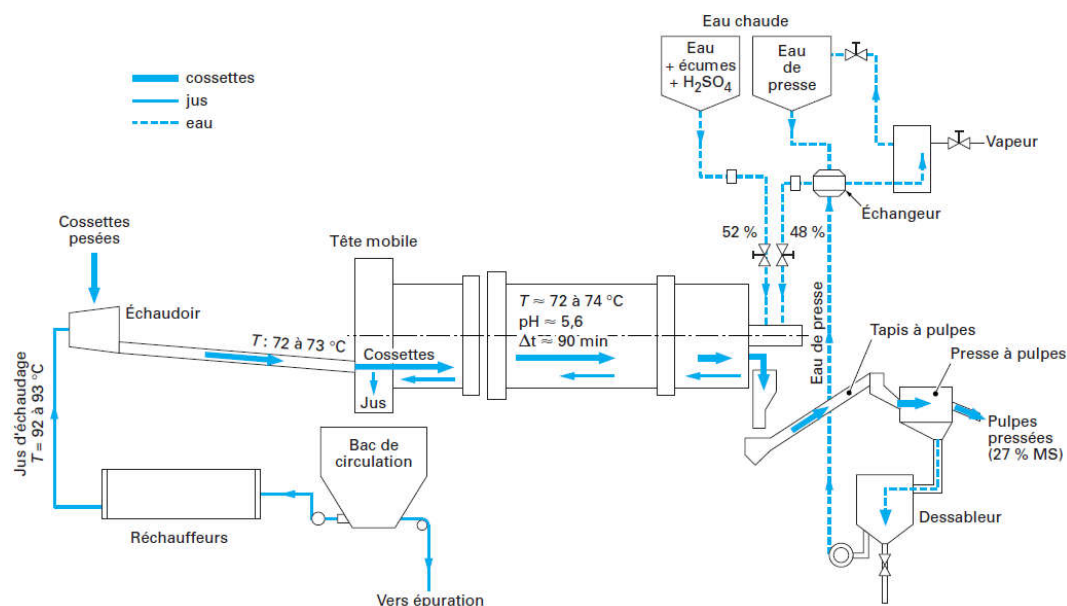


Figure 2 : Schéma d'un diffuseur horizontal (Decloux 2002) et photographie d'un diffuseur RT (SNFS 2014)

En 2016, 4 technologies de diffuseur sont présentes en France :

- les diffuseurs avec un point froid, c'est-à-dire munis d'un préparateur de cossettes ;
- les diffuseurs horizontaux munis d'un tube tournant (RT) ;
- les diffuseurs horizontaux à pompe (De Smet) ;
- les diffuseurs verticaux, technologie plus récente faisant entrer la pulpe par le bas du diffuseur et faisant descendre l'eau de la tour.

En France, 18 des 25 raffineries de sucre de betterave possèdent une rotative horizontale mais à terme, la tour verticale devrait supplanter cette technologie car elle offre une meilleure efficacité (réduction de 10 à 15 % d'eau pour extraire le sucre, gain d'énergie, temps de contact accru). Il est à noter que la durée de vie d'un équipement est d'environ 50 ans (SNFS 2016).

2.2.3 Le procédé d'obtention du sucre de canne

Le procédé standard d'extraction du sucre de canne blanc est assez semblable à celui du sucre de betterave. Le saccharose contenu dans les tiges est extrait en étant isolé des autres constituants du végétal par des processus industriels successifs (CEDUS, Mathlouthi, et Rogé 2005; Arzate 2005; AFCAS 2020; Chen et Chou 1993; « How sugar is made - manufacture, used, processing, parts, components, composition, steps, product » 2020). Excepté pour l'étape d'extraction initiale, les opérations sont similaires au procédé d'obtention du sucre de betterave.

Les différentes étapes de ce procédé sont brièvement décrites ci-dessous et schématisées en Figure 3.

- **Récolte** : La récolte consiste à couper les tiges en laissant la partie basse, appelée la « souche », pour permettre la pousse des talles (touffe de tige de canne à sucre) et la croissance de nouvelles tiges. Une fois coupées, les tiges doivent être apportées à l'usine dans les deux jours, car la teneur en sucre diminue rapidement. La récolte est donc une étape cruciale et repose sur l'organisation de l'approvisionnement des usines selon leurs capacités de broyage et de production de sucre, de rhum, de carburant éthanol et d'autres produits. Ceci justifie l'implantation des sucreries à proximité des zones de culture.
- **Réception et préparation des cannes à l'usine** : À l'entrée de l'usine, chaque chargement de tiges de canne est pesé et la teneur en sucre est analysée. Une fois arrivée au moulin, la canne est déchargée mécaniquement et les excès de terre et de roches sont enlevés. La canne est nettoyée en étant aspergée avec de l'eau chaude (présence de rares roches et de déchets encombrants, de feuilles) ou en étant étalée sur des convoyeurs passant sous de puissants jets d'eau et des tambours peigneurs. À ce stade, la canne est propre et prête à être broyée.
- **Découpage et broyage** : Les tiges de canne à sucre doivent être déchiquetées pour permettre l'extraction du sucre. Les tiges sont donc découpées/hachées en petits morceaux. La canne est préparée pour le broyage : (i) par des couteaux tournants qui coupent les tiges en morceaux (100 mm de longueur, 4 mm de diamètre), (ii) par des broyeurs à marteaux qui déchiquettent les tiges de canne sans en extraire le jus, (iii) puis par des cylindres broyeurs (moulins) fortement rainurés qui cassent la canne et extraient une grande partie du jus (extraction). Plus généralement, les tiges de canne peuvent être découpées et broyées *via* une combinaison de deux ou trois de ces méthodes.
- **Extraction du jus de canne** : Comme décrit précédemment, afin d'extraire le jus, le processus de pressage consiste à écraser les tiges entre les rouleaux métalliques lourds et rainurés pour séparer la fibre (bagasse) du jus qui contient le sucre. Les fibres sont simultanément arrosées à l'eau chaude et pressées/broyées dans une batterie de moulins à cylindres. Les moulins sont constitués de multiples unités de combinaisons à trois étages par lesquelles passe successivement la canne ou la bagasse broyée. Au fur et à mesure que la canne est broyée, de l'eau chaude (ou une combinaison d'eau chaude et de jus impur récupéré) est pulvérisée sur la canne broyée à contre-courant au moment où elle

quitte chaque moulin. Ce procédé appelé imbibition (ou plus rarement, saturation ou macération) comporte de nombreuses modifications. Dans les meilleures pratiques, plus de 95 % du sucre de la canne passe dans le jus extrait (le vesou est le jus extrait du 1^{er} moulin) ; ce pourcentage est appelé l'extraction du saccharose (ou extraction Pol) ou plus simplement, l'extraction. La bagasse finale (ou mélasse) du dernier moulin contient le sucre non extrait, la fibre ligneuse et l'eau (45-55 %). La bagasse peut être utilisée sous forme de combustibles (chaudières pour la production d'électricité), de fourrage pour les animaux mais aussi comme matière première de papiers, cartons, isolants thermiques, films ou textiles.

- **Filtration** : Le jus de canne de couleur noire-verdâtre est trouble et acide ; il possède une composition différente du jus issu de la betterave. Il est notamment plus riche en sucres réducteurs et en composés phénoliques (colorants). Le jus de canne est filtré sur un tamis pour éliminer les impuretés ligneuses. Cette étape permet de séparer le jus de canne d'un résidu fibreux. Le jus de canne obtenu contient alors 80 à 85 % d'eau, 10 à 20 % de sucre et 0,7 à 3 % de composés organiques et minéraux.

Le jus est ensuite chauffé en présence d'agents, tels que le carbonate de calcium, l'hydroxyde de calcium, le dioxyde de carbone (clarification calco-carbonique) et le dioxyde de soufre, qui précipitent les protéines et autres substances secondaires. Les sucreries de canne ne réalisent pas d'épuration calco-carbonique mais plutôt une alcalinisation progressive du jus jusqu'à l'obtention d'un pH supérieur à 8. Par la suite, la solution sucrée est filtrée et soumise à une évaporation initiale à 105°C pour insolubiliser les flocculats, suivie d'une évaporation à vide jusqu'à la formation d'un sirop présentant des signes de cristallisation initiale. Ce sirop, appelé « masse-cuite », est soumis à une nouvelle évaporation jusqu'à ce que le processus de cristallisation soit avancé. Le sirop recueilli après cristallisation et essorage du sucre de canne, également appelé « eau mère », est encore chargé en sucre. Il subit alors une nouvelle cuisson et un nouvel essorage qui permettent d'obtenir le sucre dit de « deuxième jet », plus coloré et moins pur que le sucre de premier jet. Ce sirop de deuxième jet, toujours riche en sucre, est à son tour réintroduit dans le cycle pour donner un sucre de troisième jet, brun et chargé d'impuretés (le sucre roux), ainsi qu'un dernier sirop visqueux et très coloré, appelé « mélasse ». Les cristaux de sucre issus de la canne sont naturellement colorés. Leur couleur rousse est due à la présence de matières organiques et de pigments. Le raffinage du sucre brut est donc effectué par la suite dans les « raffineries » situées dans les pays importateurs.

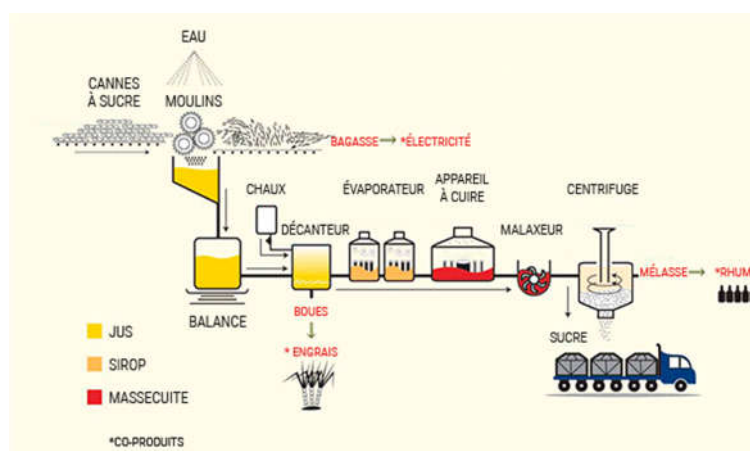


Figure 3 : Schéma du procédé général d'obtention du sucre extrait de la canne à sucre (« TagMyFood » 2020)

2.2.4 Le rôle technologique revendiqué du formaldéhyde au sein du procédé sucrier

2.2.4.1 Le rôle du formaldéhyde au sein du procédé d'obtention du sucre de betterave

Les conditions agronomiques et météorologiques de production (humidité, sécheresse, stress mécanique, stress thermique, gel/dégel) peuvent affecter l'état sanitaire des betteraves, comme pour toute culture. Lors de la récolte, les betteraves sucrières (racines) sont arrachées du sol avec des feuilles ou des pierres puis elles sont stockées. Malgré un lavage à froid puis une découpe effectuée sur un produit propre (non stérile), de la terre adhérant à la racine et des impuretés provenant du sol peuvent persister. L'eau de lavage des betteraves peut aussi être une source d'impuretés. Les conditions et le temps de stockage sont également des paramètres importants pouvant affecter la qualité sanitaire des betteraves. Au cours du procédé, des contaminations microbiennes (bactéries à Gram positif ou négatif, bactéries mésophiles⁶ ou thermophiles⁷, levures et moisissures) peuvent alors se développer (Tableaux 1 et 2). La prolifération des micro-organismes au niveau de l'opération unitaire de diffusion s'explique en particulier par le procédé d'extraction du sucre. Le sucre est extrait en faisant circuler à contre-courant les cossettes de betteraves et de l'eau chaude à 70°C-75°C dans un milieu non stérile. De plus, le temps de séjour des cossettes dans le diffuseur est important (45 à 70 minutes), ce qui offre des conditions favorables au développement des micro-organismes (Figure 2) (Decloux 2002; CEDUS, Mathlouthi, et Rogé 2010; SNFS 2016; Klaushofer et al. 1998). L'aération du milieu et la teneur en oxygène dissous dépendent étroitement des technologies de diffuseur et constituent des paramètres clés pour le développement de la flore microbienne aérobie. Par ailleurs, il est à souligner que les diffuseurs verticaux, qui devraient à terme supplanter les diffuseurs horizontaux (§ 2.2.2.1), créent un milieu de culture encore plus favorable à l'infestation microbienne (SNFS 2016).

Les produits engagés dans l'étape de diffusion (jus, mélange jus-cossettes, pulpes) ainsi que le sirop intermédiaire conservé dans les tanks de stockage constituent des milieux tout à fait propices au développement des micro-organismes (mésophiles, thermophiles, levures, moisissures) provenant notamment de la terre adhérant à la betterave mais aussi de l'environnement immédiat du procédé (Anses 2013).

Du fait des besoins du procédé, les conditions d'extraction et de stockage des sirops ne permettent pas une stabilisation des populations de micro-organismes. Par conséquent, en l'absence d'ajout d'un agent bactériostatique, une population de plus de 10⁵ cellules/mL peut facilement se développer, aboutissant alors à une dégradation rapide et importante des jus, des sirops et des pulpes. Les valeurs de 10⁵ à 10⁶ cellules/mL sont des valeurs typiques rapportées dans la littérature en l'absence d'agent bactériostatique (Moroz 1963; Haskae et Nystrand 1982). L'explosion de la flore microbienne au cours du procédé peut alors engendrer des conséquences sanitaires, qualitatives et économiques sur le produit fini et la filière.

- La prolifération de la flore microbienne au cours du procédé peut entraîner la production d'acides organiques (lactique, acétique, butyrique, etc.), d'acétone et de dioxyde de carbone et la production d'autres substances et métabolites issus des micro-organismes (Day 1992; Kohout et al. 2020; Hollaus 1978; Klaushofer et al. 1998; Hollaus et al. 1997).

⁶ Les bactéries mésophiles vivent dans des conditions moyennes de température entre 20 et 40°C.

⁷ Les bactéries thermophiles peuvent vivre et proliférer entre 50 et 70°C.

- Une infestation microbienne peut générer des coproduits à éliminer au moyen de consommations excessives de chaux et de soude pour abaisser le pH, entraînant des surcoûts énergétiques pour pouvoir extraire le sucre.
- Les pertes de sucre du fait d'une activité microbienne hors de contrôle peuvent représenter un impact important en quantité et par conséquent en coût. Les pertes en quantité peuvent se chiffrer jusqu'à 1 % du sucre contenu dans la matrice (SNFS 2016).
- Les principaux problèmes liés à l'infestation microbienne sont les arrêts de ligne ou les problèmes de filtration (étapes en aval de la diffusion) pouvant aller jusqu'à affecter la qualité du produit fini en rendant par exemple le sucre non-conforme et donc non-commercialisable. En effet, en cas d'infestation massive, les micro-organismes peuvent dégrader les betteraves qui forment alors des mastics compacts impossibles à travailler et bloquant toute opération de filtration. Les campagnes sucrières s'effectuent sur 3 à 4 mois mais les raffineries de sucre possèdent généralement une seule ligne. L'arrêt de celle-ci signifie alors l'arrêt de l'usine. Un arrêt ou même un ralentissement entraîne des conséquences importantes sur le procédé avec au minimum un temps de 4 heures à une demi-journée pour relancer et stabiliser à nouveau l'ensemble du procédé. Tout ralentissement dans le procédé entraîne des contaminations, du fait par exemple d'un temps de séjour trop long ou de recyclages mal effectués (SNFS 2016).

La maîtrise du développement microbien est donc une priorité. L'emploi d'un AT bactériostatique ou bactéricide tel que le formaldéhyde au niveau des étapes décrites dans la Figure 2 et des tanks de stockage des sirops permet de stabiliser l'infestation microbienne afin de préserver la qualité du produit fini et d'éviter les pertes en sucre.

Tableau 1 : Le risque microbiologique au sein du procédé d'obtention du sucre de betterave (Klaushofer et al. 1998)

| Moississures | Levures | Bactéries mésophiles | Bactéries thermophiles | Température | pH | % Matière sèche | Produit | Etape de production |
|--------------|---------|----------------------|------------------------|-------------|----------|-----------------|------------------|---|
| ■ | ■ | ■ | X | 0-20°C | 7,5-8,2 | 25 | betteraves | Stockage |
| ■ | ■ | ■ | X | | 5,0-7,9 | | | Citerne |
| ■ | ■ | ■ | X | | 7,0 | | | Lavage |
| ■ | ■ | ■ | X | | 6,7 | | | Trémie |
| ■ | ■ | ■ | X | | 6,7 | | | Découpe |
| - | - | X | ■ | 20-60 | | | | Echaudage |
| - | - | X | ■ | 60-72 | 6,7-4,5 | 0,5-17 | Jus d'extraction | Extraction |
| - | - | X | ■ | 70-40 | | | | Echaudage |
| - | - | ■ | ■ | ≤ 60 | ≤ 6,0 | 0,25 -2,5 | Jus de presse | Presse des pulpes |
| - | - | ■ | X | 20-40 | 6,7-8,0 | 15-17 | Jus vert (*) | Extraction |
| - | - | ■ | ■ | 40-50 | 6,7-11,0 | | Jus chaulé | Pré-chaulage |
| - | - | X | X | 52 | 12,5 | | | Chaulage |
| - | - | X | X | 66 | 12,5 | | | Echangeur |
| - | - | X | X | 86 | 10,8-11 | 14,5-17 | | 1 ^{ère} carbonatation |
| - | - | X | X | 80 | | | | Filtration |
| | | | | 96-100 | | | Jus filtré | Echangeur |
| | | | | 95 | 8,6-9,2 | 14,5-17 | | Filtration (2 ^{ème} carbonatation) |
| | | | | ≤ 80 | | | | Echangeur |
| | | | | | | | | Echangeur d'ions |
| | | - | ■ | 80 | 8,6-9,2 | | | Décalcification |
| | | - | ■ | 69-72 | | | | |
| | | ■ | X | 10-14 | | | | Déminéralisation |
| | | - | - | → 128 | | | | Echangeur |
| | | - | - | 130 | 9,2-8,6 | 67 | sirop | Evaporation |
| | | - | - | 99 | | | | Filtration jus dense |
| | | | | 75 | 8,8 | 67/62 | magma | Cristallisation |
| | | ■ | ■ | 75-88 | | 92 | | Mélange |
| | | ■ | ■ | 100-50 | 7,2 | 99/90 | | Séparation cristal/sirop |
| ■ | ■ | ■ | X | 20 | | 99,2 | sucre | Transporteur |
| ■ | ■ | ■ | X | 80-30 | | 99,96 | | Séchage, refroidissement |
| X | X | X | X | 20 | | | | Transporteur |
| X | X | X | X | 20-10 | | 99,96 | | Silo |

Légende : ■ : micro-organismes actifs ; X : micro-organismes survivants ; - : occurrence de micro-organismes tués

(*) jus vert = jus de diffusion

Le tableau 1 ci-dessus, décrivant les micro-organismes présents aux différentes étapes intermédiaires de production du sucre, de la réception des betteraves au stockage du sucre cristallisé, a pu être détaillé par le Syndicat National des Fabricants de Sucre (SNFS) pour décrire le risque microbiologique et ses conséquences, et spécifier les endroits du procédé sujets à l'ajout d'AT bactériostatique/bactéricide (dossier Saisine 2013-SA-0107, Anses 2013). Les quantités de formaldéhyde réellement employées sont rapportées par Aubry et Gasnot 2015 et dans le paragraphe 2.1.2.3. La maîtrise des points critiques de contrôle (CCP) et des Programmes Prérequis Opérationnels (PRPo) identifiés dans ces procédés est détaillée dans le Guide professionnel de Bonnes Pratiques d'Hygiène de l'industrie sucrière (SNFS 2008).

Le tableau 2 ci-dessous rapporte également différents types de micro-organismes qui ont pu être identifiés dans les raffineries de sucre.

Tableau 2 : Micro-organismes identifiés dans les raffineries de sucre (Day 1992 ; Kohout et al. 2020 ; Klaushofer et al. 1998)

| Types de micro-organismes | | Genres et espèces |
|---------------------------|---|--|
| Bactéries | Mésophile aérobie non sporulante | <i>Pseudomonas</i> , <i>Alcaligenes</i> , <i>Flavobacterium</i> , <i>Nevskia</i> : bactéries asporulées, à Gram positif ou négatif, et aérobies stricts. |
| | Mésophile aérobie sporulante | Certaines souches des espèces suivantes du genre <i>Bacillus</i> : <i>Bacillus subtilis</i> , <i>B. mesentericus</i> (<i>B. pumilus</i>), <i>B. megaterium</i> , <i>B. simplex</i> |
| | Mésophile aérobie/anaérobie non sporulante | <i>Streptococcus</i> , <i>Escherichia</i> , <i>Serratia</i> , <i>Klebsiella</i> (<i>Aerobacter</i>) <i>aerogenes</i> , <i>Leuconostoc</i> , <i>Lactobacillus</i> Les streptocoques sont des bactéries mésophiles coques à Gram positif dépourvues de spores et rarement capsulées. |
| | Mésophile aérobie/anaérobie sporulante | Certaines souches des espèces suivantes du genre <i>Bacillus</i> : <i>B. cereus</i> , <i>B. licheniformis</i> , <i>B. mycoides</i> , <i>B. thuringiensis</i> |
| | Bactéries productrices d'exopolysaccharides (EPS) | <i>Leuconostoc</i> , <i>Lactobacillus</i> et <i>Streptococcus</i> <i>Leuconostoc mesenteroides</i> et <i>Leuconostoc dextranicum</i> se développent à faible pH et prédominent généralement en présence de fortes concentrations en sucrose, à basse température (Day 1992). |
| | Bactéries lactiques | Espèces du genre <i>Lactobacillus</i> : <i>L. brevis</i> , <i>L. delbrueckii</i> , <i>L. fermentum</i> , <i>L. hilgardii</i> , <i>L. plantarum</i> <i>Leuconostoc mesenteroides</i> |
| | Thermophile aérobie sporulante | Certaines souches des espèces suivantes du genre <i>Bacillus</i> : <i>B. subtilis</i> , <i>B. licheniformis</i> , <i>B. altitudinis</i> , <i>B. pumilus</i> , <i>B. thermoamylovorans</i> , <i>Bacillus stearothermophilus</i> (<i>Geobacillus stearothermophilus</i>), <i>Bacillus thermodenitrificans</i> (<i>Geobacillus thermodenitrificans</i>) Les <i>Streptomyces</i> sont des bactéries filamenteuses thermophiles, aérobies, sporulantes et à Gram positif, qui se retrouvent dans les couches superficielles du sol. <i>Thermoactinomyces spp.</i> |
| | Thermophile anaérobie sporulante | Les bactéries du genre <i>Clostridium</i> appartiennent à un genre bactérien regroupant les bacilles à Gram positif, anaérobies, souvent sporulées et mobiles par l'intermédiaire de flagelles péritriches. Elles sont thermophiles. |
| | Thermophile aérobie/anaérobie sporulante | Certaines souches des espèces suivantes du genre <i>Bacillus</i> : <i>B. licheniformis</i> , <i>B. altitudinis</i> , <i>B. megaterium</i> , <i>B. pumilus</i> , <i>B. simplex</i> , <i>B. smithii</i> , <i>B. thermoamylovorans</i> <i>Thermoactinomyces spp.</i> |
| Levures | - | <i>Saccharomyces rouxii</i> (<i>Zygosaccharomyces rouxii</i>), <i>Zygosaccharomyces nussbaumeri</i> (<i>Zygosaccharomyces mellis</i>), <i>Zygosaccharomyces major</i> , <i>Saccharomyces rosei</i> |

| | | |
|-------------|---|--|
| | | (<i>Torulaspora delbrueckii</i>), <i>Torulopsis globosa</i> et <i>Hansenula (Pichia)</i> |
| Moisissures | - | <i>Mucor</i> , <i>Rhizopus</i> , <i>Aspergillus</i> , <i>Penicillium</i> , <i>Scopulariopsis</i> , <i>Paecilomyces</i> , <i>Monilia</i> , <i>Alternaria</i> , <i>Cladosporium</i> , <i>Hormodendrum</i> , <i>Stemphylium</i> . |

Certains auteurs mettent en évidence que seules les bactéries thermophiles ou hautement thermophiles peuvent proliférer pendant la diffusion du fait des fortes températures appliquées (Day 1992; Moroz 1963; Klaushofer et al. 1998). Néanmoins, il est aussi rapporté que les bactéries aérobies mésophiles, les bactéries productrices d'acide lactique et d'exopolysaccharides peuvent persister dans le jus de diffusion à des niveaux problématiques pour le procédé (perte en sucre, problèmes de filtration) (Kohout et al. 2020). En effet, en présence de point froid (température proche de 40°C en sortie de diffusion), les bactéries mésophiles sont susceptibles de se redévelopper et présentent un risque de contamination. Les moisissures et levures sont aussi retrouvées dans le jus de diffusion mais en plus faibles quantités (Robles-Gancedo, López-Díaz, et Otero 2009) ; elles constituent une problématique secondaire pour l'opération de diffusion.

Les opérations unitaires en aval de la diffusion (épuration - procédé calco-carbonique à 85°C en moyenne, filtrations ou décantations à pH 9 puis évaporation à 130°C) sont suffisantes pour stériliser tous les produits issus du sucre à ce niveau. Un faible risque de contamination microbiologique est possible par l'air et par les eaux de procédés en cas de ré-humidification du sucre. Les caractéristiques propres du sucre et notamment la faible activité de l'eau dans le sucre limite ce risque.

Lors du stockage des sirops, des moisissures et levures sont susceptibles de se développer en surface des silos.

2.2.4.2 Le rôle du formaldéhyde au sein du procédé d'obtention du sucre de canne

La détérioration mécanique des tiges qui affecte de manière préjudiciable la transformation industrielle est un problème économique sérieux pour l'industrie du sucre de canne dans de nombreux pays (Boone et al. 2017; Solomon 2009; Klaushofer et al. 1998). Les produits de détérioration de la canne à sucre après la récolte dépendent de nombreux facteurs, notamment la méthode de récolte, les dommages causés à la canne, les conditions environnementales, la variété, le système d'approvisionnement, les retards entre la récolte et l'extraction.

Les méthodes de gestion et récolte de la canne à sucre diffèrent également des méthodes employées dans la filière betterave. Dans le système d'approvisionnement en matière première qui prévaut, un délai de 3 à 5 jours entre la coupe et le broyage est tout à fait normal. Ceci aggrave le processus de détérioration de la canne récoltée en raison de l'inversion du saccharose, de la respiration et de la formation d'acides, d'alcool et de micro-organismes produisant des polysaccharides. La perte de saccharose dans la canne récoltée et le jus extrait du fait de la présence d'agents biochimiques et microbiologiques (*Leuconostoc* spp.) a un effet néfaste sur la récupération du sucre et constitue actuellement un problème économique sérieux.

Leuconostoc mesenteroides est la principale cause de détérioration des cannes récoltées (Egan 1966). Les micro-organismes infectent la canne aux endroits où la tige est endommagée ou coupée. Ils colonisent rapidement le tissu endommagé, ce qui entraîne une baisse de la

teneur en saccharose, de la pureté du jus et du pH. L'acidité titrable augmente nettement dans les deux jours qui suivent l'infestation.

Parmi les stratégies de minimisation des pertes en sucre après récolte, l'application de désinfectants et d'agents chimiques a été étudiée dans les années passées. Il est notamment rapporté que l'usage de formaldéhyde permet de contrôler l'infestation microbienne des tiges de canne à sucre post-récolte. D'autres produits bactéricides tels que Bactrinol-100 (à base de bronopol), permanganate de potassium et métasilicate de sodium, Tsunami-100 (à base de peroxyde d'hydrogène et d'acide peracétique) et Kcide 800 (à base de carbamates) ont aussi été cités pour le contrôle de la détérioration des cannes. Cependant, l'utilisation de ces produits chimiques est restreinte du fait de leur faible disponibilité, de leur coût et parfois de problèmes environnementaux (Solomon 2009). Dans le procédé, pour minimiser les pertes lors de l'extraction et des opérations unitaires en aval, il est pourtant impératif d'utiliser des biocides. Il est indiqué que les étapes du procédé les plus favorables pour l'application de biocides se trouvent au niveau du premier et du dernier moulin et dans l'eau d'imbibition (eau chaude ou combinaison d'eau chaude et de jus impur récupéré pulvérisée sur la canne broyée à contre-courant au moment où elle quitte chaque moulin) (Solomon 2009).

Les micro-organismes pouvant se développer au sein du procédé d'obtention du sucre de canne proviennent du sol et de l'air. Ils sont transportés dans l'usine et dans le jus, où ils peuvent constituer une source majeure de perte de sucre et de formation d'autres composés. Une canne propre et fraîche est nécessaire pour obtenir une extraction et une récupération maximales du sucre. Des enquêtes sur les populations bactériennes dans le jus de canne à sucre et de canne ont identifié trois types de contamination : (i) les espèces productrices d'exopolysaccharide (EPS), y compris les *Leuconostocs* spp., (ii) les bactéries aérobies sporulantes, telles que les *Bacillus* spp. et (iii) les bactéries aérobies non sporulantes, telles que les *Escherichia*. Des espèces de levures et de champignons ont également été identifiées (Chen et Chou 1993, Bevan et Bond 1971, Skole et al. 1977, cités par Klaushofer et al. 1998).

2.2.5 Le cadre réglementaire des auxiliaires technologiques et texte d'usage consultatif

2.2.5.1 Le cadre réglementaire des auxiliaires technologiques en France

L'ensemble des auxiliaires technologiques, hormis les préparations enzymatiques qui font l'objet d'un cadre réglementaire européen, est réglementé au niveau français. La France est l'un des seuls pays européens à préciser les conditions d'évaluation, d'autorisation et d'utilisation des auxiliaires technologiques *via* le décret n° 2011-509 du 10 mai 2011 et l'arrêté du 7 mars 2011.

Le décret du 10 mai 2011 prévoit que les auxiliaires ne figurant pas sur la liste établie par l'arrêté du 19 octobre 2006 modifié par arrêté du 22 avril 2020, relatif à l'emploi d'auxiliaires technologiques dans la fabrication de certaines denrées alimentaires, soient soumis à évaluation de l'Anses après saisine de la Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes (DGCCRF).

Ce décret comporte aussi des dispositions spéciales lorsqu'il s'agit des auxiliaires technologiques déjà utilisés mais pour lesquels une extension d'emploi est envisagée ou lorsqu'il s'agit d'auxiliaires technologiques légalement fabriqués ou commercialisés dans d'autres Etats membres de l'Union européenne.

L'arrêté du 7 mars 2011 précise quant à lui le contenu et les recommandations nécessaires à la constitution d'un dossier de demande d'autorisation pour un nouvel auxiliaire technologique par un pétitionnaire industriel. Ces recommandations sont issues de l'avis du 14 janvier 2011 de l'Anses. Ces recommandations comportent des demandes de documentation relatives à l'identité et la caractérisation chimiques, au procédé d'obtention, au rôle technologique, au devenir dans la denrée, aux méthodes analytiques employées ainsi qu'à l'innocuité et la sécurité d'emploi de l'auxiliaire technologique. Dans son avis, l'Anses précise également que l'exposition du consommateur pour les usages demandés doit être documentée.

■ **Les autorisations d'usage du formaldéhyde dans le procédé d'obtention du sucre de betterave**

L'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) autorise l'utilisation de formaldéhyde, en tant qu'AT dans le procédé d'extraction du sucre de betterave, sous la forme d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 30 % dans les conditions d'emploi de 120 g par tonne de betteraves. Cet AT est ainsi listé à l'annexe I-A de l'arrêté (auxiliaires technologiques autorisés - Tableau 3). La dose résiduelle maximale autorisée est de 1 mg de formaldéhyde/kg de sucre. L'arrêté ne régule pas la teneur résiduelle en AT dans les co-produits (mélasses, pulpes de betterave, sirops...).

Tableau 3 : Annexe I-A des auxiliaires technologiques autorisés (arrêté du 19 octobre 2006 modifié par arrêté du 22 avril 2020)

| Auxiliaires technologiques | Catégorie de l'AT | Denrée alimentaire | Conditions d'emploi/ fonction | Dose résiduelle maximale |
|---|--|--------------------|--|----------------------------------|
| Solution aqueuse de formaldéhyde à 30 % | Agent de décontamination des produits d'origine végétale | Sucre cristallisé | A la dose maximale de 120 g de formaldéhyde par tonne de betterave | 1 mg de formaldéhyde/kg de sucre |

2.2.5.2 Texte d'usage consultatif : le Répertoire des Auxiliaires Technologiques du Codex

Le Répertoire des Auxiliaires Technologiques (AT), adopté par la Commission du Codex Alimentarius à sa dix-huitième session en 1989, catalogue les substances utilisées dans les aliments exclusivement comme AT (CODEX ALIMENTARIUS, s. d.). Il a pour objectif de rassembler des informations sur ces substances - nom chimique, classification selon l'effet fonctionnel, domaine d'utilisation, concentration de résidus, interaction avec l'aliment - et d'identifier les AT qui devraient être évalués du point de vue de la sécurité par le Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires (JECFA). Ce répertoire ne possède pas de statut réglementaire ; il ne constitue pas une liste exhaustive ou « positive » des AT autorisés. Il a été adressé en tant que texte de caractère consultatif à tous les Etats membres et membres associés de la FAO et de l'OMS et il appartient à chaque gouvernement de décider de l'usage qu'il entend en faire.

Ce répertoire mentionne le formaldéhyde pour un usage en sucrerie et pour le traitement des levures (Tableau 4).

Tableau 4 : Utilisation du formaldéhyde comme auxiliaire technologique (Codex)

| Auxiliaires technologiques | Catégorie | Domaine d'utilisation | Concentration de résidus (mg/kg) | Interaction avec les aliments |
|--|---|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| Solution aqueuse de formaldéhyde à 30% | Agents antimoussants | Traitement des betteraves à sucre | < 0,05 | Aucune |
| | Agents antimoussants | Traitement des levures | < 0,05 | Aucune |
| Solution aqueuse de formaldéhyde à 30% | Agents de lutte contre les micro-organismes | Sucre | Non précisé | Non précisé |

2.2.6 Efficacité & consommation du formaldéhyde au sein de la filière betterave

Le formaldéhyde en solution (formol) est le bactériostatique universel utilisé en sucrerie. L'efficacité bactéricide/bactériostatique du formol est corroborée par de nombreuses publications (Arvanitis et al. 2004; Bidan, Blanchet, et Genotelle 1963; Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982; Nystrand 1985; Belamri et al. 1992; Aubry et Gasnot 2015; Neely 1963) et la pratique industrielle depuis plus de 100 ans. Son action bactériostatique avec un large spectre est appropriée pour la flore présente. Les produits de dégradation du formaldéhyde, l'acide formique et le méthanol, n'entraînent ni rémanence⁸ dans le produit, ni phénomènes d'adaptation ou accoutumance de la flore bactérienne.

L'industrie sucrière utilise uniquement des solutions commerciales à 30 % de formaldéhyde. La réduction des quantités du formaldéhyde ainsi que le nombre de points d'ajouts dans le diffuseur sont des paramètres d'optimisation du procédé.

Le SNFS rapporte que la consommation annuelle de formaldéhyde s'élève à 80 tonnes/an par usine. Ce chiffre semble un peu élevé car généralement un seul dépotage⁹ est réalisé par an avec des variations selon les années pouvant aller de 15 à 30 m³. L'évolution de cette consommation de formaldéhyde est suivie par le SNFS. Depuis les années 2000, la tendance est à la réduction de la consommation, résultat de l'optimisation du procédé (SNFS 2016; Aubry et Gasnot 2015). Il est utilisé 60 à 70 g de solution aqueuse à 30 % par tonne de betteraves, soit 20-25 g de formaldéhyde par tonne, ce qui est inférieur à la dose maximale d'emploi autorisée par l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) (120 g par tonne de betteraves).

Considérant les différences de températures en entrée et en sortie de diffuseur, et que la quantité d'ajout de formaldéhyde dépend du type de diffuseur, du type de contamination et de l'activité microbienne, la dose de formaldéhyde est ajustée de façon automatisée en fonction de ces paramètres. L'injection n'est pas continue (maximum toutes les 2 heures). Quel que soit le type d'extraction, la teneur en formaldéhyde mesurée reste inférieure à 1 mg/kg de sirop et sucre cristallisé et inférieure à 2 mg/kg de mélasse (Aubry et Gasnot 2015). Pour le sucre cristallisé, la concentration résiduelle en formaldéhyde se situe entre 0,02 et 0,3 mg/kg (Aubry et Gasnot 2015).

⁸ Le terme rémanence traduit ici la persistance d'un AT sur toute la ligne de production, ce qui est défavorable pour le procédé. Les étapes en aval de la diffusion ne parviennent pas éliminer cet AT.

⁹ Déchargement de marchandises liquides ou gazeuses, d'un véhicule de transport vers un conteneur de stockage fixe.

Les autres utilisations ponctuelles et moins systématiques de formaldéhyde ont lieu au niveau de l'entrée des bacs à sirop. Cet ajout est nécessaire pour éviter la dégradation du sirop pendant le stockage avant d'être envoyé à l'étape de culture microbienne (production de levure, fermentation alcoolique) et/ou cristallisation.

2.2.7 Elimination du formaldéhyde dans le procédé d'obtention du sucre de betterave

Aucun procédé d'élimination spécifique n'est mis en œuvre pour éliminer le formaldéhyde du produit fini, le sucre (mi-blanc) cristallisé. Le formol est introduit dans le procédé d'extraction pour jouer son rôle bactériostatique pendant les étapes sensibles du procédé : c'est-à-dire pendant l'étape de diffusion incluant les circuits des eaux de presse qui sont ensuite réinjectées dans les jus de diffusion et pendant l'étape de stockage des sirops.

Le formaldéhyde introduit pendant les étapes décrites ci-dessus est soumis à l'étape d'épuration (préchauffage et carbonatation) de manière directe ou par recyclage ultérieur. Le formaldéhyde subit pendant l'étape de préchauffage une dégradation quasi-totale qui conduit à ce qu'il ne soit présent dans le sucre qu'à l'état de faibles traces techniquement inévitables (< 0,4 mg/kg de sucre, Aubry et Gasnot 2015).

2.2.8 Les données d'exposition professionnelle de la filière betterave

Le guide des « Bonnes pratiques d'utilisation du formaldéhyde en sucrerie » (SNFS 2015) prend en compte des retours d'expériences collectifs d'utilisateurs du formaldéhyde dans les usines et tient également compte de la réglementation CLP et de la nouvelle classification harmonisée de la substance. Ce guide donne des informations pratiques pour éviter les expositions aux postes de travail les plus proches des points d'injection. Il donne également des recommandations générales sur la stratégie de mesures du formaldéhyde et sur les mesures de protection nécessaires à mettre en œuvre aux points de rupture de charges essentiellement lors des opérations de dépotage et de maintenance.

En usine, il n'y a pas de poste de travail « Injecteur de formaldéhyde » (SNFS 2016). Selon le SNFS, les circuits sont nettoyés et rincés avant toute intervention du personnel et l'injection de formaldéhyde est faite par une pompe automatisée afin d'éviter tout risque de surdosage. Les mesurages sont annuels et une mesure atmosphérique est systématiquement faite. Les points d'injection de formaldéhyde sont identifiés et déterminent la pertinence des points de mesures d'expositions. Lors du dépotage (1 fois par an), tous les opérateurs sont systématiquement équipés d'un masque et d'une combinaison chimique. Il existe des zones où des expositions peuvent être fortes et les opérateurs sont équipés en conséquence mais sinon, dans le fonctionnement de l'usine, tout est canalisé et il n'y a pas de contact direct entre les opérateurs et le formaldéhyde.

Concernant l'exposition des opérateurs, une compilation des données de l'ensemble des usines utilisant du formaldéhyde indique que les moyennes constatées (sur minimum 50 mesures) dans les sucreries durant la campagne 2015-2016 sont :

- pour les mesures d'ambiance : 0,064 mg/m³ ;
- pour les mesures réalisées au niveau de la zone respiratoire de l'opérateur (réf. 8 h) : 0,0463 mg/m³ (< 10 % VLEP).

Le nombre de sites dans lesquels ces mesures ont été effectuées et le nombre de mesures prises en compte pour calculer ces moyennes ne sont pas connus des experts de l'Anses.

Des données d'exposition recueillies sur plusieurs années ainsi que des mesures récentes n'ont pas pu être obtenues par les experts.

La technologie utilisée (type de diffuseur) n'affecte pas l'exposition. Les tours verticales étant situées à l'extérieur, les mesures atmosphériques ne donnent aucun résultat.

2.3 Conclusions

Le formaldéhyde est actuellement utilisé dans les raffineries réalisant l'extraction du sucre de betterave. Concernant la filière de la canne à sucre, des publications rapportent l'usage de formaldéhyde dans le procédé. Afin d'obtenir des précisions sur les réalités du terrain, les experts de l'Anses ont contacté les acteurs professionnels suivants :

- le Syndicat du Sucre de la Réunion ;
- l'Association Française de la Canne à Sucre (AFCAS) ;
- eRcane ;
- le Centre Technique Interprofessionnel de la Canne et du Sucre de l'île de la Réunion ;
- les Caisses Générales de Sécurité Sociale de la Martinique, de la Réunion et de la Guadeloupe (CGSS).

A ce jour, deux réponses ont été reçues de ces acteurs. Le Syndicat du Sucre de la Réunion a indiqué que le formaldéhyde n'était pas utilisé dans le procédé d'extraction du sucre de canne. La CGSS de Martinique en collaboration avec la Sucrerie du Galion a répondu que le formaldéhyde n'était plus utilisé depuis plusieurs années au niveau de l'étape d'extraction du jus de canne. Des dérivés de dithiocarbamates sont utilisés durant les phases de nettoyage. La Sucrerie du Galion, à l'instar de la plupart des sucreries de cannes, ne procède pas à la conservation du sirop, contrairement aux sucreries de betteraves. Le sirop de canne est cristallisé immédiatement après sa fabrication, d'où l'absence d'utilisation d'agents chimiques pour sa conservation.

Par conséquent, au vu de ces informations, les experts de l'Anses ont considéré que l'étude d'alternatives au formaldéhyde ne serait pas réalisée concernant la filière de la canne à sucre. Concernant la filière de la betterave, les experts ont décidé d'appliquer la méthode de comparaison des substituts à deux endroits du procédé : à l'opération de diffusion et à l'opération de stockage des sirops. En effet, ces deux opérations correspondent aux points d'ajout du formaldéhyde dans le procédé d'obtention du sucre de betterave. Les parties subséquentes concernent donc seulement la filière de la betterave sucrière.

3 Présentation de la méthode de comparaison de substituts

Les experts de l'Anses ont élaboré une méthode générale permettant de comparer/évaluer des substituts à une substance dangereuse. Les travaux ayant mené à la méthode de comparaison des alternatives ainsi que la méthode en elle-même sont détaillés dans le rapport de l'Anses intitulé « Document méthodologique de comparaison des alternatives à une substance chimique » (Anses 2017).

Dans cette méthode, le terme « substitut » est utilisé pour désigner une substance, un mélange ou un procédé à considérer en remplacement de la substance à substituer. Le terme « alternative » prend en considération deux volets, à la fois le substitut lui-même et les modifications à apporter au procédé de travail lors de la mise en œuvre.

3.1 Description générale de la méthode

La méthode de comparaison des substituts est une méthode « mixte » dans la mesure où elle se décompose en 2 grandes étapes : une première étape dite « séquentielle » et une seconde dite « simultanée » :

- La première étape séquentielle consiste à étudier les différentes alternatives au travers de 3 modules successifs contenant chacun des critères d'exclusion.
- La deuxième phase dite « simultanée » repose sur une démarche comparative. Les alternatives restantes sont étudiées en parallèle au travers de 4 modules. Cette deuxième étape permet de comparer les alternatives sélectionnées et de déterminer leurs capacités de substitution.

3.2 Présentation des 3 modules de l'étape séquentielle

Une identification, au préalable de l'application de la méthode, des alternatives potentielles à la substance à substituer est réalisée par une recherche dans la littérature scientifique et par une consultation des parties prenantes de la profession.

3.2.1 Le module « Capacités techniques »

L'objectif de ce module est d'attribuer à chacune des alternatives l'une des 5 classes décrites dans le tableau ci-dessous afin d'exclure celles qui n'assurent pas les fonctions essentielles et recherchées par l'utilisation de la substance à substituer.

Tableau 5 : Assignation des classes du module « Capacités techniques »

| | |
|------------|------------------------------------|
| Classe 1 | Capacités techniques insuffisantes |
| Classe 2 | Capacités techniques inférieures |
| Classe 3 | Capacités techniques équivalentes |
| Classe 4 | Capacités techniques supérieures |
| Non classé | Non classé par manque de données |

Les alternatives assignées « non classé » ou « classe 1 » ne sont pas étudiées dans la suite de la méthode.

3.2.2 Le module « Réglementation »

L'objectif de ce module est d'identifier des substances interdites pour des raisons santé/environnement/sécurité par une réglementation sectorielle qui concerne le secteur d'activité dans lequel s'effectue la recherche de substituts. Ainsi, un substitut interdit dans la réglementation sera exclu de la méthode.

3.2.3 Le module « Danger »

L'objectif de ce module consiste à étudier les substituts par l'outil QCAT et à leur attribuer l'une des 7 classes de danger décrites dans le tableau ci-dessous.

Tableau 6 : Assignment des classes de danger selon l'outil QCAT

| | |
|----------------------------------|--|
| Classe de danger F | Substance chimique extrêmement dangereuse |
| Classe de danger C | Substance chimique très dangereuse |
| Classe de danger C _{DG} | Substance chimique très dangereuse par manque de données |
| Classe de danger B | Substance chimique dangereuse |
| Classe de danger B _{DG} | Substance chimique dangereuse par manque de données |
| Classe de danger A | Substance chimique peu dangereuse |
| Non classé | Non classé par manque de données |

Les alternatives assignées « classe F » ne sont pas étudiées dans la suite de la méthode.

3.3 Présentation des 4 modules de l'étape simultanée

L'ensemble des alternatives non exclues à ce stade de la méthode sont ensuite toutes étudiées au travers de 4 modules.

3.3.1 Le module « Danger »

L'objectif de ce module consiste à étudier les substituts par l'outil GreenScreen et à leur attribuer l'une des 7 classes de danger décrites dans le tableau ci-dessous.

Tableau 7 : Assignment des classes de danger selon l'outil GreenScreen

| | |
|----------------------------------|--|
| Classe de danger 1 | Substance chimique extrêmement dangereuse |
| Classe de danger 2 | Substance chimique très dangereuse |
| Classe de danger 2 _{DG} | Substance chimique très dangereuse par manque de données |
| Classe de danger 3 | Substance chimique dangereuse |
| Classe de danger 3 _{DG} | Substance chimique dangereuse par manque de données |
| Classe de danger 4 | Substance chimique peu dangereuse |
| Non classé | Non classé par manque de données |

3.3.2 Le module « Conditions d'exposition »

L'objectif de ce module consiste à déterminer les conditions d'exposition aux substituts et d'attribuer à chacune des alternatives l'une des 5 classes décrites dans le tableau ci-dessous.

Tableau 8 : Assignment des classes du module « Conditions d'exposition »

| | |
|------------|---|
| Classe 1 | Conditions d'exposition fortes |
| Classe 2 | Conditions d'exposition moyennes |
| Classe 3 | Conditions d'exposition faibles |
| Classe 4 | Conditions d'exposition estimées négligeables |
| Non classé | Non classé par manque de données |

3.3.3 Le module « Estimation des coûts de substitution »

Le module porte sur les coûts de substitution et évalue l'importance des ressources économiques sollicitées.

L'objectif de ce module est d'attribuer à chacune des alternatives l'une des 5 classes décrites dans le tableau ci-dessous.

Tableau 9 : Assignment des classes du module « Estimation des coûts de substitution »

| | |
|------------|-----------------------------------|
| Classe 1 | Coûts relatifs les plus élevés |
| Classe 2 | Coûts relatifs moyennement élevés |
| Classe 3 | Coûts relatifs faiblement élevés |
| Classe 4 | Coûts relatifs les moins élevés |
| Non classé | Non classé par manque de données |

3.3.4 Le module « Autres impacts »

Ce module permet d'apporter des éléments d'informations supplémentaires pour pouvoir comparer les alternatives entre elles.

Ce module ne sera pas renseigné de manière systématique mais les experts souhaitent pouvoir l'utiliser le cas échéant pour prendre en compte d'autres types d'informations dont ils auraient connaissance.

L'objectif de ce module est d'identifier d'autres impacts relatifs à la substitution et de les illustrer dans la mesure du possible par des exemples concrets à partir de pratiques professionnelles.

3.4 Présentation finale des résultats

Les résultats et conclusions apportées seront présentés sous la forme de deux tableaux finaux présentant les différentes alternatives avec leurs avantages et leurs inconvénients de manière à permettre aux décideurs de retenir la meilleure option, en toute connaissance de cause, au regard des critères qu'ils jugeront comme prioritaires et acceptables.

4 L'identification des alternatives au formaldéhyde dans le procédé d'extraction du sucre de betterave

Une identification des alternatives potentielles à la substance à substituer est réalisée par une recherche dans la réglementation, dans la littérature scientifique, dans les demandes d'autorisation déposées auprès de l'Anses et par une consultation des parties prenantes de la profession.

4.1 L'identification des alternatives à travers l'examen de la réglementation et du Codex

L'examen de la réglementation, détaillée en Annexe 2, a permis d'identifier différents AT décontaminants alternatifs au formaldéhyde récapitulés dans le Tableau 10. Cet examen intègre :

- les AT autorisés pour le secteur sucrier, rapportés dans les annexes I-A et I-B de l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) ;
- les AT autorisés pour d'autres secteurs d'activité potentiellement transposables en sucrerie, rapportés dans les annexes I-A et I-B de l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) ;
- la revue des AT autorisés au niveau européen pour différents secteurs dont le secteur sucrier (Anses 2015) ;
- les AT mentionnés par le Codex.

Tableau 10 : Alternatives potentielles identifiées dans la réglementation en vigueur

| Alternatives potentielles identifiées au travers de la réglementation | Références bibliographiques |
|---|---|
| Acide acétique | Ann. I-A de l'arrêté |
| Acide chlorhydrique | Ann. I-A de l'arrêté |
| Acide peracétique en solution avec du peroxyde d'hydrogène et de l'acide acétique | Ann. I-A de l'arrêté, Anses 2015 (Autorisation UE), Codex |
| Bromure d'alkyl-diméthyl-benzyl ammonium (groupe alkyl comportant de 12 à 14 C) | Ann. I-B de l'arrêté, Anses 2015 (Autorisation UE) |
| Chlore gazeux | Ann. I-A de l'arrêté |
| Chlorure d'alkyl-diméthyl-benzyl ammonium (groupe alkyl comportant de 12 à 14 C) | Ann. I-B de l'arrêté, Anses 2015 (Autorisation UE) |
| Chlorure de diméthyl-didécylammonium | Ann. I-B de l'arrêté, Anses 2015 (Autorisation UE) |
| Chlorure de N-benzyl-N-hydroxyéthylé-alkyl imidazolium (groupe alkyl comportant de 12 à 16 C) | Ann. I-B de l'arrêté, Anses 2015 (Autorisation UE) |
| Eau oxygénée | Ann. I-B de l'arrêté, Codex |
| Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10% d'acides-β | Ann. I-A de l'arrêté |
| Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 9% d'acides-α isomérisés et ensuite hydrogénés | Ann. I-A de l'arrêté |

| | |
|--|------------------------------------|
| Hydroxyde de sodium | Codex |
| Hypochlorite de sodium | Ann. I-A et I-B de l'arrêté, Codex |
| Monensine (sel sodique de polyéther de l'acide mono-carboxylique de formule $C_{36}H_{61}O_{11}Na$) produit par <i>Streptomyces cinnamonensis</i> | Ann. I-A de l'arrêté |
| N-diméthylthiocarbamate de sodium | Ann. I-B de l'arrêté |
| N-méthylthiocarbamate de sodium et de potassium | Ann. I-B de l'arrêté |
| N-N'-éthylène bis-dithiocarbamate de sodium | Ann. I-B de l'arrêté |
| Ozone, O ₃ (en solution aqueuse) | Ann. I-A de l'arrêté |
| Solution de borohydrure de sodium (12 % m/m) stabilisée par de la soude | Ann. I-A de l'arrêté |
| Solution de monochloramine | Ann. I-A de l'arrêté |
| Solution de permanganate de potassium (98,5 %) | Ann. I-A de l'arrêté |
| Sulfites (E 221 à E 224, E 226 à E 228). Anhydride sulfureux (E220) | Ann. I-A de l'arrêté, Codex |
| Urée diluée | Ann. I-B de l'arrêté |

4.2 L'identification des alternatives à travers l'examen de la littérature scientifique

4.2.1 La méthode d'identification des études bibliographiques

Les bases de données scientifiques Core Collection-WoS et FSTA (Thomson-Reuter), Science Direct et Scopus (Elsevier) et PubMed (US National Library of Medicine) ont été utilisées afin de déterminer les articles pertinents concernant la substitution du formaldéhyde utilisé dans le procédé sucrier.

La substance a été recherchée par les termes suivants : *Formaldehyde* et son synonyme *Formol*. Les autres termes recherchés sont : *Biostatic*, *Biocide*, *Disinfect and Sugar*. Les interrogations ont été réalisées sur le champ « title » puis ont été élargies au champ « topic ».

L'analyse bibliométrique a été initialement conduite en février 2016 puis mise à jour en mars 2020. Elle rapporte environ 73 articles dans Core Collection-WoS (toutes bases de données) et 159 articles dans Elsevier sur le champ « title » et 2166 publications sur le champ « topic » pour Core Collection-WoS. La recherche bibliographique a pu être complétée par des guides techniques et rapports liés à la filière, des chapitres d'ouvrages et d'autres articles scientifiques cités dans les sources précédentes. Au final, cette synthèse s'appuie sur l'analyse approfondie de 108 publications qui ont été jugées pertinentes après lecture des titres et résumés.

4.2.2 La description des études retenues

L'examen de la littérature scientifique fait ressortir des ouvrages et un guide de bonnes pratiques rapportant des informations générales sur la description des procédés d'extraction du sucre (Moroz 1963; Tilbury 1975; Klaushofer et al. 1998; Decloux 2002, 2003; Asadi 2006; Aubry et Gasnot 2015) et l'identification du risque microbiologique (Hollaus 1978; Day 1992; Klaushofer et al. 1998; SNFS 2008; Robles-Gancedo, López-Díaz, et Otero 2009; Hollaus et al. 1997).

Cette lecture est complémentaire des informations rapportées sur l'utilisation du formaldéhyde dans le procédé sucrier (§ 2.2). Dix-huit références rapportent l'utilisation du formaldéhyde

(Bidan, Blanchet, et Genotelle 1963; Moroz 1963; Carruthers et Oldfield 1964; Mizuno et Weiss 1974; Matteuzzi et al. 1975; Hollaus 1978; Haskae et Nystrand 1982; Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982; Nystrand 1985; Belamri et al. 1992; Kepec 1996; Klaushofer et al. 1998; Oliva-Neto et Yokoya 2001; Arvanitis et al. 2004; Bertuzzi, Filippini, et Pezzi 2006; SNFS 2008; Solomon 2009; Aubry et Gasnot 2015). L'étude ou l'utilisation de cet AT peut être seule (Bidan, Blanchet, et Genotelle 1963; Carruthers et Oldfield 1964; Mizuno et Weiss 1974; Haskae et Nystrand 1982; Belamri et al. 1992; SNFS 2008; Aubry et Gasnot 2015), en association avec un autre AT (substitution partielle) ou en comparaison (le formaldéhyde est considéré comme référence).

Concernant l'identification d'alternatives au formaldéhyde, l'analyse bibliographique fait apparaître différents niveaux de lecture en distinguant :

- les étapes ciblées dans le procédé :
 - lavage, découpage, diffusion et pressage des pulpes ;
 - stockage des sirops ;
- l'étude d'alternatives par l'utilisation :
 - d'AT (identification des molécules) ;
 - de procédés alternatifs ;
- l'échelle d'expérimentation des alternatives :
 - échelles laboratoire et/ou pilote ;
 - échelle industrielle (sur site) ;
- les paramètres d'évaluation de la fonction bactériostatique/bactéricide des alternatives en considérant :
 - la concentration minimale inhibitrice (CMI) ou la concentration minimale destructrice (CMD) ;
 - les analyses microbiologiques ;
 - les analyses physico-chimiques.

Ces paramètres d'évaluation seront présentés dans le module « Capacités techniques ».

4.2.2.1 Etudes relatives à l'opération de diffusion

La majorité des publications (38) porte spécifiquement sur la maîtrise du risque microbiologique au sein de l'opération de diffusion. Néanmoins, l'étude des AT alternatifs est parfois étendue aux opérations de lavage, de découpe des cossettes et de pressage des pulpes qui sont associées au maintien de l'état sanitaire au sein des diffuseurs.

Les experts soulignent l'hétérogénéité des travaux relatifs à l'opération de diffusion :

- différentes échelles d'étude : laboratoire (avec inocula spécifique) ou industrielle ;
- différentes technologies utilisées (type de diffuseur) et conditions opératoires (températures, pH, débit, temps de contact, points et modes d'injection...) ;
- différentes analyses effectuées (microbiologiques, biochimiques et physico-chimiques) ;
- diversité des molécules et des concentrations testées.

Le tableau 11 liste les molécules et/ou formulations alternatives au formaldéhyde rapportées dans la littérature. Les molécules les plus étudiées appartiennent aux familles de molécules suivantes : antibiotiques (5 références), acides- β extraits de houblon (10 références), carbamates (14 références), ammoniums quaternaires (9 références).

D'autres alternatives ont été identifiées mais elles ont été exclues du Tableau 11 car il s'agissait de libérateurs de formaldéhyde ou d'alternatives mettant en œuvre un composé chimique et le formaldéhyde en mélange ou de manière combinée. Ceci concerne les travaux rapportés par Oliva-Neto et Yokoya 2001 (Preventol D2 à base d'un libérateur de formaldéhyde), Kepec 1996 (Chimec 7365 combiné au formaldéhyde), Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 (Anios BX5 et Anios DIF, sel d'ammonium quaternaire en mélange avec du formaldéhyde).

La recherche d'AT et procédés alternatifs dans le procédé d'obtention du sucre de betterave a été aussi étendue à l'étude de la décontamination microbienne pour la production de sucre de canne et l'utilisation de jus sucré pour la fermentation alcoolique (Chen, Smith, et Molina 1983; Oliva-Neto et Yokoya 2001; Solomon et al. 2006; Kulkarni 2007; Meneghin et al. 2008; Solomon 2009; Carletti et al. 2013; Barth et al. 2014; Oliva Neto et al. 2014; Boone et al. 2017; Desai et al. 1985; Solomon et Singh 2009). Ces publications n'ont pas permis d'identifier d'autres molécules mais certains procédés alternatifs pour la conservation de la canne après la coupe peuvent être mentionnés.

Considérant les procédés alternatifs (y compris pour les raffineries de canne à sucre), le nombre de travaux reste limité (Oikawa, Senba, et Sayama 1993; Alcarde, Walder, et Horii 2003; Solomon 2009; Solomon et Singh 2009).

Tableau 11 : Alternatives potentielles (auxiliaires technologiques et procédés) identifiées dans la littérature scientifique pour l'opération de diffusion

| Substances actives ou familles chimiques | Alternatives potentielles identifiées dans la littérature | Références bibliographiques |
|---|--|--|
| | Auxiliaires technologiques | |
| Antibiotiques | Céfamandole | Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| | Clindamycine | Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| | Kamoran® (sel de sodium de monensine en association) | Payot 2005 ; Meneghin et al. 2008 ; Oliva Neto et al. 2014 ; Husyatynska et al. 2015 |
| | Pénicilline V | Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| Acides extraits de houblon, acides résiniques et acides gras | Acides- β (extrait de houblon) (composition non spécifiée) | Hein, Pollach, et Emerstorfer 2006; Emerstorfer 2011 |
| | Betastab (composition non spécifiée) | Boone et al. 2017 ; Husyatynska et al. 2015 |
| | Betastab A (composition non spécifiée) | Pollach, Hein, et Rösner 1999 |
| | Betastab A + hydroxyde de sodium (usage combiné ¹⁰ , composition non spécifiée) | Pollach, Hein, et Rösner 1999 |
| | Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10% d'acides- β | Pollach, Hein, et Beddie 2002; Pezzi et Segantin 1999; Hein, Pollach, et Emerstorfer 2006; Emerstorfer 2011; Emerstorfer, Kneifel, et Hein 2009; Emerstorfer et al. 2011 |
| | Emulsion contenant 15% d'acides- β extraits de houblon | Pezzi et Segantin 1999 |

¹⁰ Un usage combiné de plusieurs AT signifie qu'ils ne sont pas en mélange mais qu'ils sont introduits séparément dans le procédé à des niveaux différents.

| | | |
|-------------------------------------|--|---|
| | Extrait de houblon contenant ~40-60% d'acides-β | Pollach, Hein, et Hollaus 1996; Hein et Pollach 1997; Pollach, Hein, et Rösner 1999 |
| | Solution alcaline contenant des acides-β extraits de houblon + acide peracétique (usage combiné, composition non spécifiée) | Bertuzzi, Filippini, et Pezzi 2006 |
| | Acides résiniques extraits du pin | Pollach, Hein, et Beddie 2002; Hein, Pollach, et Emerstorfer 2006; Emerstorfer 2011 |
| | Defostab 220 Produit à base d'acides résiniques | Kohout et al. 2020 |
| | Acide myristique | Hein, Pollach, et Emerstorfer 2006; Emerstorfer 2011 |
| | PineStab 20A (solution alcaline contenant environ 20% (p/p) d'un mélange d'acides résiniques extraits du pin, dont les principaux composants sont des isomères de l'acide abiétique et de l'acide déhydroabiétique) | Emerstorfer, Kneifel, et Hein 2009 |
| | PileStab 20A (solution alcaline contenant 8% (p/p) d'acide myristique et environ 12% (p/p) d'un mélange d'acides résiniques extraits du pin, dont les principaux composants sont des isomères de l'acide abiétique et de l'acide déhydroabiétique) | Emerstorfer, Kneifel, et Hein 2009 |
| Ammoniums quaternaires | Produit à base d'un ammonium quaternaire (non spécifié) – isopropanol (1,5-3,5% p/v) | Arvanitis et al. 2004 |
| | Ammoniums quaternaires (non spécifiés) | Moroz 1963 ; Klaushofer et al. 1998 |
| | Bromure de cétyltriméthylammonium (99%) | Matteuzzi et al. 1975 |
| | Chlorure de benzéthonium (CBe) | Oliva Neto et al. 2014 |
| | Chlorure de cétylpyridinium monohydraté (99%) | Matteuzzi et al. 1975 |
| | Chlorure de cétyltriméthylammonium (CTA) | Oliva Neto et al. 2014 |
| | Chlorure de N-alkyl diméthylbenzylammonium ou chlorure de benzalkonium (CBa) (composition non spécifiée) | Oliva-Neto et Yokoya 2001; Oliva Neto et al. 2014; Šereš et al. 2017 |
| | Deosteril (composition non spécifiée) | Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 |
| | Micro-Quat (composition non spécifiée) | Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 |
| | XSG des 3 (composés d'ammonium quaternaire) | Husyatynska et Nechypor 2017 |
| Carbamates et thiocarbamates | Antiformin DMT Composition : diméthylthiocarbamate (42% v/v) | Nystrand 1985 |
| | Busan 881 Composition : cyanodithiocarbamate de disodium (14,7% v/v) ; N-méthylthiocarbamate de potassium (20,3% v/v) | Nystrand 1985 ; Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 |
| | Busan 40 Composition : (hydroxyméthyl)méthylthiocarbamate de potassium (≤100%) | Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| | Busan 85 Composition : diméthylthiocarbamate de potassium (50%) | Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| | Dithiocarbamate + ammoniums quaternaires (non spécifiés) (usage combiné, composition non spécifiée) | Pezzi et Segantin 1999 |
| | Ethylène-bis-dithiocarbamate de zinc et manganèse (composition non spécifiée) | Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| | Kcide-800 Composition : diméthylthiocarbamate de sodium (15-16%) ; éthylènebisdithiocarbamate de disodium (15-16%) | Samaraweera et al. 2002 |
| | Kilbact™ | Solomon et Shahi 2001 |

| | | |
|--|---|---|
| | Composition : dithiocarbamate (40%) | |
| | Magna Cide D Composition : diméthylthiocarbamate de sodium (15%) ; éthylènebisdithiocarbamate de disodium (15%) ; ingrédients inertes (70%) | Boone et al. 2017 |
| | Mazer BC-800 Composition : éthylènebisdithiocarbamate de disodium (15%) ; diméthylthiocarbamate de sodium (15%) | Steele 2001 |
| | Nalco 247 Composition : méthylènebisdithiocarbamate de disodium (9% v/v) ; diméthylthiocarbamate de sodium (14% v/v) ; éthylènediamine (10% v/v) | Nystrand 1985 ; Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 ; Matteuzzi et al. 1975 |
| | Olin-3302 (carbamate) (composition non spécifiée) | Chen, Smith, et Molina 1983 |
| | Produit à base de méthylthiocarbamate de sodium (5% p/v) | Arvanitis et al. 2004 |
| | Produit à base de diméthylthiocarbamate de sodium (2,5% p/v) | Arvanitis et al. 2004 |
| | Produit à base de thiocarbamate de sodium (2,5% p/v) | Arvanitis et al. 2004 |
| | Thiocarbamate (non spécifié) | Klaushofer et al. 1998 ; Hollaus 1978 ; Solomon 2009 |
| Produits contenant de l'acide peracétique et/ou du peroxyde d'hydrogène | Proxitane™ S Composition : peroxyde d'hydrogène (30-40%) ; acide acétique (5-10%) ; acide peracétique (1-5%) | Pehrsson, Malone, et Simms 1995 |
| | Proxitane™ S + Proxitane™ 12 Composition de Proxitane™ 12 : peroxyde d'hydrogène (20-25%) ; acide acétique (20-25%) ; acide peracétique (10-15%) | Pehrsson, Malone, et Simms 1995 ; Bowler, Malone, et Pehrsson 1996 |
| | Solution contenant de l'acide peracétique et du peroxyde d'hydrogène (composition non spécifiée) | Bertuzzi, Filippini, et Pezzi 2006 |
| | Ekarox B1 Composition : peroxyde d'hydrogène (34,5% v/v) ; acide peracétique (0,5% v/v) | Nystrand 1985 |
| | Ekarox B5 Composition : peroxyde d'hydrogène (32,5% v/v) ; acide peracétique (2,5% v/v) | Nystrand 1985 |
| | Ekarox B10 Composition : peroxyde d'hydrogène (30% v/v) ; acide peracétique (5% v/v) | Nystrand 1985 |
| | Peroxyde d'hydrogène | Klaushofer et al. 1998 |
| | Peroxyde d'hydrogène (3% v/v) | Emerstorfer, Kneifel, et Hein 2009 |
| | Peroxyde d'hydrogène (35% v/v) | Nystrand 1985 |
| | Tsunami-100 Composition : peroxyde d'hydrogène (11%) ; acide peroxyacétique (15%) | Samaraweera et al. 2002 ; Solomon 2009 |
| XSG des 5 (produit à base d'acide peracétique et de peroxyde d'hydrogène) | Husyatynska et Nechypor 2017 | |
| Produits contenant du glutaraldéhyde | Glutaraldéhyde | Klaushofer et al. 1998 ; Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| | Glutaraldéhyde (50%) | Steele 2001 |
| | Kcide-850 Composition : glutaraldéhyde (50%) | Samaraweera et al. 2002 |
| Oxydants | Desifix™ 135 Composition : acide performique | Barth et al. 2014 |
| | Diox® Composition : dioxyde de chlore (5% p/vol) | Meneghin et al. 2008 |
| | Dioxyde de chlore | Moroz 1963 ; Šereš et al. 2017 |
| | Hypochlorite de calcium (Ca(ClO) ₂) | Tiwari et al. 2012 ; Noori et al. 2014 |

| | | |
|--|--|--|
| | Hypochlorite de sodium (NaClO) | Oikawa, Senba, et Sayama 1993 ; Boone et al. 2017 ; Tiwari et al. 2012 ; Noori et al. 2014 |
| | Javel-Kleyd (produit à base de sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique) | Husyatynska et al. 2015 |
| | Solution de monochloramine | Chauwin, Launay, et van Haute 2015 |
| | Sanitarin (produit à base de sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique) | Husyatynska et al. 2015 |
| | XSG des 4 (produit à base de sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique) | Husyatynska et Nechypor 2017 |
| Additifs alimentaires (antioxydants, conservateurs, autres) | Acide tartrique | Oliva Neto et al. 2014 |
| | Bisulfite d'ammonium | Tian, Theobald, et Williams 1997 |
| | Bisulfite d'ammonium (solution à 45%) | Samaraweera et al. 2002 |
| | Dioxyde de soufre (SO ₂) | Moroz 1963 ; Klaushofer et al. 1998 ; Samaraweera et al. 2002 |
| | Gluconate de sodium | Oliva Neto et al. 2014 |
| | Nitrite de sodium | Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| | Phosphate de sodium | Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| | Sorbate de sodium et phosphate de sodium (1 : 1) | Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| | Sulfate de cuivre pentahydraté (≤100%) | Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| | Produit à base de sulfate de cuivre pentahydraté (30%) | Steele 2001 |
| | Sulfite de sodium | Oliva-Neto et Yokoya 2001 ; Steele 2001 ; Samaraweera et al. 2002 |
| | Preventol o extra Composition : o-phénylphénol | Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| | Tannin | Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| | Polyphosphate de trisodium | Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| Autres composés chimiques | 2-chloroacétamide | Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| | 3,4,4'-trichlorocarbanylde (TCC) | Oliva Neto et al. 2014 |
| | Antykam® CID-LEUCO 20 (produit à base de chlorhydrate de polyhexaméthylène biguanide) | Husyatynska et Nechypor 2017 |
| | Acétone | Oliva Neto et al. 2014 |
| | Auxil A/1 (composition non spécifiée) | Matteuzzi et al. 1975 |
| | Biodez (produit à base de polyhexaméthylène guanidine (PHMG)) | Husyatynska et al. 2015 |
| | Biopen 400 Composition : bromophénate | Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| | Buzan 110 Composition : thiocyanate | Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| | Chlorure de mercure(II) (HgCl ₂) | Tiwari et al. 2012 |
| | Cyanodithioimidocarbonate | Hollaus 1978 |
| | Ethylènediamine (1,2-diaminoéthane) | Hollaus 1978 |
| | Extrait de propolis dans l'éthanol | Noori et al. 2014 |
| | Hembar (produit à base de polyhexaméthylène guanidine (PHMG)) | Husyatynska et al. 2015 |
| | Lysozyme (non spécifiée) | Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| | Nobak-enzyme (produit à base de cytrocide) | Husyatynska et al. 2015 |
| | Nobak (produit à base de cytrocide) | Husyatynska et al. 2015 |
| | Preventol BP Composition : 2-benzyl-4-chlorophénol | Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| | Preventol CMK Composition : 4-chloro-3-méthylphénol | Oliva-Neto et Yokoya 2001 |
| | RH-886 Composition : chlorure de calcium 5-chloro-2-méthyl-1,2-thiazol-3(2H)-one (2:1:1) (75%) ; chlorure de calcium 2-méthyl-1,2-thiazol-3(2H)-one (2:1:1) (25%) | Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 |

| | | |
|---|---|---|
| | Septosol I 31 (composition non spécifiée) | Matteuzzi et al. 1975 |
| | Solution contenant de l'isothiocyanate d'allyle | Solomon 2009 |
| | Thiocyanate | Solomon 2009 |
| Autres produits à principe d'action biologique | Enzyme (Dextranase) | Jiménez 2005 |
| | Bactériophage 8014-B2 | Worley-Morse, Deshusses, et Gunsch 2015 |
| Agents chimiothérapeutiques | Acide nalidixique | Oliva Neto et al. 2014 |
| | Acide pipémidique | Oliva Neto et al. 2014 |
| | Chlorhydrate de phénazopyridine | Oliva Neto et al. 2014 |
| | Métronidazole | Oliva Neto et al. 2014 |
| | Nitrofurantoïne | Oliva Neto et al. 2014 |
| | Nitrofurantoïne + dodécylsulfate de sodium (SDS) (1:1) | Oliva Neto et al. 2014 |
| | Nitrofurantoïne + dodécylsulfate de sodium (SDS) (3:1) | Oliva Neto et al. 2014 |
| | Sulfacétamide de sodium | Oliva Neto et al. 2014 |
| | Sulfadiazine argentique | Oliva Neto et al. 2014 |
| | Sulfaméthoxazole/Triméthoprim | Oliva Neto et al. 2014 |
| | Sulfasalazine | Oliva Neto et al. 2014 |
| | Sulfate de gentamicine | Oliva Neto et al. 2014 |
| | Sulfate de polymyxine B | Oliva Neto et al. 2014 |
| | | Procédés |
| | Eau électrolysée | Solomon et al. 2006 ; Solomon 2009 |
| | Rayonnement gamma | Alcarde, Walder, et Horii 2003 |
| | Rayonnement UV | Stoher 1999 |
| | Stérilisation de l'eau entrante avec ajout d'hypochlorite de sodium | Oikawa, Senba, et Sayama 1993 |
| | Stérilisation de l'eau de presse des pulpes | Oikawa, Senba, et Sayama 1993 |
| | Température d'extraction | Oikawa, Senba, et Sayama 1993 |

4.2.2.2 Etudes relatives au stockage des sirops

Dix références abordent la problématique du stockage des sirops intermédiaires et de leur conservation (Hollaus 1978; Pollach, Hein, et Rösner 1999; Hein, Pollach, et Rösner 2002; Decloux 2002, 2003; Kulkarni 2007; SNFS 2008; CEDUS, Mathlouthi, et Rogé 2010; Aubry et Gasnot 2015; Kohout et al. 2020).

L'utilisation du formaldéhyde est décrite dans des ouvrages et guides (Decloux 2002, 2003; SNFS 2008) et quelques essais à l'échelle industrielle sont rapportés par Hollaus 1978, Kulkarni 2007 et Aubry et Gasnot 2015. Le risque microbiologique est identifié au niveau du stockage des sirops et les mesures de maîtrise consistent en l'élimination de la partie supérieure des cuves par différence de densité (SNFS 2008).

Le tableau 12 inventorie 6 AT alternatifs au formaldéhyde et 3 procédés.

Tableau 12 : Alternatives potentielles (auxiliaires technologiques et procédés) identifiées dans la littérature scientifique pour le stockage des sirops

| Substances actives ou familles chimiques | Alternatives potentielles identifiées dans la littérature | Références bibliographiques |
|--|---|---|
| | Auxiliaires technologiques | |
| Acides extraits de houblon | Acides- β (extrait de houblon) (composition non spécifiée) | Hein, Pollach, et Rösner 2002 ; Pollach, Hein, et Rösner 1999 |
| | Mélange contenant : sorbate de potassium (10%) ; acides- β (extraits de houblon) (1%) | Hein, Pollach, et Rösner 2002 |

| | | |
|-----------------|--|--|
| | Acides-β (extrait de houblon) + hydroxyde de sodium (NaOH) (usage combiné, composition non spécifiée) | Hein, Pollach, et Rösner 2002 |
| - | Dithiocarbamate (40%) + chlorure de benzalkonium (50%) (usage combiné) | Kulkarni 2007 |
| | Polmax ESR (composition non spécifiée) | Kulkarni 2007 |
| | Hydroxyde de sodium (NaOH) | Hein, Pollach, et Rösner 2002 ; Pollach, Hein, et Rösner 1999 |
| Procédés | | |
| - | Gaz inerte (CO ₂ , N ₂) | Hein, Pollach, et Rösner 2002 |
| | Rayonnement UV | Hein, Pollach, et Rösner 2002 |
| | Couvercle flottant ou film d'huile paraffinée | Hein, Pollach, et Rösner 2002 |

4.3 L'identification des alternatives à travers l'examen des demandes d'autorisation déposées auprès de l'Anses

En complément de la revue de la législation et de la littérature scientifique, plusieurs avis de l'Anses relatifs à l'évaluation de demandes d'autorisation d'AT liées à des effets biostatiques et biocides en sucrerie ont été examinés. Cette liste a été complétée par plusieurs saisines similaires liées à des secteurs connexes (amidonnerie, féculerie, lévurerie et fermentation alcoolique). Ces avis de l'Anses ont permis d'identifier des AT alternatifs au formaldéhyde (Tableau 13).

Tableau 13 : Alternatives potentielles identifiées à travers l'examen des demandes d'autorisation d'emploi d'auxiliaires technologiques dans différents secteurs d'activité

| Substances actives | Alternatives potentielles identifiées dans les avis Anses | Secteur/application | Saisine |
|-----------------------------------|--|--|---|
| Acides extraits de houblon | Solution aqueuse de sel de potassium d'acides-β (lupulones), standardisés à 10 % Autres composants : lipides et/ou cires (< 2%) ; acides humuliniques (< 1%) ; hulupones (< 3%) | Sucrerie | Saisine n° 2004-SA-0291, Saisine liée n° 2003-SA-0089 |
| | Solution alcaline aqueuse contenant 29 à 31% d'acides extraits de houblon | Production d'éthanol par fermentation | Saisine n° 2007-SA-0110 |
| | Solution contenant 8,9 à 9,4% d'acides extraits de houblon | Production d'éthanol par fermentation | Saisine n° 2007-SA-0180 |
| | Solution alcaline aqueuse à 10% d'acides extraits de houblon Composition : acides-β (9-11%) ; KOH (1-3%) ; eau (87-90%) | Production de levure | Saisine n° 2011-SA-0221, Saisines liées n° 2003-SA-0089, 2004-SA-0291, 2007-SA-0110 |
| Chlorite de sodium | Solution aqueuse à 22,6 % m/m de chlorite de sodium, aboutissant à 15,9 % m/v équivalent dioxyde de chlore | Fabrication d'alcool de bouche | Saisine n° 2014-SA-0221, Saisine liée n° 2012-SA-0014 |
| Monochloramine | - | Sucrerie | Saisine n° 2017-SA-0007, Saisines liées n° 2013-SA-0091, n° 2012-SA-0232 |
| | - | Amidonnerie | Saisine n° 2017-SA-0006, Saisine liée n° 2014-SA-0108 |
| | - | Production de féculé et de féculé modifiée | Saisine n° 2018-SA-0128, Saisine liées n° 2014-SA-0108, 2017-SA-0006 |

| | | | |
|---------------------------|---|--|---|
| | | de pommes de terre en féculerie | |
| Monensin de sodium | - | Fabrication de l'alcool éthylique d'origine agricole | Saisine n° 2015-SA-0081 |
| | - | Sucrierie | Saisine n° 2000-SA-0083 |
| Acide peracétique | Acide peracétique en solution à 5% avec du peroxyde d'hydrogène, de l'acide acétique et des stabilisants Acide peracétique en solution à 15% avec du peroxyde d'hydrogène, de l'acide acétique et des stabilisants | Amidonnerie | Saisine n° « 2013-SA-0193 », Saisine liée n° 2011-SA-0142 |
| | Mélange d'acide peracétique, de peroxyde d'hydrogène et d'acide acétique | Sucrierie | Saisine n° 2005-SA-0052, Saisine liée n° 2002-SA-0108 |

4.4 L'identification des alternatives à travers l'audition des professionnels

Le Syndicat National des Fabricants de Sucre (SNFS) auditionné par l'Anses a porté à la connaissance de l'Agence des précisions techniques et des retours d'expériences sur certaines alternatives identifiées dans la littérature scientifique.

Les représentants du SNFS ont souligné le travail mené par les sucriers depuis les années 1960 pour supprimer l'utilisation du formaldéhyde au sein des usines. A cette époque, le formaldéhyde était utilisé à presque toutes les étapes du procédé d'extraction du sucre de betterave. Aujourd'hui, seuls 2 points d'ajout restent indispensables : au niveau de la diffusion et dans les tanks de stockage des sirops. Ainsi, le formaldéhyde a été supprimé à certaines étapes du procédé (lavage, découpe) et l'ensemble des pratiques a été amélioré à toutes les étapes (aucune substitution mais un travail sur la propreté des installations et sur la conception des divers circuits du procédé). Les améliorations des techniques d'arrachage des betteraves ont permis de diminuer l'entrée des bactéries en amont du procédé. Les progrès réalisés par la filière en termes de logistique et de transport des betteraves ont permis de mieux contrôler leur qualité. Les avancées technologiques réalisées au niveau des lavoirs sont plus efficaces et préparent mieux les betteraves. En résumé, les circuits ont été optimisés au cours des dernières années pour ne plus utiliser le formaldéhyde mais pour les étapes de diffusion et de stockage des sirops, la profession n'a pas encore trouvé le moyen de traiter la problématique bactérienne sans formaldéhyde. Le SNFS a souligné que l'usage de formaldéhyde au niveau de l'entrée des bacs à sirop était ponctuel et moins systématique. A cette étape du procédé, les flores sont différentes et les besoins en formaldéhyde sont moindres. Le problème à cette étape est surfacique et si la production des sirops est bien réalisée alors l'ajout de formaldéhyde n'est pas nécessaire.

Les principales actions menées pour mieux maîtriser et réduire les sources de contaminations bactériennes ont été décrites. En résumé, les progrès réalisés par la filière concernent :

- la qualité sanitaire des betteraves à l'entrée de l'usine ;
- la logistique du transport des betteraves et le temps de séjour optimisé sur l'aire de réception (stockage sur des aires stabilisées avec moins de terre) ;
- l'optimisation de la planification des arrachages et le raccourcissement des temps de stockage (campagne d'approvisionnement) ;
- la détection plus en amont des betteraves malades *via* la mise au point de méthodes de détection rapide d'infections microbiennes à la réception et dans les silos de

- stockage et l'optimisation de la protection des silos en amont avec les agriculteurs ;
- l'élimination des sources d'incrustation des biofilms (circuit eau, jus) ;
 - la conduite des diffusions intégrant le paramètre de suivi de l'infection par dosage de l'acide lactique D et L (produit par les micro-organismes). La France (à travers le SNFS) joue un rôle moteur pour proposer des méthodes rapides de détection de l'activité microbienne.

Concernant la détection des betteraves malades, le SNFS précise que la détection est visuelle à l'entrée de l'usine ou dans les silos. Le temps de séjour des betteraves dans les silos entre la fin de l'arrachage et la transformation est limité et peut aller jusqu'à 1 mois et demi (de fin novembre à mi-janvier). A partir de 2017, cette durée a été amenée à augmenter, du fait de l'accroissement des surfaces pour allonger la durée des campagnes (le secteur escompte un accroissement de la production de l'ordre de 20%), ce qui rend plus cruciale la nécessité de disposer de moyens de gestion des infestations.

Concernant les substances alternatives, le SNFS indique qu'il n'est possible de mener des essais en sucrerie que durant les 3 mois de campagne, en régime stabilisé, lorsque l'usine est à son équilibre thermique. Le SNFS détaille les 3 molécules qui ont été testées depuis les années 1960 comme substituts au formaldéhyde : le chlorure d'alkyl (C₁₂-C₁₆) diméthyl-benzyl-ammonium, le bromure de benzyl-dodécyl-diméthyl ammonium et la monensine (sel sodique de polyéther de l'acide mono-carboxylique de formule C₃₆H₆₁O₁₁Na, antibiotique produit par *Streptomyces cinnamonensis*).

Plus récemment, les travaux menés sur la substitution du formaldéhyde mentionnent les auxiliaires technologiques suivants : les ammoniums quaternaires seuls ou combinés au glutaraldéhyde, le glutaraldéhyde seul, les dithiocarbamates, l'acide peracétique, la monensine, la monochloramine, l'ozone et les extraits de houblon. En conclusion, selon le SNFS, il n'y a pas de solution totale à la substitution du formaldéhyde aujourd'hui mais les travaux d'amélioration de la qualité sanitaire, de la logistique et du procédé se poursuivent.

Les molécules listées lors de l'audition ont été identifiées à travers l'examen de la littérature scientifique, les autorisations d'usage et les demandes d'autorisation d'usage déposées auprès de l'Anses.

L'ensemble des alternatives potentielles identifiées lors de l'audition du SNFS est rapporté dans le tableau 14.

Tableau 14 : Alternatives potentielles identifiées lors de l'audition du SNFS

| Alternatives potentielles identifiées |
|--|
| Acide peracétique |
| Bromure de benzyl-dodécyl-diméthyl ammonium |
| Chlorure d'alkyl (C ₁₂ -C ₁₆) diméthyl-benzyl-ammonium |
| Ammoniums quaternaires (non spécifiés) |
| Ammoniums quaternaires combinés au glutaraldéhyde |
| Dithiocarbamates |
| Acides-β (extrait de houblon) |
| Glutaraldéhyde |
| Monensine (sel sodique de polyéther de l'acide mono-carboxylique de formule C ₃₆ H ₆₁ O ₁₁ Na, antibiotique produit par <i>Streptomyces cinnamonensis</i>) |

| |
|----------------|
| Monochloramine |
| Ozone |

4.5 Bilan des alternatives recensées

Les tableaux 15 et 16 ci-dessous récapitulent l'ensemble des alternatives recensées pour l'opération de diffusion et la conservation des sirops suivant leurs provenances.

Tableau 15 : Alternatives potentielles identifiées pour l'opération de diffusion

| Substances actives ou familles chimiques | Alternatives potentielles identifiées | Numéro CAS | Réglementation | Littérature | Avis Anses | Audition |
|--|--|------------|----------------|-------------|------------|----------|
| | Auxiliaires technologiques | | | | | |
| Antibiotiques | Céfamandole | 34444-01-4 | | X | | |
| | Clindamycine | 18323-44-9 | | X | | |
| | Kamoran® (sel de sodium de monensine en association) | - | | X | | |
| | Monensin de sodium (ou monensine) | - | X | | X | X |
| | Pénicilline V | 87-08-1 | | X | | |
| Acides extraits de houblon, acides résiniques et acides gras | Acides- β (extrait de houblon) (composition non spécifiée) | - | | X | | X |
| | Betastab (composition non spécifiée) | - | | X | | |
| | Betastab A (composition non spécifiée) | - | | X | | |
| | Betastab A + hydroxyde de sodium (usage combiné, composition non spécifiée) | - | | X | | |
| | Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10% d'acides- β | - | X | X | X | |
| | Emulsion contenant 15% d'acides- β extraits de houblon | - | | X | | |
| | Extrait de houblon contenant ~40-60% d'acides- β | - | | X | | |
| | Solution alcaline contenant des acides- β extraits de houblon + acide peracétique (usage combiné, composition non spécifiée) | - | | X | | |
| | Solution alcaline aqueuse contenant 29 à 31% d'acides extraits de houblon | - | | | | X |
| | Solution contenant 8,9 à 9,4% d'acides extraits de houblon | - | | | | X |
| | Solution alcaline aqueuse à 10% d'acides extraits de houblon Composition : acides- β (9-11%) ; KOH (1-3%) ; eau (87-90%) | - | | | | X |
| | Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 9% d'acides- α isomérisés et ensuite hydrogénés | - | X | | | |
| | Acide myristique | 544-63-8 | | X | | |
| | Acides résiniques extraits du pin | - | | X | | |
| | Defostab 220 (produit à base d'acides résiniques) | - | | X | | |
| | PineStab 20A (solution alcaline contenant environ 20% (p/p) d'un mélange d'acides résiniques extraits du pin, dont les principaux composants sont des isomères de l'acide abiétique et de l'acide déhydroabiétique) | - | | | X | |
| | PileStab 20A (solution alcaline contenant 8% (p/p) d'acide myristique et environ 12% (p/p) d'un mélange d'acides résiniques extraits du | - | | | X | |

| Substances actives ou familles chimiques | Alternatives potentielles identifiées | Numéro CAS | Réglementation | Littérature | Avis Anses | Audition |
|--|---|------------|----------------|-------------|------------|----------|
| | pin, dont les principaux composants sont des isomères de l'acide abiétique et de l'acide déhydroabiétique) | | | | | |
| Ammoniums quaternaires | Produit à base d'un ammonium quaternaire (non spécifié) – isopropanol (1,5-3,5% p/v) | - | | X | | |
| | Ammoniums quaternaires (non spécifiés) | - | | X | | X |
| | Ammoniums quaternaires combinés au glutaraldéhyde | - | | | | X |
| | Bromure d'alkyl-diméthyl-benzyl ammonium (groupe alkyl comportant de 12 à 14 C) | - | X | | | |
| | Bromure de benzyl-dodécyl-diméthyl ammonium | 7281-04-1 | | | | X |
| | Bromure de cétyltriméthylammonium (99%) | 57-09-0 | | X | | |
| | Chlorure de benzéthonium (CBe) | 121-54-0 | | X | | |
| | Chlorure de cétylpyridinium monohydraté (99%) | 6004-24-6 | | X | | |
| | Chlorure de cétyltriméthylammonium (CTA) | 112-02-7 | | X | | |
| | Chlorure de diméthyl-didécylammonium | 7173-51-5 | X | | | |
| | Chlorure de N-alkyl diméthylbenzylammonium ou chlorure de benzalkonium (CBa) (composition non spécifiée) | 8001-54-5 | X | X | | X |
| | Chlorure de N-benzyl-N-hydroxyéthylé-alkyl imidazolium (groupe alkyl comportant de 12 à 16 C) | - | X | | | |
| | Deosteril (composition non spécifiée) | - | | X | | |
| | Micro-Quat (composition non spécifiée) | - | | X | | |
| XSG des 3 (composés d'ammonium quaternaire) | - | | X | | | |
| Carbamates et thiocarbamates | Antiformin DMT | - | | X | | |
| | Composition : diméthylthiocarbamate (42% v/v) | | | | | |
| | Busan 881 | | | X | | |
| | Composition : cyanodithiocarbamate de disodium (14,7% v/v) ; N-méthylthiocarbamate de potassium (20,3% v/v) | - | | X | | |
| | Busan 40 | | | X | | |
| | Composition : (hydroxyméthyl)méthylthiocarbamate de potassium (≤100%) | 51026-28-9 | | X | | |
| | Busan 85 | | | X | | |
| | Composition : diméthylthiocarbamate de potassium (50%) | - | | X | | |
| | Dithiocarbamates | - | | | | X |
| | Dithiocarbamate + ammoniums quaternaires (non spécifiés) (usage combiné, composition non spécifiée) | - | | X | | |
| | Ethylène-bis-dithiocarbamate de zinc et manganèse (composition non spécifiée) | - | | X | | |
| | Kcide-800 | | | X | | |
| Composition : diméthylthiocarbamate de sodium (15-16%) ; éthylènebisdithiocarbamate de disodium (15-16%) | - | | X | | | |
| Kilbact™ | | | X | | | |
| Composition : dithiocarbamate (40%) | - | | X | | | |
| Magna Cide D | | | X | | | |
| Composition : diméthylthiocarbamate de sodium (15%) ; éthylènebisdithiocarbamate de disodium (15%) ; ingrédients inertes (70%) | - | | X | | | |
| Mazer BC-800 | | | X | | | |
| Composition : éthylènebisdithiocarbamate de disodium (15%) ; diméthylthiocarbamate de sodium (15%) | - | | X | | | |
| Nalco 247 | | | X | | | |

| Substances actives ou familles chimiques | Alternatives potentielles identifiées | Numéro CAS | Réglementation | Littérature | Avis Anses | Audit |
|---|---|------------|----------------|-------------|------------|-------|
| | Composition : méthylènebisdithiocarbamate de disodium (9% v/v) ; diméthylidithiocarbamate de sodium (14% v/v) ; éthylènediamine (10% v/v) | | | | | |
| | N-diméthylidithiocarbamate de sodium | 128-04-1 | X | | | |
| | N-méthylidithiocarbamate de sodium et de potassium | - | X | | | |
| | N-N'-éthylène bis-dithiocarbamate de sodium | 142-59-6 | X | | | |
| | Olin-3302 (carbamate) (composition non spécifiée) | - | | X | | |
| | Produit à base de méthylidithiocarbamate de sodium (5% p/v) | - | | X | | |
| | Produit à base de diméthylidithiocarbamate de sodium (2,5% p/v) | - | | X | | |
| | Produit à base de thiocarbamate de sodium (2,5% p/v) | - | | X | | |
| | Thiocarbamate (non spécifié) | - | | X | | |
| Produits contenant de l'acide peracétique et/ou du peroxyde d'hydrogène | Acide peracétique en solution à 5% avec du peroxyde d'hydrogène, de l'acide acétique et des stabilisants | - | | | X | |
| | Acide peracétique en solution à 15% avec du peroxyde d'hydrogène, de l'acide acétique et des stabilisants | - | | | X | |
| | Acide peracétique en solution avec du peroxyde d'hydrogène et de l'acide acétique | - | X | | X | X |
| | Proxitane™ S Composition : peroxyde d'hydrogène (30-40%) ; acide acétique (5-10%) ; acide peracétique (1-5%) | - | | X | | |
| | Proxitane™ S + Proxitane™ 12 Composition de Proxitane™ 12 : peroxyde d'hydrogène (20-25%) ; acide acétique (20-25%) ; acide peracétique (10-15%) | - | | X | | |
| | Solution contenant de l'acide peracétique et du peroxyde d'hydrogène (composition non spécifiée) | - | | X | | |
| | Ekarox B1 Composition : peroxyde d'hydrogène (34,5% v/v) ; acide peracétique (0,5% v/v) | - | | X | | |
| | Ekarox B5 Composition : peroxyde d'hydrogène (32,5% v/v) ; acide peracétique (2,5% v/v) | - | | X | | |
| | Ekarox B10 Composition : peroxyde d'hydrogène (30% v/v) ; acide peracétique (5% v/v) | - | | X | | |
| | Peroxyde d'hydrogène | 7722-84-1 | X | X | | |
| | Peroxyde d'hydrogène (3% v/v) | | | X | | |
| | Peroxyde d'hydrogène (35% v/v) | - | | X | | |
| | Tsunami-100 Composition : peroxyde d'hydrogène (11%) ; acide peroxyacétique (15%) | - | | X | | |
| | XSG des 5 (produit à base d'acide peracétique et de peroxyde d'hydrogène) | - | | X | | |

| Substances actives ou familles chimiques | Alternatives potentielles identifiées | Numéro CAS | Réglementation | Littérature | Avis Anses | Audition |
|--|--|------------|----------------|-------------|------------|----------|
| Produits contenant du glutaraldéhyde | Glutaraldéhyde | - | | X | | X |
| | Glutaraldéhyde (50%) | - | | X | | |
| | Kcide-850 Composition : glutaraldéhyde (50%) | - | | X | | |
| Oxydants | Chlore gazeux | 7782-50-5 | X | | | |
| | Desifix™ 135 Composition : acide performique | - | | X | | |
| | Diox® Composition : dioxyde de chlore (5% p/vol) | - | | X | | |
| | Dioxyde de chlore | 10049-04-4 | | X | | |
| | Hypochlorite de calcium (Ca(ClO) ₂) | 7778-54-3 | | X | | |
| | Hypochlorite de sodium (NaClO) | 7681-52-9 | X | X | | |
| | Javel-Kleyd (produit à base de sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique) | - | | X | | |
| | Solution de monochloramine | - | X | X | X | X |
| | Ozone, O ₃ (en solution aqueuse) | - | X | | | X |
| | Sanitarin (produit à base de sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique) | - | | X | | |
| | Solution aqueuse à 22,6 % m/m de chlorite de sodium, aboutissant à 15,9 % m/v équivalent dioxyde de chlore | - | | | | X |
| | Solution de permanganate de potassium (98,5 %) | 7722-64-7 | X | | | |
| XSG des 4 (produit à base de sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique) | - | | | X | | |
| Additifs alimentaires (antioxydants, conservateurs, autres) | Acide tartrique | 87-69-4 | | X | | |
| | Bisulfite d'ammonium | 10192-30-0 | | X | | |
| | Bisulfite d'ammonium (solution à 45%) | - | | X | | |
| | Dioxyde de soufre (SO ₂) | 7446-09-5 | | X | | |
| | Gluconate de sodium | 527-07-1 | | X | | |
| | Nitrite de sodium | 7632-00-0 | | X | | |
| | Phosphate de sodium | 7601-54-9 | | X | | |
| | Sorbate de sodium et phosphate de sodium (1 :1) | - | | X | | |
| | Sulfate de cuivre pentahydraté (≤100%) | 7758-99-8 | | X | | |
| | Produit à base de sulfate de cuivre pentahydraté (30%) | - | | X | | |
| | Sulfite de sodium | 7757-83-7 | | X | | |
| | Sulfites (E 221 à E 224, E 226 à E 228). Anhydride sulfureux (E220) | - | X | | | |
| | Preventol o extra Composition : o-phénylphénol | 90-43-7 | | X | | |
| | Tannin | - | | X | | |
| | Polyphosphate de trisodium | - | | X | | |
| Autres composés chimiques | 2-chloroacétamide | 79-07-2 | | X | | |
| | 3,4,4'-trichlorocarbanilide (TCC) | 101-20-2 | | X | | |
| | Acétone | 67-64-1 | | X | | |
| | Acide acétique | 64-19-7 | X | | | |
| | Acide chlorhydrique | 7647-01-0 | X | | | |
| | Antykam® CID-LEUCO 20 (produit à de chlorhydrate de polyhexaméthylène biguanide) | - | | | X | |

| Substances actives ou familles chimiques | Alternatives potentielles identifiées | Numéro CAS | Réglementation | Littérature | Avis Anses | Audition |
|---|--|------------|----------------|-------------|------------|----------|
| | Auxil A/1 (composition non spécifiée) | - | | X | | |
| | Biodez (produit à base de polyhexaméthylène guanidine (PHMG)) | - | | X | | |
| | Biopen 400 Composition : bromophénate | - | | X | | |
| | Buzan 110 Composition : thiocyanate | - | | X | | |
| | Chlorure de mercure(II) (HgCl ₂) | - | | X | | |
| | Cyanodithioimidocarbonate | - | | X | | |
| | Ethylènediamine (1,2-diaminoéthane) | - | | X | | |
| | Extrait de propolis dans l'éthanol | - | | X | | |
| | Hembar (produit à base de polyhexaméthylène guanidine (PHMG)) | - | | X | | |
| | Hydroxyde de sodium | 1310-73-2 | X | | | |
| | Lysozyme (non spécifiée) | - | | X | | |
| | Nobak-enzyme (produit à base de cytrocide) | - | | X | | |
| | Nobak (produit à base de cytrocide) | - | | X | | |
| | Preventol BP Composition : 2-benzyl-4-chlorophénol | 120-32-1 | | X | | |
| | Preventol CMK Composition : 4-chloro-3-méthylphénol | - | | X | | |
| | RH-886 Composition : chlorure de calcium 5-chloro-2-méthyl-1,2-thiazol-3(2H)-one (2:1:1) (75%) ; chlorure de calcium 2-méthyl-1,2-thiazol-3(2H)-one (2:1:1) (25%) | - | | X | | |
| | Septosol I 31 (composition non spécifiée) | - | | X | | |
| | Solution contenant de l'isothiocyanate d'allyle | - | | X | | |
| Solution de borohydrure de sodium (12 % m/m) stabilisée par de la soude | - | X | | | | |
| Thiocyanate | - | | X | | | |
| Urée diluée | - | X | | | | |
| Autres produits à principe d'action biologique | Enzyme (Dextranase) | 9025-70-1 | | X | | |
| | Bactériophage 8014-B2 | - | | X | | |
| Agents chimiothérapeutiques | Acide nalidixique | 389-08-2 | | X | | |
| | Acide pipémidique | 51940-44-4 | | X | | |
| | Chlorhydrate de phénazopyridine | 136-40-3 | | X | | |
| | Métronidazole | 443-48-1 | | X | | |
| | Nitrofurantoïne | 67-20-9 | | X | | |
| | Nitrofurantoïne + dodécylsulfate de sodium (SDS) (1:1) | - | | X | | |
| | Nitrofurantoïne + dodécylsulfate de sodium (SDS) (3:1) | - | | X | | |
| | Sulfacétamide de sodium | - | | X | | |
| | Sulfadiazine argentique | 22199-08-2 | | X | | |
| | Sulfaméthoxazole/Triméthoprim | - | | X | | |

| Substances actives ou familles chimiques | Alternatives potentielles identifiées | Numéro CAS | Réglementation | Littérature | Avis Anses | Audition |
|--|---|------------|----------------|-------------|------------|----------|
| | Sulfasalazine | 599-79-1 | | X | | |
| | Sulfate de gentamicine | 1405-41-0 | | X | | |
| | Sulfate de polymyxine B | - | | X | | |
| | Procédés | | | | | |
| - | Eau électrolysée | - | | X | | |
| | Rayonnement gamma | - | | X | | |
| | Rayonnement UV | - | | X | | |
| | Stérilisation de l'eau entrante avec ajout d'hypochlorite de sodium | - | | X | | |
| | Stérilisation de l'eau de presse des pulpes | - | | X | | |
| | Température d'extraction | - | | X | | |

Tableau 16 : Alternatives potentielles identifiées pour la conservation des sirops de stockage

| Substances actives ou familles chimiques | Alternatives potentielles identifiées | Réglementation | Littérature | Avis Anses | Audition |
|--|--|----------------|-------------|------------|----------|
| | Auxiliaires technologiques | | | | |
| Acides extraits de houblon | Acides- β (extrait de houblon) (composition non spécifiée) | | X | | |
| | Mélange contenant : sorbate de potassium (10%) ; acides- β (extraits de houblon) (1%) | | X | | |
| | Acides- β (extrait de houblon) + hydroxyde de sodium (NaOH) (usage combiné, composition non spécifiée) | | X | | |
| - | Dithiocarbamate (40%) + chlorure de benzalkonium (50%) (usage combiné) | | X | | |
| | Polmax ESR (composition non spécifiée) | | X | | |
| | Hydroxyde de sodium (NaOH) | | X | | |
| | Procédés | | | | |
| - | Gaz inerte (CO ₂ , N ₂) | | X | | |
| | Rayonnement UV | | X | | |
| | Couvercle flottant ou film d'huile paraffinée | | X | | |

5 La substitution du formaldéhyde dans le procédé d'extraction du sucre de betterave

5.1 Les modules de la phase séquentielle

5.1.1 Le module « Capacités techniques »

5.1.1.1 Choix des critères du module « Capacités techniques » pour l'opération de diffusion et le stockage des sirops

En premier lieu, l'alternative (AT ou procédé) utilisée au niveau de l'opération de diffusion et du stockage des sirops doit présenter une fonction biostatique ou biocide. Le premier critère technique indispensable de ce module est donc **le maintien ou la réduction de la flore microbienne**. Il existe différents paramètres rapportés dans la littérature (tableau 17) qui permettent d'évaluer ce critère :

- Les concentrations minimales inhibitrices et destructrices (CMI et CMD)

La CMI représente la plus faible concentration d'agent biostatique qui inhibe la croissance d'un micro-organisme de X %. La CMD est la plus faible concentration d'agent biocide ne laissant subsister que X % de survivants de l'inoculum initial pour un temps de contact donné (Belamri et al. 1992; Oliva Neto et al. 2014; Oliva-Neto et Yokoya 2001). Les méthodes de dénombrement (comptage sur boîte, densité optique...), les protocoles (température et temps de contact, milieu...) et les flores ciblées en vue d'établir ces concentrations peuvent différer. Ce paramètre traduit l'efficacité antimicrobienne sans prendre en considération l'innocuité ou la toxicité potentielle d'une alternative.

- Les analyses microbiologiques

Ces analyses visent à dénombrer différents types de flores microbiennes.

- Les analyses physico-chimiques

Ces analyses permettent de traduire le développement d'une contamination microbiologique. Parmi ces analyses (tableau 17), les experts de l'Anses retiennent les indicateurs d'activité et de croissance microbienne (acidification du milieu, activité saccharolytique, densité optique...). L'acidification du milieu est estimée *via* la mesure de variation du pH ou de la quantité d'acides formés (lactique ou acétique). L'identification d'une variation de pH indique la formation d'acides dans le milieu, qui témoigne d'une dégradation du sucre par des micro-organismes. Le bilan matière (sucrose, sucre inverti) est un autre paramètre intéressant pour évaluer la fonction biostatique/biocide de l'alternative. La densité optique (DO) traduit également un développement microbien.

Ces trois paramètres - CMI ou CMD, analyses microbiologiques et analyses physico-chimiques - peuvent cibler différentes flores (mésophiles, thermophiles, levures, moisissures), espèces ou souches spécifiques. D'après la littérature scientifique et technique et les informations rapportées par les professionnels auditionnés, l'alternative utilisée en sucrerie doit être capable d'inhiber le développement d'un large spectre de micro-organismes. De plus, les bactéries thermophiles ou hautement thermophiles sont les plus à même de proliférer pendant la diffusion (Moroz 1963, § 2.2.4.1).

Ainsi, les experts de l'Anses considèrent, pour l'opération de diffusion, le dénombrement de la flore totale et de la flore aérobie thermophile sporulante avec plus de poids que les autres types de flores (mésophiles, levures, moisissures, thermophiles anaérobies).

Pour le stockage des sirops, les experts de l'Anses considèrent prioritairement l'étude des moisissures et levures.

Tableau 17 : Paramètres permettant d'évaluer la fonction biostatistique/biocide des alternatives

| | Paramètres | Références bibliographiques |
|---------------------------------------|---|---|
| | CMI | Matteuzzi et al. 1975 ; Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 ; Nystrand 1985 ; Belamri et al. 1992 ; Oliva-Neto et Yokoya 2001 ; Arvanitis et al. 2004 ; Meneghin et al. 2008 ; Oliva Neto et al. 2014 ; Aubry et Gasnot 2015 |
| | CMD | Belamri et al. 1992 ; Steele 2001 |
| Analyses microbiologiques | Flore totale | Tilbury 1975 ; Hollaus 1978 ; Day 1992 ; Arvanitis et al. 2004 ; Kulkarni 2007 ; Barth et al. 2014 ; Boone et al. 2017 |
| | Aérobie thermophile | Bidan, Blanchet, et Genotelle 1963 ; Matteuzzi et al. 1975 ; Haskae et Nystrand 1982 ; Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 ; Nystrand 1985 ; Belamri, Mekkaoui, et Tantaoui-Elaraki 1991 ; Belamri et al. 1992 ; Oikawa, Senba, et Sayama 1993 ; Steele 2001 ; Samaraweera et al. 2002 |
| | Aérobie mésophile | Bidan, Blanchet, et Genotelle 1963 ; Haskae et Nystrand 1982 ; Belamri et al. 1992 ; Oikawa, Senba, et Sayama 1993 ; Samaraweera et al. 2002 ; Šereš et al. 2017 |
| | Anaérobie thermophile | Hollaus 1978 ; Haskae et Nystrand 1982 ; Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 ; Oikawa, Senba, et Sayama 1993 |
| | Anaérobie mésophile | Haskae et Nystrand 1982 ; Oikawa, Senba, et Sayama 1993 |
| | Bactérie lactique | Tilbury 1975 ; Samaraweera et al. 2002 |
| | Bactérie formant des exopolysaccharides (EPS) | Day 1992 |
| | Moisissures | Oikawa, Senba, et Sayama 1993 ; Samaraweera et al. 2002 |
| | Levures | Tilbury 1975 ; Matteuzzi et al. 1975 ; Oikawa, Senba, et Sayama 1993 ; Samaraweera et al. 2002 ; Meneghin et al. 2008 ; Barth et al. 2014 |
| | Analyses physico-chimiques | Densité optique (DO) |
| Matière sèche / Bilan matière / Sucre | | Bidan, Blanchet, et Genotelle 1963 ; Haskae et Nystrand 1982 ; Pollach, Hein, et Hollaus 1996 ; Bowler, Malone, et Pehrsson 1996 ; Kepec 1996 ; Tian, Theobald, et Williams 1997 ; Pezzi et Segantin 1999 ; Solomon et Shahi 2001 ; Hein, Pollach, et Rösner 2002 ; Solomon et al. 2006 ; Chauwin, Launay, et van Haute 2015 |
| pH | | Bidan, Blanchet, et Genotelle 1963 ; Hollaus 1978 ; Oikawa, Senba, et Sayama 1993 ; Kepec 1996 ; Klaushofer et al. 1998 ; Pezzi et Segantin 1999 ; Pollach, Hein, et Rösner 1999 ; Solomon et Shahi 2001 ; Hein, Pollach, et Rösner 2002 ; Pollach, Hein, et Beddie 2002 ; Chauwin, Launay, et van Haute 2015 |
| Couleur | | Bowler, Malone, et Pehrsson 1996 ; Chauwin, Launay, et van Haute 2015 |
| Acides lactique et/ou acétique | | Haskae et Nystrand 1982 ; Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 ; Nystrand 1985 ; Oikawa, Senba, et Sayama 1993 ; Pehrsson, Malone, et Simms 1995 ; Pollach, Hein, et Hollaus 1996 ; Bowler, Malone, et Pehrsson 1996 ; Hein et Pollach 1997 ; Tian, Theobald, et Williams 1997 ; Pezzi et Segantin 1999 ; Pollach, Hein, et Rösner 1999 ; Hein, Pollach, et Rösner 2002 ; Pollach, Hein, et Beddie 2002 ; Chauwin, Launay, et van Haute 2015 |

| | |
|---------------------------------------|--|
| Nitrite test, NO ₂ | Hollaus 1978 ; Haskae et Nystrand 1982 ; Oikawa, Senba, et Sayama 1993 ; Pollach, Hein, et Hollaus 1996 ; Bowler, Malone, et Pehrsson 1996 ; Kepec 1996 ; Hein et Pollach 1997 ; Tian, Theobald, et Williams 1997 ; Klaushofer et al. 1998 ; Pezzi et Segantin 1999 ; Pollach, Hein, et Rösner 1999 ; Pollach, Hein, et Beddie 2002 ; Chauwin, Launay, et van Haute 2015 |
| Test H ₂ S | Hollaus 1978 ; Klaushofer et al. 1998 |
| Acides organiques | Oikawa, Senba, et Sayama 1993 ; Pollach, Hein, et Rösner 1999 |
| Contenu en ATP | Chauwin, Launay, et van Haute 2015 |
| Tests Résazurine, Formaline | Hollaus 1978 ; Kepec 1996 ; Hein et Pollach 1997 ; Klaushofer et al. 1998 |
| Viabilité (Congo red/blue coloration) | Pollach, Hein, et Beddie 2002 |

En second lieu, la diversité des travaux conduits aux échelles laboratoire, pilote ou industrielle fait ressortir un autre critère pertinent que les experts de l'Anses retiennent pour l'évaluation des alternatives potentielles au formaldéhyde : **les interactions et la réactivité avec la matrice** (dégradation de la matière organique ou du produit d'intérêt à savoir le saccharose, risque réactionnel et composés néoformés indésirables).

5.1.1.2 Evaluation des capacités techniques du formaldéhyde

Conformément à la méthode, il est attribué la classe finale 3 « capacités techniques équivalentes » au module « Capacités techniques » pour le formaldéhyde afin de pouvoir comparer ses capacités techniques avec celles des alternatives.

Les experts précisent que la littérature rapporte différentes valeurs de CMI pour le formaldéhyde en fonction des conditions d'étude et des souches (Annexe 3).

5.1.1.3 Evaluation des capacités techniques des alternatives

Les tableaux 15 et 16 rapportent les 150 auxiliaires technologiques et 9 procédés alternatifs identifiés pour l'opération de diffusion et le stockage des sirops. Avant d'évaluer ces différentes alternatives au travers du module « Capacités techniques », les experts souhaitent discuter certains points de l'analyse bibliographique effectuée pour identifier ces alternatives et décrire la manière dont ils ont conduit leur évaluation.

La littérature décrit de manière exhaustive l'identification du risque microbiologique au niveau de l'opération de diffusion. Les micro-organismes présents dans les raffineries et pouvant servir de marqueur des infestations microbiennes sont aussi rapportés. Le formaldéhyde étant la molécule de référence pour le secteur sucrier, plusieurs publications rapportent les performances biostatiques/biocides de cet AT utilisé seul, en association avec un autre AT (substitution partielle) ou en comparaison (le formaldéhyde est considéré comme référence), à l'échelle du laboratoire ou industrielle.

Bien que ces travaux aient pour objectif d'évaluer comparativement l'efficacité antimicrobienne d'alternatives testées par rapport au formaldéhyde, l'hétérogénéité des études disponibles et le manque d'harmonisation des paramètres de mesure de la fonction biostatique/biocide (CMI et CMD, analyses microbiologiques et physico-chimiques) complexifient cette comparaison. Pour rappel, les études disponibles sont très hétérogènes (§ 4.2.2) du fait :

- de l'échelle d'étude choisie : laboratoire (avec inocula spécifique) ou industrielle ;

- des technologies utilisées (type de diffuseur) et des conditions opératoires (températures, pH, débit, temps de contact, points et modes d'injection...);
- de la diversité des molécules et des concentrations testées.

Les CMI et CMD varient en particulier selon les micro-organismes ciblés, les marqueurs biochimiques et les conditions d'expérimentation. De plus, le nombre de travaux établissant ces concentrations est limité.

Les experts soulignent également que les interactions et réactivité avec la matrice sont rarement discutées dans la littérature.

Par conséquent, pour pallier cette hétérogénéité, les experts ont établi une hiérarchisation des différents paramètres de mesure des critères retenus. Cette hiérarchisation est présentée de manière détaillée dans le paragraphe « les règles d'attribution des classes finales ».

Malgré l'hétérogénéité des CMI ou CMD, les experts de l'Anses soulignent l'importance d'identifier ce paramètre pour chaque alternative en comparaison avec le formaldéhyde. En effet, l'existence d'une CMI_{x%} ou CMD_{x%} pour une alternative ainsi que pour le formaldéhyde, pour une souche donnée et établies dans les mêmes conditions d'étude, permet de démontrer que l'alternative inhibe le développement de la souche de X%, comme le formaldéhyde. Certaines études font aussi état d'une CMI ou CMD uniquement pour une alternative et pas pour le formaldéhyde, ne permettant ainsi pas de les comparer ; ces études sont malgré tout retenues.

En complément, les experts se sont appuyés sur des résultats d'analyses microbiologiques ou physico-chimiques disponibles dans la littérature qui ne présentaient pas de comparaison entre une alternative et le formaldéhyde. Dans ce cas, le fait d'écarter ou de retenir une alternative du point de vue de son efficacité biostatique/biocide s'est basé sur le jugement des experts. Par ailleurs, les données d'interaction et réactivité avec la matrice, également rapportées sans comparaison au formaldéhyde dans les études disponibles, ont aussi été évaluées par jugement d'experts.

Les experts soulignent que les conditions d'application décrites dans la littérature scientifique, notamment l'échelle laboratoire, ne sont pas forcément transposables à l'environnement et aux conditions industrielles mises en œuvre dans les raffineries de sucre.

Enfin, d'une publication à l'autre, pour une même alternative testée, les conclusions des auteurs peuvent être différentes voire contradictoires selon les conditions d'application.

Concernant les alternatives identifiées dans l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), elles ne seront pas forcément retenues à l'issue du module « Capacités techniques » car cet arrêté ne fournit pas d'informations sur les critères définis par les experts de l'Anses.

5.1.1.3.1 Evaluation des capacités techniques des AT et procédés alternatifs identifiés pour l'opération de diffusion

Pour rappel, les molécules les plus étudiées pour substituer le formaldéhyde au niveau de l'opération de diffusion sont les antibiotiques (4 molécules), les acides extraits de houblon, acides résiniques et acides gras (17 molécules), les carbamates (20 molécules) et les ammoniums quaternaires (15 molécules). Cependant de nombreuses autres molécules sont

proposées telles que des agents oxydants (peroxyde d'hydrogène, acide peracétique, acide formique, sulfite...).

Pour rappel, les experts de l'Anses considèrent, pour l'opération de diffusion, le dénombrement de la flore totale et de la flore aérobique thermophile sporulante avec plus de poids que les autres types de flores (mésophiles, levures, moisissures, thermophiles anaérobies).

Dans les paragraphes ci-dessous, l'ensemble des travaux examinant des alternatives pour l'opération de diffusion a été évalué au regard des deux critères « maintien ou réduction de la flore microbienne » - en considérant la flore totale et la flore thermophile aérobique sporulante - et « interactions et réactivité avec la matrice ». Des informations supplémentaires sur ces travaux sont disponibles en Annexe 3.

■ Les AT

Les antibiotiques

Quatre antibiotiques (clindamycine, monensin de sodium ou Kamoran®, pénicilline et céfamandole) ont été étudiés en laboratoire par **Oliva-Neto et Yokoya 2001, Meneghin et al. 2008, Oliva Neto et al. 2014** et **Husyatynska et al. 2015**. **Payot 2005** a étudié le produit Kamoran® à l'échelle industrielle. Ces études ont déterminé les CMI de ces molécules sur des espèces spécifiques. Néanmoins, les auteurs n'ont étudié ni la flore totale ni la flore thermophile aérobique sporulante.

Le monensin de sodium a fait l'objet d'une demande d'autorisation d'emploi en tant qu'AT pour les fermentations destinées à la production d'alcool éthylique (**Saisine n° 2015-SA-0081**). L'avis de l'Anses rapporte des résultats d'analyses microbiologiques effectués en laboratoire montrant une réduction logarithmique des bactéries à Gram positif. Les experts de l'Anses estiment que cette efficacité démontrée sur les bactéries à Gram positif peut être rapportée à la flore totale. Par ailleurs, l'avis indique qu'il n'y a pas d'interactions connues du monensin de sodium avec les composants de l'alcool éthylique.

Ainsi, cet avis de l'Anses a conduit à inclure le monensin de sodium dans l'**arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020)** pour une autorisation d'usage pour la production d'alcool éthylique à la dose maximale de 0,5 mg/kg (arrêté du 19 octobre 2006 modifié par arrêté du 22 avril 2020).

Les experts soulignent que cet AT avait aussi fait l'objet d'un avis favorable de l'Anses pour un usage en sucrerie en 2001 (**Saisine n° 2000-SA-0083**) et avait été inclus à l'arrêté. Aujourd'hui, cet AT ne figure plus dans l'arrêté mais les raisons ne sont pas connues des experts de l'Anses. Cet avis ne contient aucune information relative à l'efficacité antimicrobienne sur la flore totale ou la flore thermophile aérobique sporulante. Par conséquent, les experts n'ont pas pu évaluer cet AT en tant que substitut au formaldéhyde en sucrerie. De plus, la possibilité d'interactions ou de réactivité avec la matrice en sucrerie n'est pas connue.

Les autres antibiotiques (clindamycine, pénicilline et céfamandole) n'ont pas fait l'objet d'une évaluation de l'Anses et ne figurent pas dans l'arrêté.

Le **SNFS** indique que le monensin de sodium a été testé depuis les années 1960. Il rapporte que l'activité microbienne n'était pas maîtrisée par cet AT au bout de 10h-12h. Cette piste a donc complètement été abandonnée par l'industrie (SNFS 2016). Par conséquent, d'après les informations fournies par le SNFS, les experts de l'Anses considèrent que cette molécule ne permet pas d'inhiber la flore totale ou thermophile aérobique sporulante.

En conclusion, parmi les antibiotiques identifiés, seul le monensin de sodium actuellement autorisé pour la production d'alcool éthylique pourrait être transposé à l'opération de diffusion en sucrerie bien qu'il existe des informations contradictoires sur l'efficacité de cet AT. Par ailleurs, la question de l'antibiorésistance à ce principe actif est à considérer.

Les acides extraits de houblon, acides résiniques et acides gras

Plusieurs auteurs (Pollach, Hein, et Hollaus 1996, Hein et Pollach 1997, Pezzi et Segantin 1999, Pollach, Hein, et Rösner 1999, Pollach, Hein, et Beddie 2002, Hein, Pollach, et Emerstorfer 2006, Bertuzzi, Filippini, et Pezzi 2006, Emerstorfer 2011, Emerstorfer et al. 2011, Emerstorfer, Kneifel, et Hein 2009, Husyatynska et al. 2015, Boone et al. 2017 et Kohout et al. 2020) rapportent l'utilisation d'acides- α et β (extrait de houblon) ainsi que des acides résiniques (extrait du pin) comme agents bactériostatiques pour l'opération de diffusion. Ces composés peuvent être employés seuls ou en mélange avec une autre solution (solubilisation).

Pollach, Hein, et Hollaus 1996, Hein et Pollach 1997 et Pollach, Hein, et Rösner 1999 rapportent l'utilisation d'acides- β (extrait de houblon) à 40-60% à l'échelle industrielle à travers plusieurs campagnes (1994 à 1998, Autriche). Les performances bactériostatiques ont été suivies par des analyses physico-chimiques. Ces analyses ont notamment montré une diminution de la teneur en acide lactique dans le jus brut, témoignant d'une inhibition des micro-organismes au cours de campagnes sucrières. En revanche, aucune information n'est rapportée concernant de potentielles interactions ou réactivité entre la matrice et cet extrait de houblon à 40-60% d'acides- β .

Pollach, Hein, et Rösner 1999 rapportent à l'échelle industrielle l'utilisation d'un extrait de houblon, sous la forme d'une solution alcaline Betastab A. Cet AT a permis de réduire les concentrations en acide lactique et acide butyrique. Des essais avec de plus faibles quantités de ce produit et un usage combiné d'hydroxyde de sodium (5%) ont aussi permis de réduire la teneur en acide lactique. Concernant les interactions et réactivité avec la matrice, il a été démontré que des produits d'oxydation des acides- β tels que les hulupones, retrouvés dans la bière, se sont formés mais ils sont sans incidence pour le procédé.

Pezzi et Segantin 1999 rapportent des essais industriels réalisés pendant la campagne 1998 dans une sucrerie équipée d'un diffuseur à vis (DDS), puis dans une autre sucrerie équipée d'extracteurs à tapis (De Smet et BMA). Dans le premier cas, une émulsion d'acides- β à 15% a été testée sur une période de 10 jours. Dans le second cas, une solution alcaline contenant 10 % d'acides- β a été utilisée. L'efficacité est suivie par l'analyse du pH, des nitrites et de l'acide L-lactique dans le jus brut. Les deux alternatives, l'émulsion à 15% d'acides- β et la solution alcaline à 10% d'acides- β , ont permis de réduire les concentrations en nitrite et en acide lactique dans le jus brut. Concernant les interactions et réactivité avec la matrice, il est rapporté que les acides- β sont oxydés en hulupones à différents niveaux dépendants des conditions du procédé. Ces composés ne sont pas problématiques pour le procédé.

Plus récemment, **Pollach, Hein, et Beddie 2002** étudient les acides- β du houblon sous la forme d'une solution aqueuse à 10 % dont le nom commercial est BetaStab® 10A. L'étude rapporte notamment l'impact des acides- β du houblon sur le pH et la densité optique mesurée à 600 nm sur un milieu de culture contenant une souche pure de *Bacillus stearothermophilus*, bactéries thermophiles aérobies sporulantes. L'injection des acides- β du houblon a permis un arrêt de l'effondrement du pH et sa stabilisation pendant 9h et un arrêt de l'augmentation de la DO₆₀₀. Ainsi, l'extrait de houblon a montré une efficacité antimicrobienne sur *Bacillus*

stearothermophilus. Néanmoins, cette étude ne rapporte aucune information sur de potentielles interactions ou réactivité avec la matrice.

Plus récemment, **Bertuzzi, Filippini, et Pezzi 2006** rapportent que l'utilisation à l'échelle industrielle (diffusion) d'une solution alcaline d'acides- β (extrait de houblon) s'est révélée très efficace comme biocide supplémentaire en combinaison avec l'acide peracétique (APA). Cependant, des informations concernant les méthodes de mesure de l'efficacité biocide de cette alternative ne sont pas disponibles et ne permettent donc pas de réaliser une évaluation.

Boone et al. 2017 ont évalué lors d'essais industriels la désinfection de jus de canne à sucre par différents biocides, dont les acides- α (humulones) extraits de houblon (Betastab). Des analyses microbiologiques ont été réalisées pour mesurer la capacité de désinfection. Aucune réduction logarithmique de la flore microbienne n'a été observée avec les acides- α de houblon en moins de 10 minutes.

Husyatynska et al. 2015 rapportent, *via* des analyses microbiologiques en laboratoire, l'efficacité du Betastab (acides extraits de houblon) sur des micro-organismes producteurs d'exo-polysaccharide (*Leuconostoc* spp.) et des champignons filamenteux causant la pourriture grise lors du stockage des betteraves sucrières. Néanmoins, les auteurs n'étudient ni la flore totale ni la flore thermophile aérobie sporulante.

Pollach, Hein, et Beddie 2002 explorent aussi l'utilisation potentielle des acides résiniques en solution alcaline comme autre biocide naturel dans des essais industriels. Des analyses physico-chimiques ont aussi été effectuées en laboratoire. Ces analyses montrent que les acides résiniques permettent un arrêt de l'effondrement du pH, sa stabilisation pendant 10h et un arrêt de l'augmentation de la DO₆₀₀ dans un milieu de culture contenant la souche pure *Bacillus stearothermophilus*. Les acides résiniques sont donc efficaces sur cette souche thermophile. En revanche, aucune information concernant les interactions et réactivité avec la matrice n'est fournie.

Hein, Pollach, et Emerstorfer 2006 étudient l'efficacité antimicrobienne de diverses substances naturelles (acides- β du houblon, acides résiniques et acide myristique) dans la production sucrière. Des essais systématiques ont été réalisés en laboratoire avec des acides gras (acides sorbique, décanoïque, undécanoïque, laurique, myristique, palmitique, oléique, stéarique et arachidonique) pour déterminer leur efficacité contre des bactéries thermophiles provenant de la zone d'extraction des sucreries. À l'échelle du laboratoire, la concentration minimale inhibitrice ainsi que la durée de l'efficacité ont été rapportées ; l'acide myristique a une CMI de 10 mg/L sur les bactéries thermophiles pour une durée d'efficacité supérieure à 9h. L'efficacité de l'acide myristique et des acides résiniques, appliqués sous forme d'une solution alcaline, a aussi été testée lors d'essais à grande échelle. Ces deux alternatives ont entraîné une diminution de la teneur en acide lactique. Néanmoins, aucune information relative aux interactions et réactivité avec la matrice n'est rapportée.

Les travaux de **Hein, Pollach, et Emerstorfer 2006** ont aussi montré que les acides- β de houblon permettaient de stabiliser la teneur en acide lactique à l'échelle industrielle.

En complément, **Hein, Pollach, et Emerstorfer 2006** (citée dans **Emerstorfer 2011**) étudient l'efficacité de ces trois produits contre les bactéries mésophiles responsables de la formation d'exo-polysaccharide. Les concentrations inhibitrices de ces produits sur cette flore sont citées en annexe 3.

A l'échelle du laboratoire, **Emerstorfer et al. 2011** étudient le potentiel inhibiteur des acides- β de houblon (BetaStab® 10A) sur la croissance des bactéries thermophiles du genre *Clostridium* dans les ensilages de pulpes de betteraves sucrières pressées et contaminées.

L'impact sur la croissance de ces bactéries pendant la fermentation a été quantifié par la détermination du pH et de la teneur en matière sèche, ainsi que par l'analyse chimique des produits de fermentation (acides organiques). L'étude a montré que les acides- β du houblon provoquaient une diminution de l'acide lactique. En revanche, les interactions ou réactivité avec la matrice n'ont pas été étudiées.

Emerstorfer, Kneifel, et Hein 2009 ont déterminé expérimentalement la CMI des acides- β de houblon (BetaStab® 10A), des acides résiniques (PineStab 20A) et du mélange acides résiniques/acide myristique (PileStab 20A) sur une série de micro-organismes (bactéries à Gram positif, levures et moisissures). Le peroxyde d'hydrogène à 3 % (v/v) a été utilisé comme référence. Cependant, la flore totale et la flore thermophile aérobie sporulante n'ont pas été étudiées.

Kokout et al. 2020 rapportent un essai d'une durée de plus de 3 mois réalisé dans une sucrerie de betteraves autrichienne. Pendant trois jours consécutifs, le produit antimicrobien à base d'acide colophanique (Defostab 220, Defotec GmbH, Krefeld, Allemagne) a été appliqué par intermittence au niveau de l'opération de diffusion. Des échantillons ont ensuite été collectés aux points d'échantillonnage et des dénombrements microbiens ont été effectués sur ces échantillons en laboratoire. Les métabolites microbiologiques, tels que l'acide lactique, l'acide acétique, l'acide butyrique et l'éthanol ont aussi été analysés. Ces expériences ont notamment montré que les bactéries lactiques isolées du procédé d'extraction étaient significativement inhibées (réduction logarithmique) ainsi que les concentrations de métabolites, à l'exception des concentrations de saccharose et d'éthanol. Néanmoins, les interactions ou réactivité avec la matrice n'ont pas été étudiées.

Selon le **SNFS**, les extraits de houblon utilisés seuls sont jugés inefficaces. Des augmentations importantes d'acides lactiques d'origine bactérienne ont été mesurées lors d'essais utilisant ces extraits. Néanmoins, une information contradictoire a été fournie. Il a été précisé que sur de récentes campagnes, un site a fonctionné pendant 2 à 3 ans sans formaldéhyde en utilisant l'extrait de houblon. Cependant, après deux années de bonnes conditions de conservation de la betterave, une campagne plus délicate a eu lieu. Les extraits de houblon ne permettaient plus de maîtriser les contaminations microbiennes et le recours au formol a été nécessaire (SNFS 2016).

Les acides- β (extrait de houblon) ont fait l'objet de plusieurs demandes d'autorisation d'usage auprès de l'Anses pour des applications en sucrerie (**Saisine n° 2004-SA-0291, Saisine liée n° 2003-SA-0089**). Les avis rapportent que les résultats en termes d'efficacité bactériostatique, mesurée en suivant l'évolution de métabolites bactériens (acide lactique, nitrites, acide butyrique), sont significatifs au cours de l'étape de diffusion. En revanche, il n'y a pas d'informations sur de potentielles interactions ou réactivité avec la matrice.

Ces demandes ont abouti à l'intégration de cet AT dans l'**arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020)** qui définit les conditions d'usage des extraits de houblon en sucrerie en précisant la dose maximale de 50 mg/kg de betteraves et que l'emploi doit être fait en substitution du formol. D'autres autorisations d'usage ont été délivrées par l'Anses pour les acides- α (extrait de houblon) pour la production d'éthanol par fermentation (Saisine n° 2007-SA-0110, Saisine n° 2007-SA-0180) et les acides- β pour la production de levures (Saisine n° 2011-SA-0221, saisines liées n° 2003-SA-0089, 2004-SA-0291, 2007-SA-0110). Concernant l'évaluation de l'efficacité antimicrobienne, les avis correspondant aux Saisines n° 2007-SA-0110 et 2007-SA-0180 rapportent seulement que les extraits de houblon ont une activité antibactérienne reconnue (**Buggey et al. 2001, Ruckle et Senn 2006, Kaltner et al. 2001**).

Ces informations n'ont pas permis aux experts de l'Anses d'évaluer ces avis selon les critères techniques définis au début du chapitre 5.

En conclusion, selon les experts du GT, l'ensemble de ces travaux démontrent l'effet bactériostatique des acides- β (extrait de houblon) sur la flore totale et la flore thermophile aérobie sporulante après la mise au point d'une solution (émulsion, solution alcaline) permettant son injection dans le procédé. De plus, cette alternative ne génère pas d'interactions ou réactivité défavorable avec la matrice. En revanche, les performances restent dépendantes des installations industrielles sur sites (type de diffuseur) et reposent sur une optimisation des points d'ajout, des concentrations et modes d'ajout. Les experts soulignent l'absence d'informations permettant de comparer l'efficacité de ces composés au formaldéhyde. Les acides résiniques et acides gras se présentent aussi comme des alternatives possibles d'un point de vue de l'efficacité antimicrobienne mais aucune information n'est rapportée sur de potentielles interactions ou réactivité avec la matrice.

Les ammoniums quaternaires

L'utilisation des ammoniums quaternaires comme agents biostatiques/biocides est mentionnée dans la littérature scientifique depuis les années 1960 (Moroz 1963, Klaushofer et al. 1998). Concernant l'opération de diffusion, de nombreuses molécules (chlorure de cétalpyridinium monohydraté, bromure de cétaltriméthylammonium, chlorure de N-alkyl diméthylbenzylammonium ou chlorure de benzalkonium, chlorure de benzéthonium, chlorure de cétaltriméthylammonium) et formulations commerciales (Deosteril, Micro-Quat, XSG des 3) ont été étudiées à l'échelle laboratoire, avec généralement la détermination de CMI (Matteuzzi et al. 1975; Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982; Oliva-Neto et Yokoya 2001; Arvanitis et al. 2004; Oliva Neto et al. 2014; Husyatynska et Nechypor 2017) et plus rarement aux échelles pilote ou industrielle (Šereš et al. 2017). Les experts observent que la composition des formulations commerciales n'est pas clairement identifiée dans les publications.

Les études de **Moroz 1963** et **Klaushofer et al. 1998** citent l'utilisation des ammoniums quaternaires comme agents biostatiques/biocides mais n'apportent aucune information sur l'efficacité antimicrobienne de ces alternatives.

Matteuzzi et al. 1975 ont évalué expérimentalement la CMI du chlorure de cétalpyridinium monohydraté et du bromure de cétaltriméthylammonium (composés quasi purs) en comparaison avec le formaldéhyde (35 %) sur quatre jus de diffusion. Les CMI sont identifiées sur la flore totale, des bactéries thermophiles aérobies sporulantes (*Bacillus subtilis* - 10 souches) et d'autres micro-organismes. Le chlorure de cétalpyridinium monohydraté et le bromure de cétaltriméthylammonium présentent respectivement une CMI de 100-200 ppm et 100-250 ppm sur la flore totale, et une CMI de 50-300 ppm et 20-200 ppm sur *Bacillus subtilis*. L'identification de ces CMI dans le jus de diffusion démontre l'efficacité des deux composés sur la flore totale et sur l'espèce thermophile aérobie sporulante *Bacillus subtilis*. Aucune information sur les interactions et réactivité avec la matrice n'est rapportée.

Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 complètent l'étude précédente en étudiant l'efficacité de 2 formulations commerciales à base d'ammonium quaternaire (Deosteril et Micro-Quat) sur 8 souches de bactéries thermophiles se trouvant dans le jus de diffusion, dont l'espèce thermophile aérobie sporulante *Bacillus stearothermophilus*. L'identification d'une CMI (5 ppm) pour le produit Deosteril sur *Bacillus stearothermophilus* démontre l'efficacité de cette formulation sur cette espèce. L'étude ne rapporte pas de CMI pour le produit Micro-Quat sur

cette espèce. Les CMI relatives à d'autres bactéries étudiées dans la publication sont rapportées en annexe 3. Les interactions et réactivité avec la matrice ne sont pas non plus examinées dans cette étude.

Plus récemment, les travaux à l'échelle laboratoire de **Oliva-Neto et Yokoya 2001** (chlorure de N-alkyldiméthylbenzylammonium), **Oliva Neto et al. 2014** (chlorure de benzalkonium (CBa), chlorure de benzéthonium (CBe) et chlorure de cétyltriméthylammonium (CTA)), **Arvanitis et al. 2004** (ammonium quaternaire-isopropanol (non spécifié)) et **Šereš et al. 2017** à l'échelle industrielle (chlorure d'alkyl diméthylbenzylammonium), ont montré une efficacité antimicrobienne de ces alternatives sur des espèces spécifiques (Annexe 3). Néanmoins, les auteurs n'étudient ni la flore totale ni la flore thermophile aérobie sporulante.

Husyatynska et Nechypor 2017 rapportent l'étude d'une nouvelle génération de désinfectants, dont un produit à base d'ammonium quaternaire (« XSG des 3 ») sur différentes bactéries incluant les micro-organismes mésophiles aérobies et anaérobies facultatifs (QMAFAnM), représentant la flore totale. L'efficacité des désinfectants testés a été évaluée par des analyses microbiologiques (dénombrement). Le « XSG des 3 » a montré une efficacité sur la flore totale. Néanmoins, aucune information n'est rapportée concernant les interactions ou réactivité avec la matrice.

Selon le **SNFS**, des essais à l'échelle pilote ou industrielle ont été menés avec des ammoniums quaternaires combinés au glutaraldéhyde en 2007. Des interactions et réactivité avec la matrice ont été constatées (formation de substrats difficiles à travailler et à valoriser). En 2010, une vague de tests a été réalisée avec des ammoniums quaternaires seuls avec l'aide des fournisseurs de ces substances. Aucune information n'est rapportée sur l'efficacité de ces composés. Le SNFS rapporte aussi que le bromure de benzyl-dodécyl-diméthyl ammonium et le chlorure d'alkyl (C12-C16) diméthylbenzylammonium ont été testés depuis les années 1960 comme substituts au formaldéhyde (SNFS 2016). L'efficacité de ces produits n'est pas décrite.

Selon l'**arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020)**, 4 ammoniums quaternaires (bromure d'alkyl-diméthyl-benzyl ammonium (groupe alkyl comportant de 12 à 14 C), chlorure d'alkyl-diméthyl-benzyl ammonium (groupe alkyl comportant de 12 à 14 C), chlorure de diméthyl-didécylammonium, chlorure de N-benzyl-N-hydroxyéthylé-alkyl imidazolinium (groupe alkyl comportant de 12 à 16 C)) sont autorisés comme agent de décontamination des produits végétaux pour la production de sucre mi-blanc cristallisé à la dose maximale de 25 g/t de betteraves. Les experts n'ont pas pu évaluer les capacités techniques de ces alternatives au regard des critères techniques définis car l'arrêté ne mentionne aucune information sur l'efficacité antimicrobienne et les interactions/réactivité avec la matrice.

En conclusion, certains ammoniums quaternaires ont démontré une efficacité antimicrobienne sur la flore totale et la flore thermophile aérobie sporulante. Néanmoins, mis à part la formation de substrats défavorables rapportée par le SNFS, aucune information relative aux interactions et réactivité avec la matrice n'a été identifiée.

Les carbamates et thiocarbamates

L'utilisation des carbamates et thiocarbamates comme agents biostatiques/biocides est rapportée dans la littérature scientifique à la fois pour l'opération de diffusion (betterave) et dans les moulins d'extraction (canne) (Klaushofer et al. 1998; Hollaus 1978; Solomon 2009).

De nombreux produits (diméthylthiocarbamate de sodium, méthylthiocarbamate de sodium, éthylène-bis-dithiocarbamate de zinc et manganèse) et formulations commerciales (Antiformin DMT, Busan 40 et Busan 85, Kcide-800, Magna Cide D, Mazer BC-800, Olin-3302, Nalco 247, Kilbact™) ont été étudiés à l'échelle laboratoire, avec généralement la détermination des CMI (Matteuzzi et al. 1975; Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982; Chen, Smith, et Molina 1983; Nystrand 1985; Oliva-Neto et Yokoya 2001; Steele 2001; Samaraweera et al. 2002; Arvanitis et al. 2004) et à l'échelle industrielle (Nystrand 1985; Pezzi et Segantin 1999; Solomon et Shahi 2001; Samaraweera et al. 2002; Boone et al. 2017). Une majorité des travaux traite de l'utilisation de ces produits dans les moulins d'extraction et jus de canne à sucre (Chen, Smith, et Molina 1983; Solomon et Shahi 2001; Oliva-Neto et Yokoya 2001; Solomon 2009; Boone et al. 2017).

Les études de **Klaushofer et al. 1998**, **Hollaus 1978** et **Solomon 2009** citent l'utilisation des thiocarbamates comme agents biostatiques/biocides mais n'apportent aucune information sur l'efficacité antimicrobienne de ces alternatives.

A l'échelle du laboratoire, **Matteuzzi et al. 1975** rapportent des CMI pour Nalco 247 sur la flore totale et l'espèce *Bacillus subtilis*. **Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982** identifient également des CMI pour Nalco 247 et Busan 881 sur *Bacillus stearothermophilus*. **Nystrand 1985** détermine des CMI pour les produits Busan 881, Antiformin DMT et Nalco 247 sur la flore totale, les bactéries à Gram positif sporulantes et les actinomycètes filamenteux. L'identification de l'ensemble de ces CMI démontre l'efficacité de ces produits sur la flore totale et la flore thermophile aérobie sporulante. D'autres types de flores sont examinés dans ces publications ; les CMI associées sont rapportées en Annexe 3.

Chen, Smith, et Molina 1983 ont traité des échantillons de jus de broyage de canne à sucre frais avec un biocide (Olin 3302). Les mesures effectuées dans cette publication ne permettent pas d'évaluer l'efficacité de ce produit sur la flore totale ou la flore thermophile aérobie sporulante.

Steele 2001 a étudié à l'échelle du laboratoire et sans comparaison au formaldéhyde, l'effet de diverses concentrations de biocides, dont un carbamate (Mazer BC-100), sur la survie des bactéries thermophiles sporulées du genre *Bacillus* isolées dans huit usines de betteraves sucrières de l'ouest des États-Unis. Une CMD a été déterminée pour ce carbamate (0,97-3,95 ppm), démontrant une efficacité sur la flore thermophile aérobie sporulante. Néanmoins, aucune information n'est disponible concernant les interactions et réactivité avec la matrice.

Samaraweera et al. 2002 rapportent plusieurs études réalisées en laboratoire avec l'utilisation de jus brut préparé dans un centre technique (American Crystal Sugar Company). Différents biocides ont été évalués dont le produit Kcide-800 (Kabo Chemicals, diméthylthiocarbamate de sodium 15-16% et éthylènebisdithiocarbamate disodique 15-16%). Les flores mésophile et thermophile ont été dénombrées par analyses microbiologiques. Ces travaux ont montré que le Kcide-800 est efficace lorsque les flores microbiennes sont à des niveaux modérés de log 4,5 à 5,0 CFU/g pour les mésophiles, et de log 3,0 CFU/g pour les thermophiles. Aucune information n'est rapportée concernant les interactions et réactivité avec la matrice.

Les travaux à l'échelle laboratoire de **Oliva-Neto et Yokoya 2001** (Busan 40, Busan 85, éthylène-bis-dithiocarbamate de manganèse et de zinc) et **Arvanitis et al. 2004** (diméthylthiocarbamate de sodium, méthylthiocarbamate de sodium, thiocarbamate de sodium) ont dérivé des CMI sur des espèces spécifiques (Annexe 3). Néanmoins, les auteurs n'étudient ni la flore totale ni la flore thermophile aérobie sporulante.

Considérant les essais industriels, **Nystrand 1985** étudie l'ajout de Busan 881 et Antiformin

DMT à la fois dans le diffuseur et dans l'eau de presse des pulpes. Les résultats de cette étude sont rapportés en annexe 3 car ils ne permettent pas de conclure sur l'efficacité de ces produits sur la flore totale ou thermophile aérobie sporulante à l'échelle industrielle.

Pezzi et Segantin 1999 rapportent des essais industriels montrant qu'un traitement utilisant des ammoniums quaternaires et du dithiocarbamate a induit une diminution de l'acide lactique mais aucune information n'est rapportée concernant les interactions et réactivité avec la matrice.

Solomon et Shahi 2001 décrivent l'utilisation du biocide organo-soufré Kilbact™ (dithiocarbamate) pour l'extraction de sucre de canne. Ce traitement a permis de réduire les pertes de sucre de canne en minimisant l'inversion, la formation d'acide organique et de dextrane lors de l'extraction (analyses physico-chimiques). Les auteurs ne rapportent cependant aucune information sur les interactions avec la matrice.

Boone et al. 2017 présentent des essais industriels évaluant la désinfection de jus de canne à sucre par différents biocides, dont le produit Magna Cide D (carbamate). Aucune réduction logarithmique de la flore microbienne n'a été observée avec ce produit (analyses microbiologiques).

Selon l'**arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020)**, 3 carbamates (N-diméthylthiocarbamate de sodium, N-méthylthiocarbamate de sodium et de potassium, N-N'-méthylthiocarbamate de sodium et de potassium) sont autorisés comme agents de décontamination des végétaux pour la production de sucre mi-blanc cristallisé à la dose maximale d'utilisation de 25 g/t de betteraves. Aucune information relative à l'efficacité de ces AT n'est mentionnée.

Le **SNFS** rapporte que des essais peu concluants ont été réalisés avec des dithiocarbamates en 2008 (SNFS 2016).

En conclusion, certains carbamates ont démontré une efficacité antimicrobienne sur la flore totale et la flore thermophile aérobie sporulante. Néanmoins, aucune information relative aux interactions et réactivité avec la matrice n'a été identifiée.

Produits contenant de l'acide peracétique (APA) et/ou du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

L'acide peracétique (APA) est le peroxyde de l'acide acétique ; il n'existe pas à l'état simple, ni concentré ni dilué en solution aqueuse. Il est possible de l'obtenir par réaction chimique balancée, comme produit de la réaction spontanée (mais assez lente) entre l'acide acétique et le peroxyde d'hydrogène. Les trois espèces chimiques coexistent donc toujours à l'équilibre en solution, en proportion variable dépendant du rapport initial acide acétique / H₂O₂, suivant l'équation réactionnelle, $C_2H_4O_2 + H_2O_2 \rightarrow C_2H_4O_3 + H_2O$.

Plusieurs formulations à base d'acide peracétique ont été rapportées dans la littérature (Nystrand 1985; Pehrsson, Malone, et Simms 1995; Bowler, Malone, et Pehrsson 1996; Bertuzzi, Filippini, et Pezzi 2006; Samaraweera et al. 2002; Solomon 2009; Natalia Husyatynska et Nechypor 2017).

Concernant l'identification des CMI, seuls les travaux de **Nystrand 1985** rapportent des valeurs expérimentales pour le peroxyde d'hydrogène et 3 formulations APA/H₂O₂ (Ekarox B1, B5 et B10) sur la flore totale, les bactéries à Gram positif sporulantes et les actinomycètes filamenteux. Ces CMI démontrent l'efficacité de ces produits sur la flore totale et la flore thermophile aérobie sporulante. Les CMI rapportées sur d'autres flores sont décrites en annexe 3. Aucune information n'est rapportée sur les interactions et réactivité avec la matrice.

Samaraweera et al. 2002 rapportent qu'à l'échelle laboratoire, le Tsunami-100 a provoqué une diminution de 1,5 log CFU pour les thermophiles par rapport au contrôle (analyses microbiologiques). Aucune information sur de potentielles interactions et réactivité avec la matrice n'est rapportée.

Solomon 2009 mentionne l'utilisation potentielle du Tsunami-100 dans l'étape post-récolte des cannes à sucre pour minimiser les pertes en sucre mais aucune information sur l'efficacité antimicrobienne n'est fournie.

Klaushofer et al. 1998 mentionnent que le peroxyde d'hydrogène a été proposé et testé comme alternative au formaldéhyde et se présente comme une alternative industrielle acceptable. Aucune donnée d'efficacité antimicrobienne n'est fournie dans cette publication.

Husyatynska et Nechypor 2017 rapportent des analyses microbiologiques montrant qu'un désinfectant à base d'acide peracétique et de peroxyde d'hydrogène (« XSG des 5 ») permet d'inhiber les micro-organismes mésophiles aérobies et anaérobies facultatifs (QMAFAnM), représentant la flore totale. Il n'y a pas d'informations sur de potentielles interactions ou réactivité avec la matrice.

Considérant les essais industriels, **Nystrand 1985** rapporte des résultats concluants en associant Busan 881 et Ekarox B10. Les résultats de cette étude sont rapportés en annexe 3 car ils ne permettent pas de conclure sur l'efficacité de cette alternative sur la flore totale ou thermophile aérobie sporulante à l'échelle industrielle.

Pehrsson, Malone, et Simms 1995 étudient des formulations à base d'acide peracétique à l'échelle industrielle. Les performances rapportées sont basées sur la formation de lactate comme indicateur des bactéries productrices d'acide et de la perte de saccharose. Deux formulations d'acide peracétique (Proxitane™ 12 et S, Solvay Interlox) ont été utilisées avec des ajouts dans l'eau de presse des pulpes (Proxitane™ S, concentration non précisée) et dans le diffuseur (Proxitane™ 12, concentration non précisée). La publication rapporte que le Proxitane™ S utilisé seul permet d'inhiber la flore thermophile (dénombrement). L'usage combiné de Proxitane™ 12 et S induit une diminution de l'acide lactique. Néanmoins, aucune information sur les interactions et réactivité avec la matrice n'est rapportée.

Bertuzzi, Filippini, et Pezzi 2006 rapportent l'usage à l'échelle industrielle d'une solution d'acide peracétique et de peroxyde d'hydrogène lors de deux campagnes en 2004 et 2005 afin de contrôler le développement microbien dans les tours d'extraction dans la sucrerie Minerbio en Italie. Des informations concernant l'efficacité biocide de cette alternative ne sont pas disponibles.

L'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) autorise l'acide acétique, l'acide peracétique et le peroxyde d'hydrogène pour différentes conditions d'usage. Si l'acide acétique est potentiellement transposable au secteur sucrier, les conditions d'application de cet AT (pH 2,8) ne le sont pas. Pour le peroxyde d'hydrogène, une autorisation d'usage existe pour les boyaux d'enrobage à la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. Enfin, les formulations à base d'acide peracétique en solution avec du peroxyde d'hydrogène bénéficient de plusieurs autorisations d'usage comme auxiliaire technologique rapportées en annexe 2. Le Codex mentionne aussi l'usage d'acide peracétique ou de peroxyde d'hydrogène comme agent de lutte contre les micro-organismes. Néanmoins, ni l'arrêté ni le Codex ne rapportent des informations relatives à l'efficacité antimicrobienne de ces alternatives.

Les formulations à base d'APA/H₂O₂ ont fait l'objet de plusieurs demandes d'autorisation d'usage auprès de l'Anses pour des applications en sucrerie et en amidonnerie-féculerie (Tableau 13). Malgré le potentiel de ces formulations, les experts précisent que seule la

demande d'autorisation (avis Anses) en amidonnerie-féculerie a été conduite à son terme puis transposée dans l'**arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020)**. La demande d'autorisation d'emploi en sucrerie (Saisine n° 2005-SA-0052, Saisine liée n° 2002-SA-0108) n'a pas été clôturée par manque de données dans le dossier du pétitionnaire. Les experts n'ont pas pu réaliser leur évaluation sur la base des données de cet avis. Néanmoins, les avis de l'Anses liés à la demande d'autorisation d'emploi en amidonnerie (**Saisine n° 2013-SA-0193, saisine liée n° 2011-SA-0142**) rapportent que la flore aérobie totale est de l'ordre de 6 log UFC/mL avant traitement, est proche de 2 log UFC/mL après traitement à 165 ppm d'une solution d'acide peracétique à 15%, et est non détectable après traitement à 1000 ppm de cette solution. Concernant les interactions et réactivité avec la matrice, des traces d'oxydation peuvent être observées lors d'essais menés avec une forte concentration en acide peracétique (10 g pour 100 g de maltose). Le seul composé néoformé réellement détecté dans des conditions proches de celles utilisées dans l'industrie est l'acide formique. Ces interactions avec la matrice ne sont pas défavorables pour le procédé.

Selon le **SNFS**, l'acide peracétique, testé en 2012, est inefficace. Après ajout de cet AT dans le diffuseur, plusieurs réactions parasitaires entre l'APA et la matrice complexe consommant rapidement le biocide ont été constatées. Néanmoins, le SNFS rapporte que certains sites se sont adaptés à la substance et utilisent désormais l'APA. Il existe donc des sites pour lesquels la substitution par l'APA a réussi alors que pour d'autres sites non (SNFS 2016).

En conclusion, les solutions d'acide peracétique ou de peroxyde d'hydrogène présentent une efficacité antimicrobienne sur la flore totale et la flore thermophile aérobie sporulante. Seul l'avis de l'Anses émettant un avis favorable pour l'utilisation d'une solution d'acide peracétique en amidonnerie fournit des informations sur les interactions et réactivité avec la matrice. Ces informations sont considérées comme n'étant pas défavorables.

Produits contenant du glutaraldéhyde

La publication de **Klaushofer et al. 1998** rapporte l'utilisation de glutaraldéhyde en tant qu'agent biostatique/biocide mais ne fournit aucune donnée quantitative sur son efficacité antimicrobienne.

Oliva-Neto et Yokoya 2001 identifient expérimentalement des CMI pour le glutaraldéhyde sur des espèces mésophiles et levures (Annexe 3). Ni la flore totale ni la flore thermophile aérobie sporulante ne sont étudiées.

A l'échelle du laboratoire, **Samaraweera et al. 2002** observent que le Kcide-850 (glutaraldéhyde à 50 %) entraîne une diminution de la flore thermophile de 1,5 log CFU/g à 22,58, 282,25, et 564,5 ppm. Les auteurs n'examinent pas les interactions ou réactivité avec la matrice.

Steele 2001 a étudié à l'échelle du laboratoire l'effet de diverses concentrations de glutaraldéhyde sur la survie des bactéries thermophiles sporulées du genre *Bacillus* isolées dans huit usines de betteraves sucrières de l'ouest des États-Unis. La concentration minimale de destruction, CMD à 99 %, du glutaraldéhyde est évaluée entre 6 et 17 ppm pour les bactéries thermophiles sporulées, ce qui démontre l'efficacité antimicrobienne de cet AT sur cette flore. Néanmoins, aucune information concernant les interactions ou réactivité avec la matrice n'est rapportée.

Le **SNFS** rapporte que des essais avec le glutaraldéhyde ont été menés seul ou combiné aux ammoniums quaternaires en 2007. Des interactions défavorables avec la matrice ont été

observées (formation de substrats difficiles à travailler et à valoriser) (SNFS 2016).

L'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) n'autorise pas le glutaraldéhyde en tant qu'AT dans un secteur d'activité produisant des denrées alimentaires. Néanmoins, les experts soulignent que ce composé était auparavant autorisé pour un usage en sucrerie dans l'arrêté du 19 octobre 2006 avant sa mise à jour en octobre 2018.

En résumé, bien que le glutaraldéhyde présente une efficacité antimicrobienne sur la flore thermophile aérobie sporulante selon les publications identifiées, les informations fournies par le SNFS et le retrait de cet AT de l'arrêté tendent à montrer que le glutaraldéhyde ne constitue pas une alternative satisfaisante pour un usage en sucrerie.

Oxydants

Les oxydants (chlore gazeux, acide performique, dioxyde de chlore, hypochlorite de calcium et sodium, produit à base de sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique, solution de permanganate de potassium, monochloramine et ozone) sont rapportés dans plusieurs références bibliographiques (Moroz 1963; Oikawa, Senba, et Sayama 1993; Meneghin et al. 2008; Tiwari et al. 2012; Barth et al. 2014; Noori et al. 2014; Chauwin, Launay, et van Haute 2015; N. Husyatynska et al. 2015; Natalia Husyatynska et Nechypor 2017; Šereš et al. 2017; Boone et al. 2017, arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), Codex). Le peroxyde d'hydrogène a été traité séparément avec l'APA (§ Produits contenant de l'acide peracétique et/ou du peroxyde d'hydrogène).

Oikawa, Senba, et Sayama 1993 rapportent l'expérience industrielle de Nippon Beet Sugar (NBS) qui exploite des tours d'extraction sans formol depuis 1977. Lors du lancement des extractions sans formol, NBS a notamment envisagé et mis en pratique la stérilisation de l'eau de procédé et de l'eau de presse avec de l'hypochlorite de sodium (NaClO) pour contrôler l'activité microbienne. Un dénombrement des micro-organismes (bactéries mésophiles et thermophiles, levures et moisissures) montre que l'ajout de NaClO dans l'eau de procédé permet de réduire significativement la flore microbienne. Néanmoins, aucune information n'est rapportée sur de potentielles interactions avec la matrice.

Tiwari et al. 2012 rapportent que l'hypochlorite de sodium et l'hypochlorite de calcium ont été testés à diverses concentrations pour trouver un agent chimique efficace pour la stérilisation de milieux nutritifs pour la micropropagation *in vitro* de canne à sucre¹¹. Bien que des résultats favorables aient été obtenus en présence d'hypochlorite de sodium à 0,1 %, les données de la publication n'ont pas permis d'évaluer l'efficacité de l'hypochlorite de sodium sur la flore totale ou la flore thermophile aérobie sporulante.

Noori et al. 2014 ont étudié la dégradation de la betterave sucrière après récolte. Ces travaux sont conduits sur des souches isolées des betteraves (campagne 2010) et des sirops traités provenant d'une raffinerie de sucre d'Ispahan (Iran). Différentes bactéries (bacilles, cocci à Gram positif, dont *Bacillus*, *Leuconostoc*, *Staphylococcus* et *Streptococcus*) et plusieurs types de champignons (dont *Paecilomyces*, *Chrysosporium*, *Penicillium*, *Fusarium* et *Pythium*) ont été isolés et identifiés. Le comptage des bactéries dans le sirop collecté après le traitement thermique a montré la présence de spores bactériennes du genre *Bacillus*. L'étude rapporte

¹¹ Multiplication massive de plants sains de canne à sucre par culture *in vitro* permettant de diffuser ou de propager rapidement, avec les meilleures garanties phytosanitaires, de nombreuses variétés à travers le monde. Ces techniques permettent d'accélérer les plantations et le renouvellement variétal des périmètres sucriers, ainsi que d'en organiser l'assainissement phytosanitaire.

une valeur moyenne de CMD pour l'hypochlorite de sodium de 2,4 mg/mL. Cette CMD a été calculée à partir de CMD obtenues pour les bactéries et champignons cités précédemment. Cette étude démontre l'efficacité de l'hypochlorite de sodium sur la flore thermophile aérobie sporulante. Néanmoins, aucune information n'est rapportée concernant les interactions ou réactivité avec la matrice.

A l'échelle industrielle, **Boone et al. 2017** ont évalué la désinfection de jus de canne par différents biocides, dont l'hypochlorite de sodium. Parmi les différents biocides utilisés dans cette étude, l'hypochlorite de sodium était le seul biocide qui diminuait la croissance microbienne en moins de 10 minutes (réduction logarithmique).

Noori et al. 2014 indiquent une valeur moyenne de CMD de 5 mg/mL pour l'hypochlorite de calcium, calculée à partir de CMD obtenues pour les bactéries *S. aureus*, *S. saprophyticus*, *S. epidermis*, *L. mesenteroides*, *Streptococcus*, *B. brevis*, *B. pumilus*, *B. subtilis*, *B. sterothermophilus* et champignons *Paecilomyces*, *Chrysosporium*, *Penicillium*, *Fusarium* et *Pythium*. Ainsi, l'hypochlorite de calcium présente une efficacité antimicrobienne sur les bactéries thermophiles aérobies sporulantes. Cependant, l'étude ne rapporte pas d'informations sur de potentielles interactions ou réactivité avec la matrice.

Le dioxyde de chlore est rapporté par **Moroz 1963**, **Meneghin et al. 2008** et **Šereš et al. 2017** (Annexe 3). Ces études n'examinent ni la flore totale ni la flore thermophile aérobie sporulante.

Barth et al. 2014 utilisent l'acide performique (Desifix™ 135) afin de limiter la contamination bactérienne sans diminuer l'activité/la viabilité des levures dans les jus de canne à sucre destinés à la bioproduction d'éthanol par fermentation. Les analyses microbiologiques en laboratoire (solution de saccharose avec un mélange de bactéries aérobies mésophiles et thermophiles : *Lactobacillus fermentum*, *Lactobacillus paracasei*, *Lactobacillus plantarum*, *Leuconostoc mesenteroides*) sont réalisées. Les résultats montrent que dans des conditions appropriées, Desifix™ 135 peut réduire les contaminations en quantités importantes (diminution d'au moins 2 logs avec les quantités testées). Cependant, l'étude ne rapporte pas d'informations sur de potentielles interactions ou réactivité avec la matrice.

Selon **Husyatynska et al. 2015**, les produits « Sanitarin » et « Javel-Kleyd » à base de sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique ont démontré un effet fongicide et fongistatique contre des micromycètes et des bactéries mésophiles et productrices d'EPS. Cependant, cette publication ne démontre pas l'efficacité de ces produits sur la flore totale ou la flore thermophile aérobie sporulante.

La monochloramine a été testée par **Chauwin, Launay, et van Haute 2015** à l'échelle industrielle (campagne 2013-2014, France et Italie). Le chlore total, l'acide lactique, le pH, la couleur, la matière sèche et l'ATP ont été contrôlés. La monochloramine a permis de contrôler la formation d'acide lactique et la stabilité du pH, et ainsi de réduire les contaminations entraînant une réduction des pertes de sucre, une meilleure déshydratation et stabilité des pulpes. Aucune information n'a été rapportée sur de potentielles interactions et réactivité avec la matrice.

La monochloramine a fait l'objet de demande d'autorisation d'usage auprès de l'Anses en tant qu'auxiliaire technologique, en sucrerie pour la décontamination des jus de betterave (**Saisine n° 2017-SA-0007**), en amidonnerie (**Saisine n° 2017-SA-0006**) et en féculerie (**Saisine n° 2018-SA-0128**). Pour l'application en sucrerie, l'Anses précise que dans les conditions testées (dose moyenne entre 50 et 70 g d'auxiliaire technologique par tonne de betteraves), le suivi des indicateurs de l'activité microbiologique (acide lactique et ATP) montre une efficacité de la monochloramine au moins équivalente à celle du formol pour maintenir les

flores microbiennes ciblées (flore totale, levures et moisissures) à des niveaux fixés par le pétitionnaire. Par ailleurs, le pétitionnaire présente également des résultats d'analyse de plusieurs composés néoformés inférieurs aux limites de détection de la méthode analytique appliquée. Ainsi, le critère « interactions et réactivité avec la matrice » est non défavorable pour le procédé. Les avis de l'Anses liés aux Saisines n° 2017-SA-0007 et n° 2017-SA-0006 ont conduit à inclure la solution de monochloramine dans l'**arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020)** pour une autorisation d'usage en sucrerie et en amidonnerie.

Husyatynska et Nechypor 2017 rapportent des analyses microbiologiques montrant qu'un désinfectant à base de sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique (« XSG des 4 ») permet d'inhiber les micro-organismes mésophiles aérobies et anaérobies facultatifs (QMAFAnM), représentant la flore totale. Cependant, aucune information n'est fournie sur de potentielles interactions ou réactivité avec la matrice.

Les avis Anses 2014-SA-0221 et 2012-SA-0014 rapportent la demande d'autorisation d'une solution de chlorite de sodium en tant qu'AT pour la fabrication d'alcool de bouche. Les données fournies ne permettent pas de conclure à une efficacité antimicrobienne de la solution de chlorite de sodium aux concentrations utilisées sur la flore lactique dans les conditions industrielles.

L'**arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020)** mentionne aussi des autorisations d'usage pour le chlore gazeux, l'hypochlorite de sodium, l'ozone et une solution de permanganate de potassium à 98,5 % pour différentes applications. Ces autorisations d'usage pourraient être transposées à l'industrie sucrière pour la décontamination des cannes et betteraves à sucre, excepté pour le chlore gazeux du fait de son état gazeux qui est inapproprié pour le procédé sucrier. Le Codex mentionne aussi l'usage d'hypochlorite de sodium comme agent de lutte contre les micro-organismes. Ces sources d'informations ne fournissent aucune donnée sur l'efficacité antimicrobienne de ces AT.

Le **SNFS** précise que la monochloramine a été testée en 2012. Il est rapporté que ce produit est inefficace. L'ozone a aussi été testée. La matrice est très complexe et très réactive si bien que l'ozone réagissait avec d'autres molécules d'intérêt. C'est la raison pour laquelle cette solution n'a pas été retenue (SNFS 2016).

En conclusion, plusieurs AT oxydants (acide performique, dioxyde de chlore, hypochlorite de calcium et de sodium, monochloramine, ozone, produit à base de sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique) possèdent une activité antimicrobienne sur la flore totale ou la flore thermophile aérobie sporulante. A l'exception de la monochloramine, aucune des sources disponibles n'a fourni d'informations sur les interactions et réactivité avec la matrice.

Les additifs alimentaires (antioxydants, conservateurs, autres)

Plusieurs composés antioxydants (dioxyde de soufre, nitrite de sodium, sulfate de cuivre, sulfite de sodium et acide tartrique), tous connus comme additifs alimentaires, ont été mentionnés ou étudiés pour le maintien de la flore microbienne en raffinerie de sucre (Moroz 1963; Tian, Theobald, et Williams 1997; Klaushofer et al. 1998; Steele 2001; Samaraweera et al. 2002; Oliva-Neto et Yokoya 2001; Oliva Neto et al. 2014).

Tian, Theobald, et Williams 1997 rapportent des essais industriels réalisés en utilisant du bisulfite d'ammonium comme biocide dans les diffuseurs de deux sucreries britanniques pendant la campagne 1994/1995. Les concentrations en nitrite, acide lactique, dioxyde de

soufre et matière sèche dans la pulpe pressée sont mesurées en continu. Le bisulfite d'ammonium a permis de réduire la teneur en matière sèche de la pulpe pressée. Néanmoins, aucune information n'est rapportée sur les interactions avec la matrice.

Samaraweera et al. 2002 ont évalué divers biocides aux échelles laboratoire et industrielle par des analyses microbiologiques (dénombrement). Des réductions logarithmiques des populations de bactéries thermophiles ont été observées avec le dioxyde de soufre, le sulfite de sodium et le bisulfite d'ammonium. Les interactions avec la matrice ne sont pas étudiées.

Steele 2001 a étudié à l'échelle du laboratoire, l'effet de diverses concentrations de sulfate de cuivre et de sulfite de sodium sur la survie des bactéries thermophiles sporulées du genre *Bacillus* isolées dans huit usines de betteraves sucrières de l'ouest des États-Unis. Les résultats d'analyse microbiologiques montrent que le sulfate de cuivre et le sulfite de sodium n'ont pas d'effet bactéricide significatif.

Des CMI sont rapportées pour plusieurs produits par **Oliva-Neto et Yokoya 2001** (sulfate de cuivre, polyphosphate de trisodium, sulfite de sodium, sorbate de sodium et phosphate de sodium 1:1, phosphate de sodium, nitrite de sodium, o-phénylphénol et tannin) et **Oliva Neto et al. 2014** (acide tartrique et gluconate de sodium). Ces CMI relatives à d'autres flores que la flore totale ou thermophile aérobie sporulante sont rapportées en Annexe 3.

L'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) autorise l'anhydride sulfureux (E220) pour le traitement des jus de raisin (dose non spécifiée) ainsi que les sulfites/anhydride sulfureux (E221 à E224, E226 à E228) pour le traitement de champignons crus prêts à l'emploi (dits de quatrième gamme) et des épis de maïs appertisés. Aucune information sur l'efficacité antimicrobienne de ces AT n'est fournie.

En conclusion, les études disponibles ont montré que le dioxyde de soufre et le bisulfite d'ammonium possédaient une activité antimicrobienne sur la flore thermophile aérobie sporulante. Néanmoins, aucune information sur les interactions et réactivité avec la matrice n'était disponible. Des résultats contradictoires ont été obtenus pour le sulfite de sodium concernant sa capacité à limiter la survie des bactéries thermophiles sporulées.

Autres composés chimiques

En dernier lieu, divers composés chimiques (2-chloroacétamide, 3,4,4'-trichlorocarbanilide, acétone, bromophénate, thiocyanate, éthylènediamine, 2-benzyl-4-chlorophénol, 4-chloro-3-méthylphénol, chlorure de mercure(II), cyanodithioimidocarbonate, isothiocyanate d'allyle, lysozyme, propolis), et plusieurs formulations commerciales (Auxil A/1, Septosol I 31, Antykam® CID-LEUCO 20, Biodez, RH-886, Hembar, Nobak-enzyme, Nobak) sont rapportés par Matteuzzi et al. 1975, Hollaus 1978, Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982, Oliva-Neto et Yokoya 2001, Jiménez 2005, Solomon 2009, Tiwari et al. 2012, Noori et al. 2014, Oliva Neto et al. 2014, Husyatynska et al. 2015, Worley-Morse, Deshusses, et Gunsch 2015, Husyatynska et Nechypor 2017.

Matteuzzi et al. 1975 rapportent les CMI à l'échelle laboratoire de l'Auxil A/1 et du Septosol I 31 (compositions non spécifiées) en comparaison avec le formaldéhyde (35 %) sur la flore totale et des souches thermophiles de l'espèce *Bacillus subtilis*. L'identification de ces CMI témoigne de l'efficacité de ces produits sur ces flores. D'autres micro-organismes ont été examinés et les CMI associées sont présentées en Annexe 3. Aucune information n'est disponible sur de possibles interactions ou réactivité avec la matrice.

Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 étudient le développement de trois espèces, *Clostridium thermosaccharolyticum*, *Clostridium thermohydrosulphuricum* (bactéries thermophiles anaérobies sporulantes) et *Bacillus stearothermophilus* (bactérie thermophile aérobie sporulante) dans un jus de diffusion complétement en extrait de levure. L'identification d'une CMI pour le produit RH-886 sur l'espèce *Bacillus stearothermophilus* démontre l'efficacité de cette formulation sur cette espèce thermophile. Les CMI relatives à d'autres bactéries étudiées dans la publication sont rapportées en annexe 3. Aucune information n'est disponible sur de possibles interactions ou réactivité avec la matrice.

Oliva-Neto et Yokoya 2001 rapportent des CMI pour le thiocyanate (Buzan 110), le bromophénate (Biopen 400) et d'autres molécules (4-chloro-3-méthylphénol (Preventol CMK), 2-benzyl-4-chlorophénol (Preventol BP) et 2-chloroacétamide) sur des flores différentes (annexe 3) de la flore totale ou de la flore thermophile aérobie sporulante.

De même, les données de l'étude **Oliva Neto et al. 2014** (annexe 3) ne permettent pas d'apprécier l'efficacité du produit 3,4,4'-trichlorocarbanilide (TCC) pur ou en mélange ainsi que de divers agents chimiothérapeutiques sur la flore totale ou la flore thermophile aérobie sporulante. Les CMI rapportées dans cette publication sont citées en Annexe 3.

Tiwari et al. 2012 étudient le chlorure de mercure. Les données présentées ne permettent pas d'évaluer l'efficacité de cette substance sur la flore totale ou la flore thermophile aérobie sporulante.

Noori et al. 2014 étudient l'efficacité antimicrobienne d'un extrait de propolis d'abeille dans l'éthanol contre la dégradation de la betterave sucrière après récolte. Ces travaux sont conduits sur différentes souches isolées des betteraves (campagne 2010) et des sirops traités provenant d'une raffinerie de sucre d'Ispahan (Iran). Le comptage des bactéries dans le sirop collecté après le traitement thermique a en particulier montré la présence de spores bactériennes du genre thermophile *Bacillus*. Les CMI antibactérienne et antifongique identifiées sont respectivement comprises entre 0,025-0,1 mg/mL et 0,1-0,4 mg/mL d'extrait de propolis d'abeille dans l'éthanol. L'identification de ces CMI démontre notamment l'efficacité de cet extrait sur le genre thermophile *Bacillus*. Néanmoins, l'étude ne rapporte aucune information sur de potentielles interactions ou réactivité avec la matrice.

Selon **Husyatynska et al. 2015**, les produits « Biodez » et « Hembar » à base de polyhexaméthylène guanidine (PHMG) ont démontré un effet fongicide et fongistatique contre des micromycètes et des bactéries mésophiles et productrices d'EPS. Le produit « Nobak-enzyme » a montré, par rapport au produit « Nobak », tous deux à base de cyrocide, un effet antimicrobien élevé sur un plus grand nombre de micro-organismes (micromycètes et *Leuconostoc mesenteroides*). Néanmoins, les auteurs n'étudient ni la flore totale ni la flore thermophile aérobie sporulante.

Husyatynska et Nechypor 2017 rapportent des analyses microbiologiques montrant qu'un désinfectant à base de chlorhydrate de polyhexaméthylène biguanide (« Antykam® CID-LEUCO 20 ») permet d'inhiber les micro-organismes mésophiles aérobies et anaérobies facultatifs (QMAFAnM), représentant la flore totale. Il est aussi efficace contre les bactéries formant des EPS. Néanmoins, aucune information n'est rapportée sur les interactions et réactivité avec la matrice

L'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) mentionne des autorisations d'usage pour l'acide acétique, l'acide chlorhydrique, une solution de borohydrure de sodium (12 % m/m) stabilisée par de la soude, l'urée diluée pour des applications diverses. Ces autorisations d'usage pourraient être transposées à l'industrie sucrière pour la

décontamination des cannes et betteraves à sucre. Le Codex mentionne aussi l'usage de l'hydroxyde de sodium comme agent de lavage et de pelage/épluchage. Néanmoins, ces deux sources d'information ne fournissent aucune donnée quantitative sur l'efficacité de ces AT.

En conclusion, plusieurs formulations (produits Auxil A/1, Septosol I 31 et RH-886, extrait de propolis d'abeille dans l'éthanol, désinfectant à base de chlorhydrate de polyhexaméthylène biguanide) ont montré une activité antimicrobienne sur la flore totale et/ou une ou plusieurs espèces thermophiles aérobies sporulantes. Néanmoins, aucune information sur les interactions et réactivité avec la matrice n'était disponible.

Autres produits à principe d'action biologique

Les bactériophages sont des virus n'infectant que des bactéries. **Worley-Morse, Deshusses, et Gunsch 2015** rapportent l'utilisation d'un bactériophage (*Lactobacillus plantarum* phage 8014-B2) pour contrôler *Lactobacillus plantarum* dans les fermentations éthanoliques par *Saccharomyces cerevisiae*. Les résultats de cette publication ne démontrent pas l'efficacité du bactériophage 8014-B2 sur la flore totale ou la flore thermophile aérobie sporulante.

L'étude de **Jiménez 2005** ne rapporte aucune donnée relative à l'efficacité de l'enzyme Dextranase.

En conclusion, les données disponibles concernant deux produits à principe d'action biologique ne permettent pas de déterminer si ces alternatives possèdent une efficacité antimicrobienne sur la flore totale ou la flore thermophile aérobie sporulante.

Remarques sur la réglementation, les avis de l'Anses et les informations fournies par les acteurs de la filière betterave (SNFS)

A l'issue de l'évaluation des alternatives pour l'opération de diffusion en sucrerie, les experts de l'Anses ont constaté que des décalages importants existaient entre la réglementation et les avis de l'Anses d'une part, et les informations fournies par le SNFS d'autre part. En effet, l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) autorise des auxiliaires technologiques en sucrerie, principalement sur la base des évaluations de l'Afssa puis de l'Anses suite à la fusion de l'Afssa et de l'Afsset en 2010 qui elles-mêmes se basent sur les données des professionnels qui demandent des autorisations d'emploi d'AT en sucrerie. Pourtant, certains de ces AT ont été considérés inefficaces par la profession ou bien ils posaient trop de problèmes d'ordre technique. Il s'agit notamment des extraits de houblon, qui seuls, sont jugés inefficaces et peuvent entraîner des résistances de certaines flores (accoutumance). Les ammoniums quaternaires ont aussi entraîné des problèmes d'accoutumance. Des essais peu concluants ont été réalisés avec des dithiocarbamates. L'acide peracétique est jugé inefficace, peut entraîner de l'accoutumance et est incompatible avec les conditions opératoires du procédé sucrier. Du fait de ses propriétés corrosives, l'acide peracétique doit être introduit au préalable dans un mélangeur avant d'être injecté dans le diffuseur. Cette étape contraint à ce que l'injection de l'acide peracétique dans le procédé n'ait lieu qu'une seule fois. Or, il a été constaté que la solution d'acide peracétique ne possédait pas suffisamment de rémanence pour traiter toute la diffusion. Des injections multiples auraient donc été nécessaires mais ne sont pas possibles du fait des propriétés corrosives de la substance. Les recherches sur ces différents AT ont donc été abandonnées par la profession (SNFS 2016).

- Les procédés

Rayonnement gamma

Alcarde, Walder, et Horii 2003 et al. utilisent l'irradiation des jus sucrés par un rayonnement gamma pour obtenir un effet bactéricide. Les données microbiologiques de cette publication ont montré une inhibition de la flore présente mais aucune information n'est rapportée sur les interactions ou réactivité avec la matrice.

Rayonnement UV

Stother 1999 rapporte l'utilisation de rayonnement UV dans la production de sucre pour obtenir un effet biocide. Cette étude n'examine ni la flore totale ni la flore thermophile aérobie sporulante.

Eau électrolysée

Solomon 2009 rapporte le lavage des cannes à sucre après récolte avec une eau salée électrolysée (génération d'acide hypochloreux et de radicaux chlore libre) et la conservation sous vide à 0°C pendant 20 jours. Aucune information n'est fournie sur l'efficacité antimicrobienne sur la flore totale ou thermophile aérobie sporulante.

Stérilisation de l'eau entrante avec ajout d'hypochlorite de sodium, stérilisation de l'eau de presse des pulpes et température d'extraction

Oikawa, Senba, et Sayama 1993 rapportent la production industrielle de sucre sans utilisation de formaldéhyde à partir de la modification des pratiques et du procédé. Pour contrôler la charge microbienne entrante dans le procédé d'extraction, les options retenues étaient : (i) amélioration du lavage des betteraves (ajout d'hypochlorite de sodium à 1 ppm), (ii) stérilisation de l'eau entrante (avec ajout d'hypochlorite de sodium à 4-5 ppm), (iii) stérilisation (90°C) de l'eau de presse des pulpes épuisées et (iv) optimisation de la configuration des conduites. Pour le procédé d'extraction, 2 actions ont été effectuées : (i) optimisation de la température du diffuseur (+2-3°C), (ii) réduction des zones mortes. La stérilisation de l'eau entrante avec ajout d'hypochlorite de sodium et la stérilisation de l'eau de presse des pulpes ont permis l'inhibition de la flore présente (analyses microbiologiques). L'optimisation de la température d'extraction a permis une stabilité des paramètres physico-chimiques. Les experts de l'Anses ont estimé que l'optimisation de la température d'extraction ne générerait pas d'interaction avec la matrice.

5.1.1.3.2 *Evaluation des capacités techniques des AT et procédés alternatifs identifiés pour le stockage des sirops*

Le tableau 16 rapporte 6 auxiliaires technologiques et 3 procédés alternatifs identifiés pour le stockage des sirops. Les experts rappellent l'hétérogénéité des résultats obtenus et le faible nombre de publications rapportant l'utilisation d'AT au niveau du stockage des sirops.

Pour rappel, les experts considèrent prioritairement l'impact des AT identifiés sur la croissance des moisissures et levures au niveau des tanks de stockage des sirops.

Les experts remarquent que des données de CMI ou CMD et d'analyses microbiologiques ne sont pas disponibles concernant les alternatives identifiées pour le stockage des sirops. Ainsi,

le critère de « maintien ou réduction de la flore microbienne » pour ces alternatives sera seulement évalué sur la base des résultats d'analyses physico-chimiques.

Les experts ajoutent que les alternatives identifiées pour l'opération de diffusion et décrites précédemment (§ 4.6.1.3.1) pourraient être transposées au stockage des sirops.

Hydroxyde de sodium (NaOH)

La méthode utilisant l'hydroxyde de sodium (NaOH) a été appliquée avec succès à l'échelle industrielle (campagnes de 1997 à 2001, tank de stockage de 50 m de diamètre et 20 m de hauteur, raffinerie de Tulln en Autriche), comme le rapportent **Pollach, Hein, et Rösner 1999** et **Hein, Pollach, et Rösner 2002**. Pour déceler les infections en surface et la capacité de l'injection de NaOH à inhiber la croissance microbienne, la teneur en éthanol dans les gaz de la coupole du tank a été mesurée. La solution de NaOH à 25 % a permis d'inhiber la croissance microbienne en surface de manière importante. Aucune information n'est en revanche rapportée sur les interactions et réactivité avec la matrice.

Acides- β (extrait de houblon) seuls ou en mélange avec le sorbate de potassium ou l'hydroxyde de sodium

Pollach, Hein, et Rösner 1999 rapportent qu'un produit à base de houblon dans une solution alcaline a été étudié et des résultats positifs ont été obtenus dans deux sucreries autrichiennes. Pour contrôler la croissance des micro-organismes à la surface des sirops dans les tanks de stockage, en l'absence d'installations spéciales, il est proposé d'appliquer ou de pulvériser de l'hydroxyde de sodium aqueux à la surface, car en raison de la présence de levures et d'oxygène, les acides- β du houblon ne pourraient pas être utilisés seuls avec succès. Dans des conditions extrêmes de teneur en matière sèche de 60 %, dans des échantillons de sirop dont les surfaces sont protégées, une baisse du pH peut ainsi être nettement retardée par l'ajout d'acides- β à une teneur supérieure ou égale à 3 mg/kg (validation aux échelles laboratoire et pilote). Aucune information n'est en revanche rapportée sur les interactions et réactivité avec la matrice.

Hein, Pollach, et Rösner 2002 ont étudié les contaminations relatives aux activités microbiennes à la surface des sirops, ainsi que dans la masse principale pendant le stockage. Alors que dans le premier cas, il existe des expériences d'une année à l'échelle industrielle, dans le second cas, seuls les résultats des essais en laboratoire et des essais pilotes sont disponibles. Selon **Hein, Pollach, et Rösner 2002**, dans un réservoir de 500 m³ (année 2000), la surface du sirop a pu être protégée pendant 6 mois (de janvier à juin) par pulvérisation (300 mL/m²) d'un mélange de sorbate de potassium (~10 %) et d'acides- β (~1 %, extrait du houblon).

Des observations antérieures faites lors d'essais en laboratoire, selon lesquelles l'ajout d'acides- β (extrait de houblon) dans le sirop ralentit les activités microbiologiques, ont pu être confirmées par des essais à l'échelle pilote. L'ajout de 3 mg/kg d'acides- β du houblon au sirop à 60 % de matières sèches a considérablement prolongé le temps de conservation sans formation de sucre inverti et d'acides organiques, par rapport à un témoin.

Usage combiné de dithiocarbamate (40 %) et de chlorure de benzalkonium (50 %) / Polmax ESR

Kulkarni 2007 rapporte l'emploi d'un usage combiné de dithiocarbamate (40 %) et de chlorure de benzalkonium (50 %) et l'utilisation du produit Polmax ESR pour prévenir la dégradation de la mélasse de canne à sucre pendant le stockage. L'usage combiné de dithiocarbamate et de chlorure de benzalkonium n'a pas permis de maîtriser les contaminations microbiennes (variabilité des paramètres physico-chimiques). En revanche, le produit Polmax ESR a permis une inhibition de la flore présente (analyses microbiologiques). Aucune information n'est rapportée sur de possibles interactions ou réactivité avec la matrice.

Alternatives technologiques : Gaz inerte (CO₂, N₂), rayonnement UV, couvercle flottant ou film d'huile paraffinée

Hein, Pollach, et Rösner 2002 ont étudié l'activité microbiologique dans les sirops. Plusieurs moyens de protection de la surface sont rapportés dans la littérature : (i) des options peu réalistes (couvercles flottants, réservoir ellipsoïdal, séchage de l'air de l'espace de tête, superposition de couches d'huile de paraffine et (ii) des options techniques potentielles (balayage du réservoir avec un gaz inerte tel que CO₂ et/ou N₂, rayonnement UV). Les données de cette publication n'ont pas permis d'évaluer l'efficacité de ces alternatives au regard des critères techniques définis.

Les règles d'attribution des classes finales

Pour rappel, les experts de l'Anses ont retenu pour le module « capacités techniques » les 2 critères suivants :

- Le maintien ou la réduction de la flore microbienne, évalué au travers des 3 paramètres suivants :
 - les concentrations minimales inhibitrices et destructrices (CMI et CMD) ;
 - les analyses microbiologiques ;
 - les analyses physico-chimiques ;

Les experts de l'Anses considèrent l'étude de la flore totale et de la flore thermophile aérobie sporulante avec plus de poids que les autres types de flores pour l'opération de diffusion.

Pour le stockage des sirops, les experts considèrent prioritairement l'étude des moisissures et levures.

- Les interactions et la réactivité avec la matrice.

Le « maintien ou la réduction de la flore microbienne » est le premier critère à être évalué. Comme indiqué précédemment, l'hétérogénéité des concentrations CMI et CMD, des analyses microbiologiques et physico-chimiques (tableau 17) complexifie l'évaluation de ce critère pour chaque alternative par rapport au formaldéhyde. Par conséquent, les experts ont établi une hiérarchisation de ces différents paramètres.

Dans un premier temps, ce critère est évalué en examinant l'existence d'une CMI ou CMD pour une alternative donnée, à un pourcentage d'inhibition X, pour la flore totale et/ou la flore thermophile aérobie sporulante. À ce niveau d'analyse, l'évaluation des « Capacités techniques » se fait en mettant en relation la CMI_{x%} ou CMD_{x%} d'une alternative avec celle du

formaldéhyde. Ainsi, au sein d'une étude, l'établissement d'une CMI_{x%} ou CMD_{x%} à la fois pour une alternative donnée et le formaldéhyde montre que l'alternative et le formaldéhyde sont tous les deux capables d'inhiber la flore présente de X%. La mention « Eq » est alors attribuée à l'alternative, signifiant que le critère de « maintien ou réduction de la flore microbienne » pour cette alternative est équivalent au celui du formaldéhyde.

Néanmoins, quelques publications ne rapportent pas de CMI ou CMD à la fois pour une alternative et le formaldéhyde, ne permettant pas de comparaison. Pour autant, l'existence d'une CMI ou CMD pour une alternative démontre une efficacité. Pour ce type de cas, les experts de l'Anses ont donc décidé d'attribuer la mention « Oui » au critère de « maintien ou réduction de la flore microbienne ».

Par ailleurs, afin de prendre en considération le plus grand nombre de travaux et de données (flore totale et flore aérobique thermophile sporulante) relatifs aux CMI ou CMD, les experts ont retenu les deux scénarios suivants.

- i) Les CMI ou CMD établies dans une étude sont rapportées pour la flore totale et pour une seule espèce thermophile aérobique sporulante.

Les experts de l'Anses estiment que l'existence d'une CMI ou CMD sur une seule espèce thermophile aérobique sporulante n'a pas le même poids que l'existence d'une CMI ou CMD sur la flore totale.

Par conséquent, l'existence d'une CMI ou CMD sur la flore totale prédomine et permet d'attribuer la mention finale « Eq » (équivalent) (comparaison avec le formaldéhyde rapportée) ou « Oui » (pas de comparaison avec le formaldéhyde rapportée) à l'alternative. S'il n'y a pas de CMI ou CMD rapportée pour la flore totale (« NR », non renseigné), les analyses microbiologiques, puis si besoin, les paramètres physico-chimiques sont examinés (voir Figure 4).

- ii) Les CMI ou CMD établies dans une étude sont rapportées pour la flore totale et pour un ensemble d'espèces thermophiles aérobiques sporulantes.

Les résultats sur la flore totale et la flore thermophile aérobique sporulante ne sont pas pondérés les uns par rapport aux autres. Le résultat le moins favorable¹² est retenu pour attribuer la mention finale de l'alternative. En l'absence de CMI ou CMD pour les deux types de flore, les analyses microbiologiques puis, si besoin, les paramètres physico-chimiques sont examinés (voir Tableau 18 et Figure 4).

¹² Par exemple, si la mention « Eq » est attribuée pour la flore totale et la mention « Oui » pour un ensemble d'espèces thermophiles aérobiques sporulantes, la mention « Oui » (la moins favorable car il n'y a pas de comparaison au formaldéhyde) est finalement retenue pour l'alternative.

Tableau 18 : Evaluation des alternatives au formaldéhyde sur la base des CMI ou CMD rapportées dans la littérature pour la flore totale et pour un ensemble d'espèces thermophiles aérobies sporulantes

| | | Existence d'une CMI ou CMD relative à la flore totale | | |
|---|-----|---|-----|---|
| | | Eq | Oui | NR |
| Existence d'une CMI ou CMD relative à un ensemble d'espèces thermophiles aérobies sporulantes | Eq | Eq | Oui | Eq |
| | Oui | Oui | | Oui |
| | NR | Eq | | Analyses microbiologiques /analyses physico-chimiques |

« Eq » (équivalent), « oui », « NR » (non renseigné)

Lorsqu'une alternative reçoit la mention « Eq » ou « Oui » sur la base des CMI ou CMD rapportées dans la littérature pour la flore totale et/ou la flore thermophile aérobie sporulante, des tirets « - » sont alors indiqués pour les analyses microbiologiques et physico-chimiques. Cela signifie que ces analyses n'ont pas besoin d'être consultées car les résultats de CMI ou CMD sont déjà disponibles et permettent d'évaluer le critère « maintien ou réduction de la flore microbienne ».

Dans un second temps, si les CMI/CMD ne sont pas disponibles, les experts examinent si des analyses microbiologiques sont réalisées. Les données de ce type rapportées dans la littérature ne permettent pas de comparaison au formaldéhyde. C'est pourquoi, en l'absence de comparaison disponible, les experts de l'Anses ont décidé d'attribuer :

- La mention « Insuff » (insuffisant) si ces analyses montrent l'absence d'inhibition de la flore ;
- La mention « Oui » si ces analyses montrent une inhibition de la flore ;
- La mention « NR » (non renseigné) si les analyses microbiologiques ne sont pas réalisées.

Dans un troisième temps, si les études ne décrivent pas d'analyses microbiologiques (les alternatives portant la mention « NR »), les experts examinent les analyses physico-chimiques. Dans ce cas, les alternatives ne peuvent également pas être comparées au formaldéhyde.

Ainsi, les experts ont décidé d'attribuer :

- La mention « Insuff » (insuffisant) si les paramètres physico-chimiques varient ;
- La mention « Oui » si les paramètres physico-chimiques sont stables ;
- La mention « NR » (non renseigné) si les analyses physico-chimiques ne sont pas disponibles.

A l'issue de l'un de ces trois temps pour évaluer le critère « maintien ou réduction de la flore microbienne », les experts de l'Anses ont appliqué les règles suivantes pour l'attribution des classes finales 1 ou « non classée ».

- Si le critère « maintien ou réduction de la flore microbienne » reçoit la mention « insuff » (**insuffisant**) via les analyses microbiologiques ou physico-chimiques, alors l'alternative se voit attribuer directement la classe finale 1 « **Capacités techniques insuffisantes** »

- Si ce critère est « **NR** » (**non renseigné**) pour les analyses physico-chimiques (i.e. aucune donnée de maintien ou réduction de la flore microbienne n'a été identifiée *via* les trois temps décrits ci-dessus), alors l'alternative se voit attribuer la classe finale « **non classée** ».

Dans ces deux cas, l'alternative n'est pas étudiée dans la suite de la méthode.

Par contre, si le critère « maintien ou réduction de la flore microbienne » reçoit la mention « **Eq** » (**équivalent**) ou « **Oui** » à l'issue de l'un des trois temps, alors le critère d'interactions et réactivité avec la matrice est ensuite évalué.

Dans le cas où l'alternative a reçu la mention « **Eq** » (**équivalent**) pour le **critère « maintien ou réduction de la flore microbienne »**, les règles suivantes ont été appliquées pour l'attribution des classes finales.

- Si **aucune information** n'est rapportée dans la littérature sur le critère « **interactions et réactivité avec la matrice** », alors l'alternative se voit attribuer la classe finale « **non classée** ».
- Si des **informations** existent sur le critère « interactions et réactivité avec la matrice » et sont **défavorables**, alors l'alternative se voit attribuer la classe finale **1 « Capacités techniques insuffisantes »**.
- Si des **informations** existent sur le critère « interactions et réactivité avec la matrice » mais ne sont **pas défavorables**, alors l'alternative se voit attribuer la classe finale **3 « Capacités techniques équivalentes »**.

Dans le cas où l'alternative a reçu la mention « **Oui** » pour le critère « **maintien ou réduction de la flore microbienne** » :

- Si **aucune information** n'est rapportée dans la littérature sur le critère « **interactions et réactivité avec la matrice** », alors l'alternative se voit attribuer la classe finale « **non classée** ».
- Si des **informations** existent sur le critère « interactions et réactivité avec la matrice » et sont **défavorables**, alors l'alternative se voit attribuer la classe finale **1 « Capacités techniques insuffisantes »**.
- Si des **informations** existent sur le critère « interactions et réactivité avec la matrice » mais ne sont **pas défavorables**, alors l'alternative se voit attribuer la classe finale **2 « Capacités techniques inférieures »**.

Sur la base des paramètres disponibles dans la littérature pour évaluer le critère « maintien ou réduction de la flore microbienne » et sur la base des règles d'attribution des mentions, les experts font le constat que la classe 3 (« Capacités techniques équivalentes ») pourra au mieux être attribuée à une alternative donnée. Les experts font ainsi le constat que la classe 4 (« Capacités techniques supérieures ») ne pourra pas être attribuée à une alternative car aucune des données disponibles dans la littérature ne permet d'estimer qu'une alternative est plus efficace que le formaldéhyde en termes d'activité antimicrobienne.

Les experts du GT soulignent le fait que pour une alternative donnée, ils ont utilisé les résultats les moins favorables identifiés dans la réglementation, la littérature, les avis de l'Anses et/ou auprès des professionnels auditionnés pour évaluer chacun des critères.

L'examen hiérarchique des concentrations CMI ou CMD, des analyses microbiologiques et physico-chimiques, l'attribution des différentes mentions ainsi que l'attribution des classes finales sont schématisés dans le diagramme ci-dessous (Figure 4).

Pour chaque alternative, les mentions et les classes finales attribuées sont rapportées dans les tableaux 19 et 20.

Figure 4 : Arbre de décision d'attribution des classes finales pour le module « Capacités techniques »

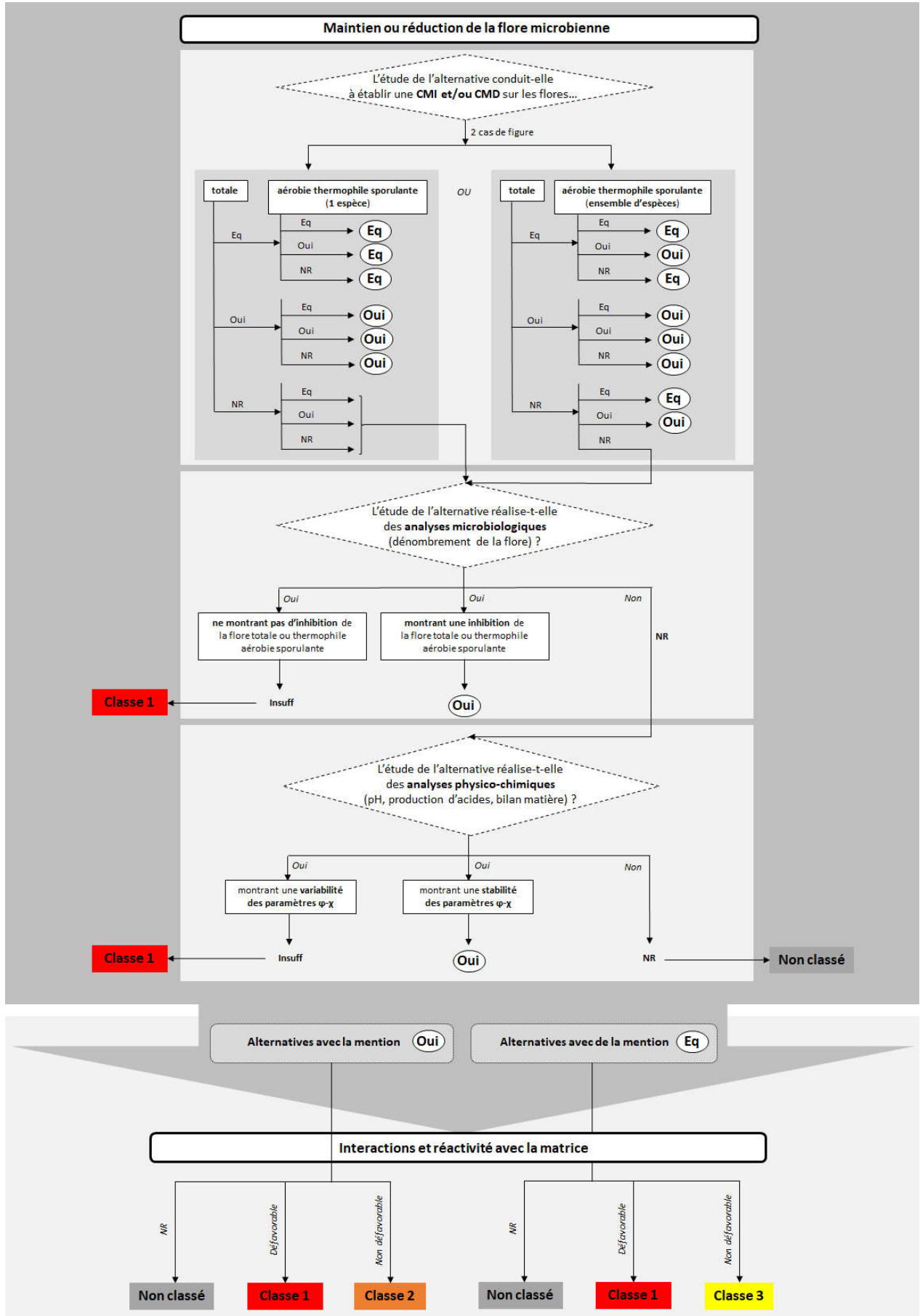


Tableau 19 : Comparaison des alternatives selon le module « Capacités techniques » pour l'opération de diffusion

| Substance active ou famille chimique | Alternatives | Référence | Effet inhibiteur sur la flore totale ou thermophile aérobie sporulante | CMI ou CMD | | Analyses microbiologiques | Paramètres biochimiques et physico-chimiques | Interactions et réactivité avec la matrice | Classe finale | |
|--|---|---|--|--------------|--------------------------------|---------------------------|--|--|---------------|-----------|
| | | | | Flore totale | Thermophile aérobie sporulante | | | | | |
| Auxiliaires technologiques | | | | | | | | | | |
| Antibiotiques | Céfamandole | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC | |
| | Clindamycine | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Kamorán® (sel de sodium de monensine en association) | Oliva Neto et al. 2014 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Payot 2005 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Meneghin et al. 2008 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Husyatynska et al. 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Monensin de sodium (ou monensine) | Saisine n° 2015-SA-0081 - alcool éthylique d'origine agricole / arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | NR | |
| | | Saisine n° 2000-SA-0083 - sucrerie | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | SNFS 2016 | Non | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Bilan | Non | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Pénicilline V | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Betastab (composition non spécifiée) | Boone et al. 2017 | NR | NR | NR | NR | Insuff | - | - | | |
| | Husyatynska et al. 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | Insuff | - | - | 1 | |
| Acides-β (extrait de houblon) (composition non spécifiée) | SNFS 2016 ¹³ | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | NR | | |
| | SNFS 2016 ¹⁴ | Non | NR | NR | NR | NR | Insuff | - | | |

¹³ Les professionnels du SNFS précisent qu'un site a fonctionné pendant 2 à 3 ans sans formaldéhyde en utilisant l'extrait de houblon (SNFS 2016).

¹⁴ Les professionnels du SNFS indiquent que des augmentations importantes d'acides lactiques d'origine bactérienne ont été mesurées après usage des acides-β du houblon (SNFS 2016).

| | | | | | | | | | |
|--|---|--|------------|-----------|-----------|-----------|---------------|------------------------|------------------------|
| Acides extraits de houblon, acides résiniques et acides gras | | Hein, Pollach, et Emerstorfer 2006, Emerstorfer 2011 | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| | | Bilan | Non | NR | NR | NR | Insuff | - | 1 |
| | Betastab A (composition non spécifiée) | Pollach, Hein, et Rösner 1999 | NR | NR | NR | NR | Oui | Non défavorable | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | Oui | Non défavorable | 2 |
| | Betastab A + hydroxyde de sodium (usage combiné, composition non spécifiée) | Pollach, Hein, et Rösner 1999 | NR | NR | NR | NR | Oui | Non défavorable | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | Oui | Non défavorable | 2 |
| | Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β | Pollach, Hein, et Beddie 2002 | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| | | Pezzi et Segantin 1999 | NR | NR | NR | NR | Oui | Non défavorable | |
| | | Saisine n° 2004-SA-0291, saisine liée n° 2003-SA-0089 - sucrerie / arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| | | Emerstorfer et al. 2011 | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| | | Emerstorfer, Kneifel, et Hein 2009 | NR | NR | NR | NR | Oui | - | NR |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | NR | Oui | Oui | Non défavorable |
| | Emulsion contenant 15 % d'acides-β (extraits de houblon) | Pezzi et Segantin 1999 | NR | NR | NR | NR | Oui | Non défavorable | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | Oui | Non défavorable | 2 |
| | Extrait de houblon contenant ~40-60 % d'acides-β | Pollach, Hein, et Hollaus 1996 | NR | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| | | Hein et Pollach 1997 | NR | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| | | Pollach, Hein, et Rösner 1999 | NR | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | Oui | NR | NC |
| | Solution alcaline contenant des acides-β extraits de houblon + acide peracétique (usage combiné, composition non spécifiée) | Bertuzzi, Filippini, et Pezzi 2006 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Solution alcaline aqueuse contenant 29 à 31 % d'acides extraits de houblon | Saisine n° 2007-SA-0110 - production d'éthanol par fermentation | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | | |
| | Bilan | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | NC | |
| Solution contenant 8,9 à 9,4 % d'acides extraits de houblon | Saisine n° 2007-SA-0180 - production d'éthanol par fermentation / arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | | |
| | Bilan | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | NC | |
| | Saisine n° 2011-SA-0221, saisines liées n° 2003-SA-0089, 2004-SA-0291, 2007-SA-0110 - levurerie / | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | | |

| | | | | | | | | | |
|---|--|---|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------|------------|--------------------|-----------|
| | Solution alcaline aqueuse à 10 % d'acides extraits de houblon Composition : acides-β (9-11 %) ; KOH (1-3 %) : eau (87-90 %) | arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | | | | | | | |
| | Bilan | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NC |
| | Acide myristique | Hein, Pollach, et Emerstorfer 2006, Emerstorfer 2011 | Oui | NR | Oui | - | - | NR | |
| | Bilan | Oui | NR | Oui | - | - | NR | NC | |
| | Acides résiniques extraits du pin | Pollach, Hein, et Beddie 2002 | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| | | Hein, Pollach, et Emerstorfer 2006, Emerstorfer 2011 | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | NC |
| | Defostab 20A | Kohout et al. 2020 | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | NC |
| | PineStab 20A | Emerstorfer, Kneifel, et Hein 2009 | NR | NR | NR | Oui | - | NR | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | Oui | - | NR | NC |
| | PileStab 20A | Emerstorfer, Kneifel, et Hein 2009 | NR | NR | NR | Oui | - | NR | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | Oui | - | NR | NC |
| | Ammoniums quaternaires | Produit à base d'un ammonium quaternaire (non spécifié) – isopropanol (1,5-3,5 % p/v) | Arvanitis et al. 2004 | NR | NR | NR | NR | - | NR |
| Bilan | | | NR | NR | NR | NR | - | NR | NC |
| Ammoniums quaternaires (non spécifiés) | | SNFS 2016 | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | |
| | | Moroz 1963, Klaushofer et al. 1998 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | NC |
| Ammoniums quaternaires combinés au glutaraldéhyde | | SNFS 2016 | Oui | NR | NR | NR | NR | Défavorable | |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | NR | NR | Défavorable | 1 |
| Bromure d'alkyl-diméthyl-benzyl ammonium (groupe alkyl comportant de 12 à 14 C) | | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), Anses 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Bromure de benzyl-dodécyl-diméthyl ammonium | | SNFS 2016 | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | NC |
| Bromure de cetyltriméthylammonium (99 %) | | Matteuzzi et al. 1975 | Oui | Eq | Eq (<i>Bacillus subtilis</i>) | - | - | NR | |
| | | Bilan | Oui | Eq | Eq | - | - | NR | NC |
| Chlorure de benzéthonium (CBe) | | Oliva Neto et al. 2014 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC | |
| Chlorure de cetylpyridinium monohydrate (99 %) | Matteuzzi et al. 1975 | Oui | Eq | Eq (<i>Bacillus subtilis</i>) | - | - | NR | | |
| | Bilan | Oui | Eq | Eq | - | - | NR | NC | |

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|------------|-----------|---|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|
| | Chlorure de cétyltriméthylammonium (CTA) | Oliva Neto et al. 2014 | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Chlorure de diméthyl-didécyllammonium | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), Anses 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Chlorure de N-alkyl diméthylbenzylammonium ou chlorure de benzalkonium (CBa) (composition non spécifiée) | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Oliva Neto et al. 2014 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Šereš et al. 2017 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | SNFS 2016 | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | NR | |
| | | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), Anses 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NC | |
| | Chlorure de N-benzyl-N-hydroxyéthyl-alkyl imidazolium (groupe alkyl comportant de 12 à 16C) | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), Anses 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Deosteril (composition non spécifiée) | Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 | Oui | NR | Eq (<i>Bacillus stearothermophilus</i>) | NR | Oui | NR | | |
| | | Bilan | Oui | NR | Eq (<i>Bacillus stearothermophilus</i>) | NR | Oui | NR | | NC |
| | Micro-Quat (composition non spécifiée) | Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| Bilan | | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC | |
| XSG des 3 (composés d'ammonium quaternaire) | Husyatynska et Nechypor 2017 | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | | | |
| | Bilan | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | | NC | |
| Carbamates et thiocarbamates | Antiformin DMT Composition : diméthylthiocarbamate de sodium (42 % v/v) | Nystrand 1985 | Oui | Eq | Eq (Bactéries à Gram positif sporulantes, actinomycètes (filamenteux)) | - | - | NR | | |
| | | Bilan | Oui | Eq | Eq | - | - | NR | NC | |
| | Busan 881 Composition : N-méthylthiocarbamate de potassium (20,3 % v/v) ; cyanodithiocarbamate de disodium (14,7 % v/v) | Nystrand 1985 | Oui | Eq | Eq (Bactéries à Gram positif sporulantes, actinomycètes (filamenteux)) | - | - | NR | | |
| | | Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 | Oui | NR | Eq (<i>Bacillus stearothermophilus</i>) | NR | Oui | NR | | |

| | | Bilan | Oui | NR | Eq (<i>Bacillus stearothermophilus</i>) | NR | Oui | NR | NC |
|---|---------------------------|--------------|------------|-----------|--|---------------|------------|-----------|-----------|
| Busan 40 Composition : (hydroxyméthyl)méthylthiocarbamate de potassium (≤ 100 %) | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Busan 85 Composition : diméthylthiocarbamate de potassium (50 %) | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Dithiocarbamates | SNFS 2016 | | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | NC |
| Dithiocarbamate + ammoniums quaternaires (non spécifiés) (usage combiné, composition non spécifiée) | Pezzi et Segantin 1999 | | NR | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | Oui | NR | NC |
| Ethylène-bis-dithiocarbamate de manganèse et de zinc | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Kcide-800 Composition : diméthylthiocarbamate de sodium (15-16 %) ; éthylènebisdithiocarbamate de disodium (15-16 %) | Samaraweera et al. 2002 | | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | NC |
| Kilbact™ Composition : dithiocarbamate (biocide organosulfuré) (40 %) | Solomon et Shahi 2001 | | NR | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | Oui | NR | NC |
| Magna Cide D Composition : diméthylthiocarbamate de sodium (15 %) ; éthylènebisdithiocarbamate de disodium (15 %) ; ingrédients inertes (70 %) | Boone et al. 2017 | | NR | NR | NR | Insuff | - | - | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | Insuff | - | - | 1 |
| Mazer BC-800 Composition : éthylènebisdithiocarbamate de disodium (15 %) ; diméthylthiocarbamate de sodium (15 %) | Steele 2001 | | Oui | NR | Oui | - | - | NR | |
| | | Bilan | Oui | NR | Oui | - | - | NR | NC |
| Nalco 247 Composition : méthylènebisdithiocarbamate de disodium (9 % v/v), diméthylthiocarbamate de | Nystrand et al. 1985 | | Oui | Eq | Eq (Bactéries à Gram positif sporulantes, actinomycètes (filamenteux)) | - | - | NR | |

| | | | | | | | | |
|--|---|------------|-----------|--|------------|------------|------------------------|-----------|
| sodium (14 % v/v), éthylènediamine (10 % v/v) | Matteuzzi et al. 1975 | Oui | Eq | Eq (<i>Bacillus subtilis</i>) | - | - | NR | |
| | Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 | Oui | NR | Eq (<i>Bacillus stearothermophilus</i>) | NR | Oui | NR | |
| | Bilan | Oui | NR | Eq (<i>Bacillus stearothermophilus</i>) | NR | Oui | NR | NC |
| N-diméthylthiocarbamate de sodium | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| N-méthylthiocarbamate de sodium et de potassium | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| N-N'-éthylène bis-dithiocarbamate de sodium | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Olin-3302 (carbamate) (composition non spécifiée) | Chen, Smith, et Molina 1983 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Produit à base de méthylthiocarbamate de sodium (5 % p/v) | Arvanitis et al. 2004 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Produit à base de diméthylthiocarbamate de sodium (2,5 % p/v) | Arvanitis et al. 2004 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Produit à base de thiocarbamate de sodium (2,5 % p/v) | Arvanitis et al. 2004 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Thiocarbamate (non spécifié) | Klaushofer et al. 1998, Hollaus 1978, Solomon 2009 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Acide peracétique en solution à 5 % avec du peroxyde d'hydrogène, de l'acide acétique et des stabilisants | Saisine n° 2013-SA-0193, saisine liée n° 2011-SA-0142 – amidonnerie / arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | Oui | NR | NR | Oui | - | Non défavorable | |
| | Bilan | Oui | NR | NR | Oui | - | Non défavorable | 2 |
| Acide peracétique en solution à 15 % avec du peroxyde d'hydrogène, de l'acide acétique et des stabilisants | Saisine n° 2013-SA-0193, saisine liée n° 2011-SA-0142 – amidonnerie / arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | Oui | NR | NR | Oui | - | Non défavorable | |

| Produits contenant de l'acide peracétique et/ou du peroxyde d'hydrogène | | Bilan | Oui | NR | NR | Oui | - | Non défavorable | 2 | |
|--|--|---|------------|-----------|---|------------|------------|-----------------|--------------------|----------|
| | Acide peracétique en solution avec du peroxyde d'hydrogène et de l'acide acétique | Saisine n° 2005-SA-0052, saisine liée n° 2002-SA-0108 - sucrerie | | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Codex | | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | SNFS 2016 ¹⁵ | | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | |
| | | SNFS 2016 ¹⁶ | | Oui | NR | NR | NR | NR | Défavorable | |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | Défavorable | 1 |
| | Proxitane™ S Composition : peroxyde d'hydrogène (30-40 %) ; acide acétique (5-10 %) ; acide peracétique (1-5 %) | Pehrsson, Malone, et Simms 1995 | | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | NC | |
| | Proxitane™ S + Proxitane™ 12 Composition de Proxitane™ 12 : peroxyde d'hydrogène (20-25 %) ; acide acétique (20-25 %) ; acide peracétique (10-15 %) | Pehrsson, Malone, et Simms 1995, Bowler, Malone, et Pehrsson 1996 | | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | NC | |
| Solution contenant de l'acide peracétique et du peroxyde d'hydrogène (composition non spécifiée) | Bertuzzi, Filippini, et Pezzi 2006 | | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC | |
| Ekarox B1 Composition : peroxyde d'hydrogène (34,5 % v/v) ; acide peracétique (0,5 % v/v) | Nystrand 1985 | | Oui | Eq | Eq (Bactéries à Gram positif sporulantes, actinomycètes (filamenteux)) | - | - | NR | | |
| | Bilan | Oui | Eq | | | - | - | NR | NC | |
| Ekarox B5 Composition : peroxyde d'hydrogène (32,5 % v/v) ; acide peracétique (2,5 % v/v) | Nystrand 1985 | | Oui | Eq | Eq (Bactéries à Gram positif sporulantes, Actinomycètes (filamenteux)) | - | - | NR | | |
| | Bilan | Oui | Eq | | | - | - | NR | NC | |
| Ekarox B10 Composition ; peroxyde d'hydrogène (30 % v/v) ; acide peracétique (5 % v/v) | Nystrand 1985 | | Oui | Eq | Eq (Bactéries à Gram positif sporulantes, | - | - | NR | | |

¹⁵ Les professionnels du SNFS indiquent que la substitution du formaldéhyde par l'acide peracétique a réussi sur certains sites. D'autres sites ne sont pas parvenus à utiliser cet auxiliaire technologique (SNFS 2016).

¹⁶ Certains professionnels du SNFS ont constaté que plusieurs réactions parasitaires entre l'acide peracétique et la matrice complexe s'étaient produites lors de l'utilisation de cet AT, consommant rapidement le biocide.

| | | | | | Actinomycètes (filamenteux) | | | | | |
|--|--|---|--------------|------------|---|------------|------------|-------------|--------------------|-----------|
| | | Bilan | Oui | Eq | | - | - | NR | NC | |
| Peroxyde d'hydrogène | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), Codex | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| | Klaushofer et al. 1998 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC | |
| Peroxyde d'hydrogène (3 % v/v) | Emerstorfer, Kneifel, et Hein 2009 | NR | NR | NR | NR | Oui | - | NR | | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | Oui | - | NR | NC | |
| Peroxyde d'hydrogène (35 % v/v) | Nystrand 1985 | Oui | Eq | Eq | (Bactéries à Gram positif sporulantes, actinomycètes filamenteux) | - | - | NR | | |
| | | Bilan | Oui | Eq | | - | - | NR | NC | |
| Tsunami-100 Composition : peroxyde d'hydrogène (11 %) ; acide peroxyacétique (15 %) | Samaraweera et al. 2002 | Oui | NR | NR | NR | Oui | - | NR | | |
| | Solomon 2009 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | NC | |
| XSG des 5 (produit à base d'acide peracétique et de peroxyde d'hydrogène) | Husyatynska et Nechypor 2017 | Oui | NR | NR | NR | Oui | - | NR | | |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | NC | |
| Produits contenant du glutaraldéhyde | Glutaraldéhyde | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| | | Klaushofer et al. 1998 | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| | SNFS 2016 | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | Défavorable | | |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | Défavorable | 1 |
| | Glutaraldéhyde à 50 % | Steele 2001 | Oui | NR | Oui | Oui | - | - | NR | |
| | Bilan | Oui | NR | Oui | Oui | - | - | NR | NC | |
| Kcide-850 Composition : glutaraldéhyde (50 %) | Samaraweera et al. 2002 | Oui | NR | NR | NR | Oui | - | NR | | |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | NC | |
| Oxydants | Chlore gazeux | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| | | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Desifix™ 135 Composition : solution à base d'acide performique | Barth et al. 2014 | Oui | NR | NR | NR | Oui | - | NR | |
| | | | Bilan | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | NC |
| | Diox® Composition : dioxyde de chlore (5 % p/vol) | Meneghin et al. 2008 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Dioxyde de chlore | Moroz 1963, | NR | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| | Šereš et al. 2017 | NR | NR | NR | NR | Oui | - | NR | | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | Oui | - | NR | NC | |

| | | | | | | | | |
|--|---|------------|-----------|--|------------|------------------------|------------------------|-----------|
| Hypochlorite de calcium (Ca(ClO) ₂) | Tiwari et al. 2012 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Noori et al. 2014 | Oui | NR | Oui (<i>Bacillus subtilis</i> , <i>B. stearothermophilus</i> , <i>B. brevis</i> , <i>B. pumilus</i>) | - | - | NR | |
| | Bilan | Oui | NR | Oui | - | - | NR | NC |
| Hypochlorite de sodium (NaClO) | Oikawa, Senba, et Sayama 1993 | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | |
| | Boone et al. 2017 | NR | NR | NR | Oui | - | NR | |
| | Tiwari et al. 2012 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Noori et al. 2014 | Oui | NR | Oui (<i>Bacillus subtilis</i> , <i>B. stearothermophilus</i> , <i>B. brevis</i> , <i>B. pumilus</i>) | - | - | NR | |
| | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), Codex | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | Oui | NR | Oui | - | - | NR | NC |
| Javel-Kleyd (produit à base de sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique) | Husyatynska et al. 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Solution de monochloramine | Chauwin, Launay, et van Haute 2015 | NR | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| | SNFS 2016 | Non | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Saisine n° 2017-SA-0007, saisines liées n° 2013-SA-0091, n° 2012-SA-0232 - sucrerie / arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | Oui | NR | NR | NR | Eq | Non défavorable | |
| | Saisine n° 2017-SA-0006, Saisine liée n° 2014-SA-0108) - amidonnerie / arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | Oui | NR | NR | Oui | - | Non défavorable | |
| | Saisine n° 2018-SA-0128, Saisine liées n° 2014-SA-0108, 2017-SA-0006 - féculerie | Oui | NR | NR | Oui | - | Non défavorable | |
| | Bilan | Oui | NR | NR | Oui | Eq¹⁷ | Non défavorable | 3 |
| Ozone, O ₃ (en solution aqueuse) | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | SNFS 2016 | Oui | NR | NR | NR | NR | Défavorable | |
| | Bilan | Oui | NR | NR | NR | NR | Défavorable | 1 |
| | Husyatynska et al. 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |

¹⁷ Les analyses physico-chimiques permettent d'estimer que la solution de monochloramine est aussi efficace que le formaldéhyde. Les experts privilégient ce résultat afin d'attribuer la classe finale à l'alternative.

| | | | | | | | | | |
|---|--|---|-----|----|--------|-----|----|----|----|
| | Sanitarin (produit à base de sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique) | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Solution aqueuse à 22,6 % m/m de chlorite de sodium, aboutissant à 15,9 % m/v équivalent dioxyde de chlore | Saisine n° 2014-SA-0221, saisine liée n° 2012-SA-0014 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Solution de permanganate de potassium (98,5 %) | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | XSG des 4 (produit à base de sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique) | Husyatynska et Nechypor 2017 | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | NC |
| | Acide tartrique dilué dans de l'eau distillée | Oliva Neto et al. 2014 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Bisulfite d'ammonium | Tian, Theobald, et Williams 1997 | NR | NR | NR | NR | Oui | NR | | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | Oui | NR | NC | |
| Bisulfite d'ammonium (solution à 45 %) | Samaraweera et al. 2002 | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | | |
| | Bilan | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | NC | |
| Dioxyde de soufre (SO ₂) | Moroz 1963, Klaushofer et al. 1998 | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| | Samaraweera et al. 2002 | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | | |
| | Bilan | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | NC | |
| Gluconate de sodium | Oliva Neto et al. 2014 | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC | |
| Nitrite de sodium | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC | |
| Phosphate de sodium | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC | |
| Sorbate de sodium et phosphate de sodium (1:1) | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC | |
| Sulfate de cuivre pentahydraté (≤ 100 %) | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC | |
| Produit à base de sulfate de cuivre pentahydraté (30 %) | Steele 2001 | Non | NR | NR | Insuff | - | - | | |
| | Bilan | Non | NR | NR | Insuff | - | - | 1 | |
| Sulfite de sodium | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | | |
| | Steele 2001 | Non | NR | NR | Insuff | - | - | | |
| | Samaraweera et al. 2002 | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | | |
| | Bilan | Non | NR | NR | Insuff | - | - | 1 | |
| Sulfites (E221 à E224, E226 à E228). Anhydride sulfureux (E220) | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC | |

| | | | | | | | | | |
|--|---|---|------------|-----------|---|------------|-----------|-----------|-----------|
| | Preventol o-extra Composition : o-phénylphénol | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Tannin | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Polyphosphate de trisodium | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Autres composés chimiques | 2-chloroacétamide | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | 3,4,4'-trichlorocarbanilide (TCC) | Oliva Neto et al. 2014 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Acétone | Oliva Neto et al. 2014 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Acide acétique | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Acide chlorhydrique | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Antykam® CID-LEUCO 20 (produit à base de chlorhydrate de polyhexaméthylène biguanide) | Husyatynska et Nechypor 2017 | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | |
| | Bilan | | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | NC |
| | Auxil A/1 Composition : non spécifiée | Matteuzzi et al. 1975 | Oui | Eq | Eq (<i>Bacillus subtilis</i>) | - | - | NR | |
| | Bilan | | Oui | Eq | Eq (<i>Bacillus subtilis</i>) | - | - | NR | NC |
| | Biodez (produit à base de polyhexaméthylène guanidine (PHMG)) | Husyatynska et al. 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Biopen 400 Composition : bromophénate | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Buzan 110 Composition : thiocyanate | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Chlorure de mercure(II) (HgCl ₂) | Tiwari et al. 2012 | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| Bilan | | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC | |
| Cyanodithioimidocarbonate | Hollaus 1978 | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| Bilan | | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC | |
| Ethylènediamine | Hollaus 1978 | NR | NR | NR | NR | NR | - | | |
| Bilan | | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC | |

| | | | | | | | | |
|--|---|------------|-----------|--|-----------|------------|-----------|-----------|
| Extrait de propolis dans l'éthanol | Noori et al. 2014 | Oui | NR | Oui (<i>Bacillus subtilis</i> , <i>B. stearothermophilus</i> , <i>B. brevis</i> , <i>B. pumilus</i>) | - | - | NR | |
| | Bilan | Oui | NR | Oui | - | - | NR | NC |
| Hembar (produit à base de polyhexaméthylène guanidine (PHMG)) | Husyatynska et al. 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Hydroxyde de sodium | Codex | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Lysozyme (non spécifiée) | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Nobak-enzyme (produit à base de cytrocide) | Husyatynska et al. 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Nobak (produit à base de cytrocide) | Husyatynska et al. 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Preventol BP Composition : 2-benzyl-4-chlorophénol | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Preventol CMK Composition : 4-chloro-3-méthylphénol | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| RH-886 Composition : chlorure de calcium 5-chloro-2-méthyl-1,2-thiazol-3(2H)-one (2:1:1)5-chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one-calcium chloride (75 %) ; chlorure de calcium 2-méthyl-1,2-thiazol-3(2H)-one (2:1:1) 2-méthyl-4-isothiazolin-3-one-calcium chloride (25 %) | Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 | Oui | NR | Eq (<i>Bacillus stearothermophilus</i>) | NR | Oui | NR | |
| | Bilan | Oui | NR | Eq (<i>Bacillus stearothermophilus</i>) | NR | Oui | NR | NC |
| Septosol I 31 (composition non spécifiée) | Matteuzzi et al. 1975 | Oui | Eq | Eq (<i>Bacillus subtilis</i>) | - | - | NR | |
| | Bilan | Oui | Eq | Eq (<i>Bacillus subtilis</i>) | - | - | NR | NC |
| Solution contenant de l'isothiocyanate d'allyle | Solomon 2009 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Solution de borohydrure de sodium (12 % m/m) stabilisée par de la soude | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Urée diluée | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| Agents chimiothérapeutiques | Oliva Neto et al. 2014 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |

| | | | | | | | | | |
|---|--|--|-----|----|----|-----|-----|-----------------------|----|
| Autres produits à principe d'action biologique | Enzyme (Dextranase) | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | | Jiménez 2005 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | Bactériophage 8014-B2 | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | | Worley-Morse, Deshusses, et Gunsch 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | | |
| Procédés alternatifs | | | | | | | | | |
| | Eau électrolysée | Solomon et al. 2006, Solomon 2009 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Rayonnement gamma | Alcarde et al. 2003 | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | NC |
| | Rayonnement UV | Stoother 1999 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Stérilisation de l'eau entrante avec ajout d'hypochlorite de sodium | Oikawa, Senba, et Sayama 1993 | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | NC |
| | Stérilisation de l'eau de presse des pulpes | Oikawa, Senba, et Sayama 1993 | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | Oui | - | NR | NC |
| | Température d'extraction | Oikawa, Senba, et Sayama 1993 | NR | NR | NR | NR | Oui | Absence | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | Oui | Absence ¹⁸ | 2 |

¹⁸ Jugement d'experts : les experts du GT estiment que le procédé « température d'extraction » ne génère pas d'interactions ou réactivité avec la matrice.

Tableau 20 : Comparaison des alternatives selon le module « Capacités techniques » pour le stockage des sirops

| Substance active ou famille chimique | Alternatives | Référence | Effet inhibiteur sur la flore présente | CMI ou CMD | | Analyses microbiologiques | Paramètres biochimiques et physico-chimiques | Interactions et réactivité avec la matrice | Classe finale |
|--------------------------------------|--|-------------------------------|--|--------------|------------------------|---------------------------|--|--|---------------|
| | | | | Flore totale | Levures et moisissures | | | | |
| | Auxiliaires technologiques | | | | | | | | |
| Acides extraits de houblon | Acides-β (extraits de houblon) (composition non spécifiée) | Hein, Pollach, et Rösner 2002 | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| | | Pollach, Hein, et Rösner 1999 | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| | Bilan | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | NC | |
| | Mélange contenant : sorbate de potassium (10 %) ; acides-β (extraits de houblon) (1 %) | Hein, Pollach, et Rösner 2002 | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | Oui | NR | NC |
| | Acides-β (extraits de houblon) + hydroxyde de sodium (NaOH) (usage combiné, composition non spécifiée) | Pollach, Hein, et Rösner 1999 | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| Bilan | | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | NC | |
| - | Dithiocarbamate (40 %) + chlorure de benzalkonium (50 %) (usage combiné) | Kulkarni 2007 | Non | NR | NR | NR | Insuff | - | |
| | | Bilan | Non | NR | NR | NR | Insuff | - | 1 |
| | Polmax ESR | Kulkarni 2007 | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| | | Bilan | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | NC |
| | Hydroxyde de sodium (NaOH) | Hein, Pollach, et Rösner 2002 | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| | | Pollach, Hein, et Rösner 1999 | Oui | NR | NR | NR | Oui | NR | |
| Bilan | Oui | NR | NR | NR | NR | Oui | NR | NC | |
| | Procédés | | | | | | | | |
| - | Gaz inerte (CO ₂ , N ₂) | Hein, Pollach, et Rösner 2002 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Rayonnement UV | Hein, Pollach, et Rösner 2002 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |
| | Couvercle flottant ou film d'huile paraffinée | Hein, Pollach, et Rösner 2002 | NR | NR | NR | NR | NR | - | |
| | | Bilan | NR | NR | NR | NR | NR | - | NC |

5.1.1.4 Conclusions du module « Capacités techniques »

Les alternatives non classées ou ayant une classe finale 1 ne sont pas étudiées dans la suite de la méthode.

Les solutions d'acide peracétique à 5 et 15 %, le produit Betastab A, l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β , l'émulsion contenant 15 % d'acides- β (extraits de houblon), l'usage combiné du Betastab A et d'hydroxyde de sodium et le procédé faisant varier la température d'extraction sont classés 2 (capacités techniques inférieures au formaldéhyde). La solution de monochloramine est classée 3 (capacités techniques équivalentes au formaldéhyde).

Ces 8 alternatives peuvent ainsi être étudiées dans le module suivant.

Les experts de l'Anses constatent que parmi l'ensemble des alternatives actuellement autorisées pour un usage en sucrerie par l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), seuls l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β et la solution de monochloramine ont été retenus à l'issue du module « Capacités techniques ». Les autres alternatives identifiées dans l'arrêté, pour un usage en sucrerie ou dans d'autres secteurs, n'ont pas été retenues du fait du manque d'informations disponibles sur les critères « maintien ou réduction de la flore microbienne » et « interactions/réactivité avec la matrice ».

5.1.2 **Le module « Réglementation et avis de l'Anses »**

5.1.2.1 Identification des réglementations et avis de l'Anses

La réglementation encadrant les AT utilisés dans la fabrication de certaines denrées alimentaires relève de l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020). Cet arrêté liste tous les AT autorisés dans la fabrication de denrées alimentaires ; il ne s'agit pas d'une liste négative interdisant des AT.

Le décret du 10 mai 2011 prévoit que les auxiliaires ne figurant pas sur la liste établie par l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) soient soumis à évaluation de l'Anses après saisine de la Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes (DGCCRF). A l'issue de son évaluation, l'Anses émet un avis favorable ou défavorable quant à l'emploi d'un AT dans un secteur particulier sur la base des données fournies par le pétitionnaire. Un avis défavorable de l'Anses pour une demande d'autorisation d'emploi d'une substance en tant qu'AT ne fait pas acte réglementaire. Néanmoins, dans ce type de cas, les industriels n'utilisent pas la substance en question.

Par conséquent, selon les experts du GT, le module « réglementation et avis de l'Anses » consiste à exclure de la méthode les alternatives contenant une substance active dont l'usage en tant qu'AT a fait l'objet d'un avis défavorable de l'Anses (du fait de la toxicité). Les experts soulignent que les avis rendus par l'Anses peuvent être aussi défavorables du fait d'un manque de données dans le dossier du pétitionnaire. Néanmoins, ces avis ne seront pas utilisés pour exclure des alternatives de la méthode.

5.1.2.2 Conclusions du module « Réglementation et avis de l'Anses »

Aucune des alternatives ne contient une substance active ayant fait l'objet d'un avis défavorable de l'Anses en termes de toxicité.

Ainsi, les 8 alternatives retenues à l'issue du module « Capacités techniques » peuvent être étudiées au travers du module de danger « QCAT ».

5.1.3 Le module danger « QCAT »

5.1.3.1 Présentations des principes de l'outil QCAT

(Anses 2017)

L'objectif de ce module « Danger » consiste à attribuer une classe finale de danger (parmi les classes suivantes : A ; B ; B_{DG} ; C ; C_{DG} ; F ou non classé) en appliquant l'outil QCAT à chacune des alternatives identifiées, c'est-à-dire soit à la substance de substitution, soit à chacune des substances constituant le mélange de substitution. Toutes les substances présentes à plus de 0,1 % dans le mélange sont étudiées selon QCAT, la classe de la substance la plus contraignante étant attribuée au mélange étudié.

Neufs effets sont à étudier pour ce module « Danger » et sont rappelés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 21 : Effets étudiés par l'outil QCAT

| Toxicité humaine (groupe 1) | Toxicité humaine (groupe 2) | Ecotoxicité et devenir dans l'environnement |
|--|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • cancérogénicité (C) • mutagénicité et génotoxicité (M) • toxicité pour la reproduction (R) • toxicité pour le développement (D) (incluant le neuro-développement) • activité endocrinienne (E) | <ul style="list-style-type: none"> • toxicité aiguë (AT) | <ul style="list-style-type: none"> • écotoxicité aquatique aiguë (AA) autres études d'écotoxicité (si disponibles) : <ul style="list-style-type: none"> • persistance (P) • bioaccumulation (B) |

L'application de l'outil QCAT permet d'attribuer des niveaux de danger pour chacun des effets à considérer parmi les six niveaux suivants (très fort (vH), fort (H), modéré (M), faible (L), très faible (vL) ou inconnu (DG)).

Pour pouvoir attribuer un niveau de danger à chacun des effets, des informations doivent d'abord être collectées. Ce travail est intégralement guidé par un tableau simplifié répertoriant les sources d'informations à consulter. Cette collecte d'informations sur les dangers des substances peut nécessiter de passer par 2 étapes successives. Quelle que soit la substance, l'étape 1 de recherche est obligatoire. Les sources de l'étape 1 sont principalement des listes faisant « autorité ». L'évaluation de la substance dépend de son inclusion ou non dans une liste. Ces sources sont divisées en deux catégories : les sources prioritaires et les sources secondaires. Les sources prioritaires sont des listes d'organisations européennes ou internationales reconnues ayant examiné toutes les données de la substance. Les sources secondaires sont des listes provenant de gouvernements et d'autres organisations qui n'ont peut-être pas étudié toutes les données disponibles sur la substance.

Si des informations sont incomplètes à l'issue de l'étape 1 alors l'outil QCAT propose de les rechercher dans une liste de sources complémentaires. Ceci constitue l'étape 2 de collecte des données. Les sources de l'étape 2 font référence à des données mesurées ou modélisées de la substance.

Les sources prioritaires de l'étape 1 sont considérées comme faisant autorité et peuvent être utilisées directement dans le processus de classement sans aucun autre examen ou recherche d'informations additionnelles. Les sources secondaires de l'étape 1 peuvent également être utilisées sans autre examen à moins que l'évaluateur décide d'examiner les sources de l'étape 2 pour obtenir des données supplémentaires.

Une fois les niveaux de danger attribués à chacun des effets, une classe finale peut être attribuée à la substance ou au mélange de substitution.

5.1.3.2 Adaptations de l'outil QCAT par les experts de l'Anses

Les experts de l'Anses ont souhaité modifier l'attribution de certains niveaux de danger initialement prévue par l'outil QCAT.

Les substances classées par la Commission MAK (Maximale Arbeitsplatz-Konzentration) de la DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) dans le groupe 5 pour la cancérogénicité (MAK Carcinogen Group 5 - Genotoxic carcinogen with very slight risk under MAK/BAT levels) ou dans le groupe 5 pour la mutagénicité ou la génotoxicité (Germ Cell Mutagen 5) ou dans le groupe C pour la toxicité sur le développement (Pregnancy Risk Group C) se voient dans chaque cas attribuer un niveau de danger « modéré » (M) par l'outil QCAT. Les experts de l'Anses ont considéré ces attributions trop sévères au regard de la définition de chacun des trois groupes. Par conséquent, les experts ont préféré attribuer le niveau de danger « faible » (L) pour chacun des 3 effets lorsque la substance est classée dans les 3 groupes précédemment décrits.

Une substance classée par le CIRC (Centre international de recherche sur le cancer) dans le groupe 3 « agent inclassable quant à sa cancérogénicité » se voit attribuer un niveau de danger « modéré » pour la cancérogénicité par l'outil QCAT. Les experts de l'Anses ont considéré cette attribution trop sévère au regard de la définition de ce groupe. Par conséquent, les experts ont préféré attribuer le niveau de danger « faible » (L) pour cet effet lorsque la substance est classée dans le groupe 3 par le CIRC.

Une substance présente dans la liste intérieure des substances d'Environnement et Changement climatique (DSL List) entraîne d'après l'outil QCAT un niveau de danger « très fort » (vH) pour la persistance. Les experts de l'Anses ont jugé ce niveau de danger trop élevé et ont préféré attribuer un niveau de danger « modéré » (M) à la persistance lorsque la substance est présente dans cette liste.

5.1.3.3 Attribution des niveaux de danger

Afin d'attribuer les différents niveaux de danger aux effets, les experts de l'Anses ont suivi les règles de l'outil QCAT en les adaptant pour certaines situations décrites ci-dessous.

Une donnée rapportée dans une source prioritaire de l'étape 1 permet d'attribuer directement un niveau de danger à l'effet.

Une donnée rapportée dans une source secondaire de l'étape 1 permet d'attribuer directement un niveau de danger à l'effet. Cependant, l'outil QCAT laisse le choix aux experts de consulter s'ils le souhaitent les autres sources de l'outil. Ainsi, les experts attribuent directement un

niveau de danger aux effets lorsque des informations sont trouvées dans les sources secondaires de l'étape 1 sauf dans deux situations. Les experts de l'Anses ont considéré que les classifications du Japon (GHS) et la présence de la substance sur la liste intérieure des substances (DSL List) d'Environnement et Changement climatique Canada sont deux sources pénalisantes. Ces sources peuvent, en effet, générer des niveaux de danger élevés pour certains effets pour un grand nombre de substances. Les experts ont préféré, dans ces deux cas, compléter leurs analyses en étudiant les données expérimentales rapportées dans les sources de l'étape 2 pour confirmer ou moduler l'attribution du niveau de danger aux effets concernés.

Lorsqu'aucune information n'est trouvée dans les sources prioritaires ou secondaires de l'étape 1, les experts analysent l'ensemble des sources bibliographiques de l'étape 2. Les experts attribuent un niveau de danger à un effet en utilisant en premier lieu les données expérimentales. Les experts ont donné la priorité aux données expérimentales décrites dans la littérature en utilisant en dernier recours les données expérimentales rapportées par les industriels dans les dossiers d'enregistrement des substances disponibles sur le site de l'ECHA. En l'absence de données expérimentales, les experts se sont alors basés sur les données modélisées ou estimées décrites dans la littérature. Lorsque qu'aucune information n'était disponible, les experts se sont alors basés sur des données modélisées qu'ils ont eux-mêmes générées par les outils de type PBT Profiler ou la base de données Danish QSAR.

5.1.3.4 Evaluation du formaldéhyde (en solution aqueuse à 30%)

Identification et catégorisation des dangers du formaldéhyde (n° CAS 50-00-0)

Selon le règlement CLP, le formaldéhyde est classé cancérogène de catégorie 1B. D'après l'outil QCAT, le niveau de danger attribué à l'effet cancérogénicité est fort « H ».

Ayant un niveau de danger « fort » en santé humaine, la classe de danger finale attribuée au formaldéhyde est la classe F (substance chimique extrêmement dangereuse) d'après l'outil QCAT.

Il n'a donc pas été nécessaire d'étudier les autres effets.

Assignation de la classe de danger finale du formaldéhyde en solution aqueuse à 30%

Comme le formaldéhyde est classé F (classe la plus pénalisante), le produit se voit attribuer la classe de la substance la plus pénalisante contenue dans la solution, c'est-à-dire la classe F.

Tableau 22 : Evaluation du formaldéhyde en solution aqueuse à 30% selon l'outil QCAT

| Produit | Composition | Classes de danger selon QCAT des composants | Classe de danger selon QCAT de la solution |
|--|--------------|---|--|
| Formaldéhyde en solution aqueuse à 30% | Formaldéhyde | F | F |
| | Eau | A | |

5.1.3.5 Evaluation de l'acide peracétique en solution à 5%

Le GT ESPA, groupe de travail à l'Anses chargé d'évaluer les demandes d'autorisation d'emploi d'AT dans la fabrication de denrées alimentaires, a transmis des informations sur la composition de ce produit.

La composition complète de ce mélange est confidentielle. Seuls les noms de la substance active, l'acide peracétique (n° CAS 79-21-0), et des autres constituants en équilibre avec cette substance - acide acétique (n° CAS 64-19-7), peroxyde d'hydrogène (n° CAS 7722-84-1), eau (n° CAS 7732-18-5) - peuvent être rendus publics. Cette solution contient également des stabilisants qu'il n'a pas été possible d'identifier (Saisine n° 2013-SA-0193, Saisine liée n° 2011-SA-0142).

Les experts de l'Anses ont évalué les dangers de cette solution sur la base des 4 substances ci-dessus dont ils ont eu connaissance. L'analyse QCAT de l'eau n'a pas été réalisée car l'eau est considérée comme étant sans danger (classe A, substance chimique peu dangereuse).

Identification et catégorisation des dangers de l'acide peracétique (n° CAS 79-21-0)

Le tableau ci-dessous détaille la synthèse des informations permettant d'attribuer un niveau de danger à chacun des effets étudiés selon l'outil QCAT pour l'acide peracétique (n° CAS 79-21-0).

Tableau 23 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil QCAT pour l'acide peracétique

| Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | |
|-----------------------------|--|---|--|--|----------------|
| Effets | C | M | R | D | E |
| Données disponibles | (MAK) Groupe 3B Preuve d'effets cancérogènes, mais pas suffisante pour la classification | (GHS Japon : NITE-CHIRP) Mutagène sur les cellules germinales catégorie 2 (Rapport d'évaluation de l'acide peracétique, Finlande) Résultats positifs <i>in vitro</i> , résultats équivoques <i>in vivo</i> | (Rapport d'évaluation de l'acide peracétique, Finlande) Pas de nécessité d'investigation sur la base de l'absence d'effet systémique dans les études de toxicité répétée et la présence d'effets locaux uniquement | (HSDB ; Rapport d'évaluation de l'acide peracétique, Finlande) Etude de tératogénèse dans l'eau de boisson : diminution du poids corporel des petits et diminution de l'ossification à des doses materno-toxiques | Pas de données |
| Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | |
| Effets | AT | AA | P | B | |
| Données disponibles | (Règlement CLP) H302 - Nocif en cas d'ingestion H312 - Nocif par contact cutané H332 - Nocif par inhalation | (Règlement CLP) H400 - Très toxique pour les organismes aquatiques | (Rapport d'évaluation de l'acide peracétique, Finlande) Substance considérée comme facilement biodégradable Les substances et les ions métalliques favorisant la décomposition de l'acide peracétique sont habituellement disponibles dans des environnements naturels | (HSDB) BCF = 3 Log Kow = -1,07 | |

Information sur une source : Le rapport d'évaluation des substances actives biocides de l'acide peracétique a été réalisé par la Finlande en novembre 2015. Ce rapport, disponible sur le site de l'ECHA, a été réalisé dans le cadre du programme de travail pour l'examen des substances actives existantes du règlement biocide n°528/2012 (Finlande 2016).

Concernant la cancérogénicité, la substance est classée par la MAK dans le groupe 3B (Preuve d'effets cancérogènes, mais pas suffisante pour la classification). Dans une étude chez la souris, l'acide peracétique augmente, en effet, d'une manière dose-dépendante les tumeurs cutanées. Néanmoins un effet confondant du peroxyde d'hydrogène n'était pas à exclure dans cette étude. Cette classification fait partie des sources prioritaires de l'étape 1 de l'outil QCAT qui attribue un niveau de danger « modéré » (M) à cet effet.

Concernant la mutagénicité et la génotoxicité, la substance est classée mutagène sur les cellules germinales de catégorie 2 par le Japon. Dans l'outil QCAT, cette classification permettrait d'attribuer automatiquement un niveau de danger « modéré » (M) à cet effet. Cependant, les experts de l'Anses ont souhaité examiner les sources de l'étape 2 pour obtenir des données supplémentaires. Les données décrites dans le rapport d'évaluation de l'acide peracétique réalisé par la Finlande confirment ce classement dans la mesure où des résultats

positifs *in vitro* (un essai unique d'aberration chromosomique sur lymphocytes humains) et négatifs/équivoques *in vivo* (Micronucleus Assay / Unscheduled DNA synthesis assay) sont rapportés. Par ailleurs, le rapport d'évaluation de l'acide peracétique réalisé par la Finlande conclut sur la non nécessité de réaliser des études supplémentaires sur cet effet car les moyens de protection individuelle contre les effets irritants et corrosifs protègent d'un éventuel effet génotoxique par contact. Ce rapport, disponible sur le site de l'ECHA, a été réalisé dans le cadre du programme de travail pour l'examen des substances actives existantes du règlement biocide n°528/2012.

Concernant la toxicité pour la reproduction, aucune classification n'a été identifiée dans les sources prioritaires ou secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Une étude subchronique chez le rat s'est révélée négative pour un effet potentiel sur les organes reproducteurs des deux sexes. Le rapport d'évaluation de l'acide peracétique réalisé par la Finlande conclut sur la non nécessité de réaliser une nouvelle étude sur deux générations compte tenu de la dégradation rapide de ce composé et des effets limités observés dans cette étude. Les experts de l'Anses ont donc attribué un niveau de danger « faible » (L) à cet effet.

Concernant la toxicité pour le développement, aucune classification n'a été identifiée dans les sources prioritaires ou secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Une étude de tératogénèse dans l'eau de boisson a été identifiée dans HSDB et dans le rapport d'évaluation de l'acide peracétique réalisé par la Finlande. Chez le rat, une étude de toxicité sur le développement et tératogénicité (mélange d'acide peracétique et de peroxyde d'hydrogène) a rapporté, uniquement à de fortes doses, des défauts d'ossification (NOAEL = 12,5 mg/kg poids corporel/jour). Le rapport d'évaluation de l'acide peracétique réalisé par la Finlande conclut sur la non nécessité de réaliser des études supplémentaires sur cet effet chez une autre espèce sur la base d'un mode d'action et d'une absence de toxicité systémique communs à tous les mammifères. Sur la base des résultats, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) à cet effet.

Concernant l'activité endocrinienne, aucune information n'a été trouvée dans l'ensemble des sources à consulter dans l'outil QCAT. Un « manque de donnée » (DG) est attribué à cet effet.

Concernant la toxicité aiguë, la substance est classée « H302 - Nocif en cas d'ingestion ; H312 - Nocif par contact cutané ; H332 - Nocif par inhalation » par le règlement CLP. Ces classifications font partie des sources prioritaires de l'étape 1 de l'outil QCAT qui attribue un niveau de danger « modéré » (M) à cet effet.

Concernant la toxicité aquatique aiguë, la substance est classée « H400 - Très toxique pour les organismes aquatiques » par le règlement CLP. Cette classification fait partie des sources prioritaires de l'étape 1 de l'outil QCAT qui attribue un niveau de danger « très fort » (vH) à cet effet.

Concernant la persistance, aucune classification n'a été identifiée dans les sources prioritaires ou secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le rapport d'évaluation de l'acide peracétique réalisé par la Finlande conclut que la substance se dégrade facilement. Les experts de l'Anses ont donc attribué un niveau de danger « faible » (L) à cet effet.

Concernant la bioaccumulation, aucune classification n'a été identifiée dans les sources prioritaires ou secondaires de l'étape 1. Aucune donnée expérimentale n'ayant été trouvée, les experts de l'Anses se sont appuyés sur un BCF de 3 et log Kow de -1,07 (valeurs estimées)

pour attribuer un niveau de danger « très faible » (vL) puisque ces valeurs sont respectivement inférieures à 100 et à 4.

Le tableau ci-dessous décrit l'attribution des niveaux de danger au regard des données identifiées.

Tableau 24: Niveaux de danger attribués aux effets de l'acide peracétique selon l'outil QCAT

| Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | | |
|-----------------------------|---|---|---|----|-----------------------------|----|---|-----|-----|-----|-------------|----|------------------------------|---|------------------------------|----|---|
| C | M | R | D | E | AT | ST | N | SnS | SnR | Irs | IrE | AA | CA | P | B | Rx | F |
| M | M | L | L | DG | M | | | | | | | vH | | L | vL | | |

Concernant la toxicité aquatique aiguë, la substance possède un niveau de danger « vH ». Selon l'outil QCAT, la substance se voit attribuer une classification initiale C.

Pour pouvoir attribuer une classe finale à la substance, les données manquantes doivent être analysées. Aucune des 3 conditions décrites dans l'outil QCAT n'est remplie pour renforcer le classement de la substance. Par conséquent, la substance reste classée C (substance chimique très dangereuse).

Identification et catégorisation des dangers de l'acide acétique (n° CAS 64-19-7)

Le tableau ci-dessous détaille la synthèse des informations permettant d'attribuer un niveau de danger à chacun des effets étudiés selon l'outil QCAT pour l'acide acétique (n° CAS 64-19-7).

Tableau 25 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil QCAT pour l'acide acétique

| Effets | Toxicité humaine (groupe 1) | | | | |
|---------------------|--|---|---|------------------------------------|----------------|
| | C | M | R | D | E |
| Données disponibles | (HSDB) Effet irritant, faible promoteur tumoral | (HSDB) Résultats négatifs <i>in vitro</i> | Pas de données | (MAK) Pregnancy Risk Group C | Pas de données |
| Effets | Toxicité humaine (groupe 2) | Ecotoxicité | Devenir dans l'environnement | | |
| | AT | AA | P | B | |
| Données disponibles | (GHS Nouvelle Zélande - CCID) 6.1D (dermal) - Acutely toxic 6.1D (inhalation) - Acutely toxic 6.1D (oral) - Acutely toxic | (GHS – Japon : NITE-CHIRP) Hazardous to the aquatic environment (acute) - Category 3 | (HSDB) $t_{1/2}$ (sol) = 2 jours (valeur mesurée) (PBT Profiler) $t_{1/2}$ (eau) = 8,7 jours | (HSDB) BCF = 3 (valeur estimée) | |

Concernant la cancérogénicité, aucune classification n'a été identifiée dans les sources prioritaires ou secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. En se basant sur les résultats chez l'animal décrits dans HSDB

(Hazardous Substances Data Bank), les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) à cet effet puisque la substance est décrite comme un faible promoteur tumoral.

Concernant la mutagenicité et la génotoxicité, aucune classification n'a été identifiée dans les sources prioritaires ou secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. En se basant sur les résultats négatifs des essais *in vitro* décrits dans HSDB, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) à cet effet.

Concernant la toxicité pour la reproduction et l'activité endocrinienne, aucune information n'a été trouvée dans l'ensemble des sources à consulter dans l'outil QCAT. Un « manque de données » (DG) est attribué à chacun de ces effets.

Concernant la toxicité pour le développement, la substance est classée par la MAK dans le groupe C (Pregnancy Risk Group C). Cette classification fait partie des sources prioritaires de l'étape 1 de l'outil QCAT qui attribue un niveau de danger « faible » (L) à cet effet.

Concernant la toxicité aiguë, une classification a été trouvée dans les sources prioritaires de l'étape 1. La substance est classée : « 6.1D (dermal) - Acutely toxic ; 6.1D (inhalation) - Acutely toxic ; 6.1D (oral) - Acutely toxic » par la Nouvelle-Zélande. Cette classification fait partie des sources secondaires de l'étape 1 de l'outil QCAT qui attribue un niveau de danger « modéré » (M) à cet effet.

Concernant la toxicité aquatique aiguë, aucune classification n'a été identifiée dans les sources prioritaires de l'étape 1. La substance est classée : « Hazardous to the aquatic environment (acute) - Category 3 » par le Japon. Cette classification fait partie des sources secondaires de l'étape 1 de l'outil QCAT qui attribue un niveau de danger « modéré » (M) à cet effet.

Concernant la persistance, aucune classification n'a été identifiée dans les sources prioritaires ou secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. En se basant sur les résultats de $t_{1/2}$ (sol) à 2 jours (valeur mesurée décrite dans HSDB) et de $t_{1/2}$ (eau) à 8,7 jours (valeur estimée par PBT Profiler), les experts ont attribué un niveau de danger « faible » (L) à cet effet car ces valeurs sont inférieures à 16 jours.

Concernant la bioaccumulation, aucune classification n'a été identifiée dans les sources prioritaires ou secondaires de l'étape 1. Aucune donnée expérimentale n'ayant été trouvée, les experts de l'Anses se sont appuyés sur un BCF estimé à 3 décrit dans HSDB pour attribuer un niveau de danger « très faible » (vL) puisque cette valeur est inférieure à 100.

Le tableau ci-dessous décrit l'attribution des niveaux de danger de l'acide acétique au regard des données identifiées.

Tableau 26 : Niveaux de danger attribués aux effets de l'acide acétique selon l'outil QCAT

| Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | |
|-----------------------------|---|----|---|----|-----------------------------|----|---|-----|-----|-----|-----|-------------|----|------------------------------|----|------------------------------|---|
| C | M | R | D | E | AT | ST | N | SnS | SnR | Irs | IrE | AA | CA | P | B | Rx | F |
| L | L | DG | L | DG | M | | | | | | | M | | L | vL | | |

Concernant la toxicité aiguë, la substance possède un niveau de danger « modéré » (M). En appliquant l'outil QCAT, la substance est par conséquent classée B (substance chimique dangereuse).

Pour pouvoir attribuer une classe finale à la substance, les données manquantes doivent être analysées. Un « manque de données » a été attribué pour un effet relatif à la santé humaine autre que celui relatif à l'activité endocrinienne. Par conséquent, la substance se voit donc attribuer la classe finale C_{DG} (substance chimique très dangereuse par manque de données).

Identification et catégorisation des dangers du peroxyde d'hydrogène (n° CAS 7722-84-1)

Le tableau ci-dessous détaille la synthèse des informations permettant d'attribuer un niveau de danger à chacun des effets étudiés selon l'outil QCAT pour le peroxyde d'hydrogène (n° CAS 7722-84-1).

Tableau 27: Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil QCAT pour le peroxyde d'hydrogène

| | Toxicité humaine (groupe 1) | | | | |
|---------------------|--|--|--|---------------------------------|----------------|
| Effets | C | M | R | D | E |
| Données disponibles | (OCDE 1999, MAK 2012, Québec CSST, Rapport d'évaluation du peroxyde d'hydrogène, Finlande) Augmentation dose-dépendante des carcinomes du duodénum chez la souris à partir de 0,1 % de peroxyde d'hydrogène dans une étude par voie orale de 100 semaines Absence de tumeurs du duodénum chez le rat (étude de 2 ans par voie orale) Effets mutagènes <i>in vitro</i> mais pas <i>in vivo</i> | (OCDE 1999) Résultats positifs <i>in vitro</i> mais négatif dans des tests sur la réparation de l'ADN ou des micronoyaux Résultats négatifs <i>in vivo</i> | (OCDE 1999) Pas d'effet rapporté dans une étude par voie orale de 90 jours chez la souris | (MAK) Pregnancy risk group C | Pas de données |
| | Toxicité humaine (groupe 2) | Ecotoxicité | Devenir dans l'environnement | | |
| Effets | AT | AA | P | B | |
| Données disponibles | (Règlement CLP) H302 - Nocif en cas d'ingestion H332 - Nocif par inhalation | (GHS Nouvelle Zélande – CCID) 9.1D (algue ; crustacé ; poisson) - Légèrement nocif dans l'environnement aquatique | (OCDE 1999) $t_{1/2}$ (sol) = quelques minutes à quelques heures $t_{1/2}$ (eau, sédiment) < 1 à 5 jours $t_{1/2}$ (air) = 1 jour | (OCDE 1999) Log Kow < -1 | |

Concernant la cancérogénicité, la substance est classée dans le Groupe 3 « Agent inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'Homme » par le CIRC. Cette information provient d'une source prioritaire de l'étape 1 et permettrait d'attribuer directement un niveau de danger « faible » (L) à cet effet. Néanmoins les experts de l'Anses ont souhaité examiner les études conduisant à cette classification dans le Groupe 3 ainsi que l'existence d'autres études. Aucune étude épidémiologique n'est rapportée. La monographie du CIRC de 1999 rapporte

une étude de cancérogénicité chez la souris de 100 semaines par voie orale. Cette étude a montré une augmentation dose-dépendante des carcinomes du duodénum à partir de 0,1 % de peroxyde d'hydrogène. Les études par voie cutanée ou sous-cutanée ont été considérées insuffisantes par le CIRC. La substance a montré des effets mutagènes chez des bactéries, champignons et cellules de mammifères *in vitro*. En revanche, la substance n'a pas présenté d'effet mutagène *in vivo*. Ainsi, le CIRC a conclu que les preuves de cancérogénicité du peroxyde d'hydrogène dans des études animales étaient limitées. La Commission MAK a cité les mêmes études que le CIRC dans un rapport de 2012, en ajoutant l'absence de tumeur du duodénum chez le rat dans une étude de 2 ans. Des effets de promotion tumorale chez le rat (papillome du pré-estomac à 1 % de peroxyde d'hydrogène), la souris (tumeurs intestinales à 1,5 % de peroxyde d'hydrogène) ont aussi été rapportés par la MAK. La MAK a souligné que les effets cancérogènes locaux observés chez la souris (à partir de 0,1 % de peroxyde d'hydrogène) et les effets génotoxiques *in vitro* apparaissaient seulement lorsque les enzymes de détoxification, en particulier les catalases, étaient saturées. La MAK a ainsi conclu que le risque cancérogène chez l'Homme serait négligeable et a classé la substance dans la catégorie 4 (non-genotoxic carcinogen with low risk under MAK/BAT levels). Enfin, le Québec ainsi que le rapport d'évaluation réalisé par la Finlande n'ont pas cité d'autres études que celles rapportées par le CIRC et la MAK et ont conclu que le poids de la preuve était insuffisant pour établir une classification cancérogène. Au vu de ces informations, les experts de l'Anses ont estimé que la substance ne présentait pas d'alerte quant à son potentiel cancérogène. Ainsi, un niveau de danger « faible » (L) a été attribué à cet effet.

Concernant la mutagénicité et la génotoxicité, aucune classification n'a été identifiée dans les sources prioritaires ou secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. En se basant sur les résultats négatifs des tests *in vivo* décrits dans la fiche SIDS de la substance, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L).

Concernant la toxicité sur la reproduction, aucune classification n'a été identifiée dans les sources prioritaires ou secondaires de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. En se basant sur l'absence d'effet rapporté dans une étude par voie orale de 90 jours chez la souris décrite dans la fiche SIDS de la substance, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L).

Concernant la toxicité pour le développement, la substance est classée « Pregnancy Risk Group C » par la MAK. Cette classification fait partie des sources prioritaires de l'étape 1 de l'outil QCAT qui attribue un niveau de danger « faible » (L) à cet effet.

Concernant l'activité endocrinienne, aucune information n'a été trouvée dans l'ensemble des sources à consulter dans l'outil QCAT. Un « manque de données » (DG) est attribué à cet effet.

Concernant la toxicité aiguë, la substance est classée « H302 - Nocif en cas d'ingestion » et « H332 - Nocif par inhalation » par le règlement CLP. Ces classifications font partie des sources prioritaires de l'étape 1 de l'outil QCAT qui attribue un niveau de danger « modéré » (M) à cet effet.

Concernant la toxicité aquatique aiguë, aucune classification n'a été trouvée dans les sources prioritaires de l'étape 1. La substance est classée 9.1D (poisson), 9.1D (algue) et 9.1D (crustacé) par la Nouvelle Zélande. Ces classifications, issues des sources secondaires de l'étape 1, impliquent l'attribution d'un niveau « faible » (L).

Concernant la persistance, aucune classification n'a été identifiée dans les sources prioritaires ou secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. En se basant sur les données de $t_{1/2}$ (sol) et $t_{1/2}$ (eau et sédiment) inférieures à 16 jours et sur la valeur de $t_{1/2}$ (air) inférieure à 2 jours décrites dans la fiche SIDS de la substance, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) à cet effet.

Concernant la bioaccumulation, aucune classification n'a été identifiée dans les sources prioritaires ou secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. En se basant sur la valeur du Log Kow inférieure à -1 qui est décrite dans la fiche SIDS de la substance, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « très faible » (vL) à cet effet puisque cette valeur est inférieure à 4.

Le tableau ci-dessous décrit l'attribution des niveaux de danger du peroxyde d'hydrogène au regard des données identifiées.

Tableau 28 : Niveaux de danger attribués aux effets du peroxyde d'hydrogène selon l'outil QCAT

| Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | | |
|-----------------------------|---|---|---|----|-----------------------------|----|---|-----|-----|-----|-------------|----|------------------------------|---|------------------------------|----|---|
| C | M | R | D | E | AT | ST | N | SnS | SnR | Irs | IrE | AA | CA | P | B | Rx | F |
| L | L | L | L | DG | M | | | | | | | L | | L | vL | | |

Concernant la toxicité humaine aiguë, la substance possède un niveau de danger « modéré » (M). En appliquant l'outil QCAT, la substance est par conséquent classée B (substance chimique dangereuse).

Pour pouvoir attribuer une classe finale à la substance, les données manquantes doivent être analysées. Aucune des conditions décrites dans l'outil QCAT n'est remplie pour renforcer le classement de la substance. Par conséquent, la substance reste classée B.

Evaluation de l'acide peracétique en solution à 5 %

Le tableau ci-dessous récapitule l'évaluation des dangers selon l'outil QCAT de l'acide peracétique en solution à 5 %.

L'acide peracétique en solution à 5 % se voit attribuer la classe de la substance la plus pénalisante contenue dans la solution, c'est-à-dire la classe C.

Tableau 29 : Evaluation de l'acide peracétique en solution à 5 % selon l'outil QCAT

| Alternative potentielle | Composition | Classe de danger selon QCAT des composants | Classe de danger selon QCAT de la solution |
|-------------------------------------|----------------------|--|--|
| Acide peracétique en solution à 5 % | Acide peracétique | C | C |
| | Acide acétique | C _{DG} | |
| | Peroxyde d'hydrogène | B | |
| | Eau | A | |

5.1.3.6 Evaluation de l'acide peracétique en solution à 15%

D'après les informations fournies par le GT ESPA et l'avis de l'Anses correspondant à la Saisine n° 2013-SA-019 et la Saisine liée n° 2011-SA-0142, la solution d'acide peracétique à 15 % contient les mêmes composants que la solution d'acide peracétique à 5 % (acide peracétique, acide acétique, peroxyde d'hydrogène, eau). L'évaluation selon l'outil QCAT est donc similaire.

Evaluation de l'acide peracétique en solution à 15 %

L'acide peracétique en solution à 15 % se voit attribuer la classe de la substance la plus pénalisante contenue dans la solution, c'est-à-dire la classe C.

Tableau 30 : Evaluation de l'acide peracétique en solution à 15 % selon l'outil QCAT

| Alternative potentielle | Composition | Classe de danger selon QCAT des composants | Classe de danger selon QCAT de la solution |
|--------------------------------------|----------------------|--|--|
| Acide peracétique en solution à 15 % | Acide peracétique | C | C |
| | Acide acétique | C _{DG} | |
| | Peroxyde d'hydrogène | B | |
| | Eau | A | |

5.1.3.7 Evaluation de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10% d'acides-β

Les experts de l'Anses n'ont pas eu accès à la composition détaillée de ce produit. Néanmoins, selon l'avis de l'Anses (Saisine n° 2004-SA-0291, saisine liée n° 2003-SA-0089), cet extrait de houblon est une solution aqueuse de sel de potassium d'acides-β (lupulones), standardisés à 10 %. Ces acides-β sont essentiellement composés des trois molécules suivantes : le co-lupulone, substitué par un groupement iso-propyle (n° CAS 468-27-9) ; le n-lupulone, substitué par un groupement iso-butyle (n° CAS 468-28-0) et l'ad-lupulone, substitué par un groupement sec-butyle (n° CAS 28374-71-2). La préparation commerciale contient également des lipides et/ou cires (< 2 % poids/poids), des acides humuliniques (< 1 % poids/poids) et des hulupones (< 3 % poids/poids). Ce produit contient enfin de l'eau selon la fiche de données de sécurité (FDS) disponible publiquement.

Pour effectuer l'analyse QCAT, les experts de l'Anses se sont basés sur le n° CAS 8060-28-4 qui correspond au composé « extrait de houblon ». Ce n° CAS inclut en particulier les n° CAS des trois lupulones cités précédemment et d'autres composés dérivés. L'analyse QCAT de l'eau n'a pas été réalisée car l'eau est considérée comme étant sans danger (classe A, substance chimique peu dangereuse).

Identification et catégorisation des dangers de l'extrait de houblon (n° CAS 8060-28-4)

Le tableau ci-dessous détaille la synthèse des informations permettant d'attribuer un niveau de danger à chacun des effets étudiés selon l'outil QCAT pour l'extrait de houblon (n° CAS 8060-28-4).

Tableau 31 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil QCAT pour l'extrait de houblon

| Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | |
|-----------------------------|--|--|--|--|--|
| Effets | C | M | R | D | E |
| Données disponibles | Pas de données | (IUCLID - ECHA) Bien que le test d'aberration chromosomique <i>in vitro</i> soit positif à hautes concentrations, le test d'Ames et le test du micronoyau <i>in vivo</i> sont négatifs. | (IUCLID - ECHA) Etude de toxicité subchronique de 90 j chez le rat par voie orale P0 : diminution du gain de poids à 10 000 ppm mais pas de changement du poids des organes (foie, cœur, rate, reins, gonades) et pas de changement histopathologique LOAEL = 10 000 ppm F1 : non étudié | Pas de données | Pas de données |
| Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | |
| Effets | Toxicité humaine (groupe 2) | | Ecotoxicité | Devenir dans l'environnement | |
| | AT | | AA | P | B |
| Données disponibles | (IUCLID - ECHA) DL ₅₀ (orale) > 2000 mg/kg pour la plupart des extraits de houblon | | (IUCLID - ECHA) CL ₅₀ (poisson) = 8 mg/L (donnée estimée) | (IUCLID - ECHA) Composé naturel : biodégradation attendue | (IUCLID - ECHA) Pas de potentiel de bioaccumulation |

Concernant la cancérogénicité, la toxicité sur le développement et l'activité endocrinienne, aucune information n'a été trouvée dans l'ensemble des sources à consulter dans l'outil QCAT. Un « manque de données » (DG) est attribué à ces effets.

Concernant la mutagénicité, le National Toxicology Program rapporte qu'un test d'Ames était négatif. Bien qu'il s'agisse d'une source prioritaire de l'étape 1, les experts ont souhaité rechercher des données *in vivo* dans d'autres sources. Selon le dossier d'enregistrement de l'extrait de houblon (source de l'étape 2) disponible sur le site de l'ECHA, bien qu'un test d'aberration chromosomique *in vitro* soit positif à hautes concentrations, un test d'Ames et un test du micronoyau *in vivo* se sont révélés négatifs. Par conséquent, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) à cet effet.

Concernant la reprotoxicité, aucune information n'a été trouvée dans les sources prioritaires et secondaires de l'étape 1. Le dossier d'enregistrement de la substance sur le site de l'ECHA (source de l'étape 2) décrit une étude subchronique de 90 jours par voie orale chez le rat ne montrant ni variation du poids des gonades, ni changement histopathologique de ces organes chez les rats adultes. Un LOAEL de 10 000 ppm a été établi. Les experts de l'Anses ont estimé que ces données ne permettaient pas d'évaluer les effets de la substance sur la reproduction. Ainsi, un « manque de données » (DG) est attribué à cet effet.

Concernant la toxicité aiguë, aucune information n'a été trouvée dans les sources prioritaires et secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le dossier d'enregistrement de la substance rapporte une DL₅₀ supérieure à 2000 mg/kg pour la plupart des extraits de houblon. Par conséquent, un niveau de danger « faible » (L) est attribué à cet effet.

Concernant la toxicité aquatique aiguë, aucune information n'a été trouvée dans les sources prioritaires et secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le dossier d'enregistrement de la substance rapporte différents résultats de tests sur poisson, crustacé et algue. Des CE₅₀ ont été dérivés de ces tests. Un test OCDE 202 sur daphnie a montré que la CE₅₀ était supérieure à 5,8 mg/L (30 % d'immobilisation à cette concentration). Néanmoins, la plus forte concentration testée (10 mg/L) n'a provoqué aucune immobilisation des daphnies. Les auteurs estiment que cela est dû à un problème de solubilité de l'extrait de houblon à cette concentration. Dans un test OCDE 201 réalisé sur l'algue *Pseudokirchneriella subcapitata*, une CE₅₀ (72h) de 52,4 mg/L (nominale) a été établie. Cependant, des mesures analytiques ont indiqué que les concentrations initiales mesurées s'écartaient de plus de 20 % des concentrations nominales. De plus, après 48h, l'extrait de houblon n'était pas détecté dans les échantillons testés. Du fait de la très faible solubilité de l'extrait de houblon, il n'est pas certain que les espèces testées aient été réellement exposées au composé dans cet essai. Enfin, un essai a montré que des concentrations de 400 mg/L et 2000 mg/L d'extrait de houblon étaient très toxiques chez le poisson mais une concentration de 80 mg/L a généré des effets réversibles. En appliquant un facteur de sécurité de 10, il est estimé qu'une concentration de 8 mg/L pourrait induire de faibles effets chez le poisson. Sur la base de ces résultats, il est conclu dans le dossier d'enregistrement que la CL₅₀ serait de 8 mg/L chez le poisson. A partir de cette CL₅₀, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « fort » (H) à cet effet car la CL₅₀ se situe entre 1 et 10 mg/L.

Concernant la persistance, aucune information n'a été trouvée dans les sources prioritaires et secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le dossier d'enregistrement de l'extrait de houblon mentionne que ce composé naturel serait facilement biodégradable. Par conséquent, un niveau de danger « faible » (L) est attribué à cet effet.

Concernant la bioaccumulation, aucune information n'a été trouvée dans les sources prioritaires et secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le dossier d'enregistrement de la substance indique qu'il n'y a pas de potentiel de bioaccumulation. Par conséquent, un niveau de danger « faible » (L) est attribué à cet effet.

Le tableau ci-dessous décrit l'attribution des niveaux de danger au regard des données identifiées.

Tableau 32 : Niveaux de danger attribués aux effets de l'extrait de houblon selon l'outil QCAT

| Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | |
|-----------------------------|---|----|----|----|-----------------------------|----|---|-----|-----|-----|-----|-------------|----|------------------------------|---|------------------------------|---|
| C | M | R | D | E | AT | ST | N | SnS | SnR | Irs | IrE | AA | CA | P | B | Rx | F |
| DG | L | DG | DG | DG | L | | | | | | | H | | L | L | | |

La substance possède un niveau de danger « fort » (H) pour la toxicité aquatique aiguë. En appliquant l'outil QCAT, la substance ne remplit pas les critères de la classe C ni de la classe A ; elle est donc classée B (substance chimique dangereuse).

Pour pouvoir attribuer une classe finale à la substance, les données manquantes doivent être analysées. Des données sont manquantes pour la cancérogénicité, la reprotoxicité, la tératogénicité et l'activité endocrinienne. Par conséquent, la substance se voit donc attribuer la classe finale « non classé ».

Evaluation de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β

Le tableau ci-dessous récapitule l'évaluation des dangers selon l'outil QCAT de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β.

L'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β se voit attribuer la classe de la substance la plus pénalisante dans la solution, c'est-à-dire la classe « non classé ».

Tableau 33 : Evaluation de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β selon l'outil QCAT

| Alternative potentielle | Composition | Classe de danger selon QCAT des composants | Classe de danger selon QCAT de la solution |
|--|--------------------|--|--|
| Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β | Extrait de houblon | Non classé | Non classé |
| | Eau | A | |

5.1.3.8 Evaluation du produit Betastab A

Les experts de l'Anses n'ont pas d'information détaillée sur la composition du Betastab A mais ils estiment que ce produit possède *a priori* les mêmes composants que l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β (extrait de houblon, eau). L'évaluation selon l'outil QCAT est donc similaire.

Evaluation du produit Betastab A

Le tableau ci-dessous récapitule l'évaluation des dangers selon l'outil QCAT du produit Betastab A.

Le Betastab A se voit attribuer la classe de la substance la plus pénalisante dans le produit, c'est-à-dire la classe « non classé ».

Tableau 34 : Evaluation du produit Betastab A selon l'outil QCAT

| Alternative potentielle | Composition | Classe de danger selon QCAT des composants | Classe de danger selon QCAT du produit |
|-------------------------|--------------------|--|--|
| Betastab A | Extrait de houblon | Non classé | Non classé |
| | Eau | A | |

5.1.3.9 Evaluation du Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium

Cette alternative n'est pas un mélange mais une utilisation combinée du produit Betastab A et d'une solution d'hydroxyde de sodium à 5 %. L'évaluation du Betastab A selon l'outil QCAT a été précédemment réalisée. Les experts de l'Anses n'ont pas eu connaissance de la composition complète de la solution d'hydroxyde de sodium à 5 %. Les dangers de cette solution ont donc été évalués seulement sur la base de l'hydroxyde de sodium (n° CAS 1310-73-2).

Identification et catégorisation des dangers de l'extrait de houblon (n° CAS 8060-28-4)

L'extrait de houblon a été précédemment évalué au travers de l'outil QCAT. La substance est non classée.

Identification et catégorisation des dangers de l'hydroxyde de sodium (n° CAS 1310-73-2)

Le tableau ci-dessous détaille la synthèse des informations permettant d'attribuer un niveau de danger à chacun des effets étudiés selon l'outil QCAT pour l'hydroxyde de sodium (n° CAS 1310-73-2).

Tableau 35 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil QCAT pour l'hydroxyde de sodium

| | Toxicité humaine (groupe 1) | | | | |
|---------------------|---|---|---|--|--|
| Effets | C | M | R | D | E |
| Données disponibles | (ECB 2007) Effet cancérogène systémique non attendu car la substance n'est pas disponible dans la circulation systémique en conditions normales d'utilisation | (ECB 2007, OCDE 2002) Les résultats des études <i>in vivo</i> et <i>in vitro</i> indiquent que la substance n'est pas mutagène | (ECB 2007, OCDE 2002) Une distribution systémique n'est pas attendue avec cette substance. Il peut être considéré que cette substance ne peut pas atteindre le fœtus et les organes reproducteurs mâles et femelles. | (ECB 2007, OCDE 2002) Une distribution systémique n'est pas attendue avec cette substance | Pas de données |
| | Toxicité humaine (groupe 2) | | Ecotoxicité | Devenir dans l'environnement | |
| Effets | AT | | AA | P | B |
| Données disponibles | (GHS République de Corée - NCIS) Acute toxicity (dermal) - Cat. 4 H312 - Harmful in contact with skin (GHS Nouvelle Zélande - CCID) 6.1D (dermal) - Acutely toxic 6.1D (oral) - Acutely toxic | | (GHS Japon : NITE-CHIRP) Hazardous to the aquatic environment (acute) - Cat. 3 | (ECB 2007) Substance non persistante, dissolution et dissociation rapides dans l'eau | (ECB 2007) Pas de bioaccumulation dans les organismes |

Concernant la cancérogénicité, aucune information n'a été trouvée dans les sources prioritaires ou secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Selon le RAR (Risk Assessment Report) disponible sur le site de l'ECHA, des effets cancérogènes systémiques ne sont pas attendus, car l'hydroxyde de sodium n'est pas disponible dans la circulation systémique en conditions normales d'utilisation. Les experts de l'Anses se sont basés sur ce rapport pour attribuer un niveau de danger « faible » (L) à cet effet.

Concernant la mutagénicité/génotoxicité, aucune information n'a été trouvée dans les sources prioritaires ou secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Les résultats des études *in vivo* et *in vitro* décrits dans le RAR indiquent que l'hydroxyde de sodium n'est pas mutagène. Sur la base de ces résultats, les experts de l'Anses ont donc attribué un niveau de danger « faible » (L) à cet effet.

Concernant la toxicité pour la reproduction, aucune information n'a été trouvée dans les sources prioritaires ou secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. En se basant sur les résultats décrits dans le RAR qui indiquent qu'il peut être considéré que la substance ne peut atteindre ni le fœtus ni les organes reproducteurs mâles et femelles, les experts de l'Anses ont donc attribué un niveau de danger « faible » (L) à cet effet.

Concernant la toxicité sur le développement (incluant le neuro-développement), aucune information n'a été trouvée dans les sources prioritaires de l'étape 1. La substance est listée comme étant neurotoxique dans la publication de Boyes (2012). Il s'agit d'une source secondaire de l'étape 1 qui permettrait d'attribuer un niveau de danger « élevé » (H) à cet effet. Après lecture de cette source, il s'avère que cette substance n'est pas répertoriée dans la publication comme une substance neurotoxique mais comme une substance irritante. Ainsi, les experts de l'Anses n'ont pas souhaité retenir cette source d'information pour attribuer un niveau de danger à cet effet. En se basant sur les résultats décrits dans le RAR, les experts de l'Anses ont donc attribué un niveau de danger « faible » (L) à cet effet sur la base de l'absence d'effet systémique attendue pour cette substance.

Concernant l'activité endocrinienne, aucune information n'a été trouvée dans l'ensemble des sources à consulter dans l'outil QCAT. Un « manque de donnée » (DG) est donc attribué à cet effet.

Concernant la toxicité aiguë sur le mammifère, aucune information n'a été trouvée dans les sources prioritaires de l'étape 1. La substance est classée « H312 - Harmful in contact with skin » (catégorie 4) par le GHS Coréen ou encore « 6.1D (dermal) - Acutely toxic » et « 6.1D (oral) - Acutely toxic » par le GHS Nouvelle-Zélande. Ces classifications font partie des sources secondaires de l'étape 1 de l'outil QCAT qui permet d'attribuer un niveau de danger « modéré » (M) à cet effet.

Concernant la toxicité aquatique aiguë, aucune information n'a été trouvée dans les sources prioritaires de l'étape 1. La substance est classée « Hazardous to the aquatic environment (acute) » de catégorie 3 par le GHS Japon. Cette classification fait partie des sources secondaires de l'étape 1 de l'outil QCAT qui permet d'attribuer un niveau de danger « modéré » (M) à cet effet.

Concernant la persistance, la substance est décrite comme persistante dans la liste intérieure des substances (DSL List) d'Environnement et Changement climatique Canada. Cependant, les experts de l'Anses ont souhaité examiner les sources de l'étape 2 pour obtenir des données supplémentaires. Les données de solubilité décrites dans le RAR de la substance indiquent « se dissout rapidement dans l'eau ». Ainsi, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « très faible » (vL) à cet effet.

Concernant la bioaccumulation, aucune classification n'a été identifiée dans les sources prioritaires ou secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. La substance est décrite comme non bioaccumulable dans le RAR disponible sur le site de l'ECHA. Par conséquent, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « très faible » (vL) à cet effet.

Le tableau ci-dessous décrit l'attribution des niveaux de danger au regard des données identifiées.

Tableau 36 : Niveaux de danger attribués aux effets de l'hydroxyde de sodium selon l'outil QCAT

| Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | | |
|-----------------------------|---|---|---|----|-----------------------------|----|---|-----|-----|-----|-------------|----|------------------------------|----|------------------------------|----|---|
| C | M | R | D | E | AT | ST | N | SnS | SnR | Irs | IrE | AA | CA | P | B | Rx | F |
| L | L | L | L | DG | M | | | | | | | M | | vL | vL | | |

Concernant la toxicité humaine aiguë, la substance est caractérisée par un niveau de danger « modéré » (M). Selon l'outil QCAT, la substance se voit attribuer une classe initiale B (substance chimique dangereuse).

Pour pouvoir attribuer une classe finale à la substance, les données manquantes doivent être analysées. Aucune des 4 conditions décrites dans l'outil QCAT n'est remplie pour renforcer le classement de la substance. Par conséquent, la substance reste classée B (substance chimique dangereuse).

Evaluation du Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium

Le tableau ci-dessous récapitule l'évaluation des dangers selon l'outil QCAT du Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium. Cette alternative n'est pas un mélange. Ainsi, les classes de danger finales des deux solutions restent séparées ; la classe la plus pénalisante ne peut pas être considérée.

Tableau 37 : Evaluation du Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium selon l'outil QCAT

| Alternative potentielle | Composition | Classe de danger selon QCAT des composants |
|--|---------------------|--|
| Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium | Betastab A | Non classé |
| | Hydroxyde de sodium | B |

5.1.3.10 Evaluation de l'émulsion contenant 15% d'acides-β (extraits de houblon)

Les experts de l'Anses n'ont pas eu accès à la composition détaillée de cette émulsion contenant 15 % d'acides-β. Puisqu'il s'agit d'une solution à base d'acides-β extraits de houblon, les experts ont considéré que l'évaluation des dangers serait équivalente à celle conduite pour l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β.

Evaluation de l'émulsion contenant 15 % d'acides-β (extraits de houblon)

Le tableau ci-dessous récapitule l'évaluation des dangers selon l'outil QCAT de l'émulsion contenant 15 % d'acides-β (extraits de houblon).

Ce produit se voit attribuer la classe de la substance la plus pénalisante dans la solution, c'est-à-dire la classe « non classé ».

Tableau 38 : Evaluation de l'émulsion contenant 15 % d'acides-β (extraits de houblon) selon l'outil QCAT

| Alternative potentielle | Composition | Classe de danger selon QCAT des composants | Classe de danger selon QCAT de la solution |
|--|--------------------|--|--|
| Emulsion contenant 15 % d'acides-β (extraits de houblon) | Extrait de houblon | Non classé | Non classé |
| | Eau | A | |

5.1.3.11 Evaluation de la solution de monochloramine

D'après Chauwin, Launay, et van Haute 2015, la monochloramine est obtenue en faisant réagir une formulation à base d'ammoniac avec un agent de blanchiment à base d'hypochlorite de sodium (n° CAS 7681-52-9). Par l'intermédiaire du GT ESPA, les experts de l'Anses ont eu accès à la composition complète de la formulation d'ammoniac. Cette composition est confidentielle. La composition de la solution à base d'hypochlorite de sodium est aussi confidentielle.

Les experts de l'Anses ont analysé toutes les substances présentes à plus de 0,1 % dans la formulation d'ammoniac au travers de l'outil QCAT conformément à la méthode de comparaison des alternatives. La solution d'hypochlorite de sodium a été évaluée seulement sur la base de l'analyse QCAT de l'hypochlorite de sodium. Enfin, les dangers de la monochloramine, produit de la réaction des deux solutions précédentes, ont été évalués.

Les analyses QCAT de la monochloramine (n° CAS 10599-90-3) et de l'hypochlorite de sodium (n° CAS 7681-52-9) sont détaillées ci-dessous.

Identification et catégorisation des dangers des composés confidentiels de la formulation d'ammoniac

Parmi les substances confidentielles contenues dans la formulation d'ammoniac, l'une d'entre elles se voit attribuer la classe de danger « non classé par manque de donnée ».

Identification et catégorisation des dangers de l'hypochlorite de sodium (n° CAS 7681-52-9)

Le tableau ci-dessous détaille la synthèse des informations permettant d'attribuer un niveau de danger à chacun des effets étudiés selon l'outil QCAT pour l'hypochlorite de sodium (n° CAS 7681-52-9).

Tableau 39 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil QCAT pour l'hypochlorite de sodium

| | Toxicité humaine (groupe 1) | | | | |
|---------------------|--|--|--|--|--|
| Effets | C | M | R | D | E |
| Données disponibles | <p>(OCDE 1991, IRIS US EPA 1994, Rapport d'évaluation du risque concernant le chlore actif libéré à partir d'hypochlorite de sodium, Italie 2017)</p> <p>Hypochlorite de sodium : absence de tumeur chez le rat et la souris dans une étude de 2 ans par voie orale</p> <p>(NTP 1992)</p> <p>Eau de boisson chlorée : absence de tumeur chez les mêmes espèces</p> | <p>(GHS Japon)</p> <p>Non classé</p> <p>Test d'aberrations chromosomiques sur cellules de souris, plusieurs tests du micronoyau négatifs chez le rat</p> | <p>(Rapport d'évaluation du risque concernant l'hypochlorite de sodium, Italie 2009)</p> <p>Etude 1 génération chez le rat :</p> <p>NOAEL = 5 mg/kg</p> <p>Des études de toxicité à long terme ont confirmé que l'hypochlorite de sodium n'était pas reprotoxique car les testicules et les ovaires n'ont pas été identifiés comme organes cibles.</p> | <p>(Rapport d'évaluation du risque concernant le chlore actif libéré à partir d'hypochlorite de sodium, Italie 2017)</p> <p>Pas d'effet tératogène chez le rat</p> <p>NOAEL = 100 mg/L d'eau de boisson</p> <p>Du fait de la métabolisation rapide de l'hypochlorite de sodium, le fœtus ne serait pas exposé.</p> | Pas de données |
| | Toxicité humaine (groupe 2) | | Ecotoxicité | Devenir dans l'environnement | |
| Effets | AT | | AA | P | B |
| Données disponibles | <p>(Rapport d'évaluation du risque concernant l'hypochlorite de sodium, Italie 2009)</p> <p>Faible toxicité aiguë orale</p> <p>DL₅₀ (solution contenant 12,5 % de chlore) > 5,8 g/kg</p> | | <p>(Règlement CLP)</p> <p>H400 - Très toxique pour les organismes aquatiques</p> <p>Facteur M : 10</p> | <p>(Rapport d'évaluation du risque concernant l'hypochlorite de sodium, Italie 2009)</p> <p>Relativement biodégradable</p> | <p>(Rapport d'évaluation du risque concernant l'hypochlorite de sodium, Italie 2009)</p> <p>Non susceptible de se bioaccumuler</p> |

Information sur une source : Le rapport d'évaluation des substances actives biocides du chlore actif libéré à partir d'hypochlorite de sodium a été réalisé par l'Italie en 2017. Ce rapport, disponible sur le site de l'ECHA, a été réalisé dans le cadre du programme de travail pour l'examen des substances actives existantes du règlement biocide n°528/2012 (Italie 2017).

Concernant la cancérogénicité, l'hypochlorite de sodium est classé dans le groupe 3 (agent inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'Homme) de la classification du CIRC. Cette information provient d'une source prioritaire de l'étape 1 et permettrait d'attribuer directement un niveau de danger « faible » (L) à cet effet. Néanmoins, les experts de l'Anses ont souhaité examiner les études conduisant à cette classification dans le Groupe 3 ainsi que l'existence d'autres études. Aucune donnée épidémiologique n'est disponible. La monographie du CIRC (1991) rapporte l'absence de tumeur dans une étude de cancérogénicité de 2 ans chez le rat et la souris par voie orale (jusqu'à 1000 mg/L d'hypochlorite de sodium pour les mâles et 2000 mg/L pour les femelles). Des études d'initiation-promotion ont montré des résultats contradictoires. Ainsi, le CIRC a conclu que les preuves de cancérogénicité de la substance chez l'animal étaient limitées. Un rapport IRIS de l'US EPA (1994) a cité la même étude de cancérogénicité que le CIRC et a mentionné une étude du NTP (1992) (aussi citée dans le rapport d'évaluation de l'Italie, 2009) ne rapportant pas de tumeur chez les mêmes espèces exposées à une eau de boisson chlorée contenant jusqu'à 275 ppm de chlore. Sur la base de ces résultats, les experts de l'Anses ont considéré que l'hypochlorite de sodium ne présentait pas d'alerte quant à son potentiel cancérogène et ont attribué un niveau de danger « faible » (L) à cet effet.

Concernant la mutagénicité et la génotoxicité, la substance est non classée par le Japon sur la base d'études *in vitro* et *in vivo* négatives. Cette classification permet d'attribuer un niveau de danger « faible » (L) à cet effet.

Concernant la toxicité pour la reproduction, la substance est non classée par le Japon. Cette classification permettrait d'attribuer directement un niveau de danger « faible » (L) à cet effet. Cependant, les experts de l'Anses ont souhaité examiner les sources de l'étape 2 pour obtenir des données supplémentaires. Les données décrites dans le rapport d'évaluation du risque concernant l'hypochlorite de sodium réalisé par l'Italie confirment ce classement. En effet, une étude de reprotoxicité sur 1 génération chez le rat n'a pas montré d'effet adverse sur la fonction de reproduction. La NOAEL est de 5 mg/kg. De plus, le rapport d'évaluation de l'Italie souligne que des études de toxicité à long terme ont confirmé que l'hypochlorite de sodium n'était pas reprotoxique car les testicules et les ovaires n'ont pas été identifiés comme organes cibles. Sur la base de ces informations, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) à cet effet.

Concernant la toxicité pour le développement, la substance est non classée par le Japon. Bien que cette classification permette d'attribuer directement un niveau de danger « faible » (L) à cet effet, les experts de l'Anses ont souhaité examiner les sources de l'étape 2 pour obtenir des données supplémentaires. Les données décrites dans le rapport d'évaluation du « chlore actif libérant de l'hypochlorite de sodium » réalisé par l'Italie confirment ce classement. Une étude de tératogénicité n'a pas montré de différence significative entre les animaux testés et les animaux contrôles en termes d'anomalies squelettiques. De plus, du fait de la métabolisation rapide de l'hypochlorite de sodium, il est estimé qu'un fœtus ne pourrait pas être exposé. Par conséquent, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) à cet effet.

Concernant l'activité endocrinienne, aucune information n'a été trouvée dans l'ensemble des sources à consulter dans l'outil QCAT. Un « manque de donnée » (DG) est attribué à cet effet.

Concernant la toxicité aiguë, la substance est non classée par le Japon sur la base de DL_{50} (rat, oral) > 5000 mg/kg. Les experts de l'Anses ont confirmé ce classement en examinant le rapport d'évaluation de l'Italie. Ce rapport mentionne que l'hypochlorite de sodium génère une

faible toxicité aiguë. Les valeurs de DL₅₀ obtenues à partir d'une solution contenant du chlore actif à une concentration de 12,5 % étaient supérieures à 5,8 g/kg. Les données de toxicité aiguë par voie cutanée et par inhalation indiquent également un faible niveau de toxicité. Par conséquent, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) à cet effet.

Concernant la toxicité aquatique aiguë, la substance est classée « H 400 - Très toxique pour les organismes aquatiques » par le règlement CLP avec un facteur multiplicateur (facteur M) de 10. Ainsi, en appliquant ce facteur M, la solution à base d'hypochlorite de sodium est classée dans la catégorie 1 pour la toxicité aquatique aiguë (en application de l'annexe I, tableau 4.1.1 du règlement CLP). Le règlement CLP fait partie des sources prioritaires de l'étape 1 de l'outil QCAT qui attribue un niveau de danger « très fort » (vH) à cet effet.

Concernant la persistance, la substance est décrite comme non persistante dans la liste intérieure des substances (DSL List) d'Environnement et Changement climatique Canada. Les experts de l'Anses ont souhaité vérifier cette information en examinant les sources de l'étape 2. Le rapport d'évaluation de l'Italie mentionne que l'hypochlorite de sodium est relativement biodégradable. Un niveau de danger « faible » (L) a donc été attribué à cet effet.

Concernant la bioaccumulation, la substance est décrite comme non bioaccumulable dans la liste intérieure des substances (DSL List) d'Environnement et Changement climatique Canada. Les experts de l'Anses ont souhaité vérifier cette information en examinant les sources de l'étape 2. Le rapport d'évaluation de l'Italie mentionne que l'hypochlorite de sodium n'est pas susceptible de se bioaccumuler. Un niveau de danger « faible » (L) a donc été attribué à cet effet.

Le tableau ci-dessous décrit l'attribution des niveaux de danger au regard des données identifiées.

Tableau 40 : Niveaux de danger attribués aux effets de l'hypochlorite de sodium selon l'outil QCAT

| Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | |
|-----------------------------|---|---|---|----|-----------------------------|----|---|-----|-----|-----|-----|-------------|----|------------------------------|---|------------------------------|---|
| C | M | R | D | E | AT | ST | N | SnS | SnR | Irs | IrE | AA | CA | P | B | Rx | F |
| L | L | L | L | DG | L | | | | | | | vH | | L | L | | |

Concernant la toxicité aquatique aiguë, la substance possède un niveau de danger « vH ». Selon l'outil QCAT, la substance se voit attribuer une classification initiale C.

Pour pouvoir attribuer une classe finale à la substance, les données manquantes doivent être analysées. Aucune des conditions décrites dans l'outil QCAT n'est remplie pour renforcer le classement de la substance. Par conséquent, la substance reste classée C.

Identification et catégorisation des dangers de la monochloramine (n° CAS 10599-90-3)

Le tableau ci-dessous détaille la synthèse des informations permettant d'attribuer un niveau de danger à chacun des effets étudiés selon l'outil QCAT pour la monochloramine (n° CAS 10599-90-3).

Tableau 41 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil QCAT pour la monochloramine

| Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | |
|-----------------------------|---|--|---|--|----------------|
| Effets | C | M | R | D | E |
| Données disponibles | (OCDE 2004, IRIS US EPA 1994) Etude de 2 ans, voie orale, rat et souris, eau de boisson traitée par chloramination : incidence marginale de leucémies des cellules mononucléées chez les rats femelles traitées, faible nombre de néoplasmes du tubule rénal chez les souris mâles | (HSDB) Etudes <i>in vivo</i> et <i>in vitro</i> négatives | (IUCLID - ECHA) Pas d'effet toxique sur la reproduction dans une étude subchronique chez le rat NOAEL = 10 mg/kg pc/j | (IUCLID - ECHA) Pas d'effet tératogène chez le rat NOAEL = 100 mg/L d'eau de boisson | Pas de données |
| Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | |
| Effets | AT | AA | P | B | |
| Données disponibles | (IUCLID - ECHA) Sévère dyspnée chez l'animal suite à une exposition à des vapeurs d'une solution aqueuse contenant en quantités équimolaires de l'hypochlorite de sodium et de l'hydroxyde d'ammonium Epiderm™ skin corrosivity test : viabilité du tissu de 17 % après 3 min d'exposition à la monochloramine et de 4,7 % après 1h => corrosivité de la monochloramine | (HSDB) CL ₅₀ (poisson, 96h) = 800 µg/L | (IUCLID - ECHA) Facilement biodégradable | (IUCLID - ECHA) Non bioaccumulable : substance inorganique soluble dans l'eau, utilisée pour le traitement de l'eau dans des solutions à faibles concentrations | |

Concernant la cancérogénicité, la monochloramine est classée dans le groupe 3 (agent inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'Homme) de la classification du CIRC. Cette information provient d'une source prioritaire de l'étape 1 et permettrait d'attribuer directement un niveau de danger « faible » (L) à cet effet. Néanmoins, les experts de l'Anses ont souhaité examiner les études conduisant à cette classification dans le Groupe 3 ainsi que l'existence d'autres études. La monographie du CIRC (2004) rapporte qu'aucune étude n'est disponible pour la monochloramine. Seules des informations sur des mélanges complexes contenant des produits désinfectants retrouvés dans les eaux potables traitées par chloration ou chloramination sont rapportées. Dans une étude de 2 ans par voie orale, les rats et souris exposés à une eau de boisson traitée par chloramination (contenant jusqu'à 200 ppm de monochloramine) n'ont montré aucun effet cancérogène. Les rats femelles exposées ont développé de manière marginale des leucémies des cellules mononucléées. Chez les souris mâles, un faible nombre de néoplasmes au niveau du tubule rénal a été observé. Ces effets ont été considérés comme n'étant pas liés au traitement. Des effets de promotion tumorale ont été observés chez le rat : la monochloramine générée par l'administration d'acétate

d'ammonium et d'hypochlorite de sodium a induit des cancers de l'estomac. Des résultats négatifs ont été obtenus dans des tests de génotoxicité *in vitro* et *in vivo*. Au total, le CIRC a conclu que les preuves de cancérogénicité de la monochloramine dans des études animales étaient insuffisantes. Un rapport IRIS de l'US EPA (1994) a fourni les mêmes conclusions sur la base des mêmes études. A partir de ces informations, les experts de l'Anses ont considéré que la substance ne présentait pas d'alerte quant à son potentiel cancérogène. Ainsi, un niveau de danger « faible » (L) a été attribué à cet effet.

Concernant la mutagénicité et la génotoxicité, aucune information n'a été trouvée dans les sources prioritaires et secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. La base de données HSBD décrit que les études de génotoxicité *in vitro* et *in vivo* sont négatives. Aucun résultat spécifique n'est décrit. Par conséquent, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) à cet effet.

Concernant la toxicité sur la reproduction, aucune information n'a été trouvée dans les sources prioritaires et secondaires de l'étape 1. Les seules informations trouvées sur cet effet proviennent d'une source de l'étape 2 à savoir le dossier d'enregistrement de la substance sur le site de l'ECHA. Sur la base d'une étude subchronique chez le rat ne montrant pas d'effet adverse sur la reproduction avec un NOAEL de 10 mg/kg pc/j, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) à cet effet.

Concernant la toxicité sur le développement, aucune information n'a été trouvée dans les sources prioritaires et secondaires de l'étape 1. Les seules informations trouvées sur cet effet proviennent d'une source de l'étape 2 à savoir le dossier d'enregistrement de la substance sur le site de l'ECHA. Une étude de tératogénicité chez le rat n'a pas montré d'effet tératogène. La NOAEL a été déterminée à 100 mg/L. En s'appuyant sur ces résultats, un niveau de danger « faible » (L) a été attribué à cet effet.

Concernant l'activité endocrinienne, aucune information n'a été trouvée dans l'ensemble des sources à consulter dans l'outil QCAT. Un « manque de donnée » (DG) est attribué à cet effet.

Concernant la toxicité aiguë, aucune classification n'a été identifiée dans les sources prioritaires ou secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Seul le dossier d'enregistrement de la substance sur le site de l'ECHA fournit des données relatives à la toxicité aiguë chez les mammifères. Des tests de toxicité par inhalation ont montré une dyspnée sévère chez les animaux testés suite à une exposition de 15 minutes à des vapeurs d'une solution aqueuse contenant en quantités équimolaires de l'hypochlorite de sodium et de l'hydroxyde d'ammonium. De plus, un test de corrosivité Epiderm™ a montré que la monochloramine était une substance corrosive. Bien qu'aucune DL₅₀ ne soit dérivée de ces tests, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « fort » (H) à cet effet.

Concernant la toxicité aquatique aiguë, aucune classification n'a été identifiée dans les sources prioritaires ou secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. En se basant sur une CL₅₀ (poisson, 96h) de 800 µg/L (< 1 mg/L) décrite dans HSDB, un niveau de danger « très fort » (vH) a été attribué à cet effet.

Concernant la persistance, aucune information n'a été trouvée dans les sources prioritaires et secondaires de l'étape 1. Ainsi, les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. La base de données HSDB mentionne des demi-vies ($t_{1/2}$) pour la monochloramine s'étendant de 9 à 420 h dans l'eau, ce qui équivaut à 0,4-17,5 j. Ces données tendent à montrer que la monochloramine ne persiste pas dans l'environnement.

Néanmoins, la valeur de 17,5 j étant supérieure à 16 j, les experts de l'Anses ont confirmé ces données en examinant le dossier d'enregistrement de la substance sur le site de l'ECHA. Ce dossier mentionne que la monochloramine est un composé inorganique qui est hydrolysé dans le milieu aquatique. Cette hydrolyse conduit à ce que la substance ne persiste dans l'environnement que durant quelques heures. En s'appuyant sur ces informations, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) à cet effet.

Concernant la bioaccumulation, aucune information n'a été trouvée dans les sources prioritaires et secondaires de l'étape 1. Les seules informations trouvées sur cet effet proviennent d'une source de l'étape 2 à savoir le dossier d'enregistrement de la substance. Selon cette source, la monochloramine, composé inorganique et soluble dans l'eau, n'est pas susceptible de se bioaccumuler. Les experts ont donc attribué un niveau de danger « faible » à cet effet.

Le tableau ci-dessous décrit l'attribution des niveaux de danger au regard des données identifiées.

Tableau 42 : Niveaux de danger attribués aux effets de la monochloramine selon l'outil QCAT

| Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | | |
|-----------------------------|---|---|---|----|-----------------------------|----|---|-----|-----|-----|-------------|----|------------------------------|---|------------------------------|----|---|
| C | M | R | D | E | AT | ST | N | SnS | SnR | Irs | IrE | AA | CA | P | B | Rx | F |
| L | L | L | L | DG | H | | | | | | | vH | | L | L | | |

Concernant la toxicité aquatique aiguë, la substance possède un niveau de danger « vH ». Selon l'outil QCAT, la substance se voit attribuer une classification initiale C.

Pour pouvoir attribuer une classe finale à la substance, les données manquantes doivent être analysées. Aucune des 3 conditions décrites dans l'outil QCAT n'est remplie pour renforcer le classement de la substance. Par conséquent, la substance reste classée C (substance chimique très dangereuse).

Evaluation de la solution de monochloramine issue de la réaction de la formulation d'ammoniac et de l'hypochlorite de sodium

Le tableau ci-dessous récapitule l'évaluation des dangers selon l'outil QCAT de la solution de monochloramine et des réactifs pour obtenir cette solution (formulation d'ammoniac et hypochlorite de sodium).

Tableau 43 : Evaluation de la solution de monochloramine et des réactifs pour obtenir cette solution (formulation d'ammoniac et hypochlorite de sodium) selon l'outil QCAT

| | | Composition | Classe de danger selon QCAT des produits |
|---|--|----------------------------|--|
| Réactifs de départ | Formulation à base d'ammoniac | Substances confidentielles | Non classé ¹⁹ |
| | Solution à base d'hypochlorite de sodium | Hypochlorite de sodium | C |
| Produit de réaction (alternative potentielle) | Monochloramine | Monochloramine | C |

5.1.3.12 Evaluation de la température d'extraction

L'outil QCAT ne peut être directement appliqué à l'alternative « température d'extraction » car il s'agit d'un procédé n'utilisant pas d'agent chimique. Aucun danger n'ayant été identifié, cette alternative se voit attribuer la classe finale A.

5.1.3.13 Conclusions du module danger « QCAT »

Le tableau ci-dessous synthétise l'ensemble des classifications QCAT des alternatives identifiées.

Tableau 44 : Evaluation des alternatives selon l'outil QCAT

| Alternatives potentielles | | Classes de danger selon QCAT |
|--|---------------------|------------------------------|
| Acide peracétique en solution à 5 % | | C |
| Acide peracétique en solution à 15 % | | C |
| Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β | | Non classé |
| Betastab A | | Non classé |
| Emulsion contenant 15 % d'acides-β (extraits de houblon) | | Non classé |
| Usage combiné de Betastab A et d'hydroxyde de sodium | Betastab A | Non classé |
| | Hydroxyde de sodium | B |

¹⁹ L'attribution « non classé » correspond à la classe la plus pénalisante de l'ensemble des composés confidentiels.

| | | | |
|----------------------------|---------------------|--|------------|
| Solution de monochloramine | Réactifs de départ | Formulation à base d'ammoniac | Non classé |
| | | Solution à base d'hypochlorite de sodium | C |
| | Produit de réaction | Monochloramine | C |
| Température d'extraction | | | A |

N'étant pas classées F, les 8 alternatives ci-dessus seront étudiées dans les modules de la phase simultanée.

5.2 Les modules de la phase simultanée

5.2.1 Le module danger « GreenScreen »

5.2.1.1 Présentation des principes de l'outil GreenScreen

L'objectif de ce module « danger » consiste à attribuer une classe finale de danger (parmi les classes suivantes : 1 ; 2 ; 2_{DG} ; 3 ; 3_{DG} ; 4 ou non classé) en appliquant l'outil GreenScreen à chacune des alternatives identifiées, c'est-à-dire soit à la substance de substitution soit à chacune des substances constituant le mélange de substitution.

Toutes les substances présentes à plus de 0,1 % dans le mélange sont étudiées selon GreenScreen, la classe de la substance la plus contraignante étant attribuée au mélange étudié.

Dix-huit effets sont à étudier pour ce module et sont rappelés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 45 : Effets étudiés par l'outil GreenScreen

| Toxicité humaine (groupe I) | Toxicité humaine (groupe II) | Ecotoxicité et devenir dans l'environnement | Propriétés physico-chimiques |
|--|--|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> cancérogénicité (C) mutagénicité et génotoxicité (M) toxicité pour la reproduction (R) toxicité pour le développement (D) activité endocrinienne (E) | <ul style="list-style-type: none"> toxicité aiguë (AT) toxicité systémique et effets sur les organes (ST) neurotoxicité (N) sensibilisation cutanée (SnS) sensibilisation respiratoire (SnR) irritation cutanée (IrS) irritation oculaire (IrE) | <ul style="list-style-type: none"> écotoxicité aquatique aiguë (AA) écotoxicité aquatique chronique (CA) <p>autres études d'écotoxicité (si disponibles) :</p> <ul style="list-style-type: none"> persistance (P) bioaccumulation (B) | <ul style="list-style-type: none"> réactivité (Rx) inflammabilité (F) |

L'application de l'outil GreenScreen permet d'attribuer des niveaux de danger pour chacun des effets à considérer parmi les six niveaux suivants (très fort (vH), fort (H), modéré (M), faible (L), très faible (vL) ou inconnu (DG)).

Pour pouvoir attribuer un niveau de danger à chacun des effets, des informations doivent d'abord être collectées. L'outil GreenScreen décrit 4 types de sources distinctes pour collecter ces informations. Elles peuvent provenir :

1. d'une recherche de données toxicologiques dans une liste de sites ou de bases de données toxicologiques décrites dans un document intitulé « informations sources » disponible sur le site de GreenScreen (CPA 2016d) ;
2. d'une recherche dans 42 listes spécifiques qui proposent une classification des substances. Ces listes sont décrites dans un document intitulé « GreenScreen translator » disponible sur le site de GreenScreen (CPA 2016b) ;
3. d'une recherche de données toxicologiques mesurées pour un analogue structural pertinent de la substance d'intérêt ;
4. d'une modélisation des données afin de compléter les données mesurées manquantes.

L'outil GreenScreen laisse le choix à l'utilisateur de hiérarchiser sa recherche dans ces 4 types de sources selon ses préférences.

Concernant les 42 listes spécifiques proposant des classifications pour les substances, l'outil GreenScreen les classe dans 2 catégories :

- Les listes faisant « autorité » (Authoritative lists) qui sont des listes générées souvent dans le cadre de processus réglementaires pour identifier des substances dangereuses ;
- Les listes de « sélection » (Screening lists) qui sont des listes développées sur un examen moins complet de la littérature scientifique ou compilées par des organismes non considérés comme faisant autorité dans le domaine.

Chacune de ces 2 listes peut être classée dans la sous-catégorie A ou B :

- La sous-catégorie A correspond à une liste associant une donnée à un seul et unique niveau de danger ;
- La sous-catégorie B correspond à une liste qui laisse le choix à l'utilisateur d'attribuer un niveau de danger parmi plusieurs propositions pour une même donnée.

L'outil GreenScreen permet également d'attribuer un niveau de confiance à chacun des niveaux de danger attribué. Ainsi, les niveaux de danger provenant de sources d'informations avec un niveau de confiance élevé seront écrits en gras alors que ceux provenant d'une source d'information avec un niveau de confiance plus faible seront écrits en italique.

Une fois l'ensemble des niveaux de danger attribués à chacun des effets, une classe de danger initiale est attribuée à la substance. Une analyse des données manquantes est ensuite réalisée afin d'attribuer une classe finale à la substance (CPA 2016c, a).

5.2.1.2 Adaptation de l'outil GreenScreen par les experts de l'Anses

Prise en compte des évaluations selon l'outil QCAT

Les substances analysées au travers du module danger GreenScreen ont déjà été analysées au travers de l'outil QCAT.

Les 9 nouveaux effets, non évalués dans QCAT, ont été évalués au travers de l'outil GreenScreen.

Pour les effets déjà évalués en QCAT, les experts ont adopté la démarche suivante :

1. vérifier que les données, ayant permis d'attribuer un niveau de danger selon QCAT, permettent d'attribuer le même niveau de danger selon GreenScreen. Si ce n'est pas le cas, les experts ont alors modifié le niveau de danger en GreenScreen pour le faire correspondre aux critères d'évaluation de cet outil ;
2. pour les effets dont les niveaux de danger ont été attribués selon QCAT à partir des sources secondaires de l'étape 1 ou des sources de l'étape 2, les experts se sont laissés la possibilité de réévaluer cet effet en recherchant des informations complémentaires dans les sources de l'outil GreenScreen ;
3. les effets dont l'évaluation au travers de l'outil QCAT a conclu à un manque de données (DG) ont été systématiquement réévalués au travers de l'outil GreenScreen.

Hiérarchisation des sources d'informations

L'outil GreenScreen laisse à l'utilisateur le choix de hiérarchiser les sources d'informations nécessaires à la collecte des données. Ainsi, les experts de l'Anses ont adopté une démarche en 5 étapes. Chaque étape fait référence à des sources d'informations à consulter. Les experts commencent par chercher les informations dans les sources décrites dans l'étape 1. Si des informations sont collectées à cette étape alors elles sont utilisées pour attribuer un niveau de danger à l'effet considéré. Sinon, les experts cherchent dans les sources de l'étape 2. Ainsi de suite, les experts continuent la recherche d'informations étape par étape jusqu'à ce qu'ils trouvent des informations sur l'effet considéré. De manière générale, lorsque des informations sont trouvées dans une des sources décrites dans une étape, elles peuvent être utilisées pour attribuer un niveau de danger à l'effet considéré sans aller chercher des informations supplémentaires dans les sources décrites dans la ou les étapes suivantes.

Les experts ont adopté la démarche suivante en 5 étapes :

L'étape 1 consiste à collecter des informations de classification dans les listes faisant « autorité » qu'elles soient dans la sous-catégorie A ou B. Les experts ont utilisé le document intitulé « GreenScreen translator » (CPA 2016b) pour identifier ces listes.

L'étape 2 consiste à collecter des données mesurées dans les guides et les bases de données toxicologiques décrites dans le document intitulé « informations sources » (CPA 2016d).

L'étape 3 consiste à collecter des informations de classification dans les listes de « sélection » qu'elles soient dans la sous-catégorie A ou B. Les experts ont utilisé le document intitulé « GreenScreen translator » (CPA 2016b) pour identifier ces listes.

L'étape 4 consiste à collecter des données estimées ou modélisées dans les guides et les bases de données toxicologiques décrites dans le document intitulé « informations sources » (CPA 2016d).

L'étape 5 consiste à collecter des informations sur un ou plusieurs analogues structuraux pertinents de la substance d'intérêt afin d'attribuer un niveau de danger à l'effet considéré.

Si aucune information n'est trouvée à l'issue de cette dernière étape alors les experts ont entrepris une revue de la littérature plus large afin d'identifier des informations sur la substance.

Si aucune information n'est trouvée alors les experts ont attribué un « manque de données » à l'effet considéré.

Attribution des niveaux de danger pour une information trouvée dans une liste B

Les listes B laissent le choix à l'utilisateur d'attribuer un niveau de danger parmi plusieurs propositions décrites dans le document intitulé « hazard criteria » disponible sur le site de GreenScreen (CPA 2016c).

Le tableau ci-dessous référence l'ensemble des décisions prises par le GT dans ces cas-là.

Tableau 46 : Attribution des niveaux de danger à partir des données identifiées dans des listes B

| Effet | Donnée identifiée | Source de l'information | Proposition de l'outil GreenScreen | Choix des experts de l'Anses |
|------------------------------------|--|-------------------------|--|------------------------------|
| Réactivité (Rx) | H242 - Peut s'enflammer sous l'effet de la chaleur | (Règlement CLP) | <ul style="list-style-type: none"> • Très fort (vH) • Fort (H) • Modéré (M) | Fort (H) |
| Sensibilisation respiratoire (SnR) | Classification R (substance évaluée mais qui ne répond pas aux critères de sensibilisant respiratoire) | (AOEC Asthmagens) | Aucune classification proposée par GreenScreen | Faible (L) |
| Sensibilisation respiratoire (SnR) | Classification A (Rrs) (substance classée sensibilisante) | (AOEC Asthmagens) | <ul style="list-style-type: none"> • Fort (H) • Modéré (M) | Modéré (M) |

Attribution des niveaux de confiance des niveaux de danger

Les experts de l'Anses ont décidé d'attribuer :

- un niveau de confiance élevé au niveau de danger lorsque la donnée retenue pour attribuer un niveau de danger provient d'une source de l'étape 1 ou lorsque la donnée est mesurée et accessible dans une source de l'étape 2 ;
- un niveau de confiance faible au niveau de danger lorsque la donnée retenue pour attribuer un niveau de danger provient d'une source de l'étape 3, 4 ou 5.

Cas particulier : La fiabilité des données disponibles dans les dossiers d'enregistrement sur le site de l'ECHA est évaluée à travers la cotation de Klimisch. L'échelle se compose de 4 notes : 1 (fiable sans restrictions), 2 (fiable avec restrictions), 3 (non fiable) et 4 (non évaluable). Bien que les données mesurées disponibles sur le site de l'ECHA appartiennent à une source de l'étape 2, les experts de l'Anses n'ont pas souhaité attribuer systématiquement un niveau de confiance élevé aux données disponibles. Les experts ont souhaité tenir compte de la cotation de Klimisch associée aux données pour pouvoir attribuer un niveau de confiance aux niveaux de danger. Ainsi, les données dont la fiabilité a été évaluée à 1 sont associées à un niveau de confiance élevé alors que celles dont la fiabilité a été évaluée à 2, 3 ou 4 sont associées à un niveau de confiance faible.

5.2.1.3 Evaluation du formaldéhyde (en solution aqueuse à 30%)

Identification et catégorisation des dangers du formaldéhyde (n° CAS 50-00-0)

Selon le règlement CLP, le formaldéhyde est classé cancérogène de catégorie 1B. D'après l'outil GreenScreen, le niveau de danger attribué à l'effet cancérogénicité est fort « H ».

Ayant un niveau de danger « fort » en santé humaine, la classe de danger finale attribuée au formaldéhyde est la classe 1 (substance chimique extrêmement dangereuse) d'après l'outil GreenScreen. Il n'a donc pas été nécessaire d'étudier les autres effets.

Assignation de la classe de danger finale du formaldéhyde en solution aqueuse à 30%

Comme le formaldéhyde est classé 1 (classe la plus pénalisante), le produit se voit attribuer la classe de la substance la plus pénalisante contenue dans la solution, c'est-à-dire la classe 1.

Tableau 47 : Evaluation du formaldéhyde en solution aqueuse à 30% selon l'outil GreenScreen

| Produit | Composition | Classes de danger selon GreenScreen des composants | Classe de danger selon GreenScreen de la solution |
|--|--------------|--|---|
| Formaldéhyde en solution aqueuse à 30% | Formaldéhyde | 1 | 1 |
| | Eau | 4 | |

5.2.1.4 Evaluation de l'acide peracétique en solution à 5%

Le GT ESPA, groupe de travail à l'Anses chargé d'évaluer les demandes d'autorisation d'emploi d'AT dans la fabrication de denrées alimentaires, a transmis des informations sur la composition de ce produit.

La composition complète de ce mélange est confidentielle. Seuls les noms de la substance active, l'acide peracétique (n° CAS 79-21-0), et des autres constituants en équilibre avec cette substance - acide acétique (n° CAS 64-19-7), peroxyde d'hydrogène (n° CAS 7722-84-1), eau (n° CAS 7732-18-5) - peuvent être rendus publics. Cette solution contient également des stabilisants qu'il n'a pas été possible d'identifier (Saisine n° 2013-SA-0193, Saisine liée n° 2011-SA-0142).

Les experts de l'Anses ont évalué les dangers de cette solution sur la base des 4 substances ci-dessus dont ils ont eu connaissance. L'analyse GreenScreen de l'eau n'a pas été réalisée car l'eau est considérée comme étant sans danger (classe 4).

Identification et catégorisation des dangers de l'acide peracétique (n° CAS 79-21-0)

Le tableau ci-dessous décrit la correspondance entre les niveaux de danger attribués par les outils QCAT et GreenScreen.

Tableau 48 : Comparaison entre les niveaux de danger attribués aux effets de l'acide peracétique selon les outils QCAT et GreenScreen

| | Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | Ecotoxicité | Devenir dans l'environnement | |
|---------------------|-----------------------------|---|---|---|-------------|-----------------------------|-------------|------------------------------|----|
| | C | M | R | D | E | AT | AA | P | B |
| Niveaux QCAT | M | M | L | L | DG | M | vH | L | vL |
| Niveaux GreenScreen | M | M | L | L | A réévaluer | M | vH | L | vL |

L'ensemble des données utilisées pour attribuer un niveau de danger selon l'outil QCAT permet d'attribuer le même niveau de danger selon l'outil GreenScreen.

A l'exception de la bioaccumulation, les données permettant d'attribuer les niveaux de danger des effets proviennent toutes de sources de l'étape 1 ou 2. Un niveau de confiance élevé leur a été attribué. En revanche, les données relatives à la bioaccumulation sont des données estimées provenant d'une source de l'étape 4. Un niveau de confiance plus faible lui a été attribué.

Seule la perturbation endocrinienne pour laquelle l'utilisation de l'outil QCAT n'a pas permis d'attribuer un niveau de danger a été réévaluée au travers de l'outil GreenScreen.

Le tableau ci-dessous détaille la synthèse des informations permettant d'attribuer un niveau de danger à chacun des effets étudiés selon l'outil GreenScreen pour l'acide peracétique (n°CAS 79-21-0)

Tableau 49 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil GreenScreen pour l'acide peracétique

| Effets | Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | |
|---------------------|---|---|--|-----|-----------------------|-----------------------------|--|------------------------------|--|---|--|
| | C | M | R | D | E | AT | ST | | N | | SnS |
| | | | | | | | Administration unique | Administration répétée | Administration unique | Administration répétée | |
| Données disponibles | Effets évalués par QCAT | | | | Pas de données | Effet évalué par QCAT | (Rapport d'évaluation de l'acide peracétique, Finlande) Aucun effet systémique Les effets observés aux points de contact sont liés aux propriétés corrosives de la substance | | (Rapport d'évaluation de l'acide peracétique, Finlande) Pas nécessaire d'effectuer des tests spécifiques de neurotoxicité. Il n'y a pas d'alerte structurelle pour la neurotoxicité et les études de toxicité aiguë et répétée disponibles n'ont pas révélé de signe clinique en lien avec une neurotoxicité. | | (Rapport d'évaluation de l'acide peracétique, Finlande) Non considéré comme un sensibilisant cutané |
| Effets | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | |
| | SnR | | IrS | IrE | AA | CA | P | B | Ex | F | |
| Données disponibles | (AOEC-Asthmagens) Substance R (substance évaluée mais qui ne répond pas aux critères de sensibilisant respiratoire) | | (Règlement CLP) H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves | | Effet évalué par QCAT | Sans objet | Effets évalués par QCAT | | (Règlement CLP) H242 - Peut s'enflammer sous l'effet de la chaleur | (Règlement CLP) H226 - Liquide et vapeurs inflammables | |

Concernant l'activité endocrinienne, aucune information n'a été trouvée dans l'ensemble des sources à consulter selon l'outil GreenScreen. Un « manque de donnée » (DG) est attribué à cet effet.

Concernant la toxicité systémique (administration unique et administration répétée), aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le rapport d'évaluation de l'acide peracétique réalisé par la Finlande conclut sur l'absence de toxicité systémique et souligne que les effets observés aux points de contact sont liés aux propriétés corrosives de la substance. La corrosivité de la substance faisant l'objet d'un autre effet à étudier, les experts de l'Anses ont décidé d'attribuer un niveau de danger faible (L) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant la neurotoxicité (administration unique et répétée), aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le rapport d'évaluation de l'acide peracétique réalisé par la Finlande conclut sur la non nécessité de réaliser des tests spécifiques sur cet effet en raison de l'absence d'alerte structurelle et du fait que des études disponibles n'ont révélé aucun signe clinique en lien avec la neurotoxicité. Ainsi, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger faible (L) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant la sensibilisation cutanée, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le rapport d'évaluation de l'acide peracétique réalisé par la Finlande conclut que la substance n'est pas un sensibilisant cutané. Ainsi, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger faible (L) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant la sensibilisation respiratoire, la substance est classé « R » (substance évaluée mais qui ne répond pas aux critères de sensibilisant respiratoire) selon l'AOEC (Association of Occupational and Environmental Clinics). Il s'agit d'une source de l'étape 1 qui permet d'attribuer un niveau de danger faible (L) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant l'irritation cutanée et l'irritation oculaire, la substance est classée « H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves » d'après le règlement CLP. Il s'agit d'une source de l'étape 1 qui permet d'attribuer un niveau de danger très fort (vH) avec un niveau de confiance élevé à ces 2 effets.

Concernant la toxicité chronique aquatique, aucune information n'a été trouvée dans les sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Les tests de toxicité chronique aquatique décrits dans les dossiers d'enregistrement sur le site de l'ECHA ne permettent pas de conclure sur cet effet dans la mesure où la substance se dégrade rapidement dans l'eau. Un « manque de données » (DG) est attribué à cet effet.

Concernant la réactivité, la substance est classée « H242 - Peut s'enflammer sous l'effet de la chaleur » d'après le règlement CLP. Il s'agit d'une source de l'étape 1 qui permet d'attribuer un niveau de danger fort (H) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant l'inflammabilité, la substance est classée « H226 - Liquide et vapeurs inflammables » d'après le règlement CLP. Il s'agit d'une source de l'étape 1 qui permet d'attribuer un niveau de danger modéré (M) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Le tableau ci-dessous décrit l'attribution des niveaux de danger au regard des données identifiées.

Tableau 50 : Niveaux de danger attribués aux effets de l'acide peracétique selon l'outil GreenScreen

| Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | |
|-----------------------------|---|---|---|----|-----------------------------|----|---|-----|-----|-----|-----|-------------|----|------------------------------|----|------------------------------|---|
| C | M | R | D | E | AT | ST | N | SnS | SnR | Irs | IrE | AA | CA | P | B | Rx | F |
| M | M | L | L | DG | M | L | L | L | L | vH | vH | vH | DG | L | vL | H | M |

La substance est classée « H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves » (substance corrosive de catégorie 1A) d'après le règlement CLP. Selon l'outil GreenScreen, la substance se voit attribuer la classe initiale 2.

Pour pouvoir attribuer une classe finale à la substance, les données manquantes doivent être analysées. Aucune des conditions décrites dans l'outil GreenScreen n'est remplie pour renforcer le classement de la substance. Par conséquent, la substance reste classée 2 (substance chimique très dangereuse).

Identification et catégorisation des dangers de l'acide acétique (n° CAS 64-19-7)

Le tableau ci-dessous décrit la correspondance entre les niveaux de danger attribués par les outils QCAT et GreenScreen.

Tableau 51 : Comparaison entre les niveaux de danger attribués aux effets de l'acide acétique selon les outils QCAT et GreenScreen

| | Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | Ecotoxicité | Devenir dans l'environnement | |
|---------------------|-----------------------------|---|-------------|---|-------------|-----------------------------|-------------|------------------------------|----|
| | C | M | R | D | E | AT | AA | P | B |
| Niveaux QCAT | L | L | DG | L | DG | M | M | L | vL |
| Niveaux GreenScreen | L | L | A réévaluer | L | A réévaluer | A réévaluer | A réévaluer | L | vL |

L'ensemble des données utilisées pour attribuer un niveau de danger selon l'outil QCAT permet d'attribuer le même niveau de danger selon l'outil GreenScreen.

Les données permettant d'attribuer les niveaux de danger aux effets de toxicité humaine (groupe 1) et à la persistance s'appuient sur des sources de l'étape 1 ou 2. Ainsi, les experts ont décidé d'attribuer un niveau de confiance élevé à l'ensemble de ces niveaux de danger. En revanche, les données relatives à la bioaccumulation sont des données estimées provenant d'une source de l'étape 4. Un niveau de confiance faible lui a été attribué. La toxicité sur la reproduction et l'activité endocrinienne, pour lesquelles l'utilisation de l'outil QCAT n'a pas permis d'attribuer un niveau de danger ont été réévaluées selon l'outil GreenScreen.

Les données permettant d'attribuer le niveau de danger à la toxicité humaine aiguë (groupe 2) et la toxicité aquatique aiguë proviennent de sources de l'étape 3. Les experts ont souhaité réévaluer ces effets au travers de l'outil GreenScreen pour pouvoir affiner leur évaluation en consultant d'autres sources d'informations disponibles à l'étape 2 de l'outil GreenScreen.

Le tableau ci-dessous détaille la synthèse des informations permettant d'attribuer un niveau de danger à chacun des effets étudiés selon l'outil GreenScreen pour l'acide acétique (n° CAS 64-19-7)

Tableau 52 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil GreenScreen pour l'acide acétique

| Effets | Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | |
|-----------------------------|--|---|---|---|---|---|--|---|---|--|----------------|
| | C | M | R | D | E | AT | ST | | N | | SnS |
| | | | | | | | Administration unique et répétée | | Administration unique et répétée | | |
| Données disponibles | Effets évalués par QCAT | | Pas de données sur la fertilité | Effet évalué par QCAT | Pas de données | (HSDB) CL ₅₀ (rat, inhalation pendant 4h) = 11,4 mg/L | (HSDB) NOAEL = 210 mg/kg/j (étude de 2 à 4 mois) 3600 mg/kg/j (étude de 4 semaines sur un sel de sodium) | | Pas de données | | Pas de données |
| Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | | | | | | | |
| Effets | Toxicité humaine (groupe 2) | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | | | |
| | SnR | IrS | IrE | AA | CA | P | B | Ex | F | | |
| Données disponibles | (AOEC-Asthmagens) Substance A (Rrs) | (Règlement CLP) 10 % ≤ C < 25% H315 - Provoque une irritation cutanée | (Règlement CLP) 10 % ≤ C < 25% H319 - Provoque une sévère irritation des yeux | (HSDB) CL ₅₀ (Pimephales promelas, 96h) = 88 mg/L | (IUCLID-ECHA) Oncorhynchus mykiss (21 jours) NOEC > 10 mg/L | Effets évalués par QCAT | | (HSDB) Stable dans des conditions normales de stockage | (Règlement CLP) H226 - Liquide et vapeurs inflammables | | |

Concernant la toxicité sur la reproduction, la perturbation endocrinienne, la neurotoxicité et la sensibilisation cutanée, aucune information n'a été trouvée dans l'ensemble des sources à consulter selon l'outil GreenScreen. Un « manque de donnée » (DG) est attribué à ces effets.

Concernant la toxicité aiguë, aucune classification n'a été identifiée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. En se basant sur la valeur de la CL₅₀ décrite dans HSDB, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « modéré » (M) avec un niveau de confiance élevé à cet effet puisque la valeur est comprise entre 10 et 20 mg/L.

Concernant la toxicité systémique, aucune classification n'a été identifiée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. En se basant sur les NOAEL rapportées dans HSDB, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance élevé à cet effet puisque les valeurs sont supérieures à 100 mg/kg/j.

Concernant la sensibilisation respiratoire, la substance est classée « A (Rrs) » selon l'AOEC (Association of Occupational and Environmental Clinics). Il s'agit d'une source de l'étape 1 qui permet d'attribuer un niveau de danger « modéré » (M) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant l'irritation cutanée, d'après le règlement CLP, lorsque la concentration en acide acétique est $\geq 10\%$ et $< 25\%$ dans un mélange, celui-ci est classé « H315 - Provoque une irritation cutanée »²⁰. Il s'agit d'une source de l'étape 1 qui permet d'attribuer un niveau de danger « fort » (H) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant l'irritation oculaire, d'après le règlement CLP, lorsque la concentration en acide acétique est $\geq 10\%$ et $< 25\%$ dans un mélange, celui-ci est classé « H319 - Provoque une sévère irritation des yeux »²¹. Il s'agit d'une source de l'étape 1 qui permet d'attribuer un niveau de danger « fort » (H) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant la toxicité aquatique aiguë, aucune classification n'a été identifiée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. En se basant sur la valeur de la CL₅₀ décrite dans HSDB, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « modéré » (M) avec un niveau de confiance élevé à cet effet puisque la valeur est comprise entre 10 et 100 mg/L.

Concernant la toxicité aquatique chronique, aucune classification n'a été identifiée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. En se basant sur la valeur de la NOEC décrite dans le dossier d'enregistrement de la substance avec une fiabilité de 4 (non évaluable) disponible sur le site de l'ECHA, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance faible à cet effet puisque la valeur est supérieure 10 mg/L.

Concernant la réactivité, aucune classification n'a été identifiée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. La substance est décrite stable dans les conditions normales dans HSDB. Ainsi, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant l'inflammabilité, la substance est classée « H226 - Liquide et vapeurs inflammables » d'après le règlement CLP. Il s'agit d'une source de l'étape 1 qui permet d'attribuer un niveau de danger « modéré » (M) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Le tableau ci-dessous décrit l'attribution des niveaux de danger au regard des données identifiées.

Tableau 53 : Niveaux de danger attribués aux effets de l'acide acétique selon l'outil GreenScreen

| Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | |
|-----------------------------|---|----|---|----|-----------------------------|----|----|-----|-----|-----|-----|-------------|----|------------------------------|----|------------------------------|---|
| C | M | R | D | E | AT | ST | N | SnS | SnR | IrS | IrE | AA | CA | P | B | Rx | F |
| L | L | DG | L | DG | M | L | DG | DG | M | H | H | M | L | L | vL | L | M |

²⁰ Les experts de l'Anses ont tenu compte de la limite de concentration décrite dans la classification CLP de l'acide acétique pour attribuer un niveau de danger à cet effet. Des concentrations supérieures à 25 % auraient entraîné des niveaux de danger plus élevés.

²¹ Les experts de l'Anses ont tenu compte de la limite de concentration décrite dans la classification CLP de l'acide acétique pour attribuer un niveau de danger à cet effet. Des concentrations supérieures à 25 % auraient entraîné des niveaux de danger plus élevés.

Concernant l'inflammabilité, la substance possède un niveau de danger « modéré ». Par conséquent, la substance se voit attribuer la classe initiale 3 (substance chimique dangereuse).

Pour pouvoir attribuer une classe finale à la substance, les données manquantes doivent être analysées. Des données sont manquantes pour évaluer la toxicité sur la reproduction de la substance, ainsi le classement de la substance devient 2_{DG} (substance chimique très dangereuse par manque de données).

Identification et catégorisation des dangers du peroxyde d'hydrogène (n° CAS 7722-84-1)

Le tableau ci-dessous décrit la correspondance entre les niveaux de danger attribués par les outils QCAT et GreenScreen.

Tableau 54 : Comparaison entre les niveaux de danger attribués aux effets du peroxyde d'hydrogène selon les outils QCAT et GreenScreen

| | Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | Ecotoxicité | Devenir dans l'environnement | |
|---------------------|-----------------------------|---|---|---|-------------|-----------------------------|-------------|------------------------------|----|
| | C | M | R | D | E | AT | AA | P | B |
| Niveaux QCAT | L | L | L | L | DG | M | L | L | vL |
| Niveaux GreenScreen | L | L | L | L | A réévaluer | M | A réévaluer | L | vL |

L'ensemble des données utilisées pour attribuer un niveau de danger selon l'outil QCAT permet d'attribuer le même niveau de danger selon l'outil GreenScreen.

Les données permettant d'attribuer les niveaux de danger aux différents effets de santé humaine (groupe 1 et 2) et au devenir de la substance dans l'environnement s'appuient sur des sources de l'étape 1 ou 2. Par conséquent, un niveau de confiance élevé leur a été attribué.

La donnée permettant d'attribuer le niveau de danger à la toxicité aquatique aiguë provient d'une source de l'étape 3. Les experts de l'Anses ont souhaité réévaluer cet effet au travers de l'outil GreenScreen pour pouvoir affiner leur évaluation en consultant d'autres sources d'informations disponibles à l'étape 2 de l'outil GreenScreen.

La perturbation endocrinienne, pour laquelle l'utilisation de l'outil QCAT n'a pas permis d'attribuer un niveau de danger, a été réévaluée au travers de l'outil GreenScreen.

Le tableau ci-dessous détaille la synthèse des informations permettant d'attribuer un niveau de danger à chacun des effets étudiés selon l'outil GreenScreen pour le peroxyde d'hydrogène (n° CAS 7722-84-1).

Tableau 55 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil GreenScreen pour le peroxyde d'hydrogène

| | Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | |
|---------------------|-----------------------------|---|---|---|--|-----------------------------|--|---|------------------------------------|--|
| Effets | C | M | R | D | E | AT | ST | | N | SnS |
| | | | | | | | Administrations, unique et répétée | | Administrations, unique et répétée | |
| Données disponibles | Effets évalués par QCAT | | | | Pas de données | Effet évalué par QCAT | (OCDE 1999) NOAEL (voie orale) 26 mg/kg/j (souris males) | | Pas de données | (OCDE 1999) Substance ayant un potentiel de sensibilisation jugé extrêmement faible |
| | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | |
| Effets | SnR | IrS | IrE | AA | CA | P | B | Ex | F | |
| Données disponibles | Pas de données | (Règlement CLP) Lorsque la concentration est inférieure à 35% dans un mélange, celui-ci n'est pas classé irritant cutané | (Règlement CLP) 8 % ≤ C < 50 % H318 - Provoque des lésions oculaires graves | (UCLID-ECHA) CL ₅₀ = 16,4 mg/L (poissons) | (OCDE 1999) NOEC = 2 mg/L (invertébrés) | Effets évalués par QCAT | | (Règlement CLP) Lorsque la concentration est inférieure à 50% dans un mélange, celui-ci n'est pas classé comburant | (IUCLID-ECHA) Non inflammable | |

Concernant la perturbation endocrinienne, la neurotoxicité et la sensibilisation respiratoire, aucune information n'a été trouvée dans l'ensemble des sources à consulter selon l'outil GreenScreen. Un « manque de donnée » (DG) est attribué à ces effets.

Concernant la toxicité systémique (administration unique et répétée), aucune classification n'a été identifiée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. En se basant sur les NOAEL décrites dans la fiche SIDS de la substance, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « modéré » (M) avec un niveau de confiance élevé à cet effet puisque les valeurs sont comprises entre 10 et 100 mg/kg/j.

Concernant la sensibilisation cutanée, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le potentiel de sensibilisation cutané est jugé extrêmement faible dans les conclusions de la fiche SIDS. Ainsi, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant l'irritation cutanée, d'après le règlement CLP, lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène est inférieure à 35 % dans un mélange, celui-ci n'est pas classé irritant cutané. Il s'agit d'une source de l'étape 1 qui permet d'attribuer un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant l'irritation oculaire, d'après le règlement CLP, lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène est comprise entre 8 % et 50 % dans un mélange, celui-ci est classé « H318 - Provoque des lésions oculaires graves ». Il s'agit d'une source de l'étape 1 qui permet d'attribuer un niveau de danger « très fort » (vH) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant la toxicité aquatique aiguë, aucune classification n'a été identifiée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. En se basant sur la valeur de la CL₅₀ la plus basse décrite dans la fiche SIDS de la substance, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « modéré » (M) avec un niveau de confiance élevé à cet effet puisque la valeur est comprise entre 10 et 100 mg/L.

Concernant la toxicité aquatique chronique, aucune classification n'a été identifiée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. En se basant sur la valeur de la NOEC décrite dans la fiche SIDS de la substance, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « modéré » (M) avec un niveau de confiance élevé à cet effet puisque la valeur est comprise entre 1 et 10 mg/L.

Concernant la réactivité, d'après le règlement CLP, lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène est inférieure à 50 % dans un mélange, celui-ci n'est pas classé comburant. Il s'agit d'une source de l'étape 1 qui permet d'attribuer un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant l'inflammabilité, aucune classification n'a été identifiée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. La substance est décrite comme non inflammable dans le dossier d'enregistrement disponible sur le site de l'ECHA. Ainsi, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Le tableau ci-dessous décrit l'attribution des niveaux de danger au regard des données identifiées.

Tableau 56 : Niveaux de danger attribués aux effets du peroxyde d'hydrogène selon l'outil GreenScreen

| Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | |
|-----------------------------|---|---|---|----|-----------------------------|----|----|-----|-----|-----|-----|----|-------------|---|------------------------------|----|------------------------------|--|
| C | M | R | D | E | AT | ST | N | SnS | SnR | IrS | IrE | AA | CA | P | B | Rx | F | |
| L | L | L | L | DG | M | M | DG | L | DG | L | vH | M | M | L | vL | L | L | |

Concernant l'irritation oculaire, la substance possède un niveau de danger « très fort » (vH). En appliquant l'outil GreenScreen, la substance est par conséquent classée 2 (substance chimique très dangereuse).

Pour pouvoir attribuer une classe finale à la substance, les données manquantes doivent être analysées. Aucune des conditions décrites dans l'outil GreenScreen n'est remplie pour renforcer le classement de la substance. Par conséquent, la substance reste classée 2 (substance chimique très dangereuse).

Evaluation de l'acide peracétique en solution à 5 %

L'acide peracétique en solution à 5 % se voit attribuer la classe de la substance la plus pénalisante contenue dans la solution, c'est-à-dire la classe 2 « mélange chimique très dangereux ».

Tableau 57 : Evaluation de l'acide peracétique en solution à 5% selon l'outil GreenScreen

| Alternative potentielle | Composition | Classe de danger selon GreenScreen des composants | Classe de danger selon GreenScreen de la solution |
|-------------------------------------|----------------------|---|---|
| Acide peracétique en solution à 5 % | Acide peracétique | 2 | 2 |
| | Acide acétique | 2 _{DG} | |
| | Peroxyde d'hydrogène | 2 | |
| | Eau | 4 | |

5.2.1.5 Evaluation de l'acide peracétique en solution à 15%

D'après les informations fournies par le GT ESPA et l'avis de l'Anses correspondant à la Saisine n°2013-SA-0193 et la Saisine liée n°2011-SA-0142, la solution d'acide peracétique à 15 % contient les mêmes composants que la solution d'acide peracétique à 5 %. L'évaluation selon l'outil GreenScreen est donc similaire.

Evaluation de l'acide peracétique en solution à 15 %

L'acide peracétique en solution à 15 % se voit attribuer la classe de la substance la plus pénalisante contenue dans la solution, c'est-à-dire la classe 2 « mélange chimique très dangereux ».

Tableau 58 : Evaluation de l'acide peracétique en solution à 15 % selon l'outil GreenScreen

| Alternative potentielle | Composition | Classe de danger selon GreenScreen des composants | Classe de danger selon GreenScreen de la solution |
|--------------------------------------|----------------------|---|---|
| Acide peracétique en solution à 15 % | Acide peracétique | 2 | 2 |
| | Acide acétique | 2 _{DG} | |
| | Peroxyde d'hydrogène | 2 | |
| | Eau | 4 | |

5.2.1.6 Evaluation de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10% d'acides-β

Les experts de l'Anses n'ont pas eu accès à la composition détaillée de ce produit. Néanmoins, selon l'avis de l'Anses (Saisine n° 2004-SA-0291, saisine liée n° 2003-SA-0089), cet extrait de houblon est une solution aqueuse de sel de potassium d'acides-β (lupulones), standardisés à 10 %. Ces acides-β sont essentiellement composés des trois molécules suivantes : le co-lupulone, substitué par un groupement iso-propyle (n° CAS 468-27-9) ; le n-lupulone, substitué par un groupement iso-butyle (n° CAS 468-28-0) et l'ad-lupulone, substitué par un groupement sec-butyle (n° CAS 28374-71-2). La préparation commerciale contient également des lipides et/ou cires (< 2 % poids/poids), des acides humuliniques (< 1 % poids/poids) et des hulupones (< 3 % poids/poids). Ce produit contient enfin de l'eau selon la fiche de données de sécurité (FDS) disponible publiquement.

Pour effectuer l'analyse GreenScreen, les experts de l'Anses se sont basés sur le n° CAS 8060-28-4 qui correspond au composé « extrait de houblon ». Ce n° CAS inclut en particulier les n° CAS des trois lupulones cités précédemment et d'autres composés dérivés. L'analyse QCAT de l'eau n'a pas été réalisée car l'eau est considérée comme étant sans danger (classe 4).

Identification et catégorisation des dangers de l'extrait de houblon (n° CAS 8060-28-4)

Le tableau ci-dessous décrit la correspondance entre les niveaux de danger attribués par les outils QCAT et GreenScreen.

Tableau 59 : Comparaison entre les niveaux de danger attribués aux effets de l'extrait de houblon selon les outils QCAT et GreenScreen

| | Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | Ecotoxicité | Devenir dans l'environnement | |
|---------------------|-----------------------------|---|-------------|-------------|-------------|-----------------------------|-------------|------------------------------|-------------|
| | C | M | R | D | E | AT | AA | P | B |
| Niveaux QCAT | DG | L | DG | DG | DG | L | H | L | L |
| Niveaux GreenScreen | A réévaluer | L | A réévaluer | A réévaluer | A réévaluer | L | A réévaluer | A réévaluer | A réévaluer |

L'ensemble des données utilisées pour attribuer un niveau de danger selon l'outil QCAT permet d'attribuer le même niveau de danger selon l'outil GreenScreen.

Les données permettant d'attribuer les niveaux de danger de la mutagénicité et de la toxicité aiguë chez les mammifères proviennent de sources de l'étape 2. Le score Klimisch des données relatives à la mutagénicité est de 1. Par conséquent, un niveau de confiance élevé a été attribué à cet effet. Les données relatives à la toxicité aiguë chez les mammifères ont été évaluées selon un score Klimisch de 2. Un niveau de confiance faible leur a été attribué. Bien que la persistance ait été évaluée selon une source de l'étape 2 avec un score Klimisch de 1, l'extrait de houblon a été considéré non persistant seulement sur la base de son caractère naturel. Les experts de l'Anses ont donc souhaité réévaluer cet effet en recherchant des informations complémentaires dans les sources de l'outil GreenScreen. Les données justifiant l'absence de bioaccumulation et la forte toxicité aquatique, provenant aussi d'une source de l'étape 2, étaient limitées ; ces effets ont donc aussi été réévalués.

La cancérogénicité, la reprotoxicité, la toxicité pour le développement et la perturbation endocrinienne pour lesquelles l'utilisation de l'outil QCAT n'a pas permis d'attribuer un niveau de danger ont été réévaluées au travers de l'outil GreenScreen.

Le tableau ci-dessous détaille la synthèse des informations permettant d'attribuer un niveau de danger à chacun des effets étudiés selon l'outil GreenScreen pour l'extrait de houblon (n° CAS 8060-28-4).

Tableau 60 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil GreenScreen pour l'extrait de houblon

| Effet | Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | |
|---------------------|--|---|---|---|---|---|--|---|--|---|
| | C | M | R | D | E | AT | ST | | N | SnS |
| | | | | | | | Unique | Répétée | Unique et répétée | |
| Données disponibles | (Rapport EMEA 2014) Pas de données Pour les extraits de houblon riches en xanthohumol. il est considéré que ce composé possède des effets antiprolifératifs sur des cellules cancéreuses du sein et des ovaires chez l'Homme (mécanismes inhibiteurs au niveau de l'initiation, de la promotion et de la progression) Statut « GRAS » | Effet évalué par QCAT | Pas de données Statut « GRAS » | | Pas de données | Effet évalué par QCAT | (Cosmetic Ingredient Review 2017 - extrait de houblon) Etude de 41 jours, rat, 1 % d'extrait de houblon Pas d'effets | (IUCLID - ECHA) Etude subchronique de 90 j chez le rat 0,01 ; 0,1 et 1 % d'acides iso-alpha de houblon Réduction du gain de poids corporel à 1 % mais pas de changement du poids des organes ni changement histopathologique | Pas de données | (Cosmetic Ingredient Review 2017 - extrait de houblon) Test de maximisation chez 26 sujets, produit contenant 0,125 % d'extrait de houblon : pas de potentiel sensibilisant HRIPT, 52 sujets, extrait de houblon à 10 % : négatif HRIPT, 102 sujets, extrait de houblon à 5 % : pas de signe d'irritation ou sensibilisation |
| Effet | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | |
| | SnR | IrS | IrE | | AA | CA | P | B | Ex | F |
| Données disponibles | Pas de données | (Cosmetic Ingredient Review 2017 - extrait de houblon) Test d'irritation cutanée, 26 sujets, exposition durant 2 semaines à une formulation contenant 0,125 % d'extrait de houblon : pas de potentiel irritant Patch test, 12 sujets, formulation contenant 0,6-1,2 % d'extrait de houblon : pas d'irritation | (Cosmetic Ingredient Review 2017 - extrait de houblon) HET-CAM, essais sur fibroblastes de cornée : légère irritation oculaire Essai EpiOcular : pas d'irritation Autre HET-CAM : négatif Test chez l'Homme, étude de 4 semaines avec un crème pour les yeux (0,125 % d'extrait de houblon) : pas d'irritation oculaire | | (German FEA) Hop, Humulus lupulus, ext. WKG 1 « slightly hazardous to water » | (German FEA) Hop, Humulus lupulus, ext. WKG 1 « slightly hazardous to water » Pas de bioaccumulation | (IUCLID - ECHA) Composé naturel : biodégradation attendue | (IUCLID - ECHA) Pas de potentiel de bioaccumulation | (IUCLID - ECHA) Non oxydant, non auto-réactif (Score Klimisch 1) | (IUCLID - ECHA) Point éclair = 81°C (Score Klimisch 1) |

Concernant l'activité endocrinienne, la neurotoxicité et la sensibilisation respiratoire, aucune information n'a été trouvée dans l'ensemble des sources à consulter selon l'outil GreenScreen. Un « manque de donnée » (DG) est attribué à chacun de ces effets.

Concernant la cancérogénicité, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi, les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le rapport d'évaluation de l'EMA (European Medicines Agency) (2014) indique qu'aucune donnée relative à la cancérogénicité n'est disponible. En revanche, il est précisé que les extraits de houblon riches en xanthohumol possèdent, grâce à ce composé, des effets antiprolifératifs sur des cellules cancéreuses du sein et des ovaires chez l'Homme (mécanismes inhibiteurs au niveau de l'initiation, de la promotion et de la progression). Par ailleurs, l'extrait de houblon possède le statut « GRAS » (Generally Recognised as Safe) selon la FDA. Sur la base de ces informations, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance faible à cet effet.

Concernant la reprotoxicité et la toxicité sur le développement, aucune donnée n'a été identifiée dans les différentes sources de l'outil GreenScreen. Néanmoins, le statut « GRAS » de l'extrait de houblon permet d'estimer que ce composé ne présente pas de danger pour la fonction de reproduction et le développement. Ainsi, un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance faible a été attribué à ces effets.

Concernant la toxicité systémique (administration unique), aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi, les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le « Cosmetic Ingredient Review » sur les extraits de houblon (2017) rapporte qu'un test de toxicité subaiguë (41 jours) chez le rat avec une exposition orale à 1 % d'extrait de houblon n'a causé aucun effet adverse. Ainsi, un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance faible a été attribué à cet effet.

Concernant la toxicité systémique (administration répétée), aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi, les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le dossier d'enregistrement du composé décrit une étude de toxicité orale subchronique de 90 jours chez le rat (score Klimisch de 2). Les animaux étaient exposés à 0,01, 0,1 et 1 % d'acides iso-alpha de houblon. Les seuls effets observés étaient une réduction du gain de poids corporel à la plus haute concentration testée (1 %). Aucun effet sur le poids des organes et aucun changement histopathologique n'ont été observés. Par conséquent, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » avec un niveau de confiance faible.

Concernant l'irritation cutanée, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi, les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le « Cosmetic Ingredient Review » sur les extraits de houblon rapporte différents résultats de tests d'irritation cutanée (Patch test) négatifs chez l'Homme. Ainsi, un niveau de danger « faible » avec un niveau de confiance faible est attribué à cet effet.

Concernant la sensibilisation cutanée, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi, les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le « Cosmetic Ingredient Review » sur les extraits de houblon rapporte différents résultats de tests de sensibilisation cutanée (test de maximisation, HRIPT) négatifs chez l'Homme. Ainsi, un niveau de danger « faible » avec un niveau de confiance faible est attribué à cet effet.

Concernant l'irritation oculaire, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi, les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour

évaluer cet effet. Bien que le « Cosmetic Ingredient Review » sur les extraits de houblon rapporte un résultat d'irritation oculaire positif dans un test HET-CAM et dans des essais sur fibroblastes de cornée, un autre test HET-CAM et un essai EpiOcular se sont révélés négatifs. Ainsi, un niveau de danger « faible » avec un niveau de confiance faible est attribué à cet effet.

Concernant la toxicité aquatique aiguë, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources des étapes 1 et 2. Ainsi, les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 3 pour évaluer cet effet. Le site de la German FEA a classé l'extrait de houblon « WKG 1 – « slightly hazardous to water ». Cette source d'information permet d'attribuer un niveau de danger « modéré » (M) avec un niveau de confiance faible à cet effet.

Concernant la toxicité aquatique chronique, aucune information n'a été trouvée dans l'ensemble des sources à consulter selon l'outil GreenScreen. Néanmoins, sur la base de la classification « WKG 1 » par la German FEA et l'absence de bioaccumulation, les experts ont attribué un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance faible à cet effet.

Concernant la persistance et la bioaccumulation, aucune information complémentaire aux données du dossier d'enregistrement de l'extrait de houblon n'a été trouvée. Ces deux effets restent donc classés avec un niveau de danger « faible » (L) et un niveau de confiance faible sur la base des données disponibles sur le site de l'ECHA.

Concernant la réactivité, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi, les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le dossier d'enregistrement de la substance décrit un test (score Klimisch de 1) ne montrant aucune propriété auto-réactive ou oxydante de l'extrait de houblon. Ainsi les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant l'inflammabilité, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi, les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Une valeur de point éclair a été déterminée (81°C, score Klimisch 1) dans le dossier d'enregistrement de l'extrait de houblon sur le site de l'ECHA. Ainsi les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Le tableau ci-dessous décrit l'attribution des niveaux de danger au regard des données identifiées.

Tableau 61 : Niveaux de danger attribués aux effets de l'extrait de houblon selon l'outil GreenScreen

| Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | |
|-----------------------------|---|---|---|----|-----------------------------|----|----|-----|-----|-----|-----|-------------|----|------------------------------|---|------------------------------|---|
| C | M | R | D | E | AT | ST | N | SnS | SnR | Irs | IrE | AA | CA | P | B | Rx | F |
| L | L | L | L | DG | L | L | DG | L | DG | L | L | M | L | L | L | L | L |

La substance présente un niveau de danger « modéré » (M) pour la toxicité aquatique aiguë. Selon l'outil GreenScreen, la substance se voit attribuer la classe initiale 3.

Pour pouvoir attribuer une classe finale à la substance, les données manquantes doivent être analysées. Aucune des conditions décrites dans l'outil GreenScreen n'est remplie pour renforcer le classement de la substance. Par conséquent, la substance reste classée 3 (substance chimique dangereuse).

Evaluation de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β

Le tableau ci-dessous récapitule l'évaluation des dangers selon l'outil GreenScreen de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β.

L'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β se voit attribuer la classe de la substance la plus pénalisante dans la solution, c'est-à-dire la classe 3.

Tableau 62 : Evaluation de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β selon l'outil GreenScreen

| Alternative potentielle | Composition | Classe de danger selon GreenScreen des composants | Classe de danger selon GreenScreen de la solution |
|--|--------------------|---|---|
| Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β | Extrait de houblon | 3 | 3 |
| | Eau | 4 | |

5.2.1.7 Evaluation du produit Betastab A

Les experts de l'Anses n'ont pas d'information détaillée sur la composition du Betastab A mais ils estiment que ce produit possède *a priori* les mêmes composants que l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β (extrait de houblon, eau). L'évaluation selon l'outil GreenScreen est donc similaire.

Evaluation du produit Betastab A

Le tableau ci-dessous récapitule l'évaluation des dangers selon l'outil GreenScreen du produit Betastab A.

Le Betastab A se voit attribuer la classe de la substance la plus pénalisante dans le produit, c'est-à-dire la classe 3.

Tableau 63 : Evaluation du produit Betastab A selon l'outil GreenScreen

| Alternative potentielle | Composition | Classe de danger selon GreenScreen des composants | Classe de danger selon GreenScreen du produit |
|-------------------------|--------------------|---|---|
| Betastab A | Extrait de houblon | 3 | 3 |
| | Eau | 4 | |

5.2.1.8 Evaluation du Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium

Cette alternative n'est pas un mélange mais une utilisation combinée du produit Betastab A et d'une solution d'hydroxyde de sodium à 5 %. L'évaluation du Betastab A selon l'outil GreenScreen a été précédemment réalisée. Les experts de l'Anses n'ont pas eu connaissance de la composition complète de la solution d'hydroxyde de sodium à 5 %. Les dangers de cette

solution ont donc été évalués seulement sur la base de l'hydroxyde de sodium (n° CAS 1310-73-2).

Identification et catégorisation des dangers de l'hydroxyde de sodium (n° CAS 1310-73-2)

Le tableau ci-dessous décrit la correspondance entre les niveaux de danger attribués par les outils QCAT et GreenScreen.

Tableau 64 : Comparaison entre les niveaux de danger attribués aux effets de l'hydroxyde de sodium selon les outils QCAT et GreenScreen

| | Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | Ecotoxicité | Devenir dans l'environnement | |
|---------------------|-----------------------------|---|---|---|-------------|-----------------------------|-------------|------------------------------|----|
| | C | M | R | D | E | AT | AA | P | B |
| Niveaux QCAT | L | L | L | L | DG | M | M | vL | vL |
| Niveaux GreenScreen | L | L | L | L | A réévaluer | A réévaluer | A réévaluer | vL | vL |

L'ensemble des données utilisées pour attribuer un niveau de danger selon l'outil QCAT permet d'attribuer le même niveau de danger selon l'outil GreenScreen sauf dans les cas où les effets doivent être réévalués.

Les données permettant d'attribuer les niveaux de danger des effets de toxicité humaine (groupe 1) et du devenir dans l'environnement de la substance proviennent toutes de sources de l'étape 2. Par conséquent, un niveau de confiance élevé leur a été attribué.

Les données permettant d'attribuer les niveaux de danger à la toxicité humaine aiguë (groupe 2) et à la toxicité aiguë aquatique proviennent de sources de l'étape 3. Les experts de l'Anses ont souhaité réévaluer ces effets au travers de l'outil GreenScreen pour pouvoir affiner leur évaluation en consultant d'autres sources d'informations disponibles à l'étape 2 de l'outil GreenScreen.

La perturbation endocrinienne pour laquelle l'utilisation de l'outil QCAT n'a pas permis d'attribuer un niveau de danger a été réévaluée au travers de l'outil GreenScreen.

Le tableau ci-dessous détaille la synthèse des informations permettant d'attribuer un niveau de danger à chacun des effets étudiés selon l'outil GreenScreen pour l'hydroxyde de sodium (n° CAS 1310-73-2).

Tableau 65 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil GreenScreen pour l'hydroxyde de sodium

| Effets | Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | |
|---------------------|-----------------------------|--|-----|--|----------------|--|--|--|--|--|
| | C | M | R | D | E | AT | ST | N | SnS | |
| Données disponibles | Effets évalués par QCAT | | | | Pas de données | (ECB 2007) DL ₅₀ (voie orale, rat) = 325 mg/kg | (ECB 2007) Les effets observés aux points de contact sont liés aux propriétés corrosives de la substance. | (ECB 2007) Une distribution systémique n'est pas attendue avec cette substance. | (ECB 2007) Substance non considérée comme un sensibilisant cutané | |
| | | | | | | | | | | |
| Effets | Toxicité humaine (groupe 2) | | | Ecotoxicité | | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | |
| | SnR | IrS | IrE | AA | CA | P | B | Ex | F | |
| Données disponibles | Pas de données | (Règlement CLP) H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves | | (ECB 2007) CL ₅₀ (daphnies, 48h) = 40 mg/L | Pas de données | Effets évalués par QCAT | | (ECB 2007) Substance non explosive | (ECB 2007) Substance non inflammable | |

Concernant l'activité endocrinienne, la sensibilisation respiratoire et la toxicité aquatique chronique, aucune information n'a été trouvée dans l'ensemble des sources à consulter selon l'outil GreenScreen. Un « manque de donnée » (DG) est attribué à ces effets.

Concernant la toxicité aiguë, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Les experts de l'Anses se sont appuyés sur la valeur de DL₅₀ décrite dans le RAR pour attribuer un niveau de danger « modéré » (M) avec un niveau de confiance élevé à cet effet, dans la mesure où la valeur est comprise entre 300 et 2000 mg/kg.

Concernant la toxicité systémique (administrations unique et répétée), aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le RAR conclut à une absence de toxicité systémique et souligne que les effets observés aux points de contact sont liés aux propriétés corrosives de la substance. La corrosivité de la substance faisant l'objet d'un autre effet à étudier, les experts de l'Anses ont décidé d'attribuer un niveau de danger faible (L) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant la neurotoxicité (administrations unique et répétée), aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le RAR conclut à l'absence d'effet systémique. Ainsi, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger faible (L) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant la sensibilisation cutanée, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le RAR conclut que la substance n'est pas considérée comme un sensibilisant cutané. Ainsi, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger faible (L) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant l'irritation cutanée et l'irritation oculaire, la substance est classée « H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves » d'après le règlement CLP. Il s'agit d'une source de l'étape 1 qui permet d'attribuer un niveau de danger très fort (vH) avec un niveau de confiance élevé à ces 2 effets.

Concernant la toxicité aquatique aiguë, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Les experts de l'Anses se sont appuyés sur les valeurs de CL₅₀ fournies dans le RAR pour attribuer un niveau de danger « modéré » (M) à cet effet avec un niveau de confiance élevé dans la mesure où certaines valeurs sont comprises entre 10 et 100 mg/L.

Concernant la réactivité et l'inflammabilité, aucune classification n'a été identifiée dans les sources de l'étape 1. Ainsi, les experts se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. En se basant sur les conclusions du RAR qui indiquent que la substance n'est ni explosive, ni inflammable, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance élevé à ces deux effets.

Le tableau ci-dessous décrit l'attribution des niveaux de danger au regard des données identifiées.

Tableau 66 : Niveaux de danger attribués aux effets de l'hydroxyde de sodium selon l'outil GreenScreen

| Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | |
|-----------------------------|---|---|---|----|-----------------------------|----|---|-----|-----|-----|-----|-------------|----|------------------------------|----|------------------------------|---|
| C | M | R | D | E | AT | ST | N | SnS | SnR | Irs | IrE | AA | CA | P | B | Rx | F |
| L | L | L | L | DG | M | L | L | L | DG | vH | vH | M | DG | vL | vL | L | L |

La substance est classée « H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves » d'après le règlement CLP. Selon l'outil GreenScreen, la substance se voit attribuer la classe initiale 2.

Pour pouvoir attribuer une classe finale à la substance, les données manquantes doivent être analysées. Aucune des conditions décrites dans l'outil GreenScreen n'est remplie pour renforcer le classement de la substance. Par conséquent, la substance reste classée 2 (substance chimique très dangereuse).

Evaluation du Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium

Le tableau ci-dessous récapitule l'évaluation des dangers selon l'outil GreenScreen du Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium. Cette alternative n'est pas un mélange. Ainsi, les classes de danger finales des deux solutions restent séparées ; la classe la plus pénalisante ne peut pas être considérée.

Tableau 67 : Evaluation du Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium selon l'outil GreenScreen

| Alternative potentielle | Composition | Classe de danger selon GreenScreen des composants |
|--|---------------------|---|
| Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium | Betastab A | 3 |
| | Hydroxyde de sodium | 2 |

5.2.1.9 Evaluation de l'émulsion contenant 15% d'acides-β (extraits de houblon)

Les experts de l'Anses n'ont pas eu accès à la composition détaillée de cette émulsion contenant 15 % d'acides-β. Puisqu'il s'agit d'une solution à base d'acides-β extraits de houblon, les experts ont considéré que l'évaluation des dangers serait équivalente à celle conduite pour l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β.

Evaluation de l'émulsion contenant 15 % d'acides-β (extraits de houblon)

Le tableau ci-dessous récapitule l'évaluation des dangers selon l'outil GreenScreen de l'émulsion contenant 15 % d'acides-β (extraits de houblon).

Ce produit se voit attribuer la classe de la substance la plus pénalisante dans la solution, c'est-à-dire la classe 3.

Tableau 68 : Evaluation de l'émulsion contenant 15 % d'acides-β (extraits de houblon) selon l'outil GreenScreen

| Alternative potentielle | Composition | Classe de danger selon GreenScreen des composants | Classe de danger selon GreenScreen de la solution |
|--|--------------------|---|---|
| Emulsion contenant 15 % d'acides-β (extraits de houblon) | Extrait de houblon | 3 | 3 |
| | Eau | 4 | |

5.2.1.10 Evaluation de la solution de monochloramine

D'après Chauwin, Launay, et van Haute 2015, la monochloramine est obtenue en faisant réagir une formulation à base d'ammoniac avec un agent de blanchiment à base d'hypochlorite de sodium (n° CAS 7681-52-9). Par l'intermédiaire du GT ESPA, les experts de l'Anses ont eu accès à la composition complète de la formulation d'ammoniac. Cette composition est confidentielle. La composition de la solution à base d'hypochlorite de sodium est aussi confidentielle.

Les experts de l'Anses ont analysé toutes les substances présentes à plus de 0,1 % dans la formulation d'ammoniac au travers de l'outil GreenScreen conformément à la méthode de comparaison des alternatives. La solution d'hypochlorite de sodium a été évaluée seulement sur la base de l'analyse GreenScreen de l'hypochlorite de sodium. Enfin, les dangers de la monochloramine, produit de la réaction des deux solutions précédentes, ont été évalués.

Les analyses GreenScreen de la monochloramine (n° CAS 10599-90-3) et de l'hypochlorite de sodium (n° CAS 7681-52-9) sont détaillées ci-dessous.

Identification et catégorisation des dangers des composés confidentiels de la formulation d'ammoniac

Parmi les substances confidentielles contenues dans la formulation d'ammoniac, l'une d'entre elle se voit attribuer la classe de danger 2.

Identification et catégorisation des dangers de l'hypochlorite de sodium (n° CAS 7681-52-9)

Le tableau ci-dessous décrit la correspondance entre les niveaux de danger attribués par les outils QCAT et GreenScreen.

Tableau 69 : Comparaison entre les niveaux de danger attribués aux effets de l'hypochlorite de sodium selon les outils QCAT et GreenScreen

| | Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | Ecotoxicité | Devenir dans l'environnement | |
|---------------------|-----------------------------|-------------|---|---|-------------|-----------------------------|-------------|------------------------------|---|
| | C | M | R | D | E | AT | AA | P | B |
| Niveaux QCAT | L | L | L | L | DG | L | vH | L | L |
| Niveaux GreenScreen | L | A réévaluer | L | L | A réévaluer | L | vH | L | L |

L'ensemble des données utilisées pour attribuer un niveau de danger selon l'outil QCAT permet d'attribuer le même niveau de danger selon l'outil GreenScreen.

Les données permettant d'attribuer les niveaux de danger pour la cancérogénicité, la toxicité pour la reproduction et le développement, la toxicité humaine aiguë, l'écotoxicité et le devenir dans l'environnement proviennent toutes de sources de l'étape 1 ou 2. Ainsi, les experts ont décidé d'attribuer un niveau de confiance élevé à l'ensemble de ces niveaux de danger. Les données relatives à la mutagénicité sont issues d'une source de l'étape 3 (GHS Japon) ; les experts ont souhaité rechercher des informations complémentaires dans les sources de l'outil GreenScreen pour cet effet.

La perturbation endocrinienne pour laquelle l'utilisation de l'outil QCAT n'a pas permis d'attribuer un niveau de danger a été réévaluée au travers de l'outil GreenScreen.

Le tableau ci-dessous détaille la synthèse des informations permettant d'attribuer un niveau de danger à chacun des effets étudiés selon l'outil GreenScreen pour l'hypochlorite de sodium (n° CAS 7681-52-9).

Tableau 70 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil GreenScreen pour l'hypochlorite de sodium

| Effets | Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | |
|---------------------|--|--|---|-----------------------|--|-----------------------------|--|--|---|--|
| | C | M | R | D | E | AT | ST | | N | SnS |
| | | | | | | | Administration unique | Administration répétée | Administrations, unique et répétée | |
| Données disponibles | Effet évalué par QCAT | (Rapport d'évaluation du risque concernant le chlore actif libéré à partir d'hypochlorite de sodium, Italie) Essais <i>in vitro</i> positifs en cohérence avec la capacité de l'hypochlorite de sodium à générer des espèces réactives de l'oxygène. Résultats négatifs <i>in vivo</i> | Effets évalués par QCAT | | (Rapport d'évaluation du risque concernant le chlore actif libéré à partir d'hypochlorite de sodium, Italie) Sur la base des résultats expérimentaux disponibles, il n'y a pas d'indication montrant que le chlore actif libérant de l'hypochlorite de sodium affecte le système endocrinien. Les caractéristiques structurales du chlore actif libérant de l'hypochlorite de sodium ne sont pas susceptibles d'induire un potentiel perturbateur endocrinien. | Effet évalué par QCAT | (Québec CSST) STOT SE Catégorie 3 H335 - Peut irriter les voies respiratoires | (Rapport d'évaluation du risque concernant le chlore actif libéré à partir d'hypochlorite de sodium, Italie) Pas d'effet systémique ou changement morphologique par examen microscopique suite à une exposition à une solution d'hypochlorite de sodium par voie orale chez le rat et la souris Variation du poids corporel et effets sur le foie considérés comme secondaires à la toxicité locale induite par l'hypochlorite de sodium | (Rapport d'évaluation du risque concernant le chlore actif libéré à partir d'hypochlorite de sodium, Italie) Absence d'étude spécifique de neurotoxicité. Pas d'indication d'effet neurotoxique lors d'études aiguës, sub-aiguës, sub-chroniques et chroniques. La structure du chlore, de l'hypochlorite ou des acides hypochloreux ne présente pas de lien avec la structure de substances neurotoxiques connues. | (Rapport d'évaluation du risque concernant le chlore actif libéré à partir d'hypochlorite de sodium, Italie) 3 études de sensibilisation cutanée chez le cobaye négatives |
| Effets | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | |
| | SnR | IrS | IrE | AA | CA | P | B | Ex | F | |
| Données disponibles | (Rapport d'évaluation du risque concernant le chlore actif libéré à partir d'hypochlorite de sodium, Italie) Non sensibilisant respiratoire | (Règlement CLP) Substance pure : H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves Cette classification varie selon la concentration de l'hypochlorite de sodium en solution | (Règlement CLP) Substance pure : H318 - Provoque des lésions oculaires graves Cette classification varie selon la concentration de l'hypochlorite de sodium en solution | Effet évalué par QCAT | (Règlement CLP) H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme Facteur M : 1 | Effets évalués par QCAT | | (GHS Nouvelle Zélande - CCID) 5.1.1B Liquide oxydant | (Québec CSST) Les solutions aqueuses d'hypochlorite de sodium sont ininflammables | |

Concernant la mutagénicité et la génotoxicité, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi, les experts se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le rapport d'évaluation du risque du « chlore actif libérant de l'hypochlorite de sodium » réalisé par l'Italie indique que des essais *in vitro* se sont révélés positifs. Cela confirme la capacité de l'hypochlorite de sodium à générer des espèces réactives de l'oxygène. Cependant, les résultats d'études *in vivo* sont négatifs et permettent d'assurer que l'hypochlorite de sodium ne possède pas de potentiel génotoxique. Sur la base de ces informations, un niveau de danger « faible » (L) est attribué à cet effet avec un niveau de confiance élevé.

Concernant l'activité endocrinienne, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi, les experts se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. D'après le rapport d'évaluation de l'Italie, sur la base des résultats expérimentaux disponibles, il n'y a pas d'indication montrant que le chlore actif libérant de l'hypochlorite de sodium affecte le système endocrinien. De plus, les caractéristiques structurales du chlore actif libérant de l'hypochlorite de sodium ne sont pas susceptibles d'induire un potentiel perturbateur endocrinien. Par conséquent, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant la toxicité systémique à administration unique (ST_{single}), aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources des étapes 1 et 2. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 3 pour évaluer cet effet. La substance est classée « H335 - Peut irriter les voies respiratoires » sur le site du Québec CSST. Ainsi, un niveau de danger « modéré » (M) avec un niveau de confiance faible est attribué à cet effet.

Concernant la toxicité systémique à administration répétée (ST_{repeated}), aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. D'après le rapport d'évaluation italien, aucun effet systémique ou changement morphologique n'a pu être observé par examen microscopique suite à une exposition à une solution d'hypochlorite de sodium par voie orale chez le rat et la souris. Des variations du poids corporel et des effets sur le foie ont été observés mais sont considérés comme secondaires à la toxicité locale induite par l'hypochlorite de sodium. Sur la base de ces informations, un niveau de danger « faible » (L) est attribué à cet effet avec un niveau de confiance élevé.

Concernant la neurotoxicité (administrations unique et répétée), aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Bien qu'aucune étude de neurotoxicité ne soit disponible, le rapport d'évaluation de l'hypochlorite de sodium rapporte l'absence d'effet neurotoxique lors d'études aiguës, sub-aiguës, sub-chroniques et chroniques. De plus, la structure du chlore, de l'hypochlorite ou des acides hypochloreux ne présente pas de lien avec la structure de substances neurotoxiques connues. En conséquence, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant l'irritation cutanée, la substance est classée « H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves » d'après le règlement CLP. Néanmoins, les solutions aqueuses d'hypochlorite de sodium requièrent des classifications différentes selon leur concentration. En application de l'annexe I du règlement CLP, comme il n'existe pas de données sur le mélange comme tel mais qu'il existe des données sur les composants (hypochlorite de sodium), la classification du mélange peut se baser sur la théorie de l'additivité, selon laquelle chaque composant corrosif ou irritant contribue aux propriétés

totales de corrosion ou d'irritation du mélange en fonction de sa puissance et de sa concentration. La classification corrosive ou irritante du mélange est ainsi déterminée par les limites de concentration génériques des composants du mélange classés corrosifs ou irritants pour la peau. Ici, compte tenu de la concentration d'hypochlorite de sodium classé corrosif de catégorie 1B, la solution finale à base d'hypochlorite de sodium est classée « H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves » (catégorie 1) selon le règlement CLP. Il s'agit d'une source de l'étape 1 qui permet d'attribuer un niveau de danger très fort (vH) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant l'irritation oculaire, la substance est classée « H318 - Provoque des lésions oculaires graves » d'après le règlement CLP. Néanmoins, les solutions aqueuses d'hypochlorite de sodium requièrent des classifications différentes selon leur concentration. En application de l'annexe I du règlement CLP, comme il n'existe pas de données sur le mélange comme tel mais qu'il existe des données sur les composants (hypochlorite de sodium), la classification du mélange peut se baser sur la théorie de l'additivité, selon laquelle chaque composant corrosif ou irritant contribue aux propriétés totales de corrosion ou d'irritation du mélange en fonction de sa puissance et de sa concentration. La classification corrosive ou irritante du mélange est ainsi déterminée par des limites de concentration génériques définies dans le règlement. Ici, compte tenu de la concentration d'hypochlorite de sodium classé dans la catégorie 1 pour les effets oculaires, la solution finale à base d'hypochlorite de sodium est classée « H318 - Provoque des lésions oculaires graves » (catégorie 1) selon le règlement CLP. Il s'agit d'une source de l'étape 1 qui permet d'attribuer un niveau de danger très fort (vH) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant la sensibilisation cutanée, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le rapport d'évaluation de l'hypochlorite de sodium mentionne 3 études négatives de sensibilisation cutanée chez le cobaye. Ainsi, un niveau de danger « faible » (L) est attribué à cet effet avec un niveau de confiance élevé.

Concernant la sensibilisation respiratoire, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le rapport d'évaluation du chlore actif libéré à partir d'hypochlorite de sodium réalisé par l'Italie indique que les aérosols d'hypochlorite de sodium ne sont pas sensibilisants respiratoires. Néanmoins, les experts de l'Anses considèrent que l'hypochlorite de sodium est une substance irritante pouvant induire de l'asthme. Ainsi, un niveau de danger « modéré » (M) est attribué à cet effet avec un niveau de confiance élevé.

Concernant la toxicité chronique aquatique, la substance est classée « H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme » par le règlement CLP avec un facteur multiplicateur (facteur M) de 1. Ainsi, en appliquant ce facteur M, la solution finale à base d'hypochlorite de sodium n'est pas classée dans la catégorie de toxicité chronique 1 mais dans la catégorie 2 (car $M \times 10 \times \text{toxicité chronique 1} \geq 25\%$, en application de l'annexe I, tableau 4.1.2 du règlement CLP). Le règlement CLP fait partie des sources prioritaires de l'étape 1 qui attribue un niveau de danger « fort » (H) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant la réactivité, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources des étapes 1 et 2. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 3 pour évaluer cet effet. La substance est classée 5.1.1B « Liquide oxydant » par la Nouvelle Zélande. Cette classification correspond à la mention de danger du GHS « H272 - peut

aggraver un incendie ; comburant ». Pour cette mention de danger, l'outil GreenScreen laisse le choix d'attribuer un niveau de danger fort ou modéré. Compte tenu de la concentration de la solution d'hypochlorite de sodium mise en œuvre, les experts ont attribué un niveau de danger « modéré » (M) avec un niveau de confiance faible à cet effet.

Concernant l'inflammabilité, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources des étapes 1 et 2. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 3 pour évaluer cet effet. Le site du Québec CSST indique que les solutions aqueuses d'hypochlorite de sodium sont ininflammables. Ainsi, un niveau de danger « faible » (L) est attribué à cet effet avec un niveau de confiance faible.

Le tableau ci-dessous décrit l'attribution des niveaux de danger au regard des données identifiées.

Tableau 71 : Niveaux de danger attribués aux effets de l'hypochlorite de sodium selon l'outil GreenScreen

| Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | |
|-----------------------------|---|---|---|---|-----------------------------|----------------------|------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-------------|----|------------------------------|---|------------------------------|---|
| C | M | R | D | E | AT | ST _{single} | ST _{repeated} | N | SnS | SnR | IrS | IrE | AA | CA | P | B | Rx | F |
| L | L | L | L | L | L | M | L | L | L | M | vH | vH | vH | H | L | L | M | L |

La substance est classée avec un niveau de danger « très fort » (vH) sur l'irritation cutanée et oculaire. Selon l'outil GreenScreen, la substance se voit attribuer la classe initiale 2.

Pour pouvoir attribuer une classe finale à la substance, les données manquantes doivent être analysées. Aucune des conditions décrites dans l'outil GreenScreen n'est remplie pour renforcer le classement de la substance. Par conséquent, la substance reste classée 2 (substance chimique très dangereuse).

Identification et catégorisation des dangers de la monochloramine (n° CAS 10599-90-3)

Le tableau ci-dessous décrit la correspondance entre les niveaux de danger attribués par les outils QCAT et GreenScreen.

Tableau 72 : Comparaison entre les niveaux de danger attribués aux effets de la monochloramine selon les outils QCAT et GreenScreen

| | Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | Ecotoxicité | Devenir dans l'environnement | |
|---------------------|-----------------------------|---|-------------|-------------|-------------|-----------------------------|-------------|------------------------------|-------------|
| | C | M | R | D | E | AT | AA | P | B |
| Niveaux QCAT | L | L | L | L | DG | H | vH | L | L |
| Niveaux GreenScreen | L | L | A réévaluer | A réévaluer | A réévaluer | A réévaluer | vH | A réévaluer | A réévaluer |

L'ensemble des données utilisées pour attribuer un niveau de danger selon l'outil QCAT permet d'attribuer le même niveau de danger selon l'outil GreenScreen.

Les données permettant d'attribuer les niveaux de danger à la cancérogénicité, la mutagénicité et la toxicité aquatique proviennent de sources des étapes 1 et 2. Ainsi, les experts ont décidé d'attribuer un niveau de confiance élevé à l'ensemble de ces niveaux de danger. Les données

relatives à la reprotoxicité, la toxicité sur le développement, la toxicité aiguë chez les mammifères, la persistance et la bioaccumulation proviennent du dossier d'enregistrement de la substance sur le site de l'ECHA. Les experts ont souhaité réévaluer ces effets au travers de l'outil GreenScreen pour pouvoir affiner leur évaluation en consultant d'autres sources d'informations disponibles aux étapes 2 et 3 de l'outil GreenScreen.

La perturbation endocrinienne pour laquelle l'utilisation de l'outil QCAT n'a pas permis d'attribuer un niveau de danger a été réévaluée au travers de l'outil GreenScreen.

Le tableau ci-dessous détaille la synthèse des informations permettant d'attribuer un niveau de danger à chacun des effets étudiés selon l'outil GreenScreen pour la monochloramine (n° CAS 10599-90-3).

Tableau 73 : Synthèse des données ayant servi à la détermination des niveaux de danger en appliquant l'outil GreenScreen pour la monochloramine

| Effets | Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | |
|-----------------------------|-----------------------------|---|--|---|--|---|--|--|---|---|
| | C | M | R | D | E | AT | ST | | N | SnS |
| | | | | | | | ST _{single} | ST _{repeated} | | |
| Données disponibles | Effets évalués par QCAT | | (IRIS US EPA) Pas d'effet reprotoxique chez le rat dans une étude subchronique NOAEL = 10 mg/kg pc/j | (IRIS US EPA) Test de toxicité sur le développement chez le rat Exposition à 0, 1, 10, 100 mg/L de monochloramine dans l'eau de boisson pendant 2,5 mois avant et pendant la gestation. Pas d'effet sur le développement NOAEL = 100 mg/L | Pas de données | (IUCLID - ECHA) Sévère dyspnée chez l'animal suite à une exposition à des vapeurs d'une solution aqueuse contenant en quantités équimolaires d'hypochlorite de sodium et d'hydroxyde d'ammonium Epiderm™ skin corrosivity test : viabilité du tissu de 17 % après 3 min d'exposition à la monochloramine et de 4,7 % après 1h | (HSDB) Irritant pour le système respiratoire (IUCLID - ECHA) Exposition à la monochloramine 6h/j, pendant 2 j, par inhalation : effets adverses et irréversibles sur le tractus respiratoire à 18,8 et 53,5 µg/L (changements histopathologiques sur le tractus respiratoire – dus à une irritation aiguë locale sur le système respiratoire) | (IUCLID - ECHA) Mêmes données que ST _{single} Ces données montrent qu'une exposition répétée au-delà de 28 j entraînerait des effets adverses sur le système respiratoire à des concentrations inférieures à la valeur guide du CLP de 600 µg/L | (IRIS US EPA) Pas d'effet clinique suite à une exposition à de l'eau chlorée à la plus forte concentration testée (200 ppm) chez le rat (IUCLID - ECHA) Pas d'effet rapporté sur le SNC par inhalation chez le rat | Aucune donnée indiquant des effets sensibilisants |
| Toxicité humaine (groupe 2) | | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | | |
| Effets | SnR | IrS | IrE | AA | CA | P | B | Ex | F | |
| Données disponibles | Pas de données | (IUCLID - ECHA) Test de corrosion cutanée <i>in vitro</i> OCDE 431 Monochloramine à 1 % Résultats : corrosif | (HSDB) Irritant oculaire | Effet évalué par QCAT | (INERIS) LOEC (invertébré, 105 j) = 0,0034 mg/L LOEC (poisson, 147 j) = 0,043 mg/L | (CEPA, liste des substances toxiques) Les chloramines inorganiques ne sont pas persistantes. Dans les eaux de surface, les données disponibles suggèrent que les chloramines inorganiques ont une t _{1/2} s'étendant de 1 min à 23 j selon les conditions expérimentales. | (CEPA, liste des substances toxiques) Bioaccumulation de la monochloramine (substance inorganique) improbable (la présence des chloramines est transitoire et forte réaction avec les substances organiques) | (IUCLID - ECHA) Auto-classification Met. Corr. 1 H290 Peut être corrosif pour les métaux (GESTIS) Classification ADR : liquide corrosif (UN3093) | (IUCLID - ECHA) La substance se décompose à 28°C. Sur la base de la structure chimique de solution analogue (ammoniac à 1 % en masse), le point éclair ne devrait pas se situer en-dessous de la température de décomposition de 28°C. | |

Concernant l'activité endocrinienne et la sensibilisation respiratoire, aucune information n'a été trouvée dans l'ensemble des sources à consulter selon l'outil GreenScreen. Un « manque de donnée » (DG) est attribué à ces deux effets.

Concernant la reprotoxicité, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Une évaluation IRIS de l'US EPA rapporte une étude subchronique montrant l'absence d'effet reprotoxique chez le rat. Sur la base de cette étude, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant la toxicité sur le développement, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. L'évaluation IRIS de l'US EPA rapporte l'absence d'effet développemental chez le rat dans une étude de toxicité sur le développement prénatal. Sur la base de cette étude, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant la toxicité aiguë, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Aucune donnée complémentaire aux informations fournies dans le dossier d'enregistrement de la substance et exploitées dans le module QCAT n'a été identifiée. Un niveau de danger « fort » (H) est attribué à cet effet avec un niveau de confiance faible car les données relatives à la toxicité aiguë dans le dossier d'enregistrement ont été évaluées selon un score Klimisch de 4.

Concernant la toxicité systémique à administration unique (ST_{single}), aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. La base de données HSDB rapporte que la monochloramine est irritante pour le système respiratoire. De plus, d'après le dossier d'enregistrement de la substance sur le site de l'ECHA, une exposition de deux jours par inhalation (6h/j) à la monochloramine a induit des effets adverses et irréversibles sur le tractus respiratoire chez le rat (changements histopathologiques dus à une irritation locale) à des concentrations de 18,8 et 53,5 µg/L. Ces résultats montrent que la monochloramine générerait des effets adverses après une exposition répétée de 28 jours à des concentrations inférieures à la valeur guide de 600 µg/L selon le Règlement CLP. S'agissant d'une hypothèse, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « fort » (H) avec un niveau de confiance faible à cet effet.

Concernant la toxicité systémique à administration répétée (ST_{repeated}), aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Sur la base des données identifiées pour la toxicité systémique à administration unique ci-dessus, il est conclu que la monochloramine générerait des effets adverses après une exposition répétée sur le long terme (90 jours) à des concentrations inférieures à la valeur guide de 200 µg/L selon le Règlement CLP. S'agissant d'une hypothèse, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « fort » (H) avec un niveau de confiance faible à cet effet.

Concernant la neurotoxicité (administrations unique et répétée), aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. L'évaluation IRIS de l'US EPA rapporte l'absence d'effet clinique suite à une exposition à de l'eau chlorée à la plus forte concentration testée (200 ppm) chez le rat. Par ailleurs, d'après le dossier d'enregistrement de la substance,

les études de toxicité aiguë et subaiguë chez le rat n'ont pas montré d'effet sur le système nerveux central. Par conséquent, un niveau de danger « faible » (L) est attribué à cet effet avec un niveau de confiance élevé.

Concernant l'irritation cutanée, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Le dossier d'enregistrement de la monochloramine rapporte les résultats d'un test de corrosion cutanée *in vitro* selon la ligne directrice OCDE 431 (score Klimisch de 1) avec 1 % de monochloramine. Ce test s'est révélé positif. Ainsi, les experts de l'Anses ont attribué un niveau de danger « très fort » (vH) avec un niveau de confiance élevé à cet effet.

Concernant la sensibilisation cutanée, aucune information n'a été identifiée *via* les différentes sources de l'outil GreenScreen. Néanmoins, aucune des données identifiées pour d'autres effets n'a montré des réactions de sensibilisation. Ainsi, un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance faible est attribué à cet effet.

Concernant la toxicité oculaire, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. La base de données toxicologiques HSDB indique que la monochloramine est une substance irritante pour les yeux. Sur la base de cette information et en l'absence de données quantitatives, un niveau de danger « fort » (H) avec un niveau de confiance faible est attribué à cet effet.

Concernant la toxicité aquatique chronique, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Un rapport de l'INERIS indique une LOEC (invertébré, 105 j) de 0,0034 mg/L et une LOEC (poisson, 147 j) de 0,043 mg/L. Par conséquent, les experts de l'Anses attribuent un niveau de danger « très fort » (vH) avec un niveau de confiance élevé à cet effet car les valeurs de LOEC sont inférieures à 0,1 mg/L.

Concernant la persistance, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources des étapes 1 et 2. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 3 pour évaluer cet effet. Les chloramines inorganiques, incluant la monochloramine, sont citées dans la liste des substances toxiques du CEPA (Canadian Environmental Protection Act). Il est rapporté que ces composés ne sont pas persistants. Dans les eaux de surface, les données disponibles suggèrent que les chloramines inorganiques présentent une $t_{1/2}$ s'étendant de 1 min à 23 j selon les conditions expérimentales. Ainsi, un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance faible est attribué à cet effet.

Concernant la bioaccumulation, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources des étapes 1 et 2. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 3 pour évaluer cet effet. D'après les données de la liste des substances toxiques du CEPA, la monochloramine n'est pas susceptible de se bioaccumuler car cette substance est inorganique. De plus, la présence des chloramines inorganiques est transitoire et ces composés réagissent fortement avec les substances organiques. Ainsi, un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance faible est attribué à cet effet.

Concernant la réactivité, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Une auto-classification Met. Corr. 1 « H290 - Peut être corrosif pour les métaux » est disponible sur le site de l'ECHA. Cette information est confirmée par la base de données Gestis qui rapporte que la monochloramine est classée « liquide corrosif » selon la classification ADR.

Sur la base de ces informations et en l'absence de données quantitatives, un niveau de danger « modéré » (M) avec un niveau de confiance faible est attribué à cet effet.

Concernant l'inflammabilité, aucune classification n'a été trouvée dans la liste des sources de l'étape 1. Ainsi les experts de l'Anses se sont appuyés sur les sources de l'étape 2 pour évaluer cet effet. Seul le dossier d'enregistrement de la substance fournit des informations sur cet effet. La substance se décompose à 28°C. Sur la base de la structure chimique de solution analogue (ammoniac à 1 % en masse), le point éclair ne devrait pas se situer en-dessous de la température de décomposition de 28°C. Ces données ont été évaluées selon un score Klimisch de 2. Par conséquent, un niveau de danger « faible » (L) avec un niveau de confiance faible est attribué à cet effet.

Le tableau ci-dessous décrit l'attribution des niveaux de danger au regard des données identifiées.

Tableau 74 : Niveaux de danger attribués aux effets de la monochloramine selon l'outil GreenScreen

| Toxicité humaine (groupe 1) | | | | | Toxicité humaine (groupe 2) | | | | | | | | Ecotoxicité | | Devenir dans l'environnement | | Propriétés physico-chimiques | |
|-----------------------------|---|---|---|----|-----------------------------|----------------------|------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-------------|----|------------------------------|---|------------------------------|---|
| C | M | R | D | E | AT | ST _{single} | ST _{repeated} | N | SnS | SnR | IrS | IrE | AA | CA | P | B | Rx | F |
| L | L | L | L | DG | H | H | H | L | L | DG | vH | H | vH | vH | L | L | M | L |

La substance est classée avec un niveau de danger « très fort » (vH) sur la toxicité aquatique aiguë et chronique ainsi que sur l'irritation cutanée. Selon l'outil GreenScreen, la substance se voit attribuer la classe initiale 2.

Pour pouvoir attribuer une classe finale à la substance, les données manquantes doivent être analysées. Aucune des conditions décrites dans l'outil GreenScreen n'est remplie pour renforcer le classement de la substance. Par conséquent, la substance reste classée 2 (substance chimique très dangereuse).

Evaluation de la solution de monochloramine issue de la réaction de la formulation d'ammoniac et de l'hypochlorite de sodium

Le tableau ci-dessous récapitule l'évaluation des dangers selon l'outil GreenScreen de la solution de monochloramine et des réactifs pour obtenir cette solution (formulation d'ammoniac et hypochlorite de sodium).

Tableau 75 : Evaluation de la solution de monochloramine et des réactifs pour obtenir cette solution (formulation d'ammoniac et hypochlorite de sodium) selon l'outil GreenScreen

| | | Composition | Classe de danger selon GreenScreen des produits |
|---|--|----------------------------|---|
| Réactifs de départ | Formulation à base d'ammoniac | Substances confidentielles | 2 ²² |
| | Solution à base d'hypochlorite de sodium | Hypochlorite de sodium | 2 |
| Produit de réaction (alternative potentielle) | Monochloramine | Monochloramine | 2 |

5.2.1.11 Evaluation de la température d'extraction

L'outil GreenScreen ne peut être directement appliqué à l'alternative « température d'extraction » car il s'agit d'un procédé n'utilisant aucun agent chimique. Aucun danger n'ayant été identifié, cette alternative se voit attribuer la classe finale 4.

5.2.1.12 Conclusions du module danger GreenScreen

Le tableau ci-dessous synthétise l'ensemble des classifications GreenScreen des alternatives identifiées.

Tableau 76 : Evaluation des alternatives selon l'outil GreenScreen

| Alternatives potentielles | | Classes de danger selon GreenScreen |
|--|---------------------|-------------------------------------|
| Acide peracétique en solution à 5 % | | 2 |
| Acide peracétique en solution à 15 % | | 2 |
| Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β | | 3 |
| Betastab A | | 3 |
| Emulsion contenant 15 % d'acides-β (extraits de houblon) | | 3 |
| Usage combiné de Betastab A et d'hydroxyde de sodium | Betastab A | 3 |
| | Hydroxyde de sodium | 2 |

²² La classe 2 correspond à la classe la plus pénalisante de l'ensemble des composés confidentiels.

| | | | |
|----------------------------|---------------------|--|---|
| Solution de monochloramine | Réactifs de départ | Formulation à base d'ammoniac | 2 |
| | | Solution à base d'hypochlorite de sodium | 2 |
| | Produit de réaction | Monochloramine | 2 |
| Température d'extraction | | | 4 |

5.2.2 Le module « Conditions d'exposition »

Les critères suivants définis dans la méthode à appliquer doivent être complétés pour chacune des alternatives.

Tableau 77 : Critères d'évaluation du module « Conditions d'exposition »

| Critères | | | | |
|---|---|--|---|---|
| Pression de vapeur | 0-5 Pa Très peu volatil | 5-1000 Pa Modérément volatil | 1000-5000 Pa Volatil | > 5000 Pa Très volatil |
| Inflammabilité (Point éclair noté P_e et température d'ébullition notée T_{eb}) | $P_e > 60^\circ\text{C}$ Liquide et vapeurs non inflammables | $23^\circ\text{C} \leq P_e \leq 60^\circ\text{C}$ Liquide et vapeurs inflammables | $P_e < 23^\circ\text{C}$ $T_{eb} > 35^\circ\text{C}$ Liquide et vapeurs très inflammables | $P_e < 23^\circ\text{C}$ $T_{eb} \leq 35^\circ\text{C}$ Liquide et vapeurs extrêmement inflammables |
| Procédé | Clos | Clos mais ouvert régulièrement | Ouvert | Dispersif |
| Fréquence d'utilisation | Occasionnelle | Intermittente | Fréquente | Permanente |
| Quantité utilisée | Très faible | Faible | Intermédiaire | Elevée |

Conformément à la méthode, les critères « fréquence d'utilisation » et « quantité utilisée » sont d'abord à définir.

Les experts ont retenu la classification suivante :

Tableau 78 : Définitions des classes du critère "Fréquence d'utilisation"

| Fréquence d'utilisation | Utilisation annuelle | Utilisation mensuelle | Utilisation hebdomadaire | Utilisation quotidienne |
|-------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------|
| | Occasionnelle | Intermittente | Fréquente | Permanente |

Les experts du GT soulignent la difficulté de raisonner sur les quantités annuelles de formaldéhyde utilisées dans le secteur d'activité. Cet AT est utilisé quotidiennement mais

seulement sur une campagne dont la durée est d'environ 3-4 mois. De même, la quantité d'ajout de formaldéhyde dépend du type de diffuseur et du type de contamination (SNFS 2016). Ceci complexifie davantage le calcul des quantités annuelles utilisées. Pour ce module relatif aux conditions d'exposition, il a été décidé de calculer les quantités de formaldéhyde et des alternatives utilisées pour une campagne avec un type de diffuseur particulier (diffuseur à rotation horizontale, majoritairement utilisé actuellement en sucrerie). Ceci permet de comparer les quantités nécessaires de formaldéhyde par rapport aux quantités des alternatives pour traiter les contaminations microbiennes sur l'ensemble d'une campagne sucrière. Les experts n'ont pas tenu compte du nombre d'injections d'AT réalisé en moyenne car cette information n'était pas disponible.

Tableau 79 : Définitions des classes du critère "Quantité utilisée"

| | | | | |
|--|--------------------|-------------------|----------------------|---------------------|
| Quantité utilisée pour une campagne sucrière | Inférieure à 10 L | Entre 10 et 100 L | Entre 100 et 1000 L | Supérieure à 1000 L |
| | Très faible | Faible | Intermédiaire | Elevée |

Pour le calcul du critère « quantité utilisée pour une campagne sucrière », il a été nécessaire de connaître la quantité totale d'AT employée sur toute une campagne d'une durée moyenne de 126 j²³. Considérant un flux de cossettes dans un diffuseur de 200-400 tonnes/h (SNFS 2016), il est estimé qu'une campagne consomme au total entre 604 800 et 1 209 600 tonnes de betteraves. Les experts de l'Anses ont considéré ces chiffres pour toutes les hypothèses formulées par la suite. Afin de calculer la quantité totale d'AT employée sur toute une campagne, les experts se sont basés sur les quantités moyennes d'AT à employer par tonne de betteraves rapportées par l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), les avis de l'Anses ou la littérature.

5.2.2.1 Evaluation du formaldéhyde en solution aqueuse à 30%

La solution de formaldéhyde utilisée en sucrerie contient 30 % de formaldéhyde.

Les expositions potentielles à cette solution peuvent avoir lieu lors :

- des opérations de dépotage de la solution de formaldéhyde depuis des camions-citernes vers des conteneurs de stockage. Cette opération a généralement lieu 1 à 2 fois par an. Ceci permet de stocker quarante tonnes de solution de formaldéhyde en moyenne.
- de la distribution vers les tanks de stockage des sirops s'ils sont éloignés du circuit général de la solution de formaldéhyde. Dans ce cas, l'ajout de la solution est effectué en semi-automatique, c'est-à-dire par acheminement en conteneurs (de l'ordre de 1 tonne) ou en camion-citerne vers le point d'injection, puis par connexion à un système de pompe ou d'air comprimé (SNFS 2015). Cet ajout de solution de formaldéhyde en surface des tanks de stockage des sirops est très ponctuel et n'est même parfois pas

²³ Les données macroéconomiques de la filière indiquent que la durée des trois dernières campagnes 2019, 2018 et 2017 était respectivement de 115 j, 134 j et 130 j. Les experts de l'Anses ont donc considéré que la durée moyenne d'une campagne sucrière était de 126 j.

nécessaire. Les experts de l'Anses ont estimé que dans un pire cas, 1 injection d'environ 2 000 tonnes de solution de formaldéhyde pourrait avoir lieu durant une campagne sucrière afin de conserver les sirops concentrés.

- Les opérateurs ne sont *a priori* pas exposés à la solution de formaldéhyde lors de la diffusion, sauf en cas d'accidents/fuites. La solution est acheminée vers le diffuseur *via* un circuit de distribution étanche et résistant à l'action physique et chimique du produit. Ainsi, le dispositif d'injection de la solution de formaldéhyde en diffusion est automatisé et piloté à partir d'un système de contrôle commande de l'usine, sans aucune intervention manuelle.
 - Considérant la quantité maximale de formaldéhyde autorisée par l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), à savoir 120 g/t de betteraves, et la quantité totale de betteraves consommées (entre 604 800 et 1 209 600 tonnes), les experts de l'Anses ont estimé que la quantité totale de solution de formaldéhyde²⁴ à 30 % utilisée pour une campagne sucrière serait comprise entre 241,9 et 483,8 tonnes, soit entre **219,9.10³ et 439,9. 10³ L**.
 - Considérant la consommation réelle rapportée par le SNFS, à savoir 20-25 g de formaldéhyde par tonne de betteraves, la quantité totale de solution de formaldéhyde à 30 % utilisée durant une campagne sucrière est comprise entre 50,4 et 100,8 tonnes, soit entre **45,8.10³ et 91,6.10³ L**.
- Il n'y a *a priori* pas non plus d'exposition lors du nettoyage du diffuseur car il est réalisé en vase clos. En fin de campagne les circuits sont vidangés et rincés.

En considérant toutes ces potentielles expositions au formaldéhyde, les experts de l'Anses ont retenu la classe « clos » pour le critère « Procédé ».

Concernant la fréquence d'utilisation du formaldéhyde, bien que les dépotages n'aient lieu qu'une à 2 fois par an, les injections au niveau du diffuseur restent quotidiennes durant la campagne sucrière. Les experts de l'Anses ont donc attribué la classe « permanente » pour le critère « fréquence d'utilisation ».

Enfin, les quantités totales de solution de formaldéhyde à 30 % utilisées pour une campagne sucrière excèdent les 1000 L. La classe « élevée » est donc attribué au critère « quantité utilisée pour une campagne sucrière ».

Les critères d'exposition sont complétés pour la solution de formaldéhyde à 30 % dans le tableau ci-dessous.

²⁴ Masse volumique d'une solution de formaldéhyde à 30 % : 1,1 g/cm³ à 20°C (FDS fournie dans le dossier du pétitionnaire de demande d'extension d'autorisation d'emploi du formol en sucrerie en tant qu'auxiliaire technologique (Saisine n° 2013-SA-0107)).

Tableau 80 : Evaluation des "Conditions d'exposition" pour le formaldéhyde en solution aqueuse à 30 %

| Critères d'évaluation des « Conditions d'exposition » | Formaldéhyde en solution aqueuse à 30 % |
|---|---|
| Pression de vapeur (Pa) | > 5000 Pa (par calcul) Très volatil |
| Inflammabilité (°C) | Pe = 80-85°C (FDS - dossier de pétitionnaire saisine n° 2013-SA-0107) Liquide et vapeurs non inflammables |
| Procédé utilisé | Clos |
| Fréquence d'utilisation | Permanent |
| Quantité utilisée pour une campagne sucrière | Elevée |
| Classes des « Conditions d'exposition » | Classe 3 |

Malgré les quantités annuelles utilisées et la forte volatilité du formaldéhyde en solution aqueuse à 30 %, cette solution est utilisée dans un procédé clos. Ainsi les experts de l'Anses ont attribué la classe 3 « Conditions d'exposition faibles ».

5.2.2.2 Evaluation de l'acide peracétique en solution à 5%

Les experts de l'Anses n'ont pas identifié d'information sur la fréquence d'utilisation d'une solution d'acide peracétique à 5 % en sucrerie. Néanmoins, en se basant sur l'évaluation de la solution de formaldéhyde, ils estiment que la classe attribuée à ce critère devrait être identique, i.e. la classe « permanent ».

Concernant le procédé, le SNFS a rapporté que ce type de produit devait d'abord être introduit dans un mélangeur du fait de ses propriétés corrosives afin de limiter la corrosion dans le diffuseur. Les experts de l'Anses ont attribué la classe « clos » à ce critère.

Un avis de l'Anses relatif à une demande d'autorisation d'emploi de l'acide peracétique en sucrerie rapporte la quantité indicative maximale de 17 g de solution d'acide peracétique par tonne de betteraves (Saisine n° 2005-SA-0052, Saisine liée n° 2002-SA-108). Les experts ont tenu compte de cette valeur, bien que l'avis ne rapporte pas la concentration en acide peracétique dans la solution. Considérant la quantité totale de betteraves consommées lors d'une campagne (entre 604 800 et 1 209 600 tonnes), les experts de l'Anses ont estimé que la quantité totale de solution d'acide peracétique à 5 %²⁵ s'élèverait à 9 433-18 865 L. Par conséquent, la classe « élevée » a été attribuée au critère « quantité utilisée pour une campagne sucrière ».

Les critères, permettant d'évaluer les conditions d'expositions liées à l'utilisation de l'acide peracétique en solution à 5 % sont complétés dans le tableau suivant.

²⁵ Masse volumique d'une solution d'acide peracétique à 5 % : 1,09 g/cm³ à 20°C (FDS - Schülke).

Tableau 81 : Evaluation des « Conditions d'exposition » pour l'acide peracétique en solution à 5%

| | |
|---|---|
| Critères d'évaluation des « Conditions d'exposition » | Acide peracétique en solution à 5 % |
| Pression de vapeur (Pa) | 2700 Pa à ~20°C (FDS - Schülke) Volatil |
| Inflammabilité (°C) | Données non concluantes (FDS - Schülke) Pe = 80-90°C (FDS - dossier de pétitionnaire saisine n° 2013-SA-0193, liée 2011-SA-0142) Liquide et vapeurs non inflammables |
| Procédé utilisé | Clos |
| Fréquence d'utilisation | Permanent |
| Quantité utilisée pour une campagne sucrière | Elevée |
| Classes des « Conditions d'exposition » | Classe 3 |

Malgré les quantités annuelles utilisées et la volatilité de l'acide peracétique en solution à 5 %, cette alternative est utilisée dans un procédé clos. Ainsi les experts de l'Anses ont attribué la classe 3 « Conditions d'exposition faibles ».

5.2.2.3 Evaluation de l'acide peracétique en solution à 15%

Les experts de l'Anses n'ont pas identifié d'information sur la fréquence d'utilisation d'une solution d'acide peracétique à 15 % en sucrerie. Néanmoins, en se basant sur l'évaluation du formaldéhyde, ils estiment que la classe attribuée à ce critère devrait être identique, i.e. la classe « permanent ».

Concernant le procédé, le SNFS a rapporté que ce type de produit devait d'abord être introduit dans un mélangeur du fait de ses propriétés corrosives afin de limiter la corrosion dans le diffuseur. Les experts de l'Anses ont attribué la classe « clos » à ce critère.

A l'instar de la solution d'acide peracétique à 5 %, les experts ont considéré la quantité indicative maximale de 17 g de solution d'acide peracétique par tonne de betteraves. Considérant la quantité totale de betteraves consommées lors d'une campagne (entre 604 800 et 1 209 600 tonnes), les experts de l'Anses ont estimé que la quantité totale de solution d'acide peracétique à 15 %²⁶ s'élèverait à 8 941-17 881 L. Par conséquent, la classe « élevée » a été attribuée au critère « quantité utilisée pour une campagne sucrière ».

Les critères, permettant d'évaluer les conditions d'expositions liées à l'utilisation de l'acide peracétique en solution à 15 % sont complétés dans le tableau suivant.

²⁶ Masse volumique d'une solution d'acide peracétique à 15 % : 1,15 g/cm³ à 20°C (FDS - Schülke).

Tableau 82 : Evaluation des "Conditions d'exposition" pour l'acide peracétique en solution à 15 %

| | |
|---|---|
| Critères d'évaluation des « Conditions d'exposition » | Acide peracétique en solution à 15 % |
| Pression de vapeur (Pa) | 9100 Pa à ~50°C (FDS - Schülke) Très volatil |
| Inflammabilité (°C) | Pe = 76°C (FDS - Schülke) Liquide et vapeurs non inflammables |
| Procédé utilisé | Clos |
| Fréquence d'utilisation | Permanent |
| Quantité utilisée pour une campagne sucrière | Elevée |
| Classes des « Conditions d'exposition » | Classe 3 |

Malgré les quantités annuelles utilisées et la grande volatilité de l'acide peracétique en solution à 15 %, cette alternative est utilisée dans un procédé clos. Ainsi les experts de l'Anses ont attribué la classe 3 « Conditions d'exposition faibles ».

5.2.2.4 Evaluation de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10% d'acides- β

Les experts de l'Anses n'ont pas identifié d'information sur la fréquence d'utilisation de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β . Néanmoins, en se basant sur l'évaluation de la solution de formaldéhyde, ils estiment que la classe attribuée à ce critère devrait être identique, i.e. la classe « permanent ».

Les experts estiment que le produit est utilisé dans un procédé clos, comme la solution de formaldéhyde.

Dans l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), l'extrait de houblon en solution à 10 % d'acides- β ²⁷ est autorisé à la dose d'emploi maximale de 50 g/t de betteraves. Pour une campagne sucrière, il a donc été estimé que 29 647-59 294 L de cette solution seraient consommés. La classe « élevée » est donc attribuée au critère « quantité utilisée pour une campagne sucrière ».

Les critères, permettant d'évaluer les conditions d'expositions liées à l'utilisation de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β sont complétés dans le tableau suivant.

²⁷ Masse volumique de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β : 1,02 g/cm³ (FDS - BetaTec Hop Products commercialisant ce produit).

Tableau 83 : Evaluation des "Conditions d'exposition" pour l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β

| | |
|---|--|
| Critères d'évaluation des « Conditions d'exposition » | Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β |
| Pression de vapeur (Pa) | Pas de donnée disponible (FDS - BetaTec Hop Products) 184 Pa pour le composé le plus volatil dans l'extrait de houblon (CAS n° 8060-28-4), concentration non connue dans l'extrait (IUCLID - ECHA) Modérément volatil |
| Inflammabilité (°C) | Liquide et vapeurs non inflammables (FDS - BetaTec Hop Products) |
| Procédé utilisé | Clos |
| Fréquence d'utilisation | Permanent |
| Quantité utilisée pour une campagne sucrière | Elevée |
| Classes des « Conditions d'exposition » | Classe 4 |

Finalement, c'est le composé le plus volatil dans l'extrait de houblon (concentration inconnue dans l'extrait) qui va permettre d'évaluer l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β au travers du module « conditions d'exposition ».

Selon le site disséminé de l'ECHA, le composé le plus volatil dans l'extrait de houblon est modérément volatil. Par surestimation, l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β est aussi considéré modérément volatil. De plus, cet extrait est ininflammable et est utilisé en procédé clos. Ainsi, ce produit se voit attribuer la classe finale 4 « Conditions d'exposition estimées négligeables ».

5.2.2.5 Evaluation du produit Betastab A et de l'émulsion contenant 15% d'acides- β (extraits de houblon)

Les experts ont estimé que les critères, permettant d'évaluer les conditions d'expositions liées à l'utilisation du produit Betastab A ou de l'émulsion contenant 15 % d'acides- β , sont similaires à ceux de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β . Ainsi ces alternatives se voient attribuer la classe 4 « Conditions d'exposition estimées négligeables ».

5.2.2.6 Evaluation du Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium

Les experts de l'Anses n'ont pas identifié d'information sur la fréquence d'utilisation du Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium. Néanmoins, en se basant sur l'évaluation de la solution de formaldéhyde, ils estiment que la classe attribuée à ce critère devrait être identique, i.e. la classe « permanent ».

Ces deux produits sont utilisés dans un procédé clos.

La référence bibliographique rapportant l'utilisation de ces produits mentionne une quantité de 3 mg d'acides- β par kilogramme de betteraves (Pollach, Hein, et Rösner 1999). Néanmoins, le pourcentage d'acides- β contenu dans le produit Betastab A n'est pas spécifié. Aucune information n'est fournie sur la quantité de la solution d'hydroxyde de sodium. Les experts ont estimé que le critère « quantité utilisée pour une campagne sucrière » pour le produit Betastab A serait similaire à celui de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β . En se basant sur cette information, la classe « élevée » a été attribuée au critère « quantité utilisée pour une campagne sucrière ».

Les critères, permettant d'évaluer les conditions d'expositions liées à l'utilisation du Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium sont complétés dans le tableau suivant.

Tableau 84 : Evaluation des "Conditions d'exposition" pour le Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium

| Critères d'évaluation des « Conditions d'exposition » | Betastab A | Hydroxyde de sodium |
|---|--|--|
| Pression de vapeur (Pa) | 184 Pa pour le composé le plus volatil dans l'extrait de houblon (CAS n° 8060-28-4), concentration non connue dans l'extrait ²⁸ (IUCLID - ECHA) Modérément volatil | < 10 ⁻³ Pa Très peu volatil |
| Inflammabilité (°C) | Liquide et vapeurs non inflammables | Liquide et vapeurs non inflammables |
| Procédé utilisé | Clos | Clos |
| Fréquence d'utilisation | Permanent | Permanent |
| Quantité utilisée pour une campagne sucrière | Elevée | Elevée |
| Classes des « Conditions d'exposition » | Classe 4 | Classe 4 |

Selon le site disséminé de l'ECHA, le composé le plus volatil dans l'extrait de houblon est modérément volatil. Par surestimation, le Betastab A est aussi considéré modérément volatil. De plus, le Betastab A est ininflammable et est utilisé en procédé clos. Ainsi, les experts ont attribué la classe finale 4 « Conditions d'exposition estimées négligeables » à ce produit.

L'hydroxyde de sodium est très peu volatil, ininflammable et utilisé dans un procédé clos. Par conséquent, la classe 4 a aussi été attribuée à ce produit.

²⁸ La concentration de l'extrait de houblon dans le produit Betastab A n'est pas connue. Mais les experts estiment que cette concentration doit être proche de celle dans l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β .

5.2.2.7 Evaluation de la solution de monochloramine

La solution de monochloramine est issue de la réaction d'une solution d'ammoniac et d'une solution d'hypochlorite de sodium. Aucune information n'a été identifiée sur la fréquence d'injection de la solution de monochloramine issue de la réaction des deux solutions précédentes. Néanmoins, les experts estiment que la classe « permanent » peut être attribuée à ce critère, comme pour la solution de formaldéhyde. Le procédé impliquant l'usage de ces solutions est clos.

Dans l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), la solution de monochloramine est autorisée à la dose d'emploi maximale de 70 g/t de betteraves. Considérant la quantité totale de betteraves consommées lors d'une campagne (entre 604 800 et 1 209 600 tonnes), les experts de l'Anses ont estimé que la quantité totale de solution de monochloramine²⁹ s'élèverait à 42 000-84 000 L.

Les quantités totales utilisées de solution d'ammoniac et d'hypochlorite de sodium pour une campagne excèdent 1000 L (données confidentielles).

Les critères, permettant d'évaluer les conditions d'expositions liées à l'utilisation de la solution de monochloramine sont complétés dans le tableau suivant.

Tableau 85 : Evaluation des "Conditions d'exposition" pour la solution de monochloramine

| | Réactifs de départ | | Produit de réaction (alternative) |
|---|---|--|---|
| Critères d'évaluation des « Conditions d'exposition » | Solution d'ammoniac | Hypochlorite de sodium | Monochloramine |
| Pression de vapeur (Pa) | Pas de donnée disponible (FDS - dossier de pétitionnaire saisine n° 2017-SA-0007) | 2000-2500 Pa (compte tenu de la concentration de la solution - confidentielle) (par calcul) Volatil | 3 200 Pa (pression de vapeur d'une solution de monochloramine à 1 % à 25 °C) (IUCLID - ECHA) Volatil |
| Inflammabilité (°C) | > 93,3°C (FDS - dossier de pétitionnaire saisine n° 2017-SA-0007) Liquide et vapeurs non inflammables | > 111°C (IUCLID - ECHA) Liquide et vapeurs non inflammables | La substance se décompose à 28°C et le point éclair ne sera pas inférieur à cette température. (IUCLID - ECHA) Liquide et vapeurs non inflammables |
| Procédé utilisé | Clos | Clos | Clos |
| Fréquence d'utilisation | Permanent | Permanent | Permanent |
| Quantité utilisée pour une campagne sucrière | Elevée | Elevée | Elevée |

²⁹ Masse volumique d'une solution de monochloramine mesurée conformément à la norme NF T20-053 : 1,008 g/cm³ à 19°C (site disséminé de l'ECHA).

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| Classes des « Conditions d'exposition » | Classe 3 | Classe 3 | Classe 3 |
|---|----------|----------|----------|

La monochloramine est formée en vase clos en faisant réagir la solution d'ammoniac et la solution d'hypochlorite de sodium. Au regard des quantités annuelles utilisées et de la volatilité de ces solutions, les experts de l'Anses ont attribué la classe 3 « Conditions d'exposition faibles » à chacun de ces produits.

5.2.2.8 Evaluation de la température d'extraction

Il s'agit d'un procédé ne faisant pas intervenir d'agent chimique. Ainsi, les critères « pression de vapeur », « inflammabilité » et « quantité utilisée » sont des paramètres non pertinents pour cette alternative.

Les procédés thermiques sont généralement réalisés en vase clos pour diminuer les déperditions de chaleur. Ainsi, la classe « clos » a été attribuée au critère « Procédé utilisé ». N'ayant aucune information sur la fréquence d'utilisation du procédé, les experts ont attribué « non renseigné » au critère « Fréquence d'utilisation ».

Les critères d'exposition sont complétés pour le procédé température d'extraction dans le tableau ci-dessous.

Tableau 86 : Evaluation des "Conditions d'exposition" pour le procédé température d'extraction

| Critères d'évaluation des « Conditions d'exposition » | Procédé température d'extraction |
|---|----------------------------------|
| Pression de vapeur (Pa) | Non applicable |
| Inflammabilité (°C) | Non applicable |
| Procédé utilisé | Clos |
| Fréquence d'utilisation | Non renseigné |
| Quantité utilisée pour une campagne sucrière | Non applicable |
| Classes des « Conditions d'exposition » | Classe 4 |

N'ayant aucune exposition à un agent chimique, les experts ont attribué une classe 4 « Conditions d'exposition estimées négligeables » pour le procédé faisant varier la température d'extraction.

5.2.2.9 Bilan des évaluations des alternatives

Le tableau ci-dessous compare les évaluations de l'ensemble des produits.

Tableau 87 : Comparaison des alternatives selon le module "Conditions d'exposition"

| Critères d'évaluation des « Conditions d'exposition » | Formaldéhyde en solution à 30 % | Acide peracétique en solution à 5 % | Acide peracétique en solution à 15 % | Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β | Betastab A | Emulsion contenant 15 % d'acides-β | Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium | | Solution de monochloramine | | | Température d'extraction |
|---|--|-------------------------------------|---|--|--|--|--|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|--------------------------|
| | | | | | | | Betastab A | Hydroxyde de sodium | Réactifs de départ | | Produit de réaction | |
| | | | | | | | | | Solution d'ammoniac | Hypochlorite de sodium | | |
| Pression de vapeur (Pa) | > 5000 Pa (par calcul) Très volatil | 2700 Pa (FDS - Schülke) Volatil | 9100 Pa (FDS - Schülke) Très volatil | 184 Pa (composé le plus volatil dans l'extrait de houblon) (IUCLID – ECHA) Modérément volatil | 184 Pa (composé le plus volatil dans l'extrait de houblon) (IUCLID – ECHA) Modérément volatil | 184 Pa (composé le plus volatil dans l'extrait de houblon) (IUCLID – ECHA) Modérément volatil | Modérément volatil | < 10-3 Pa Très peu volatil | Pas de données | 2000-2500 Pa Volatil | 3 200 Pa (solution de monochloramine à 1 % à 25 °C) (IUCLID - ECHA) Volatil | Non applicable |
| Inflammabilité (°C) | Liquide et vapeurs non inflammables | Liquide et vapeurs non inflammables | Liquide et vapeurs non inflammables | Liquide et vapeurs non inflammables | Liquide et vapeurs non inflammables | Liquide et vapeurs non inflammables | Liquide et vapeurs non inflammables | Liquide et vapeurs non inflammables | Liquide et vapeurs non inflammables | Liquide et vapeurs non inflammables | Liquide et vapeurs non inflammables | Non applicable |
| Procédé utilisé | Clos | Clos | Clos | Clos | Clos | Clos | Clos | Clos | Clos | Clos | Clos | Clos |
| Fréquence d'utilisation | Permanent | Permanent | Permanent | Permanent | Permanent | Permanent | Permanent | Permanent | Permanent | Permanent | Permanent | Non renseigné |
| Quantité utilisée pour une campagne sucrière | Elevée | Elevée | Elevée | Elevée | Elevée | Elevée | Elevée | Elevée | Elevée | Elevée | Elevée | Non applicable |
| Classes des « Conditions d'exposition » | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 3 | 3 | 3 | 4 |

5.2.3 Le module « Estimation des coûts de substitution »

Pour ce module relatif aux coûts de substitution, les experts de l'Anses ont analysé les coûts directs associés à l'utilisation de produits alternatifs au formaldéhyde correspondant :

- au coût lié à l'achat et à l'utilisation de chaque alternative durant une campagne sucrière d'une durée moyenne de 126 j (cf. 5.2.2 Le module « Conditions d'exposition ») ;
- aux coûts logistiques associés à l'utilisation de chaque alternative (manipulations supplémentaires ou spécifiques, pompage, etc.), le cas échéant, en comparaison avec l'utilisation du formaldéhyde.

Les coûts du scénario de référence (pratique actuelle avec la solution de formaldéhyde à 30 %) ont été également calculés car les coûts des scénarios de substitution sont évalués en termes de différence avec le coût du scénario de référence.

Tous les coûts correspondent à une campagne sucrière de 126 j (cf. 5.2.2 Le module « Conditions d'exposition »).

5.2.3.1 Evaluation du coût de la solution de formaldéhyde à 30% (scénario de référence)

L'analyse des coûts de substitution du scénario de référence se concentre uniquement sur les coûts directs liés à l'achat et l'utilisation de la solution de formaldéhyde à 30 % ; les coûts logistiques n'étant évalués que pour les alternatives, lorsqu'elles présentent des coûts spécifiques, par rapport à l'utilisation du formaldéhyde.

Les données et hypothèses utilisées pour le calcul du coût direct lié à l'utilisation de la solution de formaldéhyde à 30 % sont les suivantes :

- Prix de la solution de formaldéhyde à 30 % : ~200€/t de solution³⁰.
- Quantité de betteraves consommées sur une ligne de production pendant une campagne annuelle :
 - Minimum : 200 (t/h) x 24h x 126 jours = 604 800 tonnes
 - Maximum : 400 (t/h) x 24h x 126 jours = 1 209 600 tonnes

Les experts de l'Anses ont considéré deux scénarios pour estimer la quantité de solution de formaldéhyde à 30 % utilisée durant une campagne sucrière :

- Le scénario 1 est basé sur la dose maximale d'emploi de formaldéhyde autorisée par l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), à savoir 120 g de formaldéhyde par tonne de betterave. A partir de cette valeur, il est estimé que la quantité totale de solution de formaldéhyde à 30 % utilisée durant une campagne sucrière est comprise entre 241,9 et 483,8 tonnes (cf. 5.2.2 Le module « Conditions d'exposition »).
- Le scénario 2 est basé sur la consommation réelle actuelle rapportée par le SNFS à savoir 20-25 g de formaldéhyde par tonne de betteraves (SNFS 2016). A partir de cette

³⁰ Information fournie par la société Prodechim.

valeur, il est estimé que la quantité totale de solution de formaldéhyde à 30 % utilisée durant une campagne sucrière est comprise entre 50,4 et 100,8 tonnes (cf. 5.2.2 Le module « Conditions d'exposition »).

Les experts de l'Anses soulignent que cette estimation est en cohérence avec la consommation annuelle de solution de formaldéhyde rapportée par le SNFS, à savoir 80 tonnes/an (SNFS 2016).

Tableau 88 : Evaluation des coûts d'utilisation de la solution de formaldéhyde à 30 % (€ HT/campagne sucrière)

| | Quantité utilisée pour une campagne sucrière (tonne) | Coût direct moyen (prix moyen : 200€ HT/tonnes) | Coût direct minimum (prix moyen : 200€ HT/tonnes) | Coût direct maximum (prix moyen : 200€ HT/tonnes) |
|------------|--|---|---|---|
| Scénario 1 | 241,9 – 483,8 | 72 570 € | 48 380 € | 96 760 € |
| Scénario 2 | 50,4 – 100,8 | 15 120 € | 10 080 € | 20 160 € |

Les quantités de solution de formaldéhyde à 30 % estimées dans le scénario 2 étant en cohérence avec la consommation annuelle rapportée par le SNFS, les experts de l'Anses soulignent que le coût direct moyen associé de 15 150 € est plus réaliste que le coût estimé dans le scénario 1 qui surestime les quantités de solution utilisées.

5.2.3.2 Evaluation du coût des alternatives

- Auxiliaires technologiques alternatifs

Certaines des alternatives ci-dessous nécessitent des modifications techniques liées à l'élimination de résidus potentiels ou à la mise en œuvre des produits au sein du procédé. Il n'a pas été possible d'évaluer l'impact économique lié à ces modifications.

Acide peracétique en solution à 5 %

Les données et hypothèses utilisées pour le calcul du coût direct lié à l'utilisation de l'acide peracétique en solution à 5 % sont les suivantes :

- Prix de l'acide peracétique en solution à 5 % : prix public de 1200 € HT pour un container de 1000 L (soit 1,20 € HT/L)³¹. Les volumes annuels étant importants pour une application en sucrerie, le prix final est en règle générale inférieur au prix public annoncé.
- Quantité de betteraves consommées sur une ligne de production pendant une campagne annuelle :
 - Minimum : 200 (t/h) x 24h x 126 jours = 604 800 tonnes
 - Maximum : 400 (t/h) x 24h x 126 jours = 1 209 600 tonnes

³¹ Information fournie par la société Schülke.

- Quantité totale d'acide peracétique en solution à 5 % utilisée durant une campagne sucrière : 9 433 -18 865 L (cf. 5.2.2 Le module « Conditions d'exposition »).
- Coût logistique : comparativement à la solution de formaldéhyde à 30 % et compte tenu des propriétés corrosives de la solution d'acide peracétique à 5 %, ce produit doit être introduit au préalable dans un mélangeur avant injection dans le diffuseur pour limiter sa corrosion. Néanmoins, les experts n'ont pas pu identifier le coût de cet équipement.

Tableau 89 : Evaluation des coûts d'utilisation de la solution d'acide peracétique à 5 % (€ HT/campagne sucrière)

| Quantité utilisée pour une campagne sucrière | Coût direct moyen (prix public : 1,20 € HT/L) | Coût direct minimum (prix public : 1,20 € HT/L) | Coût direct maximum (prix public : 1,20 € HT/L) | Coût direct logistique (préparation de la solution) |
|--|--|--|--|---|
| 9 433 -18 865 L | 16 979 € | 11 320 € | 22 638 € | non spécifié par manque de données |

Acide peracétique en solution à 15 %

Les données et hypothèses utilisées pour le calcul du coût direct lié à l'utilisation de l'acide peracétique en solution à 15 % sont les suivantes :

- Prix de l'acide peracétique en solution à 15 % : prix public de 1300 € HT pour un container de 1000 L (soit 1,30 € HT/L)³². Les volumes annuels étant importants pour une application en sucrerie, le prix final est en règle générale inférieur au prix public annoncé.
- Quantité de betteraves consommées sur une ligne de production pendant une campagne annuelle :
 - Minimum : 200 (t/h) x 24h x 126 jours = 604 800 tonnes
 - Maximum : 400 (t/h) x 24h x 126 jours = 1 209 600 tonnes
- Quantité totale d'acide peracétique en solution à 15 % utilisée durant une campagne sucrière : 8 941-17 881 L (cf. 5.2.2 Le module « Conditions d'exposition »).
- Coût logistique : comparativement à la solution de formaldéhyde à 30 % et compte tenu des propriétés corrosives de la solution d'acide peracétique à 15 %, ce produit doit être introduit au préalable dans un mélangeur avant injection dans le diffuseur pour limiter sa corrosion. Néanmoins, les experts n'ont pas pu identifier le coût de cet équipement.

Tableau 90 : Evaluation des coûts d'utilisation de la solution d'acide peracétique à 15 % (€ HT/campagne sucrière)

| Quantité utilisée pour une campagne sucrière | Coût direct moyen (prix public : 1,30 € HT/L) | Coût direct minimum (prix public : 1,30 € HT/L) | Coût direct maximum (prix public : 1,30 € HT/L) | Coût direct logistique (préparation de la solution) |
|--|--|--|--|---|
| 8 941-17 881 L | 17 434 € | 11 623 € | 23 245 € | non spécifié par manque de données |

³² Information fournie par la société Schülke.

Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β

Les données et hypothèses utilisées pour le calcul du coût direct lié à l'utilisation de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β sont les suivantes :

- Prix de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β : 5,10 € HT/kg de produit³³. Les quantités annuelles étant importantes pour une application en sucrerie, le prix final est en règle générale inférieur au prix public annoncé.
- Quantité totale d'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β utilisée durant une campagne sucrière : 30 240-60 480 kg (cf. 5.2.2 Le module « Conditions d'exposition »).

Tableau 91 : Evaluation des coûts d'utilisation de l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β (€ HT/campagne sucrière)

| Quantité utilisée pour une campagne sucrière | Coût direct moyen (5,10 € HT/kg) | Coût direct minimum (5,10 € HT/kg) | Coût direct maximum (5,10 € HT/kg) |
|--|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 30 240-60 480 kg | 231 336 € | 154 224 € | 308 448 € |

Produit Betastab A et émulsion contenant 15% d'acides-β

Les données et hypothèses utilisées pour le calcul du coût direct lié à l'utilisation du produit Betastab A ou de l'émulsion contenant 15 % d'acides-β sont les suivantes :

- Aucun prix n'a été identifié par les experts de l'Anses. Néanmoins, le SNFS estime que la mise en œuvre des extraits de houblon représente un coût de l'ordre de huit à dix fois supérieur à celui associé à l'utilisation de la solution de formaldéhyde à 30 %.

Le tableau suivant qui évalue les coûts d'utilisation du produit Betastab A et de l'émulsion contenant 15 % d'acides-β est complété en considérant l'évaluation des coûts d'utilisation de la solution de formaldéhyde à 30 % (€ HT/campagne sucrière) dans le scénario 2 (tableau 88) qui est le plus réaliste vis-à-vis de la filière sucrière.

Tableau 92 : Evaluation des coûts d'utilisation du produit Betastab A et de l'émulsion contenant 15 % d'acides-β (€ HT/campagne sucrière)

| Coût direct moyen | Coût direct minimum | Coût direct maximum |
|-------------------|---------------------|---------------------|
| 151 200 € | 100 800 € | 201 600 € |

Solution de monochloramine

Les données et hypothèses utilisées pour le calcul du coût direct lié à l'utilisation de la solution de monochloramine sont les suivantes :

- Aucun prix n'a été identifié par les experts de l'Anses. Néanmoins, le SNFS estime que l'impact économique de la solution de monochloramine s'avère vingt fois plus cher que l'application de la solution de formaldéhyde à 30 %.

Le tableau suivant qui évalue les coûts d'utilisation de la solution de monochloramine est complété en considérant l'évaluation des coûts d'utilisation de la solution de formaldéhyde à

³³ Information fournie par la société BetaTec Hop Products.

30 % (€ HT/campagne sucrière) dans le scénario 2 (tableau 88) qui est le plus réaliste vis-à-vis de la filière sucrière.

Tableau 93 : Evaluation des coûts d'utilisation de la solution de monochloramine (€ HT/campagne sucrière)

| Coût direct moyen | Coût direct minimum | Coût direct maximum |
|-------------------|---------------------|---------------------|
| 302 400 € | 201 600 € | 403 200 € |

Usage combiné de Betastab A et d'une solution d'hydroxyde de sodium

Aucune information sur le coût de l'usage combiné du Betastab A et d'une solution d'hydroxyde de sodium n'a été identifiée par les experts de l'Anses. En l'absence de données, les experts ont décidé d'attribuer la classe « non classé » à cette alternative.

- Procédés alternatifs

Température d'extraction

Pour estimer le coût de l'alternative faisant varier la température d'extraction de +1°C dans le diffuseur, les experts de l'Anses ont réalisé un bilan énergétique à partir des conditions suivantes :

- Les flux d'eau chaude et de cossettes dans un diffuseur à contre-courant sont respectivement de 300-600 m³/h et 200-400 t/h.
- La température à l'intérieur du diffuseur varie entre 70 et 73°C.

Les experts de l'Anses ont fait l'hypothèse d'une augmentation moyenne de 1°C dans le diffuseur résultant d'une augmentation de 1°C des cossettes de betteraves en entrée du diffuseur (échaudoir) et de l'eau en entrée d'extraction. Il n'y a aucune récupération de chaleur supplémentaire dans ce scénario.

La quantité de chaleur (énergie thermique), Q [J] d'un corps s'exprime selon l'équation suivante :

$$Q = m \times c \times \Delta T$$

Et le flux thermique (puissance), Φ [W] par :

$$\Phi = qm \times c \times \Delta T$$

Avec m la masse du corps [kg] et qm le débit massique [kg/s] ; c la capacité thermique massique du corps [J/(kg.°C)] ; ΔT la différence de température [°C].

L'ensemble des données utilisées et le calcul de la puissance sont détaillés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 94 : Evaluation de la puissance du flux d'eau chaude et du flux de cossettes pour une augmentation de 1°C dans le diffuseur

| | Débit massique (kg/h) | Capacité thermique massique c (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹) | ΔT (°C ou K) | Calcul de la puissance minimale Φ _{min} pour +1°C (W) | Calcul de l'énergie thermique maximale Φ _{max} pour +1°C (W) |
|-------------------|-------------------------------|--|--------------|---|---|
| Flux d'eau chaude | 300 000-600 000 ³⁴ | 4180 | 1 | $\frac{qm}{3600} \times c \times \Delta T = \frac{300\ 000}{3600} \times 4180 \times 1 = 348\ 333\ W$ | $\frac{qm}{3600} \times c \times \Delta T = \frac{600\ 000}{3600} \times 4180 \times 1 = 696\ 667\ W$ |
| Flux de cossettes | 200 000-400 000 | 3500 ³⁵ | 1 | $\frac{200\ 000}{3600} \times 3500 \times 1 = 194\ 444\ W$ | $\frac{400\ 000}{3600} \times 3500 \times 1 = 388\ 889\ W$ |

La quantité de chaleur minimale pour une augmentation de 1°C dans le diffuseur vaut :

$$\frac{\Phi_{\min}(\text{flux eau chaude}) + \Phi_{\min}(\text{flux cossettes})}{200\ 000} \times 3600 = 9770\ \text{J/kg de betteraves}$$

La quantité de chaleur maximale pour une augmentation de 1°C dans le diffuseur vaut :

$$\frac{\Phi_{\max}(\text{flux eau chaude}) + \Phi_{\max}(\text{flux cossettes})}{400\ 000} \times 3600 = 9770\ \text{J/kg de betteraves}$$

Pour une campagne sucrière d'une durée moyenne de 126 j, pour un flux de cossettes de 200 t/h, en arrondissant l'énergie à 10 000 J/kg de betteraves, la puissance consommée en appliquant une augmentation de 1°C dans le diffuseur sera de :

$$\frac{10\ 000 \times 200\ 000}{3600} \times 126 \times 24 = 1,68.10^9\ \text{Wh soit } \mathbf{1,68.10^6\ kWh}$$

De la même manière, pour un flux de cossettes de 400 t/h, la puissance consommée en appliquant une augmentation de 1°C dans le diffuseur sera de **3,36.10⁶ kWh**.

Le prix du kWh étant de 0,14 €, le coût de l'alternative faisant varier la température d'extraction de +1°C dans le diffuseur serait de **235 200-470 400 €** (coûts moyens : 352 800 €) pour une campagne sucrière.

5.2.3.3 Résultats et comparaison des coûts des scénarios de substitution du formaldéhyde pour la production sucrière

Le tableau ci-dessous résume les coûts de chacun des scénarios et présente les différences de chaque scénario de substitution avec le scénario de référence en moyenne, en valeurs monétaires et en relatif (%).

³⁴ Masse volumique de l'eau : 1000 kg/m³

³⁵ Composition de la betterave : 75 % m/m d'eau, 25 % m/m de matière sèche dont 5 % de pulpe (cellulose, hémicellulose, lignine...), 17 % de saccharose et 3 % de non sucre (protéine, minéraux...). Calcul de la capacité thermique massique des betteraves : C_{betterave} = 0,75 × C_{eau} (4180 J.kg⁻¹.K⁻¹) + 0,05 × C_{cellulose} (~1900 J.kg⁻¹.K⁻¹) + 0,17 × C_{saccharose} (~1400 J.kg⁻¹.K⁻¹) + 0,03 × C_{non sucre}, soit au total ~3500 J.kg⁻¹.K⁻¹.

Tableau 95 : Coûts directs moyens (hors logistique) des scénarios de substitution du formaldéhyde pour la production sucrière (€ HT/ campagne)

| | Coût direct moyen (hors logistique) | Différence moyenne avec le scénario de référence 1 (€) | Différence moyenne avec le scénario de référence 2 (€) | Différence moyenne avec le scénario de référence 1 (%) | Différence moyenne avec le scénario de référence 2 (%) | Pourcentage des coûts maximaux (scénario 1) | Pourcentage des coûts maximaux (scénario 2) |
|--|-------------------------------------|--|--|--|--|---|---|
| Scénario 1 de référence Solution de formaldéhyde à 30 % | 72 570 € | | | | | 21% | |
| Scénario 2 de référence Solution de formaldéhyde à 30 % | 15 120 € | | | | | | 4% |
| Acide peracétique en solution à 5 % | 16 979 € | -55 591 € | 1859 € | -77 % | 12 % | 5% | |
| Acide peracétique en solution à 15 % | 17 434 € | -55 136 € | 2314 € | -76 % | 15 % | 5% | |
| Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β | 231 336 € | 158 766 € | 216 216 € | 219 % | 1430 % | 66% | |
| Betastab A | 151 200 € | 78 630 € | 136 080 € | 108 % | 900 % | 43% | |
| Emulsion contenant 15 % d'acides-β | 151 200 € | 78 630 € | 136 080 € | 108 % | 900 % | 43% | |
| Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium | Non spécifié par manque de données | | | | | | |
| Solution de monochloramine | 302 400 € | 229 830 € | 287 280 € | 317 % | 1900 % | 86% | |
| Température d'extraction | 352 800 € | 280 230 € | 337 680 € | 386 % | 2233 % | 100% | |

5.2.3.4 L'attribution des classes finales du module

Sur cette base, et conformément à la méthodologie mise au point (Anses 2017), les alternatives sont réparties en 4 classes en fonction de leurs quartiles dans la distribution des coûts de substitution.

Tableau 96 : Comparaison des alternatives selon le module « Estimation des coûts de substitution »

| | Solution de formaldéhyde à 30 % Scénarios 1 et 2 | Acide peracétique en solution à 5 % | Acide peracétique en solution à 15 % | Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β | Betastab A | Emulsion contenant 15 % d'acides-β | Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium | Solution de monochloramine | Température d'extraction |
|---|---|-------------------------------------|--------------------------------------|--|------------|------------------------------------|--|----------------------------|--------------------------|
| Classe du module « Estimation des coûts de substitution » | Classe 4 | Classe 4 | Classe 4 | Classe 2 | Classe 3 | Classe 3 | Non classé | Classe 1 | Classe 1 |

De toutes les alternatives retenues, et pour lesquelles une estimation est accessible, la solution d'acide peracétique à 5 % ou à 15 % et la solution de formaldéhyde à 30 % présentent les coûts relatifs les moins élevés. Ces alternatives se voient attribuer la classe 4 (« coûts relatifs les moins élevés ») car leurs coûts se situent entre 0 % et 25 % (premier quartile) du coût maximal observé, comme indiqué dans le Tableau 95. L'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β se voit attribuer la classe 2 (« coûts relatifs moyennement élevés ») car son coût représente 66 % des coûts maximaux, soit entre 50% et 75% (troisième quartile) du coût maximal observé. Le produit Betastab A et l'émulsion contenant 15 % d'acides-β se voient attribuer la classe 3 (« coûts relatifs faiblement élevés ») car leurs coûts représentent 43 % des coûts maximaux, soit entre 25% et 50% (deuxième quartile) du coût maximal observé. Enfin, la solution de monochloramine et le procédé faisant varier la température d'extraction de +1°C dans le diffuseur sont les alternatives les plus coûteuses (100 % des coûts maximaux). Ainsi, la classe 1 (« coûts relatifs les plus élevés ») a été attribuée à ces alternatives car leurs coûts se situent entre 75 % et 100 % (quatrième quartile) du coût maximal observé.

Il faut noter que cette catégorisation est soumise à des incertitudes et que la significativité du classement peut être sujette à caution. En effet, les quantités annuelles utilisées en sucrerie étant très importantes, les prix finaux sont en règle générale inférieurs aux prix publics annoncés.

5.2.4 Le module « Autres impacts »

5.2.4.1 Impacts au niveau réglementaire

5.2.4.1.1 *Impacts vis-à-vis de l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020)*

Le décret du 10 mai 2011 prévoit que les auxiliaires ne figurant pas sur la liste établie par l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), relatif à l'emploi d'auxiliaires technologiques dans la fabrication de certaines denrées alimentaires, soient soumis à une évaluation par l'Anses après saisine de la Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes (DGCCRF).

Parmi les alternatives identifiées, l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β et la solution de monochloramine sont actuellement listés dans l'arrêté pour un emploi en sucrerie.

Les autres alternatives identifiées devront être soumis à une évaluation par l'Anses après demande par les industriels de la filière et saisine de la DGCCRF pour pouvoir être utilisées en sucrerie.

5.2.4.1.2 *Impacts vis-à-vis des dossiers de demande d'autorisation d'emploi d'un AT*

L'acide peracétique en solution a fait l'objet d'une évaluation par l'Anses dans le cadre d'une demande d'autorisation d'emploi en tant qu'AT en sucrerie par les industriels de la filière. Néanmoins, les conclusions de l'Anses n'ont pas conduit à un avis favorable car des données étaient manquantes dans le dossier du pétitionnaire.

Pour que l'évaluation de cette alternative par l'Anses puisse être finalisée et puisse éventuellement aboutir à un avis favorable et une inclusion dans l'arrêté, le dossier du pétitionnaire devrait être complété.

5.2.4.2 Impacts d'ordre technologique

5.2.4.2.1 *Impacts liés à la notion de transposition industrielle réaliste*

Certaines des alternatives identifiées ont fait l'objet de remarques de la part du SNFS concernant la notion de transposition industrielle réaliste. Cette notion fait référence à différents paramètres : ajout d'une quantité minimale d'AT dans les procédés agro-alimentaires, modalité d'ajout, de contrôle et de quantification, compatibilité avec les conditions opératoires et l'environnement physico-chimique, stabilité suffisante (temps de demi-vie, stabilité chimique, rémanence³⁶) sous les conditions d'emplois (temps de séjour, pH, température).

Il a été rapporté que la solution d'acide peracétique ne possédait pas suffisamment de rémanence (i.e. ne persistait pas suffisamment dans le diffuseur) pour traiter toute la diffusion. En effet, au sein du diffuseur, plusieurs réactions parasites entre l'acide peracétique et la

³⁶ La rémanence peut traduire :

- la persistance d'un AT au sein de l'opération de diffusion, ce qui est favorable puisqu'il est nécessaire que le composé soit présent dans le diffuseur un certain temps ;
- ou la persistance d'un AT sur toute la ligne de production, ce qui est défavorable pour le procédé. Les étapes en aval de la diffusion ne parviennent pas éliminer cet AT.

matrice complexe consommant rapidement le biocide ont été constatées. Plusieurs points d'ajout n'étaient cependant pas possibles pour pallier ce problème. Compte tenu des propriétés corrosives de ce produit, les industriels se sont retrouvés dans l'obligation de l'introduire d'abord dans un mélangeur afin de limiter la corrosion du diffuseur (SNFS 2016). Néanmoins, certains sites se sont adaptés à l'emploi de l'acide peracétique et l'utilisent désormais. Les solutions mises en œuvre pour pallier la faible rémanence de la solution d'acide peracétique dans le diffuseur et pour s'adapter à ses propriétés corrosives devraient être reconsidérées au sein des sites industriels qui ne parviennent pas à utiliser cet AT.

Il a aussi été rapporté que la mise en œuvre de la solution de monochloramine nécessitait une adaptation technique des équipements.

5.2.4.2.2 *Impacts liés à la présence de résidus*

La présence de résidus constitue aussi une problématique importante en sucrerie. Cet aspect relève des taux d'utilisation de l'AT, des procédures d'élimination et de la présence de résidus techniquement inévitables.

Concernant la solution de monochloramine, le SNFS a rapporté que cette alternative présentait des rémanences (i.e. résidus) dans le procédé (SNFS 2016).

Pourtant, cette solution est autorisée par l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) pour un usage en sucrerie suite à un avis favorable de l'Anses (Saisine 2017-SA-0007). Du point de vue toxicologique, l'avis rapporte que le dossier du pétitionnaire a montré des valeurs résiduelles ne dépassant pas 3 mg de monochloramine par kg de sucre mi-blanc. Considérant les conditions décrites par le pétitionnaire et ce taux résiduel, il a été conclu que l'emploi d'une solution de monochloramine, en tant qu'AT en sucrerie, ne présentait pas de risque sanitaire pour le consommateur. Concernant la conformité des produits finis par rapport à la réglementation sur les co-formulants de la monochloramine (copolymères d'acide acrylique et d'acide méthacrylique) dans le sucre mi-blanc, l'Anses a considéré que le pétitionnaire devrait réaliser des mesures analytiques de ces co-formulants dans le sucre mi-blanc afin de vérifier qu'ils ne dépassent pas 1 mg/kg de sucre.

Ces éléments contradictoires sur la présence de résidus de monochloramine seront à reconsidérer.

5.2.4.3 Impacts au niveau des interactions avec la flore microbienne

5.2.4.3.1 *Impact vis-à-vis du risque de pression de sélection*

Les professionnels de la filière ont rapporté que les extraits de houblon généraient une pression de sélection. En effet, ces produits étaient très efficaces sur les bactéries à Gram positif mais ne provoquaient aucun effet sur les bactéries à Gram négatif. Au cours d'essais, la flore bactérienne à Gram négatif s'était donc développée (SNFS 2016). Des solutions pour pallier cette pression de sélection seront à considérer.

5.2.4.4 Impacts liés au stockage des alternatives

L'hypochlorite de sodium utilisé en réaction avec une solution d'ammoniac pour obtenir une solution de monochloramine est un composé aux propriétés oxydantes qui, en cas de mélange

accidentel avec des produits acides tels que l'acide peracétique, peut générer un dégagement de gaz irritants pour la peau et les yeux (dichlore).

5.2.5 Présentation des résultats

Conformément à la méthode de comparaison des substituts élaborée par le GT, les résultats finaux sont présentés dans des tableaux qui présentent les différentes alternatives avec leurs avantages et leurs inconvénients de manière à laisser le décideur retenir la meilleure option en toute connaissance de cause.

Les résultats finaux sont donc présentés dans les 2 tableaux ci-dessous.

Tableau 97 : Comparaison des alternatives au formaldéhyde

| Conclusion des modules | Solution de formaldéhyde à 30 % | Alternatives | | | | | | | | | Température d'extraction | |
|--|---------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--|------------|------------------------------------|--|---------------------|----------------------------|------------------------|--------------------------|---------------------|
| | | Acide peracétique en solution à 5 % | Acide peracétique en solution à 15 % | Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β | Betastab A | Emulsion contenant 15 % d'acides-β | Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium | | Solution de monochloramine | | | |
| | | | | | | | Betastab A | Hydroxyde de sodium | Réactifs de départ | | | Produit de réaction |
| | | | | | | | | | Solution d'ammoniac | Hypochlorite de sodium | | Monochloramine |
| Classe finale du module « Capacités techniques » | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | | - | - | 3 | 2 |
| Classe finale du module « Dangers » (GreenScreen) | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 4 |
| Classe finale du module « Conditions d'exposition » | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| Classe finale du module « Estimation des coûts de substitution » | 4 | 4 | 4 | 2 | 3 | 3 | Non classé | | - | - | 1 | 1 |

Tableau 98 : Identification des autres impacts liés à la substitution

| Conclusion des modules | Solution de formaldéhyde à 30 % | Alternatives | | | | | | |
|---------------------------------------|---------------------------------|---|--------------------------------------|---|---|---|---|----------------------------|
| | | Acide peracétique en solution à 5 % | Acide peracétique en solution à 15 % | Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides-β | Betastab A | Emulsion contenant 15 % d'acides-β | Betastab A combiné à l'hydroxyde de sodium | Solution de monochloramine |
| Identification des « autres impacts » | Sans objet | <p>Impact au niveau des dossiers de pétitionnaires</p> <ul style="list-style-type: none"> Dossier de demande d'autorisation d'emploi en sucrerie à compléter <p>Transposition industrielle réaliste</p> <ul style="list-style-type: none"> Problème de rémanence à pallier Risque de corrosion du matériel | | <p>Interaction avec la flore microbienne</p> <ul style="list-style-type: none"> Risque de pression de sélection | <p>Impact vis-à-vis de l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020)</p> <ul style="list-style-type: none"> Demande d'une autorisation d'emploi en sucrerie <p>Interaction avec la flore microbienne</p> <ul style="list-style-type: none"> Risque de pression de sélection | <p>Impact vis-à-vis de l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020)</p> <ul style="list-style-type: none"> Demande d'une autorisation d'emploi en sucrerie <p>Interaction avec la flore microbienne</p> <ul style="list-style-type: none"> Risque de pression de sélection | <p>Présence de résidus</p> <p>Adaptation technique des équipements</p> <p>Impact lié au stockage</p> <p>Risque de réactivité de l'hypochlorite de sodium utilisée pour obtenir la solution de monochloramine</p> | Sans objet |

6 Conclusions du groupe de travail

Utilisation du formaldéhyde dans le procédé sucrier

L'industrie sucrière produit du sucre à partir de végétaux tels que la canne à sucre ou la betterave sucrière. Le groupe de travail (GT) de l'Anses s'est focalisé sur la filière du sucre de betterave car il a été rapporté que le formaldéhyde n'était plus utilisé au sein de la filière du sucre de canne.

Les raffineries sucrières réalisant l'extraction du sucre de betterave produisent des millions de tonnes de sucre par an en France. Faisant intervenir des équipements industriels de taille importante qui permettent de traiter plusieurs centaines de tonnes de betteraves par heure, ce type d'industrie est assimilable à une industrie lourde.

Les betteraves récoltées et introduites dans le procédé d'extraction du sucre sont contaminées par des micro-organismes (bactéries, levures, moisissures) pouvant proliférer de manière importante du fait des conditions opératoires du procédé. Ces contaminations engendrent alors des conséquences sanitaires, qualitatives et économiques sur le produit fini et la filière. En effet, les pertes en quantité peuvent se chiffrer jusqu'à 1 % du sucre entré et les betteraves dégradées par les micro-organismes peuvent former des mastics compacts générant des problèmes de filtration et des arrêts de l'usine.

Le formaldéhyde en solution aqueuse à 30 % est utilisé en tant qu'auxiliaire technologique en sucrerie afin de maîtriser ces contaminations microbiennes au sein du procédé. La diffusion est l'opération nécessitant majoritairement l'usage de cet auxiliaire technologique. Lors de cette opération, les betteraves découpées en fines lanières et de l'eau chaude (70-75°C) circulent à contre-courant, ce qui permet l'extraction du jus sucré. Le formaldéhyde peut aussi être employé dans les tanks à sirops afin de protéger les sirops concentrés issus de la diffusion. Cette utilisation est ponctuelle et tend à se raréfier. Ces différentes utilisations du formaldéhyde en sucrerie ont lieu en vase clos. Les travailleurs sont donc peu exposés à cette substance. L'exposition des professionnels peut essentiellement se produire lors des opérations de maintenance de l'usine.

Contexte réglementaire

L'usage du formaldéhyde en tant qu'auxiliaire technologique en sucrerie en solution aqueuse à 30 % est autorisé par l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) relatif à l'emploi d'auxiliaires technologiques dans la fabrication de certaines denrées alimentaires.

Le décret du 10 mai 2011 prévoit que les auxiliaires ne figurant pas sur la liste établie par l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) soient soumis à une évaluation par l'Anses après saisine de la Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes (DGCCRF).

La substitution du formaldéhyde dans le procédé d'obtention du sucre

Le GT de l'Anses a développé une méthode permettant de comparer des alternatives entre elles et par rapport à la substance à substituer.

Concernant la filière de la betterave sucrière, le formaldéhyde étant employé au niveau de l'opération de diffusion, et plus ponctuellement au niveau des tanks de stockage des sirops,

les experts de l'Anses ont décidé d'appliquer la méthode de comparaison des alternatives au formaldéhyde pour ces deux utilisations dans le procédé sucrier.

En revanche, cette méthode n'a pas été appliquée au procédé d'extraction du sucre de canne car il a été rapporté que le formaldéhyde n'était plus utilisé au sein de cette filière.

L'identification des alternatives

Diverses alternatives au formaldéhyde, allant des alternatives chimiques aux procédés physiques, ont été identifiées pour lutter contre les contaminations microbiennes dans le procédé sucrier, à travers la réglementation (23 alternatives), la littérature scientifique (123 alternatives pour la diffusion et 9 alternatives pour le stockage des sirops), les avis de l'Anses (5 alternatives) et les auditions des professionnels (11 alternatives). Les mêmes alternatives ont pu être retrouvées dans ces différentes sources.

Au total, 150 alternatives différentes au formaldéhyde ont été recensées pour une utilisation au niveau de l'opération de diffusion et 9 alternatives pour le stockage des sirops afin de maîtriser les contaminations microbiennes au sein du procédé sucrier.

Mise en œuvre de l'étape séquentielle

La première étape séquentielle de la méthode consiste à étudier les différentes alternatives au travers de 3 modules successifs contenant chacun des critères d'exclusion.

Le premier module « **Capacités techniques** » consiste à exclure les alternatives qui ne remplissent pas les critères recherchés par l'utilisation de la substance à substituer c'est-à-dire le maintien ou la réduction de la flore microbienne ainsi que l'absence d'interaction ou réactivité défavorable avec la matrice. Les experts de l'Anses ont choisi pour l'opération de diffusion de comparer l'efficacité des alternatives vis-à-vis de la flore totale et de la flore aérobie thermophile sporulante. En effet, l'alternative utilisée en sucrerie doit être capable d'inhiber le développement d'un large spectre de micro-organismes. De plus, les bactéries thermophiles ou hautement thermophiles sont les plus à même de proliférer pendant la diffusion. Concernant le stockage des sirops, les experts de l'Anses ont comparé l'efficacité des alternatives vis-à-vis des levures et moisissures qui sont susceptibles de se développer en surface des tanks de stockage des sirops.

L'évaluation des capacités techniques des 150 alternatives pour la diffusion a conduit à éliminer 133 d'entre elles par manque de données sur leur capacité à substituer le formaldéhyde. En effet, les critères techniques retenus par les experts n'ont pas été évalués par les auteurs pour un certain nombre d'alternatives identifiées dans la littérature, ne leur permettant pas d'être étudiées dans les modules suivants. De même, pour un certain nombre d'alternatives (celles issues de la réglementation), aucune donnée n'étant disponible pour évaluer les capacités techniques, ces alternatives n'ont pas pu être étudiées dans les modules suivants.

Parmi les 17 alternatives restantes pour un usage au niveau de la diffusion, 9 d'entre elles ont été considérées comme ayant des capacités techniques insuffisantes par rapport à celles du formaldéhyde (classe 1). Par conséquent, ces 9 alternatives n'ont pas été étudiées dans la suite de la méthode.

Parmi les 8 alternatives restantes, l'acide peracétique en solution à 5 % ou à 15 %, l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β , le produit Betastab A, une

émulsion d'acides- β à 15 % (extrait de houblon), l'usage combiné du produit Betastab A et d'une solution d'hydroxyde de sodium, ainsi que le procédé faisant varier la température d'extraction ont été évalués comme ayant des capacités techniques inférieures à celles du formaldéhyde (classe 2). En revanche, la solution de monochloramine a été évaluée comme ayant des capacités techniques équivalentes au formaldéhyde (classe 3).

Concernant le stockage des sirops, aucune des 9 alternatives identifiées n'a été retenue à l'issue du module « Capacités techniques ». Huit d'entre elles ont été éliminées par manque de données sur leur capacité et une alternative a été considérée comme ayant des capacités techniques insuffisantes par rapport à celles du formaldéhyde (classe 1).

Le second module « **Réglementation** » n'a conduit à aucune exclusion des 8 alternatives retenues pour une utilisation au niveau de l'opération de diffusion, puisqu'aucune n'a fait l'objet d'un avis défavorable de l'Anses d'un point de vue toxicologique.

Le troisième module « **Danger** » consiste ensuite à exclure les alternatives qui sont autant ou plus dangereuses que le formaldéhyde. L'outil QCAT a été appliqué aux 8 alternatives identifiées. Ces 8 alternatives ont été classées dans une classe de danger inférieure à celle du formaldéhyde.

Au final, les 8 alternatives ont pu être étudiées dans l'étape suivante dite étape simultanée.

Mise en œuvre de l'étape simultanée

La seconde étape de la méthode consiste à comparer les 8 alternatives au travers de 4 modules.

Concernant le module « **Danger** », l'outil GreenScreen a été appliqué aux 8 alternatives. Les solutions d'acide peracétique à 5 et 15 % ont été classés 2 (substance chimique très dangereuse) en raison de la classe 2 attribuée à une substance présente dans chacune de ces alternatives, du fait de propriétés d'irritation ou de corrosion cutanée et/ou oculaire. La solution de monochloramine ainsi que les réactifs de départ pour obtenir cette solution (solution d'ammoniac et hypochlorite de sodium) ont été classés 2 également du fait de propriétés d'irritation ou de corrosion cutanée et/ou oculaire. L'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β , le produit Betastab A ainsi que l'émulsion d'acides- β à 15 % (extrait de houblon) ont été classés 3 (substance chimique dangereuse) en raison de la classe 3 attribuée à un composé modérément toxique pour le milieu aquatique présent dans chacune de ces alternatives. Concernant l'usage combiné du produit Betastab A et d'une solution d'hydroxyde de sodium, comme indiqué précédemment, le Betastab A est classé 3 tandis que l'hydroxyde de sodium est classé 2 du fait de ses propriétés corrosives pour la peau et les yeux. Le procédé faisant varier la température d'extraction a, quant à lui, été classé 4 (substance chimique peu dangereuse). Au final, les 8 alternatives sont donc dans une classe inférieure à celle du formaldéhyde, substance classée 1 (substance chimique extrêmement dangereuse).

Concernant le module « **Conditions d'exposition** », les experts ont attribué la classe 4 « conditions d'exposition estimées négligeables » aux extraits de houblon (extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β , Betastab A, émulsion d'acides- β à 15 %, usage combiné du Betastab A et d'une solution d'hydroxyde de sodium) et au procédé faisant varier la température d'extraction car le procédé est clos et ces alternatives sont peu ou pas volatiles. Concernant la solution de formaldéhyde à 30 %, l'acide peracétique en

solution à 5 ou 15 % et la solution de monochloramine ainsi que les réactifs de départ pour l'obtenir (solution d'ammoniac, hypochlorite de sodium), les experts ont attribué une classe 3 « conditions d'exposition faibles ».

Concernant le module « **Estimation des coûts de substitution** », les experts de l'Anses ont pris en compte les coûts directs liés aux prix d'achat et aux quantités utilisées afin de pouvoir comparer les alternatives au formaldéhyde. Les informations disponibles étaient relativement limitées. Les experts ont attribué à la solution de formaldéhyde à 30 % et à la solution d'acide peracétique à 5 % ou 15 % la classe 4 « coûts relatifs les moins élevés ». Le produit Betastab A et l'émulsion contenant 15 % d'acides- β présentent un coût relatif faiblement élevé (classe 3) tandis que l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β présente un coût relatif moyennement élevé (classe 2). L'usage combiné du Betastab A et d'une solution d'hydroxyde de sodium n'a pas pu être classé par manque de données. Enfin, la solution de monochloramine et le procédé faisant varier la température d'extraction de +1°C dans le diffuseur présentent le coût relatif de substitution le plus élevé et se retrouvent dans la classe 1.

Enfin, le module « **Autres impacts** » met l'accent sur le fait que pour utiliser une alternative au formaldéhyde en sucrerie, elle doit avoir fait l'objet d'une évaluation par l'Anses après saisine de la Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes (DGCCRF) puis être inscrite à l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), si l'évaluation de l'Anses est favorable. Parmi les alternatives retenues, seuls l'extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β et la solution de monochloramine sont actuellement listés dans l'arrêté pour un usage en sucrerie. La solution d'acide peracétique a fait l'objet d'une demande d'autorisation d'emploi en sucrerie mais le dossier du pétitionnaire nécessite des compléments d'information pour que l'évaluation par l'Anses puisse être finalisée.

Les experts soulignent également que la transposition industrielle des solutions d'acide peracétique est délicate pour certains sites industriels du fait des propriétés corrosives de cette substance active vis-à-vis des équipements technologiques du procédé et de sa faible rémanence au sein du diffuseur. De plus, la mise en œuvre de la solution de monochloramine nécessite une adaptation technique des équipements.

Par ailleurs, la présence de résidus est une problématique à envisager. La solution de monochloramine génère notamment des résidus.

En termes de contrainte de stockage, l'hypochlorite de sodium utilisé en réaction avec une solution d'ammoniac pour obtenir une solution de monochloramine est un composé aux propriétés oxydantes qui, en cas de mélange accidentel avec des produits acides, peut générer un dégagement de gaz irritants.

Enfin, un risque de pression de sélection de certaines flores au sein du procédé sucrier est possible lorsque les extraits de houblon sont utilisés en tant qu'auxiliaire technologique (extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides- β , Betastab A, émulsion d'acides- β à 15 %, usage combiné du Betastab A et d'une solution d'hydroxyde de sodium).

En conclusion, seules 8 alternatives sur les 150 identifiées au départ pour l'opération de diffusion, ont pu être retenues pour un examen complet au travers de l'ensemble des modules de la méthode mise en œuvre dont 7 présentant des capacités techniques inférieures au formaldéhyde. En revanche, aucune alternative identifiée pour le stockage des sirops n'a pu être évaluée faute de données.

Limites de l'application de la méthode de comparaison des alternatives

Concernant les capacités techniques, les experts soulignent le nombre limité de publications rapportant des concentrations minimales inhibitrices ou destructrices (CMI ou CMD) permettant d'évaluer l'efficacité antimicrobienne des alternatives. De plus, ces données varient en fonction des molécules/formulations testées, des micro-organismes ciblés, des marqueurs biochimiques et des conditions d'expérimentation.

Par ailleurs, les experts soulignent également le faible nombre d'études examinant la flore totale ou la flore thermophile aérobie sporulante concernant la recherche d'alternatives pour l'opération de diffusion.

Les interactions ou réactivité avec la matrice sont rarement étudiées dans les publications.

La majorité des publications examinées décrit des essais effectués en laboratoire. La transposition entre ces essais et les lignes industrielles fait l'objet de recommandations de prudence.

Enfin, concernant l'évaluation des dangers au travers des outils QCAT et GreenScreen, la méthodologie compare uniquement les dangers de chacun des constituants connus des mélanges de façon individuelle sans que ne soit réalisée une évaluation des risques pour l'Homme et l'environnement des mélanges dans leur globalité.

En conclusion, 8 produits de substitution ont été évalués et peuvent constituer des alternatives à l'utilisation du formaldéhyde pour l'opération de diffusion au sein du procédé sucrier. En revanche, aucune alternative identifiée pour le stockage des sirops n'a pu être évaluée faute de données.

7 Recommandations

Afin de substituer le formaldéhyde au sein du procédé sucrier, le GT émet différentes recommandations.

Au niveau de l'opération de diffusion au sein du procédé sucrier, le GT recommande aux acteurs de la filière sucrière :

- de ne pas utiliser le formaldéhyde ;
- d'utiliser l'une des 8 alternatives évaluées au travers de tous les modules de la méthode en les adaptant aux conditions opératoires de leur raffinerie.

Au niveau du stockage des sirops au sein du procédé sucrier, le GT recommande aux acteurs de la filière sucrière :

- de rendre disponible les données relatives aux alternatives identifiées (auxiliaires technologiques et procédés) pour le stockage des sirops qui n'ont pas pu être évaluées par manque d'information sur les capacités techniques ;
- de n'utiliser un agent bactériostatique que lorsque cela est nécessaire.

Concernant le cadre réglementaire des auxiliaires technologiques en France, le GT recommande :

- aux acteurs de la filière : de déposer, auprès des autorités compétentes, des demandes d'autorisation d'emploi d'auxiliaire technologique en sucrerie, selon les lignes directrices décrites dans l'arrêté du 7 mars 2011, pour les alternatives pertinentes n'étant pas inscrites à l'arrêté du 19 octobre 2006 modifié par arrêté du 22 avril 2020 ;
- aux pétitionnaires de certains dossiers de demande d'autorisation d'emploi d'auxiliaire technologique : de répondre aux demandes de compléments d'information nécessaires pour l'évaluation par l'Anses.

Dans une perspective de recherche et d'innovations, le GT recommande :

- aux acteurs de la filière et aux agences d'évaluation : de définir, pour le critère d'efficacité, des seuils à respecter et des méthodes de mesure harmonisées afin de rendre possible les comparaisons des capacités techniques des alternatives entre elles ;
- aux acteurs de la filière sucrière : la conduite d'études complémentaires sur les alternatives potentielles, y compris la mise en œuvre concomitante de certaines d'entre elles, qui n'ont pas pu être évaluées par les experts faute de données en matière de capacités techniques.

8 Bibliographie

- **Sources** : Web of Science Core Collection, Food Science and Technology Abstracts, Scopus, PubMed
- **Date de début** : février 2016
- **Date de fin** : mars 2020

8.1 Publications

AFCAS. 2020. « AFCAS Association française de la canne à sucre ». Consulté le 5 janvier 2020. <http://afcas-asso.org/>.

Afssa. 2001. « Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif au projet d'arrêté modifiant l'arrêté du 6 février 1989 modifié fixant la liste des auxiliaires technologiques pouvant être utilisés en sucrerie (Saisine n° 2000-SA-0083) ». Maisons-Alfort: Afssa.

Afssa. 2005. « Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'autorisation d'emploi d'un extrait de houblon en tant qu'auxiliaire technologique en sucrerie (Saisine n° 2004-SA-0291, Saisine liée n° 2003-SA-0089) ». Maisons-Alfort: Afssa.

Afssa. 2005. « Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif au rapport d'essai industriel d'emploi d'une solution d'acide peracétique comme auxiliaire technologique dans l'industrie sucrière (Saisine n° 2005-SA-0052, Saisine liée n° 2002-SA-0108) ». Maisons-Alfort: Afssa.

Afssa. 2007. « Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'autorisation d'emploi d'un extrait de houblon en tant qu'auxiliaire technologique dans la production d'éthanol par fermentation (Saisine n° 2007-SA-0180) ». Maisons-Alfort: Afssa.

Afssa. 2008. « Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'autorisation d'emploi d'un extrait de houblon en tant qu'auxiliaire technologique dans la production d'éthanol par fermentation (Saisine n° 2007-SA-0110) ». Maisons-Alfort: Afssa.

Alcarde, André Ricardo, Júlio Marcos Melges Walder, et Jorge Horii. 2003. « Fermentation of irradiated sugarcane must ». *Scientia Agricola* 60 (4): 677-81. doi:10.1590/S0103-90162003000400011.

Anses. 2011. « Avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à la demande d'extention d'autorisation d'emploi d'un extrait de houblon en tant qu'auxiliaire technologique pour la production de levure (Saisine n° 2011-SA-0221, Saisines liées n° 2003-SA-0089 ; 2004-SA-0291 ; 2007-SA-0110) ». Maisons-Alfort: Anses.

Anses. 2011. « Avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail sur le projet d'arrêté relatif aux lignes directrices pour la constitution des dossiers de demande d'autorisation d'emploi d'auxiliaires technologiques en alimentation humaine (Saisine n° 2010-SA-0205, Saisine liée n° 2010-SA-0204) ». Maisons-Alfort: Anses.

Anses. 2013. « Avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à la demande d'extension d'autorisation d'emploi du formol en sucrerie en tant qu'auxiliaire technologique (Saisine n° 2013-SA-0107) ». Maisons-Alfort: Anses.

Anses. 2014. « Extrait de l'Avis du 4 mars 2014 de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à "une demande d'autorisation d'emploi

en tant qu'auxiliaire technologique d'une solution à base d'acide peracétique en amidonnerie (Saisine n° 2013-SA-0193, Saisine liée 2011-SA-0142) ». Maisons-Alfort: Anses.

Anses. 2015. « Avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à des résultats d'essais industriels pour tester l'efficacité d'une solution de chlorite de sodium en tant qu'auxiliaire technologique pour la fabrication d'alcool de bouche (Saisine n° 2014-SA-0221, Saisine liée 2012-SA-0014) ». Maisons-Alfort: Anses.

Anses. 2015. « Avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à une demande d'autorisation d'emploi du monensin de sodium comme auxiliaire technologique pour la fabrication de l'alcool éthylique d'origine agricole (Saisine n° 2015-SA-0081) ». Maisons-Alfort: Anses.

Anses. 2015. « Avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif au "projet d'arrêté modifiant l'arrêté du 19 octobre 2006 relatif à l'emploi d'auxiliaires technologiques dans la fabrication de certaines denrées et boissons destinées à l'alimentation humaine" (Saisine n° 2014-SA-0188) ». Maisons-Alfort: Anses.

Anses. 2017. « Avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à une demande d'autorisation d'emploi d'une solution de monochloramine, en tant qu'auxiliaire technologique, en amidonnerie (Saisine n° 2017-SA-0006, Saisine liée n° 2014-SA-0108) ». Maisons-Alfort: Anses.

Anses. 2017. « Avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à une demande d'autorisation d'emploi d'une solution de monochloramine, en tant qu'auxiliaire technologique, en sucrerie (Saisine n° 2017-SA-0007, Saisines liées n° 2013-SA-0091 ; 2012-SA-0232) ». Maisons-Alfort: Anses.

Anses. 2017. « Document méthodologique de comparaisons des alternatives à une substance dangereuse. » Anses.

Anses. 2018. « Avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à une demande d'autorisation d'emploi d'une solution de monochloramine comme auxiliaire technologique, pour la production de fécule et de fécule modifiée de pommes de terre en féculerie (Saisine n° 2018-SA-0218, Saisines liées n° 2014-SA-0108 ; 2017-SA-0006) ». Maisons-Alfort: Anses.

Arvanitis, Nikolaos, Charalambos Z. Kotzamanidis, George N. Skaracis, et Amalia D. Karagouni. 2004. « The Effectiveness of Commercial Antimicrobial Compounds against Saccharolytic Microorganisms Isolated from a Beet Sugar Production Line ». *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 20 (3): 291-96. doi:10.1023/B:WIBI.0000023837.73558.35.

Arzate, Alfa. 2005. « Extraction et raffinage du sucre de canne ».

Asadi, Mosen. 2006. *Beet-Sugar Handbook*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. doi:10.1002/0471790990.

Aubry, Rémi, et Laurence Gasnot. 2015. « The fate of formaldehyde in sugar manufacture and in products ». *Sugar Industry* 140 (11): 692-96.

Barth, Dorothee, Ana Raquel de Souza Monteiro, Marcelo Moreira da Costa, Ilkka Virkajärvi, Vera Sacon, et Annika Wilhelmsom. 2014. « DesinFix TM 135 in Fermentation Process for Bioethanol Production ». *Brazilian Journal of Microbiology: [Publication of the Brazilian Society for Microbiology]* 45 (1): 323-25. doi:10.1590/s1517-83822014000100046.

Belamri, M., A.K. Mekkaoui, et A. Tantaoui-Elaraki. 1991. « Saccharolytic bacteria in beet juices ». *International sugar journal* 93 (1114): 210-12.

Belamri, M., M.H. Alaoui, L. Fakhereddine, et A. Tantaoui-Elaraki. 1992. « Effet du formol sur la microflore dans le jus de diffusion ». *Actes de l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan 2 (Maroc)* 12 (3): 39-43.

- BetaTec Hop Products. 2016. Fiche de données de sécurité du produit BetaStab® 10A (version n°10).
- Bertuzzi, Sergio, Fabio Filippini, et Giorgio Pezzi. 2006. « Utilization of peracetic acid as an antimicrobial agent in extraction ». *Zuckerindustrie. Sugar industry* 131 (8): 558-66.
- Bidan, P., M. Blanchet, et J. Genotelle. 1963. « Evaluation expérimentale des pertes de sucre d'origine microbienne en diffusion ». *Industries Alimentaires et Agricoles* 80: 717-20.
- Boone, S., K.T. Klasson, E.S. Cyr, B. Montes, K. Pontiff, D. Legendre, et M. Wright. 2017. « Limiting sucrose loss in Louisiana raw sugar factories: Are biocides necessary? » *International Sugar Journal* 119 (1420): 288-293.
- Bowler, G., Joe W.G. Malone, et R. Pehrsson. 1996. « Recent advances in the application of peracetic acid formulations in the European beet sugar industry ». *Zuckerindustrie* 121 (6): 414-16.
- Buggey L., A. Price, et S.J. Stapely. 2001. « The antibacterial activity of hop compounds. » Postergalerie - Poster Gallery, International Hop Growers Convention, I.H.G.C., Proceedings of the Scientific Commission Canterbury, Kent, England, 5 – 7 August 2001, Edited for the Scientific Commission, by Dr. Elisabeth Seigner Bayerische Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau, Hüll. - ISSN 1814-2206.
- Carletti, Letizia, Rinaldo Botondi, Roberto Moschetti, Elisabetta Stella, Danilo Monarca, Massimo Cecchini, et Riccardo Massantini. 2013. « Use of ozone in sanitation and storage of fresh fruits and vegetables ». *Journal of Food Agriculture and Environment* 11 (3-4): 585-89.
- Carr, J.G., P.A. Davies, et A.H. Sparks. 1976. « The toxicity of sulfur dioxide towards certain lactic acid bacteria from fermented apple juice. » *J. Appl. Bacteriol* 40 (2): 201-212. doi:10.1111/j.1365-2672.1976.tb04166.x.
- Carruthers, A., et J.F.T. Oldfield. 1964. « The fate of formaldehyde in sugar beet juices ». *International Sugar Journal* 66 (791): 355-59.
- CEDUS. 2020. « Le Sucre : information sur la consommation et l'utilisation du sucre extrait de la betterave et de la canne à sucre ». Consulté le 5 janvier 2020. <https://www.lesucre.com/>.
- CEDUS, Mohamed Mathlouthi, et Barbara Rogé. 2005. « La sucrerie de canne ».
- CEDUS, Mohamed Mathlouthi, et Barbara Rogé. 2010. « L'extraction du sucre ».
- Chauwin, J.M., B. Launay, et E. van Haute. 2015. « The Use of Monochloramine to Replace Formaldehyde in the Sugar Beet Process (Extraction) ». *Sugar Industry* 140 (12): 753-57. doi:10.36961/si17022.
- Chen, James C.P., et Chung Chi Chou. 1993. *Chen-Chou cane sugar handbook: a manual for cane sugar manufacturers and their chemists*. 12th ed. New York: J. Wiley.
- Chen, James, B.A. Smith, et J.J. Molina. 1983. « Biocide versus dextran in sugarcane milling. » Proceedings of the Sugar Processing Research Conference, 1982: 193-206.
- CIRAD. 2020. « Cirad - La recherche agronomique pour le développement ». Consulté le 5 janvier 2020. <https://www.cirad.fr/>.
- Cosmetic Ingredient Review. 2017. « Safety assessment of Humulus Lupulus (Hops)-Extract and Oil as used in cosmetics. » 1-71.
- CPA. 2016a. GreenScreen for safer chemicals hazard assessment guidance (Version 1.3, Last Updated: March 2016). Somerville, MA: Clean Production Action.
- CPA. 2016b. GreenScreen list translator version 1.3 specified lists (Last Updated: March 2016). Somerville, MA: Clean Production Action.
- CPA. 2016c. GreenScreen version 1.3 hazard criteria (Last Updated: March 2016). Somerville, MA: Clean Production Action.
- CPA. 2016d. GreenScreen® for Safer Chemicals Version 1.3 Information Sources (Last Updated: January 14, 2016). Somerville, MA: Clean Production Action.

- Day, Donal F. 1992. « Spoilage in the Sugar Industry ». In *The Lactic Acid Bacteria Volume 1: The Lactic Acid Bacteria in Health and Disease*, édité par Brian J. B. Wood, 343-61. Boston, MA: Springer US. doi:10.1007/978-1-4615-3522-5_13.
- Decloux, Martine. 2002. « Procédés de transformation en sucrerie (partie 1) : extraction et épuration ».
- Decloux, Martine. 2003. « Procédés de transformation en sucrerie (partie 2) : concentration, cristallisation et séchage ».
- Desai B.B., P.B. Sangle, et S.L. Gaur. 1985. « Chemical control of post harvest losses in sugar cane. » *Curr. Res. Rep.* 1 (1): 33.
- Emerstorfer, Florian. 2011. « Application of Plant-based Antimicrobials for the Growth Inhibition of Clostridia in Silage Production ». Austria: University of Natural Resources and Applied Life Sciences.
- Emerstorfer, Florian, Walter Hein, Reinhard Resch, Erich M Poetsch, Ulrike Zitz, et Wolfgang Kneifel. 2011. « Application of Plant-Based Antimicrobials for the Growth Inhibition of Clostridia in Pressed Beet Pulp Silage ». *Journal of the Science of Food and Agriculture* 91 (11): 2038-44. doi:10.1002/jsfa.4416.
- Emerstorfer, Florian, Wolfgang Kneifel, et Walter Hein. 2009. « The role of plant-based antimicrobials in food and feed production with special regard to silage fermentation ». *Bodenkultur* 60 (janvier): 55-65.
- European Medicines Agency. 2014. « Assessment report on *Humulus lupulus* L., flos. » 1-38.
- Foegeding, P.M., et F.F. Busta. 1991. « Chemical food preservatives. » In Block S.S. (ed). *Disinfection, Sterilization and Preservation*. Lea & Fehinger, New York, 802-832.
- Haskae, G., et R. Nystrand. 1982. « Size and activity of the microflora in beet sugar extraction. » *La Sucrerie Belge* 101: 131-144.
- Hein, Walter, Guenter Pollach, et Gerhard Rösner. 2002. « Studies of microbiological activities during thick juice storage ». *Zuckerindustrie* 127 (janvier): 243-57.
- Hein, Walter, Guenter Pollach, et Florian Emerstorfer. 2006. « 10 Years' experience with natural antibacterials within Agrana ». *Zuckerindustrie* 131 (juillet): 477-91.
- Hein, Walter, et Guenter Pollach. 1997. « New findings with the use of hop products in the sugar industry ». *Zuckerindustrie* 122 (12): 940-49.
- Hollaus, F. 1978. « The microbiology of beet sugar manufacturing. Practical considerations on operational checks and measures against microorganisms ». *La Sucrerie Belge* 97: 3-11.
- « How sugar is made - manufacture, used, processing, parts, components, composition, steps, product ». 2020. Consulté le 5 janvier 2020. <http://www.madehow.com/Volume-1/Sugar.html>.
- Husyatynska, Natalia, Svitlana Teterina, Tetiana Nechipor, et Irina Kasian. 2015. « Disinfectants Efficiency on Microorganisms - Active Gray Rot Causative Agents within the Process of Sugar Beet Storage. » *Ukrainian Food Journal* 4 (4). Kyiv: National University of Food Technologies: 626-37.
- Husyatynska, Natalia, et Tetyana Nechipor. 2017. « Inhibition of microbiological processes in sucrose extraction ». *Ukrainian Food Journal* 6 (3): 504-13. doi:10.24263/2304-974X-2017-6-3-10.
- INERIS. 2010. "Monochloramine - n° CAS : 10599-90-3." Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS). 1-16.
- Jiménez, E.R. 2005. « The dextranase along sugar making industry ». *Biotechnologia Aplicada* 22 (janvier): 11-27.
- Kaltner D., I. Bohak, A. Forster, A. Gahr, et W. Back. 2001. « Investigation of the influence of hop products on the microbiological stability of beer. » Congress of EBC, Budapest, C17, 2001.

- Kepec, Mirjana. 1996. « Application of quaternary ammonium compounds and formalin as disinfectants in sugar production ». *Food Technology and Biotechnology* 34 (2-3): 101-5.
- Klaushofer, Hans, Margaret A. Clarke, Peter W. Rein, et Werner Mauch. 1998. « Microbiology ». In *Sugar technology : beet and cane sugar manufacture*, 993-1007.
- Kohout, Cordula K, Christina Ukowitz, Dominik Reiter, Ulrike Zitz, Karl Moder, Florian Emerstorfer, Walter Hein, Wolfgang Kneifel, et Konrad J Domig. 2020. « Bacterial Growth Dynamics and Corresponding Metabolite Levels in the Extraction Area of an Austrian Sugar Beet Factory Using Antimicrobial Treatment ». *Journal of the Science of Food and Agriculture* 100 (6): 2713-21. doi:10.1002/jsfa.10303.
- Kulkarni, V. 2007. « Deterioration of molasses during storage: Possible cause and means to prevent it ». *Proc. Int. Soc. Sugar Cane Technol.* 26: 1141-44.
- Loginova, Kseniia. 2011. « Mise en oeuvre de champs électriques pulsés pour la conception d'un procédé de diffusion à froid à partir de betteraves à sucre et d'autres tubercules alimentaires (étude multi-échelle) ». Université de Technologie de Compiègne.
- Matteuzzi, D., G. Mantovani, G.L. Civerra, et G. Vaccari. 1975. « Inhibition of the microbial activity in extraction juices of beet sugar factories by some antiseptic substances ». *Zuckerindustrie* 25 (12): 675-678.
- Matteuzzi, Diego, Giuseppe Vaccari, et Patrizia Brigidi. 1982. « Inhibition of *Clostridium Thermosaccharolyticum*, *Clostridium Thermohydrosulphuricum* and *Bacillus Stearothermophilus* by Antiseptic Substances ». *Zuckerindustrie* 107 (8): 769-770. <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=XE834Y077>.
- Meneghin, Silvana Perissatto, Fabricia Cristina Reis, Paulo Garcia de Almeida, et Sandra Regina Ceccato-Antonini. 2008. « Chlorine Dioxide against Bacteria and Yeasts from the Alcoholic Fermentation ». *Brazilian Journal of Microbiology: [Publication of the Brazilian Society for Microbiology]* 39 (2): 337-43. doi:10.1590/S1517-838220080002000026.
- Mizuno, Takashi, et Alvin H. Weiss. 1974. « Synthesis and Utilization of Formose Sugars ». In *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 29:173-227. Elsevier. doi:10.1016/S0065-2318(08)60250-4.
- Moroz, Raymond. 1963. « Methods and procedures for the analyses of microorganisms in sugar ». In *Principles of sugar technology* 3: 373-449.
- Neely, Broke W. 1963. « Action of formaldehyde on microorganisms. III. Bactericidal action of Sublethal Concentrations of Formaldehyde on *Aerobacter Aerogenes*. » *J. Bacteriol* 86 (3): 445-448.
- Noori, Soleiman, Nafiseh Sadat Naghavi, Maryam Mohammadi Sichani, Murielle Jam, et Muhammad Atif Zia. 2014. « Identification and Biological Control of Microbial Agents Causing Corruption of Stored Sugar Beets in Sugar Production Industry ». *J. Sugar Beet* 29 (2): 79-85.
- Nystrand, Rolf. 1985. « Disinfectants in beet sugar extraction ». *Zuckerindustrie. Sugar industry* 110 (8): 693-98.
- OCDE. 1999. « SIDS Initial Assessment Profile, hydrogen peroxide. » 1-3.
- Oikawa, S., Y. Senba, et K. Sayama. 1993. « Sugar Beet Extraction without Formalin. 15 Years' Experience in Japan; Zuckerrübenextraktion Ohne Formalin. Fünfzehnjährige Erfahrungen in Japan ». *Zuckerindustrie* 118 (1). Bartens, Berlin: 30-34.
- Oliva Neto, Pedro de, Fabíola Aliaga de Lima, Ketrin Cristina da Silva, Douglas Fernandes da Silva, Ana Flavia Azevedo Carvalho, et Catarina dos Santos. 2014. « Chemical inhibition of the contaminant *Lactobacillus fermentum* from distilleries producing fuel bioethanol ». *Brazilian Archives of Biology and Technology* 57 (3): 441-47. doi:10.1590/S1516-8913201401214.
- Oliva-Neto, Pedro de, et Fumio Yokoya. 2001. « Susceptibility of *Saccharomyces Cerevisiae* and Lactic Acid Bacteria from the Alcohol Industry to Several Antimicrobial Compounds ». *Brazilian Journal of Microbiology* 32 (1): 10-14. doi:10.1590/S1517-83822001000100003.

- Payot, Th. 2005. "Etude du Kamoran® en diffusion de sucrerie." Union National des groupements de Distillateurs d'Alcool, 174, Bd Camelinat - F-92247 MALAKOFF.
- Pehrsson, R., Joe W.G. Malone, et R.A. Simms. 1995. « The use of peracetic acid formulations in the disinfection of beet sugar extraction plants ». *Zuckerindustrie* 120 (7): 593-97.
- Pezzi, Giorgio, et Eridania Segantin. 1999. « Hop products as antimicrobial agents in the extraction process ». In Proc. 21st General Assembly CITS (Antwerp), Ed Dr A. Bartens Berlin, 445-49.
- Poel, P.W. van der, H. Schiweck, Thomas K. Schwartz, et Beet Sugar Development Foundation (Fort Collins, Colo.). 1998. *Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture*. Berlin: Ed Dr Albert Bartens KG.
- Pollach, Guenter, Walter Hein, et David Beddie. 2002. « Application of hop β -acids and rosin acids in the sugar industry ». *Zuckerindustrie* 127 (décembre): 921-30.
- Pollach, Guenter, Walter Hein, et Gerhard Rösner. 1999. « New findings towards solving microbial problems in sugar factories ». *Zuckerindustrie* 124 (8): 622-36.
- Pollach, Guenter, Walter Hein, et Friedrich Hollaus. 1996. « Use of hop products as bacteriostaticum in the sugar industry ». *Zuckerindustrie* 121 (12): 919-26.
- Robles-Gancedo, S., T. M. López-Díaz, et A. Otero. 2009. « Microbiological Counts during Beet Sugar Extraction ». *Journal of Food Protection* 72 (6): 1332-37. doi:10.4315/0362-028X-72.6.1332.
- Ruckle L., et T. Senn. 2006. « Hop acids can efficiently replace antibiotics in ethanol production. » *International Sugar Journal* 128 (1287): 139-147.
- Samaraweera, Indrani, Gary Fischer, Diane Rheault, Bill Colonna, et Lynn Buschette. 2002. « Bench scale studies to evaluate the effectiveness of several biocides and chemicals with comparisons to factory trials ». *Zuckerindustrie. Sugar industry* 127 (2): 145-160.
- Schülke. 2019. Fiche de données de sécurité du produit bactipal™ 5/14 (version 01.03).
- Schülke. 2019. Fiche de données de sécurité du produit buraton® PAA 15/23 (version 01.06).
- Šereš, Zita, Nikola Maravić, Dušan Rakić, Ljubica Dokić, Ivana Nikolić, Dragana Šoronja-Simović, et Miljana Đorđević. 2017. « Application of Biocides in the Process of Sucrose Extraction from Sugar Beet: Effect on Sucrose Content, Number of Leuconostoc Colonies and Wet Pulp Characteristics ». *LWT* 75 (janvier): 17-24. doi:10.1016/j.lwt.2016.08.038.
- SNFS. 2008. « Guide professionnel de Bonnes Pratiques d'Hygiène de l'industrie sucrière ».
- SNFS. 2015. « Les bonnes pratiques d'utilisation du formol en sucrerie ».
- SNFS. 2016. « Audition du Syndicat des Fabricants de Sucre (SNFS). »
- Solomon, S. 2009. « Post-Harvest Deterioration of Sugarcane ». *Sugar Tech* 11 (2): 109-23. doi:10.1007/s12355-009-0018-4.
- Solomon S., et P. Singh. 2009. « Efficacy of electrolyzed water to minimize postharvest sucrose losses in sugarcane. » *Sugar Tech* 11 (2): 228-230.
- Solomon, S., Raman Banerji, Ashok K. Shrivastava, Pushpa Singh, Ishwar Singh, Manjusha Verma, C. P. Prajapati, et Anita Sawnani. 2006. « Post-Harvest Deterioration of Sugarcane and Chemical Methods to Minimize Sucrose Losses ». *Sugar Tech* 8 (1): 74-78. doi:10.1007/BF02943746.
- Solomon, S., et H.N. Shahi. 2001. « Efficacy of an organo-sulfur biocide in minimising sucrose losses in milling tandem ». *Proc. Int. Soc. Sugar Cane Technol.* 24: 135-36.
- Steele, Frost. 2001. « Inhibitory effect of biocides on the growth of thermophilic Bacillus spp. in sugar beet process streams ». *International Sugar Journal* 103 (1226): 63-69.
- Stoher, B. 1999. « UV disinfection in liquid sugar manufacture. » *Int. Sugar J.* 101: 361-363.
- « TagMyFood ». 2020. Consulté le 1 mai 2019. <http://www.tagmyfood.com/fr/nutrition/questionner-du-sucre.html>.

Tian, W., T.C. Theobald, et E.L. Williams. 1997. « Experience of using ammonium bisulphite in extraction at British Sugar ». *Zuckerindustrie* 122 (5): 376-79.

Tilbury, R.H. 1975. « Occurrence and effects of lactic acid bacteria in the sugar industry ». In *Lactic acid bacteria in beverages and food*, 177-91.

Tiwari, A. K., S. Tripathi, M. Lal, et S. Mishra. 2012. « Screening of Some Chemical Disinfectants for Media Sterilization During In Vitro Micropropagation of Sugarcane ». *Sugar Tech* 14 (4): 364-69. doi:10.1007/s12355-012-0178-5.

Wisotzki, Nathalie. 2019. "La France toujours championne de la production de sucre en Europe". Terre-net Média. Consulté le 18/06/2020. <https://www.terre-net.fr/marche-agricole/actualite-marche-agricole/article/la-france-toujours-championne-de-production-de-sucre-en-europe-1395-163811.html>

Worley-Morse, Thomas O., Marc A. Deshusses, et Claudia K. Gunsch. 2015 « Reduction of invasive bacteria in ethanol fermentations using bacteriophages ». *Biotechnology and Bioengineering* 112 (8): 1544-53. doi:10.1002/bit.25586.

8.2 Normes

CODEX ALIMENTARIUS. 1995. « CODEX STAN 192-1995.pdf ». Adopté en 1995. Révision 1997, 1999, 2001, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012. Norme générale Codex pour les additifs alimentaires.

CODEX ALIMENTARIUS 1999. "CODEX STAN 212-1999.pdf". Norme Codex pour les sucres.

CODEX ALIMENTARIUS. s. d. « Répertoire des Auxiliaires Technologiques ».

8.3 Législation et réglementation

Commission Européenne. 2008. Règlement (CE) n° 1272/2008 du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006. Édité par Union Européenne: Journal officiel de l'Union Européenne.

Commission Européenne. 2008. Règlement (CE) n° 1333/2008 du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 sur les additifs alimentaires. Édité par Union Européenne: Journal officiel de l'Union Européenne.

Commission Européenne. 2012. Règlement (UE) n° 528/2012 du Parlement Européen et du Conseil du 22 mai 2012 concernant la mise à disposition sur le marché et l'utilisation des produits biocides. Édité par Union Européenne: Journal officiel de l'Union Européenne.

Commission Européenne. 2014. Règlement (UE) n° 605/2014 du 05/06/2014 modifiant aux fins d'ajouts de mentions de danger et de conseils de prudence en langue croate et aux fins de son adaptation au progrès scientifique et technique, le règlement N°1272/2008 du parlement européen et du conseil relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges. ed. Union Européenne: Journal officiel de l'Union Européenne.

Commission Européenne. 2017. Règlement d'exécution (UE) 2017/1185 de la Commission du 20 avril 2017 portant modalités d'application des règlements (UE) n° 1307/2013 et (UE) n° 1308/2013 du Parlement européen et du Conseil en ce qui concerne les notifications à la Commission d'informations et de documents, et modifiant et abrogeant plusieurs règlements de la Commission. Édité par Union Européenne: Journal officiel de l'Union Européenne.

Conseil de l'Union Européenne. 2001. Directive 2001/111/CE du Conseil du 20 décembre 2001 relative à certains sucres destinés à l'alimentation humaine. Édité par Union Européenne: Journal officiel de l'Union Européenne.

Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie. Ministère de l'emploi et de la solidarité. Garde des sceaux. Ministère de la justice. Ministère de l'agriculture et de la pêche. 2001. Décret n°2001-725 du 31 juillet 2001 relatif aux auxiliaires technologiques pouvant être employés dans la fabrication des denrées destinées à l'alimentation humaine. ed. Journal officiel de la République Française. Paris: Journaux officiels.

Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie. Ministère de la santé et des solidarités. Ministère de l'agriculture et de la pêche. 2006. Arrêté du 19 octobre 2006 relatif à l'emploi d'auxiliaires technologiques dans la fabrication de certaines denrées alimentaires modifié par arrêté du 22 avril 2020. ed. Journal officiel de la République Française. Paris: Journaux officiels.

Ministère du travail, de l'emploi et de la santé. Ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche, de la ruralité et de l'aménagement du territoire. Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie. 2011. Arrêté du 7 mars 2011 relatif aux lignes directrices pour la constitution des dossiers de demande d'autorisation d'emploi d'auxiliaires technologiques en alimentation humaine. ed. Journal officiel de la République Française. Paris: Journaux officiels.

Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie. 2011. 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. ed. Journal officiel de la République Française. Paris: Journaux officiels.

8.4 Bases de données

AOEC. « Exposure Code List. » Association of Occupational and Environmental Clinics (AOEC) Consulté le 30/03/2020. <http://www.aoecdata.org/ExpCodeLookup.aspx>.

CIRC. « Agents classés par les monographies du CIRC, Volumes 1-125. » Centre International de Recherche sur le Cander (CIRC) Consulté le 30/03/2020. <https://monographs.iarc.fr/fr/agents-classes-par-les-monographies-du-circ-2/>.

CNESST. "List of products according to Workplace Hazardous Materials Information System (WHMIS) 1988." Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail Consulté le 30/03/2020. <https://www.csst.qc.ca/en/prevention/reptox/Pages/list-whmis-2015-a.aspx>.

ECHA. "Base de données des substances enregistrées ". Agence européenne des produits chimiques (ECHA) Consulté le 30/03/2020. <https://echa.europa.eu/fr/home>.

Environment and Climate Change Canada. "Canadian Categorization Decisions for Substances on the Domestic Substance List (DSL)." Environment and Climate Change Canada Consulté le 30/03/2020. <https://pollution-waste.canada.ca/substances-search/Substance?lang=en>.

Environment and Climate Change Canada. "Toxic substances list: schedule 1." Environment and Climate Change Canada Consulté le 30/03/2020. <https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/canadian-environmental-protection-act-registry/substances-list/toxic/schedule-1.html>.

EPA. "Chemical Classification and Information Database (CCID)." Environmental Protection Authority Consulté le 30/03/2020. <https://www.epa.govt.nz/database-search/>.

German FEA. « Substances Hazardous to waters » Consulté le 30/03/2020. <https://webrigoletto.uba.de/rigoletto/public/downloadShow.do?event=show&rubric=5>.

MAK Commission of Germany. "Occupational Toxicants and MAK Values: Annual Thresholds and Classifications for the Workplace." The German Research Foundation's (DFG) Permanent Senate Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area ("MAK Commission") Consulté le 30/03/2020. <https://onlinelibrary.wiley.com/browse/book/10.1002/3527600418/toc>.

NCIS. « Chemical Information System. » National Chemicals Information System (NCIS) Consulté le 30/03/2020. <http://ncis.nier.go.kr/en/main.do>.

NITE. "Chemical Risk Information Platform (NITE-CHRIP)." National Institute of Technology and Evaluation Consulté le 30/03/2020. https://www.nite.go.jp/en/chem/crip/crip_search/srhInput.

U.S. National Library of Medicine. "Hazardous Substances Data Bank (HSDB), Toxnet Database." NIH U.S. National Library of Medicine Consulté le 30/03/2020. <https://toxnet.nlm.nih.gov/>.

US EPA. "Integrated Risk Information System (IRIS)." U.S. Environmental Protection Agency Consulté le 30/03/2020. <https://www.epa.gov/iris>.

US EPA. "PBT Profiler." U.S. Environmental Protection Agency Consulté le 30/03/2020. <http://www.pbtprofiler.net/>.

ANNEXES

Annexe 1 : Lettre de saisine



2014 -SA- 0 2 3 6

MINISTÈRE DU TRAVAIL, DE L'EMPLOI, DE LA FORMATION PROFESSIONNELLE ET DU DIALOGUE
SOCIAL

MINISTÈRE DES AFFAIRES SOCIALES, DE LA SANTÉ ET DES DROITS DES FEMMES

MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE, DU DÉVELOPPEMENT DURABLE ET DE L'ÉNERGIE

MINISTÈRE DE L'ÉCONOMIE, DE L'INDUSTRIE ET DU NUMÉRIQUE

COURRIER ARRIVÉ

22 JAN. 2015

DIRECTION GÉNÉRALE

Paris le 09 OCT. 2014

Le Directeur général du travail

Le Directeur général de la santé

La Directrice générale de la concurrence de la
consommation et de la répression des fraudes

La Directrice générale de la prévention des
risques

à

**Monsieur le Directeur général
de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de
l'alimentation, de l'environnement et du travail**
27-31 avenue du Général Leclerc
94701 Maisons-Alfort cedex

Objet : Utilisation de substituts au formaldéhyde dans différents domaines

Contexte de la demande

Le formaldéhyde a été classé en 2004 par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) dans le groupe 1 des cancérogènes avérés pour l'espèce humaine, sur la base d'études épidémiologiques en milieu de travail portant sur la survenue de cancer du nasopharynx par inhalation. En outre, au niveau européen, une évolution du classement de cancérogène de catégorie 2 à cancérogène de catégorie 1B a été adoptée par le règlement (UE) N° 605/2014 de la Commission du 5 juin 2014 modifiant aux fins de son adaptation au progrès scientifique et technique le règlement CLP.

Les mesures de prévention des risques professionnels liés aux agents chimiques dangereux (ACD) CMR¹ de catégorie 1A ou 1B sont précisées aux articles R. 4412-1 à R. 4412-93 du code du travail qui visent à systématiser - sous la responsabilité de chaque employeur - l'évaluation du risque chimique, en vue de permettre la mise en place de mesures de prévention adaptées à chaque situation de travail et au niveau des risques constatés. Elles prévoient éventuellement une

¹ Cancérogènes Mutagènes, toxiques pour la Reproduction.

obligation de substitution des ACD par des substances, préparations ou procédés non dangereux ou moins dangereux. Cette obligation est plus affirmée encore pour les agents CMR de catégorie 1A ou 1B pour lesquels la substitution est impérative lorsque cela est techniquement possible.

Lorsque l'application du principe de substitution s'avère impossible, l'employeur doit mettre en œuvre tous les moyens permettant de réduire l'exposition en utilisant des mesures de prévention et de protection adaptées (système clos, ventilation générale, autres moyens de protection collective, puis moyens de protection individuelle, formation et information du personnel, surveillance médicale).

Compte-tenu de ces nouvelles informations sur les propriétés dangereuses du formaldéhyde et de la hiérarchie des mesures de gestion des risques y afférant, il est demandé à l'Anses d'éclairer les pouvoirs publics sur les risques pour les travailleurs et la population générale de l'utilisation du formaldéhyde dans les trois domaines ci-après, où il paraît être d'utilité fondamentale.

Activité d'anatomie et cytologie pathologiques

Les médecins spécialisés en anatomie et cytologie pathologiques (ACP) ont alerté nos services sur les difficultés qu'ils rencontrent à appliquer la réglementation française issue du code du travail en matière d'utilisation du formaldéhyde (« formol ») dans les laboratoires d'anatomie et cytologie pathologiques, et notamment l'obligation de substitution.

Le formaldéhyde est le fixateur chimique de référence utilisé en anatomie et cytologie pathologiques notamment à l'étranger. Ces travaux exposant au formaldéhyde étant classés dans la liste des procédés cancérogènes, ils sont soumis à ce titre, aux mesures particulières de prévention des risques cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMR) de catégorie 1A et 1B.

Les conditions de préservation des tissus constituent une étape critique conditionnant la qualité des résultats des techniques et des diagnostics.

Les publications les plus récentes, qu'elles soient françaises, européennes ou nord-américaines, considèrent en effet le formol comme le fixateur de référence. Le développement des techniques d'immunohistochimie, puis de biologie moléculaire depuis le milieu des années 80, ont conduit à un processus de standardisation des pratiques de fixation en faveur du formaldéhyde, avec l'abandon progressif d'autres fixateurs traditionnels (liquide de Bouin, AFA, etc.) et la mise sur le marché de réactifs de biologie moléculaire adaptés aux tissus fixés au formol.

Le pathologiste français s'estime ainsi soumis à une double obligation contradictoire : assurer une activité d'anatomie et cytologie pathologiques en lien avec les publications scientifiques internationales qui crédibilisent l'utilisation du formol et, en tant qu'employeur, protéger ses collaborateurs des risques liés au formol en le substituant par un autre produit.

Activité de thanatopraxie

La thanatopraxie consiste aux soins de conservation pratiqués sur le corps des personnes défuntes, ayant pour finalité de retarder la thanatomorphose et la dégradation du corps. Les thanatopracteurs sont amenés à manipuler du formol et il importe ainsi que ces professionnels disposent de l'ensemble des informations nécessaires à l'utilisation de cette substance et qu'il puisse leur être apporté des réponses en termes de solutions alternatives. L'exposition éventuelle des familles est également à prendre en compte.

Activité de production et d'utilisation de produits alimentaires

En alimentation animale

Le formaldéhyde est à l'heure actuelle utilisé en alimentation animale pour les usages suivants :

- 1) En tant qu'auxiliaire technologique pour le procédé de « protection contre la dégradation ruminale » (tannage des tourteaux) :

Cet usage est autorisé par le règlement (CE) n°68/2013 de la Commission du 16 janvier 2013 relatif au catalogue des matières premières pour aliments des animaux. Ce règlement fixe une teneur en aldéhydes libres inférieure ou égale à 0,12%

Lors des négociations précédant le vote du règlement (CE) n°68/2013, les professionnels ont indiqué ne pas disposer de produits de substitution au formaldéhyde pour cet usage.

- 2) En tant qu'additif technologique (ensilage et conservateur) :

Le formaldéhyde est par ailleurs également autorisé comme additif pour l'alimentation animale pour deux usages : en tant qu'agent d'ensilage et comme conservateur pour les porcs de moins de 6 mois et pour le lait écrémé avec une teneur maximale de 600 mg/kg.

Il a fait l'objet d'une demande de réautorisation comme additif conservateur pour toutes les espèces. L'Agence Européenne de la Sécurité Alimentaire (AESA) a émis un avis sur cette demande le 18 février 2014. Dans son avis, l'AESA considère que des mesures devraient être prises pour éviter que le système respiratoire, la peau et les yeux de toute personne manipulant le produit ne soit pas exposé à toute forme de poussière ou vapeur générée par l'utilisation du formaldéhyde (« *Formaldehyde is a strong irritant, a potent skin and respiratory sensitizer. Measures should be taken to ensure that the respiratory tract, skin and eyes of any person handling the product are not exposed to any dust, mist or vapour generated by the use of formaldehyde* ») mais ne s'oppose pas formellement à l'autorisation du formaldéhyde en raison d'un risque pour la santé du travailleur.

Enfin, une demande pour un nouvel usage du formaldéhyde en tant qu'additif technologique ayant une fonction de réduction de la charge microbienne des organismes pathogènes ("*feed hygiene*") a par ailleurs été déposée. Elle est en cours d'évaluation auprès de l'AESA. L'utilisation est demandée pour toutes les espèces animales, avec une teneur maximale de 1000 mg/kg pour les aliments composés et 2000 mg/kg pour les matières premières. Cette autorisation nécessiterait au préalable la création d'un nouveau groupe fonctionnel d'additif par règlement, suivant la procédure de règlement avec contrôle (PRAC).

Dans son rapport de mai 2009 sur les risques sanitaires liés à la présence de formaldéhyde, l'Afsset n'a pas relevé de données spécifiques relatives aux possibilités de substitution pour le secteur de l'alimentation animale lors de ses recherches.

En alimentation humaine :

Le formaldéhyde est actuellement autorisé comme auxiliaire technologique pour la fabrication de certains alginates.

Par ailleurs, les professionnels du secteur du sucre ont demandé le maintien de l'utilisation du formaldéhyde (autorisé jusqu'au 31 décembre 2014). Cette requête a reçu un avis favorable de l'Anses le 21 novembre 2013. Le formaldéhyde a été présenté par ces professionnels comme le « bactériostatique universel utilisé en sucrerie ». Néanmoins, l'arrêté du 19 octobre 2006 relatif à l'emploi d'auxiliaires technologiques dans la fabrication de certaines denrées alimentaires autorise également les extraits de houblon comme produit de substitution du formol pour cet usage.

Objet de la demande

Au regard de ces éléments, nous souhaitons donc recueillir votre avis :

- 1- Sur l'intérêt du formol par rapport aux autres substituts pour le diagnostic en matière d'anatomie et cytologie pathologiques dans les situations de routine et dans des situations particulières pour lesquelles le formol reste indispensable et qu'il conviendra de préciser ;
- 2- Sur l'intérêt du formol par rapport aux autres substituts pour les actes de thanatopraxie. Aussi, nous souhaitons également disposer d'un l'état des lieux sur les travaux en cours au niveau européen dans le cadre du règlement biocides en matière d'évaluation de la substance active formaldéhyde (TP 2, 3, 20 et 22). Par ailleurs, nous souhaiterions disposer, dans le cadre des travaux menés sur les substituts au formol en anatomie et cytologie pathologique, d'une analyse sur les possibilités d'utilisation de ces substituts dans certains types de produits biocides, et notamment en TP22, et sur les conséquences éventuelles en termes de toxicité et d'écotoxicité.
- 3- Sur l'intérêt du formol par rapport aux autres substituts pour l'utilisation en alimentation animale en tant qu'auxiliaire technologique pour la protection contre la dégradation ruminale, en tant qu'additif conservateur, en tant qu'additif d'ensilage et en tant qu'additif visant à limiter ou à réduire la charge microbienne des organismes pathogènes présents dans les aliments pour animaux.
- 4- Sur l'intérêt du formol par rapport aux autres substituts pour l'utilisation en alimentation humaine en tant qu'auxiliaire technologique pour d'une part la fabrication de certains alginates et d'autre part l'utilisation comme bactériostatique dans la filière du secteur du sucre.
- 5- Si des substituts au formol peuvent être utilisés, nous souhaitons que vous étudiez leur toxicité pour les professionnels et la population générale.

Nos services sont à votre disposition pour tout renseignement complémentaire.


En ce qui concerne l'évaluation de l'intérêt du formol par rapport aux autres substituts pour une utilisation en tant qu'additif pour l'alimentation animale, compte tenu des demandes d'autorisation actuellement en cours, il serait souhaitable que l'Anses puisse se prononcer rapidement (d'ici fin novembre 2014). Pour les autres questions, l'avis est attendu dans un délai de 6 mois.

Le Directeur général
de la santé



Benoît VALLET

La Directrice générale de la
consommation, de la concurrence et de
la répression des fraudes


P.S.

Nathalie HOMOBONO

La Directrice générale
de la prévention des risques



Patricia BLANC

Le Directeur général du travail



Yves STRUILLOU

Copie : Direction générale de l'alimentation (DGAL)

Annexe 2 : Identification des alternatives au formaldéhyde à travers l'examen de la réglementation et du Codex

Dans l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), les AT « décontaminant » apparaissent sous de multiples classifications dans les annexe I-A et I-B : « Divers », « Agent de décontamination des végétaux », « Agent de neutralisation », « Agent d'épluchage », « Agent d'épilation » et « Agent de plumaison ». L'avis de l'Anses relatif au « projet d'arrêté modifiant l'arrêté du 19 octobre 2006 relatif à l'emploi d'auxiliaires technologiques dans la fabrication de certaines denrées et boissons destinées à l'alimentation humaine » (**Anses 2015 et 2017**) a permis d'implémenter les listes précédentes avec quelques AT ayant une autorisation d'usage au niveau européen.

En premier lieu, ces classifications ont permis de constituer les tableaux 1 à 4 qui listent les AT autorisés ou ayant un rôle technologique primaire ou secondaire « biostatique/biocide ». Parmi les AT listés (tableaux 1 et 2), ceux ayant un rôle technologique trop éloigné (agents de plumaison, d'épilation et/ou d'épluchage) sont exclus *de facto*.

En second lieu, il est précisé dans les tableaux 1 et 2 si les AT peuvent être transposables à la filière sucre. Cette classification repose d'une part sur la fonction première de l'auxiliaire technologique (biostatique, biocide) ; d'autre part, sur une fonction secondaire affichée et/ou supposée et enfin sur la connaissance propre des experts.

À l'échelle internationale, plusieurs agents de lutte contre les micro-organismes sont rapportés au niveau européen (Tableau 3) et dans le CODEX (CODEX-RepertoireAuxiliairesTechnologiques-CAC_MISC3_CXA_003FR.pdf, Tableau 4). Les molécules identifiées par secteur d'application sont déjà mentionnées dans les tableaux 1 et 2. Si l'auxiliaire technologique a été examiné ou étudié à l'occasion d'une réunion du JECFA, le numéro de cette réunion est indiqué. La référence renvoie à la dernière évaluation par le JECFA, qu'il s'agisse d'un examen toxicologique ou de normes d'identité et de pureté. Par cette référence, on indique que le JECFA a examiné la substance, ce qui ne signifie pas pour autant que le JECFA a examiné le ou les emplois de cette substance comme auxiliaire technologique ou qu'il a fixé une DJA pour cette substance (ex. <http://www.fao.org/food/food-safety-quality/a-z-index/chlorine/fr>).

L'examen de la réglementation a ainsi permis d'identifier différents AT alternatifs au formaldéhyde récapitulés dans le Tableau 10 dans le rapport. Cet examen intègre les autorisations d'usage pour le secteur sucrier et d'autres secteurs d'activité potentiellement transposables rapportées dans les annexes I-A et I-B de l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), la revue des autorisations d'usage au niveau européen ainsi que les AT mentionnés par le Codex.

Les informations suivantes apparaissent dans la colonne « Transposable au secteur sucrier » des Tableaux 1 à 3 :

- les autorisations d'usage (biostatique, biocide) pour le sucre (noté OK) ;
- les AT ne pouvant revendiquer aucun rôle « biostatique/biocide » (noté Non) exclus à partir des propriétés intrinsèques de la substance ;
- les AT potentiellement transposables à la filière du sucre (noté Potentiel)

Trois AT figurant dans l'arrêté du 19 octobre 2006 avant sa mise à jour en octobre 2018 peuvent potentiellement être ajoutés à cette liste à savoir : (i) glutaraldéhyde (en solution aqueuse titrant au maximum 50 % de glutaraldéhyde), (ii) hydrate d'hydrazine (en solution aqueuse à 16 %) et métabisulfite de sodium (E223, désinfectant, antioxydant et conservateur alimentaire).

En complément, certains AT répertoriés comme « Agent d'épluchage » (alkylaurylsulfonate de sodium, alkylbenzène sulfonate de sodium, monoéthanolamine diluée, monolaurate de sorbitane polyoxyéthyléné, soude en mélange avec bipolyphosphate de sodium, carbonate de sodium, additionnés ou non de dodécylbenzène sulfonate de sodium et d'huile de vaseline, orthophosphate diammonique en solution aqueuse, sulfates d'alcool gras) ayant des propriétés tensio-actives (formulation de détergent) pourraient être utilisés pour le nettoyage des betteraves en entrée de découpe en cossettes. Ces propriétés ne peuvent être définies *a priori* comme une alternative au formaldéhyde.

Tableau 1 : Annexe I-A de l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), auxiliaires technologiques autorisés

| Auxiliaires technologiques | Catégorie de l'AT | Denrée alimentaire | Conditions d'emploi / fonction | Dose résiduelle maximale | Transposabilité au secteur sucrier |
|--|--------------------------|--|--|--|------------------------------------|
| Acide chlorhydrique. | Divers | Préparations pour nourrissons, préparations de suite, laits de croissance, préparations à base de céréales infantiles et aliments pour bébés contenant de la L-tyrosine. | Quantité strictement nécessaire pour permettre la solubilisation de la L-tyrosine par formation de chlorhydrate de tyrosine. | Teneur résiduelle techniquement inévitable, à un ratio molaire de 1/3. | Potentielle |
| Acétate de méthyle. | Solvants d'extraction. | Café et thé. | Décaféination ou suppression des matières irritantes et amères du café ou du thé. | ≤ 20 mg/kg dans le café ou le thé. | Non |
| Acétate d'éthyle. | Solvants d'extraction. | Toutes denrées alimentaires. | Ce solvant ne doit pas laisser dans les denrées alimentaires des teneurs en résidus susceptibles de présenter des risques pour la santé humaine. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Acétone. | Solvants d'extraction. | Toutes denrées alimentaires. | Ce solvant ne doit pas laisser dans les denrées alimentaires des teneurs en résidus susceptibles de présenter des risques pour la santé humaine. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Acide acétique. | Divers. | Saumons et truites non transformés. | Lavage en solution aqueuse de pH inférieur à 2,8 en vue de l'élimination du mucus par floculation suivi d'un rinçage à l'eau potable. | Dose techniquement inévitable. | Potentielle |
| Acide chlorhydrique. | Divers. | Sucre inverti. | A la dose strictement nécessaire. | Dose techniquement inévitable. | OK |
| Acide orthophosphorique. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Acide peracétique en solution avec du peroxyde d'hydrogène et de l'acide acétique. | Divers. | Œufs coquilles avant cassage destinés à la fabrication du produit "île flottante". | Aspersion d'une solution à 2,5 % d'un produit contenant 4,5 % d'acide peracétique à l'équilibre puis séchage. | Dose techniquement inévitable. | Potentielle |
| Adjuvants d'adsorption chimiquement conformes aux dispositions communautaires concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec | Divers. | Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |

| | | | | | |
|--|-------------------------|--|---|--|-------------|
| des denrées alimentaires et utilisés pour réduire les teneurs en naringine et en limonoïdes des jus d'agrumes sans modifier sensiblement les teneurs en glucosides limonoïdes, en acides, en sucres (y compris les oligosaccharides) ou en minéraux. | | | | | |
| Adjuvants de filtration et adjuvants de précipitation chimiquement inertes (par exemple perlites, diatomite lavée, cellulose, polyamide insoluble, polyvinylpyrrolidone, polystyrène) conformes aux dispositions communautaires concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires. | Agent de clarification. | Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Anhydride carbonique. | Solvants d'extraction. | Toutes denrées alimentaires. | Ce solvant ne doit pas laisser dans les denrées alimentaires des teneurs en résidus susceptibles de présenter des risques pour la santé humaine. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Anhydride sulfureux. | Divers. | Jus de raisin. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Teneur résiduelle inférieure à 10 mg/litre. | Potentielle |
| Argile kaolinitique exempte d'amiante. | Divers. | Légumes racines. | 7 g/kg de légumes racines au maximum dans les bains de flottation pour la réalisation de tri densimétrique pour les légumes racines. Le procédé est suivi de rinçages suffisants pour réaliser l'élimination. | Teneur résiduelle en aluminium ≤ 3 mg/kg de matière sèche dans le produit fini. | Non |
| Autres adjuvants de filtration et/ou de précipitation chimiquement inertes répondant aux dispositions du décret du 8 juillet 1992 susvisé. | Adjuvant de filtration. | Jus de fruits, Jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Bentonite. | Agent de | Jus de fruits, jus de fruits | A la dose strictement nécessaire pour | Dose techniquement | Non |

| | | | | | |
|--------------------------|---|---|---|--|-------------|
| | clarification. | concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars. | obtenir l'effet recherché. | inévitable. | |
| Butane. | Solvants d'extraction. | Toutes denrées alimentaires. | Ce solvant ne doit pas laisser dans les denrées alimentaires des teneurs en résidus susceptibles de présenter des risques pour la santé humaine. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Carbonate de magnésium. | Divers. | Sucre | A la dose strictement nécessaire. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Carbonates d'ammonium. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Carbonates de calcium. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Carbonates de magnésium. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Carbonates de potassium. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Carbonates de sodium. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Cellulose. | Adjuvant de filtration. | Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars. | Utilisation en tant qu'adjuvants de filtration et / ou de précipitation chimiquement inertes. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Cellulose. | Agent de clarification. | Bières | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché 100 g/m ² de surface filtrante au maximum, dans la première précouche. | Teneur résiduelle techniquement inévitable. | Non |
| Charbons. | Agent de clarification. | Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Charbon actif. | Agent de clarification. | Bières | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. 10 à 100 g par hectolitre de bière. | Teneur résiduelle techniquement inévitable, après filtration au travers d'un filtre de porosité 5 µm | Non |
| Chlore gazeux. | Agent de décontamination des produits d'origine végétale. | Fruits et légumes et champignons destinés à la mise en conserve et à la congélation et fruits et légumes et champignons crus, prêts à | Concentration en chlore libre du bain de chloration : 80 ppm au maximum. Rinçage obligatoire. | Teneur en résidus organochlorés : inférieure à 200 microgrammes par kilogramme (exprimée | Potentielle |

| | | | | | |
|---|--------------------------|---|---|--|-----|
| | | l'emploi (dits de quatrième gamme). | | sous la forme d'organo-halogénés adsorbables AOX). | |
| Chlorure de magnésium. | Divers. | Sucre. | A la dose strictement nécessaire. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Cires autorisées par l'arrêté du 2 octobre 1997 (cires de carnauba, de candelilla et cire d'abeille). | Agent de démoulage. | Biscuiterie, viennoiserie, pâtisserie, panification sèche (à l'exception du pain de tradition française). | A la dose maximale de 6 % (p/p) de cires (pour l'une des cires utilisée seule, ou la somme de deux ou trois cires utilisées en combinaison) dans la formulation d'agents de démoulage à base d'huiles ou de graisses végétales. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Citrates de calcium. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Citrates de magnésium. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Citrates de potassium. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Citrates de sodium. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Copolymères d'acrylamide et d'acrylate de sodium (constitués de 20 % de motif acrylamide et de 80 % de motif acrylate). | Antitartre. | Sucre (mi-) blanc cristallisé. | ≤ 10 g/m3 de jus sucré. | Teneur résiduelle ≤ 0,8 mg/kg de sucre. | Non |
| Copolymères d'acrylamide et d'acrylate de sodium (constitués de 90 à 50 % de motif acrylamide et de 10 à 50 % de motif acrylate). | Floculant et coagulant. | Sucre (mi-) blanc cristallisé. | ≤ 6 g/m3 de jus sucré. | Teneur résiduelle ≤ 0,8 mg/kg de sucre. | Non |
| Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (ratio entre 0 et 100%) initiés par des alcools (C8 à C18) ou le monopropylèneglycol ou le monoéthylèneglycol ou par des triols (glycérol ou triméthylolpropane) ou par du sorbitol (PM compris entre 300 et 10 000 g/mol) | Antimousse. | Alcool éthylique d'origine agricole. | A la dose maximale de 160g de copolymères/hl de jus sucré | Teneur résiduelle ≤ 0,4 mg/l | Non |

| | | | | | |
|--|--------------|--------------------------------------|--|--|-----|
| Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (ratio entre 0 et 100%) initiés par des alcools (C8 à C18) ou le monopropylèneglycol ou le monoéthylèneglycol ou par des triols (glycérol ou triméthylolpropane) ou par du sorbitol (PM compris entre 300 et 10 000 g/mol), estérifiés par les acides gras alimentaires ou les acides gras du "tall oil " ou les huiles acides végétales ou transestérifiées sur huiles végétales alimentaires. | Antimousse. | Alcool éthylique d'origine agricole. | A la dose maximale de 160g de copolymères/hl de jus sucré | Teneur résiduelle ≤0,4 mg/l | Non |
| Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (ratio entre 0 et 100%) initiés par des alcools (C8 à C18) ou le monopropylèneglycol ou le monoéthylèneglycol ou par des triols (glycérol ou triméthylolpropane) ou par du sorbitol (PM compris entre 300 et 10 000 g/mol). | Antimousse. | Carcasse de porc | A la dose maximale de 370 ml de copolymères par m3 d'eau dans les bacs d'échaudage et/ou d'épilage. Le traitement des carcasses est suivi d'un rinçage à l'eau potable | Teneur résiduelle ≤ 5 mg/kg | Non |
| Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (ratio entre 0 et 100 %) initiés par des alcools (C8 à C18) ou le monopropylèneglycol ou le monoéthylèneglycol ou par des triols (glycérol ou triméthylolpropane) ou par du sorbitol (PM compris entre 300 et 10 000 g/mol) | Antimousses. | Levures. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | 100 mg/kg dans la matière sèche des levures. | Non |
| Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (ratio entre 0 et 100 %) initiés par des alcools (C8 à C18) ou le monopropylèneglycol ou le monoéthylèneglycol ou par des triols (glycérol ou | Antimousses. | Levures. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | 100 mg/kg dans la matière sèche des levures. | Non |

| | | | | | |
|---|--------------|--|---|---|-----|
| triméthylolpropane) ou par du sorbitol (PM compris entre 300 et 10 000 g/mol), estérifiés par les acides gras alimentaires ou les acides gras du tall oil ou les huiles acides végétales ou transestérifiés sur huiles végétales alimentaires. | | | | | |
| Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (ratio entre 0 et 100 %) initiés par des alcools (C8 à C18) ou le monopropylèneglycol ou le monoéthylèneglycol ou par des triols (glycérol ou triméthylolpropane) ou par du sorbitol (PM compris entre 300 et 10 000 g/mol) | Antimousses. | Pommes de terre blanchies réfrigérées ou cuites sous vide.Frites réfrigérées ou surgelées.Chips.Flocons déshydratés. | A la dose maximale de 0,29 kg/t de pommes de terre blanchies, 0,125 kg/t de pommes de terre cuites sous vide, 0,1 kg/t de pommes de terre pour la fabrication de frites surgelées, 0,7 kg/t de pommes de terre pour la fabrication de chips, 0,36 kg/t de pommes de terre pour la fabrication de frites réfrigérées et de 0,05 kg/t de pommes de terre pour la fabrication de flocons déshydratés. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau satisfaisant aux normes de l'eau potable. | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (ratio entre 0 et 100 %) initiés par des alcools (C8 à C18) ou le monopropylèneglycol ou le monoéthylèneglycol ou par des triols (glycérol ou triméthylolpropane) ou par du sorbitol (PM compris entre 300 et 10 000 g/mol), estérifiés par les acides gras alimentaires ou les acides gras du tall oil ou les huiles acides végétales ou transestérifiés sur huiles végétales alimentaires. | Antimousses. | Pommes de terre blanchies réfrigérées ou cuites sous vide.Frites réfrigérées ou surgelées.Chips.Flocons déshydratés. | A la dose maximale de 0,29 kg/t de pommes de terre blanchies, 0,125 kg/t de pommes de terre cuites sous vide, 0,1 kg/t de pommes de terre pour la fabrication de frites surgelées, 0,7 kg/t de pommes de terre pour la fabrication de chips, 0,36 kg/t de pommes de terre pour la fabrication de frites réfrigérées et de 0,05 kg/t de pommes de terre pour la fabrication de flocons déshydratés. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau satisfaisant aux normes de l'eau potable. | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (ratio entre 0 | Antimousses. | Sucre (mi-) blanc cristallisé. | A la dose maximale de 80 g/t de cossettes pour la transformation de | Teneur résiduelle techniquement inévitable. | Non |

| | | | | | |
|--|--------------|---|--|---|-----|
| et 100 %) initiés par des alcools (C8 à C18) ou le monopropylèneglycol ou le monoéthylèneglycol ou par des triols (glycérol ou triméthylolpropane) ou par du sorbitol (PM compris entre 300 et 10 000 g/mol) | | | betteraves sucrières destinées à la production de sucre blanc cristallisé. | | |
| Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (ratio entre 0 et 100 %) initiés par des alcools (C8 à C18) ou le monopropylèneglycol ou le monoéthylèneglycol ou par des triols (glycérol ou triméthylolpropane) ou par du sorbitol (PM compris entre 300 et 10000 g/mol), estérifiés par les acides gras alimentaires ou les acides gras du " tall oil " ou les huiles acides végétales ou transestérifiés sur huiles végétales alimentaires. | Antimousses. | Sucre (mi-) blanc cristallisé. | A la dose maximale de 80 g/t de cossettes pour la transformation de betteraves sucrières destinées à la production de sucre blanc cristallisé. | Teneur résiduelle techniquement inévitable. | Non |
| Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (ratio entre 0 et 100 %) initiés par des alcools (C8 à C18) ou le monopropylèneglycol ou le monoéthylèneglycol ou par des triols (glycérol ou triméthylolpropane) ou par du sorbitol (PM compris entre 300 et 10 000 g/ mol), estérifiés par les acides gras alimentaires ou les acides gras du tall oil ou les huiles acides végétales ou transestérifiés sur huiles végétales alimentaires. | Antimousse. | Légumes gousses destinés à la congélation | A la dose maximale de 4 mg/ kg. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau potable. | Teneur résiduelle < 4 mg/ kg. | Non |
| Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (ratio entre 0 et 100 %) initiés par des alcools (C8 | Antimousse. | Production d'amidon et de fécule, production de sirop de glucose. | A la dose maximale de 909 g/ t de matière sèche de produit fini (origine blé), 625 g/ t de matière sèche de | Teneur résiduelle < 5 mg/ kg | Non |

| | | | | | |
|--|-------------|---|---|--------------------------------|-----|
| à C18) ou le monopropylèneglycol ou le monoéthylèneglycol ou par des triols (glycérol ou triméthylolpropane) ou par du sorbitol (PM compris entre 300 et 10 000 g/ mol) | | | produit fini (origine maïs), 1655 g/ t de matière sèche de produit fini (origine pomme de terre) et 113 g/ t de matière sèche de produit fini (origine petits pois) | | |
| Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (ratio entre 0 et 100 %) initiés par des alcools (C8 à C18) ou le monopropylèneglycol ou le monoéthylèneglycol ou par des triols (glycérol ou triméthylolpropane) ou par du sorbitol (PM compris entre 300 et 10 000 g/ mol), estérifiés par les acides gras alimentaires ou les acides gras du tall oil ou les huiles acides végétales ou transestérifiés sur huiles végétales alimentaires. | Antimousse. | Production d'amidon et de fécule, production de sirop de glucose. | A la dose maximale de 909 g/ t de matière sèche de produit fini (origine blé), 625 g/ t de matière sèche de produit fini (origine maïs), 1655 g/ t de matière sèche de produit fini (origine pomme de terre) et 113 g/ t de matière sèche de produit fini (origine petits pois) | Teneur résiduelle < 5 mg/ kg | Non |
| Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (ratio entre 0 et 100 %) initiés par des alcools (C8 à C18) ou le monopropylèneglycol ou le monoéthylèneglycol ou par des triols (glycérol ou triméthylolpropane) ou par du sorbitol (PM compris entre 300 et 10 000 g/ mol) | Antimousse. | Légumes gousses destinés à la congélation | A la dose maximale de 4 mg/ kg. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau potable. | Teneur résiduelle < 4 mg/ kg. | Non |
| Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (ratio entre 0 et 100 %) initiés par des alcools (C8 à C18) ou le monopropylèneglycol ou le monoéthylèneglycol ou par des triols (glycérol ou triméthylolpropane) ou par du sorbitol (PM compris entre 300 et 10 000 g/ mol), estérifiés par les acides | Antimousse. | Légumes gousses destinés à la conserverie | A la dose maximale de 22 mg/ kg. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau potable. | Teneur résiduelle < 12 mg/ kg. | Non |

| | | | | | |
|---|-------------------------|--|---|--------------------------------|-----|
| gras alimentaires ou les acides gras du tall oil ou les huiles acides végétales ou transestérifiées sur huiles végétales alimentaires. | | | | | |
| Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (ratio entre 0 et 100 %) initiés par des alcools (C8 à C18) ou le monopropylèneglycol ou le monoéthylèneglycol ou par des triols (glycérol ou triméthylolpropane) ou par du sorbitol (PM compris entre 300 et 10 000 g/ mol), estérifiés par les acides gras alimentaires ou les acides gras du tall oil ou les huiles acides végétales ou transestérifiées sur huiles végétales alimentaires. | Antimousse. | Légumes racines destinés à la conserverie | A la dose maximale de 129 mg/ kg. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau potable. | Teneur résiduelle < 1 mg/ kg. | Non |
| Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (ratio entre 0 et 100 %) initiés par des alcools (C8 à C18) ou le monopropylèneglycol ou le monoéthylèneglycol ou par des triols (glycérol ou triméthylolpropane) ou par du sorbitol (PM compris entre 300 et 10 000 g/ mol) | Antimousse. | Légumes gousses destinés à la conserverie | A la dose maximale de 22 mg/ kg. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau potable. | Teneur résiduelle < 12 mg/ kg. | Non |
| Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (ratio entre 0 et 100 %) initiés par des alcools (C8 à C18) ou le monopropylèneglycol ou le monoéthylèneglycol ou par des triols (glycérol ou triméthylolpropane) ou par du sorbitol (PM compris entre 300 et 10 000 g/ mol) | Antimousse. | Légumes racines destinés à la conserverie | A la dose maximale de 129 mg/ kg. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau potable. | Teneur résiduelle < 1 mg/ kg. | Non |
| Diatomite lavée. | Adjuvant de filtration. | Jus de fruits, Jus de fruits concentrés, jus de fruits | Utilisation en tant qu'adjuvants de filtration et/ou de précipitation | Dose techniquement inévitable. | Non |

| | | | | | |
|---|------------------------|--|---|---|-----|
| | | déshydratés, nectars. | chimiquement inertes. | | |
| Dichlorométhane. | Solvants d'extraction. | Café et thé. | Décaféination ou suppression des matières irritantes et amères du café ou du thé. | ≤ 2 mg/kg dans le café torréfié et ≤ 5 mg/kg dans le thé. | Non |
| Diméthylpolysiloxane | Antimousse. | Alcool éthylique d'origine agricole. | A la dose maximale de 95g de copolymères/hl de jus sucré | Teneur résiduelle ≤0,4 mg/l | Non |
| Diméthylpolysiloxane. | Antimousses. | Levain destiné à la fabrication de pains industriels. | 7 mg/kg de levain. | 1 mg/kg de pain. | Non |
| Diméthylpolysiloxane | Antimousse. | Carcasse de porc | A la dose maximale de 235 ml de substance active par m3 d'eau dans les bacs d'échaudage et/ou d'épilage. Le traitement des carcasses est suivi d'un rinçage à l'eau potable | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Diméthylpolysiloxane. | Antimousse | Sel. | A la dose strictement nécessaire. | 2 mg/kg. | Non |
| Diméthylpolysiloxane. | Antimousse. | Production de sirop de glucose | A la dose maximale de 600 g/ t de matière sèche de produit fini. | Teneur résiduelle < 10 mg/ kg. | Non |
| Diméthylpolysiloxane. | Antimousse. | Légumes racines destinés à la conserverie | A la dose maximale de 10 mg/ kg. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau potable. | Teneur résiduelle < 1 mg/ kg. | Non |
| Diméthylpolysiloxane. | Antimousse. | Légumes feuilles non blanchis destinés à la surgélation | A la dose maximale de 3,5 mg/ kg de légumes non blanchis | Teneur résiduelle < 3,5 mg/ kg. | Non |
| Emulsion aqueuse de graisses, de cires et de résines dures extraites de houblon (CAS 8060-28-4, EINECS 232-504-3, FEMA 2578). | Antimousse. | Brasserie | A la dose maximale de 100g d'émulsion/hL (soit < 8 g d'extraits du houblon/hL) | Teneur résiduelle techniquement inévitable. | Non |
| Ethanol. | Solvants d'extraction. | Toutes denrées alimentaires. | Ce solvant ne doit pas laisser dans les denrées alimentaires des teneurs en résidus susceptibles de présenter des risques pour la santé humaine. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Ether diméthylique. | Solvant d'extraction. | Préparation de produits à base de protéines animales dégraissées dont la gélatine. | / | 0,009 mg/ kg dans les produits à base de protéines animales dégraissées dont la gélatine. | Non |
| Ether diméthylique. | Solvant d'extraction. | Préparation du collagène et de dérivés du collagène, à l'exclusion | / | 3 mg/ kg dans le collagène et les dérivés | Non |

| | | | | | |
|---|-------------------------|---|---|---|-------------|
| | | de la gélatine. | | du collagène, à l'exclusion de la gélatine. | |
| Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides bêta. | Divers. | Production de levures. | A la dose maximale de 500 mg/ kg | Teneur résiduelle inférieure à 50 mg/ kg de levure. | Potentielle |
| Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10 % d'acides bêta. | Divers. | Sucre. | A la dose maximale de 50 mg/kg de betteraves. L'emploi doit être fait en substitution du formol. | 20 µg/kg de sucre. | OK |
| Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 9 % d'acides alpha isomérisés et ensuite hydrogénés. | Divers. | Ethanol obtenu par fermentation, en particulier par fermentation de produits à base de sucre. | A la dose maximale de 100 mg de substance active par kg de moût. | Dose techniquement inévitable. (inférieure à 1 mg par litre). | Potentielle |
| Fluides de refroidissement et frigorigènes : azote, air et anhydride carbonique. | Divers. | Aliments et ingrédients alimentaires congelés et surgelés. | Congélation d'aliments et d'ingrédients alimentaires. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Gel de silice. | Agent de clarification. | Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Gélatine alimentaire. | Agent de clarification. | Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Hexane. | Solvants d'extraction. | Beurre de cacao. | Production de beurre de cacao. Le produit commercial est composé essentiellement d'hydrocarbures acycliques saturés contenant 6 atomes de carbone et distillant entre 64 et 70 °C. L'utilisation combinée d'hexane et de méthyl-éthyl-cétone est interdite. | ≤ 1 mg/kg. | Non |
| Hexane. | Solvants d'extraction. | Germes de céréales dégraissées. | Préparations de germes de céréales dégraissées. | ≤ 5 mg/kg dans les germes de céréales dégraissées. | Non |
| Hexane. | Solvants d'extraction. | Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre). | Production ou fractionnement de graisses et d'huiles. Le produit commercial est composé essentiellement d'hydrocarbures acycliques saturés contenant 6 | ≤ 1 mg/kg. | Non |

| | | | | | |
|---|--------------------------|---|--|---|-----|
| | | | atomes de carbone et distillant entre 64 et 70 °C. L'utilisation combinée d'hexane et de méthyl-éthyl-cétone est interdite. | | |
| Hexane. | Solvants d'extraction. | Produits à base de protéines dégraissées et de farines dégraissées. | Préparations de produits à base de protéines dégraissées et de farines dégraissées. L'utilisation combinée d'hexane et de méthyl-éthyl-cétone est interdite. | ≤ 10 mg/kg dans la denrée alimentaire contenant le produit à base de protéines dégraissées et les farines dégraissées. ≤ 30 mg/kg dans les produits dégraissés de soja tels que vendus au consommateur final. | Non |
| Huile alimentaire raffinée contenant au plus 100 mg de BHT par litre. | Divers. | Céréales et pois en silos. | A la dose maximale de 260 g d'huile par tonne utilisés en tant que produits antipoussière. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Huile de paraffine. | Agent de démoulage. | Spaghetti. Pâtes à potage obtenues par recyclage des crosses. | A la dose strictement nécessaire. | 20 mg/kg. | Non |
| Huile de paraffine. | Agent de démoulage. | Produits de boulangerie fine. Fromages à l'exception de ceux bénéficiant d'une appellation d'origine. | A la dose strictement nécessaire. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Huiles minérales de haut poids moléculaire. | Agent de démoulage. | Tuiles. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. L'huile minérale est utilisée en mélange avec de la cire d'abeille. | Teneur résiduelle inférieure à 2 g/kg pour l'huile minérale. Dose techniquement inévitable pour la cire d'abeille. | Non |
| Hydroxyde d'ammonium. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Hydroxyde de calcium. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Hydroxyde de magnésium. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Hydroxyde de potassium. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |

| | | | | | |
|---|---|---|---|--|-------------|
| Hydroxyde de sodium. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Hypochlorite de sodium. | Agent de décontamination des produits d'origine végétale. | Fruits et légumes et champignons destinés à la mise en conserve et à la congélation et fruits, légumes, champignons et herbes aromatiques prêts à l'emploi (dits de quatrième gamme). | Concentration en chlore libre du bain de chloration : 80 ppm au maximum. Rinçage obligatoire. | Teneur en résidus organochlorés : inférieure à 200 microgrammes par kilogramme (exprimée sous la forme d'organohalogénés adsorbables AOX). | Potentielle |
| Mélange de polystyrène et de polyvinyl-pyrrolidone réticulée obtenu par un procédé spécial et contenant au plus 8 mg de styrène par kg. | Agent de filtration. | Bières et produits à base de bières. | 50 à 150 g par hectolitre selon la turbidité des bières traitées. | Teneur résiduelle techniquement inévitable. | Non |
| Mélange de sucre et de polyéthylène glycol (PEG 300 à 9 000 daltons). | Autre auxiliaire. | Sucre (mi-) blanc cristallisé. | Diluant des amorces de cristallisation à la teneur maximale de 25 g/m3 de liqueur. | Teneur résiduelle techniquement inévitable. | Non |
| Méthanol. | Solvants d'extraction. | Matières premières, denrées alimentaires ou composants de denrées alimentaires ou leurs ingrédients. | Traitement de matières premières, denrées alimentaires ou composants de denrées alimentaires ou leurs ingrédients. | ≤ 10 mg/kg. | Non |
| Méthyl-éthyl-cétone. | Solvants d'extraction. | Café et thé. | Décaféination ou suppression des matières irritantes et amères du café ou du thé. L'utilisation combinée d'hexane et de méthyl-éthyl-cétone est interdite. | ≤ 20 mg/kg dans le café ou le thé. La teneur en n-hexane de ce solvant ne doit pas dépasser 50 mg/kg. | Non |
| Méthyl-éthyl-cétone. | Solvants d'extraction. | Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre). | Fractionnement de graisses et d'huiles. L'utilisation combinée d'hexane et de méthyl-éthyl-cétone est interdite. | ≤ 5 mg/kg, dans les huiles et graisses. | Non |
| Monensine CAS n° 22 373-78-0 (sel sodique de polyéther de l'acide mono- carboxylique de formule C ₃₆ H ₆₁ O ₁₁ Na) produit par <i>Streptomyces cinnamomensis</i> . | Agent de décontamination des produits d'origine végétale. | Alcool éthylique d'origine agricole. | A la dose maximale de 0,5 mg/L de jus de diffusion ou de sirop. Autorisé dans les fermentations destinées à la production d'alcool éthylique. L'utilisation ne doit être qu'intermittente et de courte durée, et doit se limiter aux cas où la flore bactérienne est > 106 germes/mL. | Teneur résiduelle techniquement inévitable. | Potentielle |

| | | | | | |
|---|--------------------------|---|--|---|-------------|
| Monooléate de polyoxyéthylène sorbitane (polysorbate 80). | Divers. | Céréales en silos. | A la dose maximale de 12 g par tonne utilisés en tant que produits antipoussières. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Oxyde d'éthylène condensé sur les alcools gras C9 à C11. | Antimousse. | Sel alimentaire minéral. | A la dose maximale de 22 mg/T de saumure extraite de mine de sel gemme avant évaporation. | Teneur résiduelle inférieure à 1 mg/kg. | Non |
| Ozone. | Divers. | Blé avant mouture pour la fabrication de farine entrant dans la composition de produits de pâtisserie contenant des sucres simples ajoutés à hauteur de 7 à 50 % du poids sec. | A la dose maximale de 12 g d'ozone par kg de grains. Les grains de blé avant traitement devront être conformes aux dispositions du règlement 466/2001 de la Commission européenne du 8 mars 2001 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires, en matière de teneurs maximales en mycotoxines. | Teneur résiduelle inférieure à 10 microgrammes par kg. | Potentielle |
| Ozone. | Divers. | Blé avant mouture pour la fabrication de farine entrant dans la composition de pain et de produits de panification contenant jusqu'à 7 % de sucres ajoutés, à l'exclusion du pain de tradition française. | A la dose maximale de 8 g d'ozone par kg de grains. Les grains de blé avant traitement devront être conformes aux dispositions du règlement 466/2001 de la Commission européenne du 8 mars 2001 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires, en matière de teneurs maximales en mycotoxines. | Teneur résiduelle inférieure à 10 microgrammes par kg. | Potentielle |
| Perlite. | Agent de clarification. | Bières. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. 5 à 100 g par hectolitre de bière, dans la première précouche. | Teneur résiduelle techniquement inévitable, après filtration au travers d'un filtre de porosité 1,6 µm. | Non |
| Phosphates d'ammonium. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Phosphates de calcium. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |

| | | | | | |
|--|---|--|--|-----------------------------------|-----|
| Phosphates de magnésium. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Phosphates de potassium. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Phosphates de sodium. | Agent de neutralisation. | Caséinates et caséines alimentaires. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Polyamide 11. | Adjuvant de filtration. | Bière. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | 0, 2 mg/l. | Non |
| Polyamide insoluble. | Adjuvant de filtration. | Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars. | Utilisation en tant qu'adjuvants de filtration et/ou de précipitation chimiquement inertes. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Polystyrène. | Adjuvant de filtration. | Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars. | Utilisation en tant qu'adjuvants de filtration et / ou de précipitation chimiquement inertes. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Polyvinylpyrrolidone. | Adjuvant de filtration. | Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars. | Utilisation en tant qu'adjuvants de filtration et/ou de précipitation chimiquement inertes. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Propane. | Solvants d'extraction. | Toutes denrées alimentaires. | Ce solvant ne doit pas laisser dans les denrées alimentaires des teneurs en résidus susceptibles de présenter des risques pour la santé humaine. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Propanol 2. | Solvants d'extraction. | Matières premières, denrées alimentaires ou composants de denrées alimentaires ou leurs ingrédients. | Traitement de matières premières, denrées alimentaires ou composants de denrées alimentaires ou leurs ingrédients. | ≤ 10 mg/kg. | Non |
| Propanol 2. | Solvants d'extraction. | Sucre obtenu à partir de mélasses. | Production de sucres à partir des mélasses. | ≤ 1 mg/kg dans le sucre. | Non |
| Protoxyde d'azote. | Solvants d'extraction. | Toutes denrées alimentaires. | Ce solvant ne doit pas laisser dans les denrées alimentaires des teneurs en résidus susceptibles de présenter des risques pour la santé humaine. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Silicate de magnésium. | Agent de filtration. | Huile de friture utilisées par les professionnels. | A la dose maximale d'emploi de 15 g par kg d'huile filtrée. | Dose techniquement inévitable. | Non |
| Solution aqueuse de formaldéhyde à 30 %. | Agent de décontamination des produits d'origine végétale. | Sucre cristallisé. | A la dose maximale de 120 g de formaldéhyde par tonne de betterave. | 1 mg de formaldéhyde/kg de sucre. | OK |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|-------------|
| Solution à base d'acide peracétique, de peroxyde d'hydrogène et d'acide acétique. | Agent de décontamination des produits d'origine végétale. | Petits pois et haricots verts destinés à l'appertisation. | A la dose maximale de 500 mg d'acide peracétique/L d'eau de lavage. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau satisfaisant aux normes fixées pour l'eau potable. | Teneur résiduelle techniquement inévitable. | Potentielle |
| Solution à base d'acide peracétique, de peroxyde d'hydrogène et d'acide acétique. | Agent de décontamination des produits d'origine végétale. | Amidon, fécule et dérivés. | Traitement du lait d'amidon à la dose maximale de 1000 g d'acide peracétique par tonne de matière sèche de produit fini amylacé. | Teneur résiduelle techniquement inévitable. | Potentielle |
| Solution à base d'acide peracétique, de peroxyde d'hydrogène et d'acide acétique. | Divers. | Salades crues prêtes à l'emploi (dites de quatrième gamme). | Le lavage doit être suivi d'un rinçage. | Dose techniquement inévitable. | Potentielle |
| Solution à base d'acide peracétique, de peroxyde d'hydrogène et d'acide acétique. | Agent de décontamination des produits d'origine végétale. | Epinards blanchis destinés à la congélation. | A la dose maximale de 75 mg/l d'acide peracétique d'une solution en équilibre dans les eaux de refroidissement après blanchiment. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau satisfaisant aux normes fixées pour l'eau potable. | Teneur résiduelle techniquement inévitable. | Potentielle |
| Solution à base d'acide peracétique, de peroxyde d'hydrogène et d'acide acétique. | Divers. | Blé avant mouture pour la fabrication de farine destinée à des préparations crues réfrigérées ou congelées n'impliquant pas de cuisson ou une cuisson différée, à l'exclusion du pain de tradition française et du pain de consommation courante. | A la dose maximale de 3 l d'une solution à base de 15 % d'acide peracétique et de 23 % de peroxyde d'hydrogène par tonne de blé. | Teneur techniquement inévitable. | Potentielle |
| Solution à base d'acide peracétique, de peroxyde d'hydrogène et d'acide acétique. | Agent de décontamination des produits d'origine végétale. | Herbes aromatiques et poireaux non blanchis destinés à la congélation. | A la dose maximale de 75 mg/l d'acide peracétique d'une solution en équilibre dans les eaux de prélavage et de lavage. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau satisfaisant aux normes fixées pour l'eau potable. | Teneur résiduelle techniquement inévitable. | Potentielle |
| Solution à base d'acide peracétique, de peroxyde d'hydrogène et d'acide acétique. | Agent de décontamination des produits d'origine végétale. | Légumes déshydratés destinés à un usage professionnel | A la dose maximale de 500 mg/l d'acide peracétique d'une solution en équilibre dans les eaux de prélavage et de lavage. Le traitement doit être | Teneur résiduelle techniquement inévitable. | OK |

| | | | | | |
|--|---|--|--|--|-------------|
| | | | suivi d'un rinçage à l'eau satisfaisant aux normes fixées pour l'eau potable. | | |
| Solution de monochloramine | Agent de décontamination des produits d'origine végétale. | Amidonnerie | A la dose maximale de 800 g/ t de farine | Teneur résiduelle < 1 mg/L de lait d'amidon. | Potentielle |
| Solution de monochloramine | Agent de décontamination des produits d'origine végétale. | Sucrierie | A la dose maximale de 70 g/ t de betteraves | Teneur résiduelle < 3 mg/kg. | OK |
| Solution de borohydrure de sodium (12 % m/m) stabilisée par de la soude. | Autre auxiliaire | Alcool éthylique d'origine agricole | A la dose maximale de 5 g de borohydrure de sodium par hL d'alcool comme agent réducteur des composés volatils responsables des défauts organoleptiques. | Teneur résiduelle techniquement inévitable. | Potentielle |
| Solution de permanganate de potassium (98,5 %). | Autre auxiliaire | Alcool éthylique d'origine agricole | A la dose maximale de 5 g de solution de permanganate de potassium par hL d'alcool comme agent oxydant des composés volatils responsables des défauts organoleptiques. | Teneur résiduelle techniquement inévitable. | Potentielle |
| Sulfites. Anhydride sulfureux. | Divers. | Champignons crus prêts à l'emploi (dits de quatrième gamme). | A la dose strictement nécessaire pour stabiliser la couleur. | Teneur résiduelle exprimée en anhydride sulfureux inférieure à 10 mg/kg. | Potentielle |
| Sulfites (E 221 à E 224, E 226 à E 228). Anhydride sulfureux (E 220). | Divers. | Epis de maïs doux appertisés. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Teneur résiduelle inférieure à 10 mg/kg. | Potentielle |
| Tanins. | Agent de clarification. | Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Dose techniquement inévitable. | Non |

Tableau 2 : Annexe I-B de l'arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), auxiliaires technologiques autorisés sous réserve du dépôt, dans un délai de 18 mois, du dossier nécessaire à leur évaluation

| Auxiliaires technologiques | Catégorie de l'AT | Denrée alimentaire | Conditions d'emploi / fonction | Dose résiduelle maximale | Transposabilité au secteur sucrier |
|--|--|---------------------------------|--|--|------------------------------------|
| Agents de décontamination des produits d'origine végétale | | | | | |
| Bromure d'alkyl-diméthyl-benzyl ammonium (groupe alkyl comportant de 12 à 14 C). | Agent de décontamination des végétaux. | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | ≤ 25 g/t de betteraves (dose exprimée en substance active). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | OK |
| Chlorure d'alkyl-diméthyl-benzyl ammonium (groupe alkyl comportant de 12 à 14 C). | Agent de décontamination des végétaux | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | ≤ 25 g/t de betteraves (dose exprimée en substance active). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | OK |
| Chlorure de diméthyl - didécylammonium. | Agent de décontamination des végétaux | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | ≤ 25 g/t de betteraves (dose exprimée en substance active). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | OK |
| Chlorure de N - benzyl - N - hydroxyéthylé - alkyl imidazolinium (groupe alkyl comportant de 12 à 16 C). | Agent de décontamination des végétaux | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | ≤ 25 g/t de betteraves (dose exprimée en substance active). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | OK |
| N-diméthylthiocarbamate de sodium. | Agent de décontamination des végétaux | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | ≤ 25 g/t de betteraves (dose exprimée en substance active) addition possible de 1,8,3,6-di- endomé-thylène 1,3,6,8-tétraazo- tricyclododécane, éthylène-diamine, cyano-dithio-imidocarbonate de sodium, sulfites et carbonate de sodium. | Teneur résiduelle techniquement inévitable | OK |
| N-méthylthiocarbamate de sodium et de potassium. | Agent de décontamination des végétaux | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | ≤ 25 g/t de betteraves (dose exprimée en substance active) addition possible de 1,8,3,6-di- endomé-thylène 1,3,6,8-tétraazo- tricyclododécane, éthylène-diamine, cyano-dithio-imidocarbonate de sodium, sulfites et carbonate de sodium. | Teneur résiduelle techniquement inévitable | OK |
| N-N'-éthylène bis-dithiocarbamate de sodium. | Agent de décontamination des végétaux | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | ≤ 25 g/t de betteraves (dose exprimée en substance active) addition possible de 1,8,3,6-di- endomé-thylène 1,3,6,8-tétraazo- tricyclododécane, éthylène- | Teneur résiduelle techniquement inévitable | OK |

| | | | | | |
|---|-------------|--------------------------------|---|---|-----|
| | | | diamine, cyano-dithio-imidocarbonate de sodium, sulfites et carbonate de sodium. | | |
| Antimousses | | | | | |
| Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène estérifiés par l'acide acétique. | Antimousse. | Sucre (mi-) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1$ % de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5$ %), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5$ %), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2$ %). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène estérifiés par l'huile de ricin. | Antimousse. | Sucre (mi-) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : Monoéthanolamine ($\leq 0,1$ % de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5$ %), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5$ %), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2$ %). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Huiles acides de poisson. | Antimousse. | Sucre (mi-) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1$ % de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5$ %), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5$ %), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2$ %). | Teneur résiduelle techniquement inévitable. | Non |
| Huiles acides diverses (dégras). | Antimousse. | Sucre (mi-) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1$ % de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5$ %), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5$ %), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2$ %). | Teneur résiduelle techniquement inévitable. | Non |
| Huiles de ricin | Antimousse. | Sucre (mi-) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1$ % de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5$ %), acide monostéaryl- | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |

| | | | | | |
|---|-------------|---------------------------------|--|--|-----|
| | | | phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$). | | |
| Oxyde d'éthylène et d'oxyde de (copolymères d') propylène condensés sur l'huile de ricin. | Antimousse. | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') condensés sur l'éthylène diamine. | Antimousse. | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') condensés sur le butanol. | Antimousse. | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') condensés sur le pentaérythritol. | Antimousse. | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') condensés sur le triméthylolpropane. | Antimousse. | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |

| | | | | | |
|--|-------------|---------------------------------|---|--|-----|
| Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') condensés sur le glucose. | Antimousse. | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1$ % de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5$ %), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5$ %), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2$ %). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') condensés sur le fructose. | Antimousse. | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1$ % de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5$ %), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5$ %), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2$ %). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') condensés sur le saccharose. | Antimousse. | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1$ % de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5$ %), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5$ %), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2$ %). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') estérifiés et condensés sur le butanol. | Antimousse. | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1$ % de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5$ %), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5$ %), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2$ %). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') estérifiés et condensés sur l'éthylène diamine. | Antimousse. | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1$ % de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5$ %), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5$ %), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2$ %). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') estérifiés et | Antimousse. | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |

| | | | | | |
|--|-------------|---------------------------------|--|---|-----|
| condensés sur le pentaérythritol. | | | monoéthanolamine ($\leq 0,1$ % de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5$ %), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5$ %), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2$ %). | | |
| Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') estérifiés et condensés sur le fructose. | Antimousse. | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1$ % de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5$ %), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5$ %), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2$ %). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') estérifiés et condensés sur l'huile de ricin. | Antimousse. | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1$ % de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5$ %), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5$ %), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2$ %). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') estérifiés et condensés sur le glucose. | Antimousse. | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1$ % de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5$ %), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5$ %), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2$ %). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') estérifiés et condensés sur le saccharose. | Antimousse. | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1$ % de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5$ %), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5$ %), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2$ %). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Polyéthylène glycols condensés sur l'huile de ricin. | Antimousse. | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1$ % de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5$ %), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5$ %), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2$ %). | Teneur résiduelle techniquement inévitable. | Non |

| | | | | | |
|--|-------------|---|--|---|-----|
| | | | 1,5 %), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5$ %), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2$ %). | | |
| Polyéthylène glycols estérifiés et condensés sur l'huile de ricin. | Antimousse. | Sucre (mi-) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1$ % de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5$ %), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5$ %), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2$ %). | Teneur résiduelle techniquement inévitable. | Non |
| Polyéthylène glycols estérifiés par l'huile de ricin. | Antimousse. | Sucre (mi-) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1$ % de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5$ %), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5$ %), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2$ %). | Teneur résiduelle techniquement inévitable. | Non |
| Diméthylpolysiloxane. | Antimousse. | Champignons destinés à la transformation. | Accompagné éventuellement de : polyoxyéthylène tristéarate de sorbitane (max. 15 % du diméthylpolysiloxane), agents émulsifiants, stabilisants, de charge et conservateurs autorisés par le règlement (CE) n° 1333-2008 (en % < 25 % du diméthylpolysiloxane). | < 1 mg/kg de produit fini. | Non |
| Diméthylpolysiloxane. | Antimousse. | Sucre (mi -) blanc cristallisé. | Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1$ % de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5$ %), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5$ %), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2$ %). | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Stéarate de sorbitol oxyéthyléné. | Antimousse. | Flageolets destinés à la conserverie et à la congélation. | Pour le lavage. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau potable. | Teneurs résiduelles (seules ou en mélange avec : diméthylpolysiloxane, oxyde de propylène condensé sur le | Non |

| | | | | | |
|---|---|---|--|--|-------------|
| | | | | polypropylène glycol, oxyde d'éthylène condensé sur le polypropylène glycol, polypropylène glycol estérifié par un acide gras alimentaire) < 5 mg/kg dans le produit fini. | |
| Stéarate de sorbitol oxyéthyléné. | Antimousse. | Petits pois destinés à la conserverie et à la congélation. | Pour le lavage. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau potable. | Teneurs résiduelles (seules ou en mélange) < 5 mg/kg dans le produit fini. | Non |
| Auxiliaires technologiques présentant l'une des propriétés visées au b) de l'annexe 2 du décret n° 2011-509 du 10 mai 2011 susvisé | | | | | |
| Alkylaurilsulfonate de sodium (avec prédominance de n-dodécylbenzène sulfonate de sodium). | Agent d'épilation | Porc. | 1 l pour 1 000 l d'eau d'échaudage. Lavages à l'eau potable après traitement pour éliminer tout résidu décelable sur le revêtement cutané. | Teneur en principes actifs ≤ 30 %. | Non |
| Alkylbenzène sulfonate de sodium. | Agent d'épluchage. | Fruits et légumes destinés à la mise en conserve et à la congélation. | 1,2 % au maximum dans le bain. Rinçage à l'eau potable. | 100 mg/kg de produit fini au maximum, exprimé en monoéthanolamine. | Non |
| Amidure de sodium. | Catalyseur. | Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre). | Interestérisation. | 50 mg/kg. | Non |
| Eau oxygénée. | Autre auxiliaire (nettoyage/décontamination/décoloration) | Boyaux d'enrobage. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Potentielle |
| Ester (sel de sodium de) de l'éther alkyltriglycolique (avec prédominance de chaînes alkyles en C12 et C14) | Agent d'épilation. | Porc. | 1 l pour 1 000 l d'eau d'échaudage. Lavage à l'eau potable après traitement pour éliminer tout résidu décelable sur le revêtement cutané. Teneur en principes actifs ≤ 30 %. Pas d'oxyde d'éthylène libre. | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Ether alkylphénol polyglycolique (avec prédominance d'éther nonylphénol contenant 6 à 8 molécules d'oxyde d'éthylène). | Agent de plumaison. | Volailles. | 1 l pour 1 000 l d'eau d'échaudage. Lavages à l'eau potable après traitement pour éliminer tout résidu décelable sur le revêtement cutané. Teneur en principes actifs ≤ 35 %. Pas | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |

| | | | | | |
|--|---|---|---|---|-------------|
| | | | d'oxyde d'éthylène libre. | | |
| Ether alkylphénol polyglycolique (avec prédominance d'éther nonylphénol polyglycolique contenant 14 mol d'oxyde d'éthyle). | Agent d'épilation. | Porc. | 1 l pour 1 000 l d'eau d'échaudage. Lavages à l'eau potable après traitement pour éliminer tout résidu décelable sur le revêtement cutané. Teneur en principes actifs ≤ 30 %. Pas d'oxyde d'éthylène libre. | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Ether polyglycolique du propylène glycol (6 mol d'oxyde d'éthylène et 30 mol d'oxyde de propylène). | Agent de plumaison. | Volailles. | 1 l pour 1 000 l d'eau d'échaudage. Lavages à l'eau potable après traitement pour éliminer tout résidu décelable sur le revêtement cutané. Teneur en principes actifs ≤ 35 %. Pas d'oxyde d'éthylène libre. | Ether polyglycolique du propylène glycol (6 mol d'oxyde d'éthylène et 30 mol d'oxyde de propylène). | Non |
| Hypochlorite de sodium. | Autre auxiliaire (nettoyage/décontamination/décoloration) | Boyaux d'enrobage. | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Potentielle |
| Hypochlorite de sodium. | Agents décolorants. | Noix. | Pour le traitement (blanchiment) des coques. | Aucune teneur résiduelle dans l'amande. | Potentielle |
| Monoéthanolamine diluée. | Agent d'épluchage. | Fruits et légumes destinés à la conserve et à la congélation. | Bain à 8 % au maximum, température ≤ 95 °C, immersion 10 min au maximum. Rinçage à l'eau potable. | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Monolaurate de sorbitane polyoxyéthyléné. | Agent d'épluchage. | Fruits et légumes destinés à la mise en conserve et à la congélation. | 1,2 % au maximum dans le bain. Rinçage à l'eau potable. | 100 mg/kg de produit fini au maximum, exprimé en monoéthanolamine. | Non |
| Nickel. | Catalyseur. | Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre). | Hydrogénation. | 0,2 mg/kg. | Non |
| Orthophosphate diammonique en solution aqueuse | Agent d'épluchage | Fruits et légumes destinés à la conserve et à la congélation | Bain à 5 % au maximum. | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Polycondensat d'épichlorhydrine et de diméthylamine | Floculant et coagulant | Sucre (mi-) blanc cristallisé | ≤ 3,75 g/m ³ de jus sucré. | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Non |
| Soude en mélange avec bipolyphosphate de sodium, carbonate de sodium, additionnés ou non de dodécylbenzène sulfonate de sodium et d'huile de vaseline. | Agent d'épluchage. | Tubercules, racines et fruits frais. | 5 % de dodécylbenzène sulfonate de sodium au maximum, 5 % d'huile de vaseline au maximum, mélange d'adjuvant incorporé au bain de soude à 10 g/l au maximum. | Teneur résiduelle du mélange sur les produits traités < 5 mg/kg, exprimés en tripolyphosphates | Non |
| Sulfates d'alcool gras. | Agent | Fruits et légumes destinés à la | 1,2 % au maximum dans le bain. | 100 mg/kg de produit fini | Non |

| | | | | | |
|--------------|--------------------|--|--|--|-------------|
| | d'épluchage. | mise en conserve et à la congélation. | Rinçage à l'eau potable. | au max., exprimé en monoéthanolamine | |
| Urée diluée. | Agent d'épluchage. | Légumes racines, pommes de terre et fruits destinés à la mise en conserve et à la congélation. | Immersion dans un bain d'urée à 3% maximum porté à une température au plus égale à 92 °C. Cette opération doit être suivie d'un rinçage à l'eau potable. | Teneur résiduelle techniquement inévitable | Potentielle |

Tableau 3 : Implémentation des listes précédentes avec quelques auxiliaires technologiques ayant une autorisation d'usage au niveau européen (Anses 2015)

| Auxiliaires technologiques | Catégorie de l'at | Denrée alimentaire | Conditions d'emploi / fonction | Transposition au secteur sucrier |
|---|--|---|---|----------------------------------|
| Acide peracétique en solution avec du peroxyde d'hydrogène et de l'acide acétique. | Divers | Œufs coquilles avant cassage destinés à la fabrication du produit île flottante | Aspersion d'une solution à 2, 5 % d'un produit contenant 4, 5 % d'acide peracétique à l'équilibre puis séchage. | Potentielle |
| Adjuvants d'adsorption chimiquement conformes aux dispositions communautaires concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires et utilisés pour réduire les teneurs en naringine et en limonoïdes des jus d'agrumes sans modifier sensiblement les teneurs en glucosides limonoïdes, en acides, en sucres (y compris les oligosaccharides) ou en minéraux. | Divers | Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars | A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. | Non |
| Bromure d'alkyl-diméthyl-benzyl ammonium (groupe alkyl comportant de 12 à 14 C). | Agent de décontamination des produits d'origine végétale | Sucre (mi-) blanc cristallisé | ≤ 25 g/tonne de betteraves (dose exprimée en substance active). | OK |
| Chlorure d'alkyl-diméthyl-benzyl ammonium (groupe alkyl comportant de 12 à 14 C). | Agent de décontamination des produits d'origine végétale | Sucre (mi-) blanc cristallisé | ≤ 25 g/tonne de betteraves (dose exprimée en substance active). | OK |
| Chlorure de diméthyl - didécylammonium. | Agent de décontamination des produits d'origine végétale | Sucre (mi-) blanc cristallisé | ≤ 25 g/tonne de betteraves (dose exprimée en substance active). | OK |

| | | | | |
|--|--|-------------------------------|---|----|
| Chlorure de N - benzyl - N - hydroxyéthylé - alkyl imidazolium (groupe alkyl comportant de 12 à 16 C). | Agent de décontamination des produits d'origine végétale | Sucre (mi-) blanc cristallisé | ≤ 25 g/tonne de betteraves (dose exprimée en substance active). | OK |
|--|--|-------------------------------|---|----|

Tableau 4 : Agents de lutte contre les micro-organismes rapportés dans le répertoire des auxiliaires technologiques du CODEX

http://www.fao.org/tempref/codex/Meetings/CCFA/ccfa44/fa44_inf3e.pdf

| CATÉGORIE : agents de lutte contre les micro-organismes | Domaine d'utilisation | Concentration de résidus (mg/kg) | Evaluation par le JECFA |
|--|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| Acide peracétique | | | |
| Bicarbonate de diméthyle | Vin | Aucun | |
| Bioxyde de chlore | Farine | | 7 |
| Composés ammoniés quaternaires | Huiles comestibles | | |
| Eau oxygénée | Sucre, jus de fruits et de légumes | | 24 |
| Formaldéhyde | Sucre | | |
| Hydroxyde de sodium | | | |
| Hypochlorite de sodium | Huiles comestibles | | |
| Iodophore | Huiles comestibles | | |
| Procédé à la lactoperoxydase (lactoperoxydase, glucose oxidase, thiocyanate) | | | |
| Sels de l'acide sulfureux | Meunerie (maïs) Hydrolyse des amidons | < 100 | |

Annexe 3 : Données supplémentaires sur le formaldéhyde et les alternatives

Données relatives au formaldéhyde

La littérature rapporte différentes valeurs de CMI pour le formaldéhyde en fonction des conditions d'étude et des souches (Tableau 1). Seule l'étude de **Belamri et al. 1992** identifie une CMD de 100 à 300 ppm de formaldéhyde sur la flore totale du jus de diffusion et sur le jus fortement contaminé par un ensemencement avec des bactéries saccharolytiques pour un temps de contact de 20 min.

Le faible nombre d'études permettant de définir une CMI ou CMD pour le formaldéhyde dans l'industrie sucrière doit être souligné. L'étude de **Matteuzzi et al. 1975** rapporte des essais à l'échelle laboratoire et celle de **Aubry et Gasnot 2015** rapporte la pratique industrielle. Plusieurs études, souvent souches spécifiques, utilisent le formaldéhyde comme référentiel pour la comparaison avec d'autres alternatives.

Tableau 1 : Identification de CMI pour le formaldéhyde.

| Référence | Produit | Souche | Solution | CMI (ppm) |
|-------------------------------------|------------------------------|--|----------------------|------------|
| Matteuzzi et al. 1975 | Jus de diffusion | Flore totale | Formaline (35 %) | 100-300 |
| | | <i>Leuconostoc. mesenteroides</i> (10 souches) | | 250-500 |
| | | <i>Bacillus subtilis</i> (10 souches) | | 100-600 |
| | | <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (8 souches) | | 1000-1600 |
| Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 | - | <i>Clostridium thermosaccharolyticum</i> | Formaline (35 %) | 450-500 |
| | | <i>Clostridium thermohydrosulphuricum</i> | | 500 |
| | | <i>Bacillus stearothermophilus</i> | | 150-200 |
| Nystrand 1985 | Milieu synthétique (TS) | Flore totale (bactéries thermophiles) | Formaldéhyde (35 %) | 30 |
| | | Bactéries à Gram positif sporulantes | | 34 |
| | | Bactéries à Gram positif non sporulantes | | 20 |
| | | Bactéries à Gram négatif | | 23 |
| | | Cocci à Gram positif | | 37 |
| | | Actinomycètes (filamenteux) | | 20 |
| Belamri et al. 1992 | Jus de diffusion | Flore totale | Formaldéhyde (30 %) | > 40 |
| | | Bactéries saccharolytiques (<i>Bacillus stearothermophilus</i> , <i>subtilis</i> , <i>pumulus</i>) | | > 50 |
| Oliva-Neto et Yokoya 2001 | Milieu synthétique (TS) | <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | Formaldéhyde | 46,2- 92,5 |
| | | <i>Lactococcus fermentum</i> | | 11,5-23,1 |
| | | <i>Leuconostoc mesenteroides</i> | | 5,7-23 |
| Arvanitis et al. 2004 | Milieu synthétique (NB, MRS) | <i>Bacillus cereus</i> | Formaldéhyde (3,7 %) | 25 |
| | | <i>Lactobacillus plantarum</i> | | 500 |
| | | <i>Leuconostoc mesenteroides</i> | | 500 |
| Aubry et Gasnot 2015 | Jus de diffusion | Flore totale | Formaline (30 %) | 100-300 |

Données relatives aux alternatives

Les paragraphes ci-dessous apportent des informations supplémentaires sur les publications étudiées dans le cadre des travaux sur la substitution du formaldéhyde en sucrerie.

Les antibiotiques

Oliva-Neto et Yokoya 2001 rapportent les CMI de certains antibiotiques (pénicilline V, clindamycine et céfamandole) sur *Leuconostoc mesenteroides* et *Lactobacillus fermentum*, micro-organismes impliqués dans la contamination des usines d'extraction de la canne à sucre et de production d'alcool par fermentation, par rapport aux CMI sur la levure *Saccharomyces cerevisiae*. La CMI moyenne de la pénicilline V (pH 4,5 ; 24 h) sur *L. fermentum* (0,15 µg/mL) n'était pas différente de celle sur *L. mesenteroides* (0,14 µg/mL). Actuellement, le processus industriel de fermentation alcoolique utilise 1 à 4 µg/mL de pénicilline dans le moût toutes les 2 semaines, pour contrôler l'infestation bactérienne dans une fourchette de 10^5 à 10^7 cellules/mL. La clindamycine permet d'inhiber la croissance bactérienne avec une CMI de 0,05 et 0,40 µg/mL, pour les deux espèces de bactéries. La CMI moyenne du céfamandole est de 1,16 µg/mL sur *L. mesenteroides* et de 0,31 µg/mL sur *L. fermentum*. Les trois antibiotiques n'ont pas permis d'inhiber la levure *Saccharomyces cerevisiae*.

L'étude de **Meneghin et al. 2008** compare la CMI du Kamoran® (monensin de sodium) à celle du dioxyde de chlore (Diox®, 5 % p/vol) lors de la production d'alcool à partir de jus de canne à sucre. La dose de 3 ppm de Kamoran® (dose recommandée pour les cuves de fermentation) permet de réduire les flores étudiées *Leuconostoc mesenteroides*, *Lactobacillus fermentum* et *Lactobacillus plantarum*, à l'exception de *Bacillus subtilis*, qui n'a pas pu être contrôlée à cette dose de Kamoran®. Les auteurs rappellent cependant que la substitution des antibiotiques éviterait la sélection de populations de micro-organismes résistants.

Oliva Neto et al. 2014 ont déterminé la CMI du monensin de sodium sur *Saccharomyces cerevisiae* et *Lactobacillus fermentum* dans des échantillons isolés de distilleries présentant de graves problèmes de contamination bactérienne. La CMI du monensin de sodium (Kamoran®) est rapportée (0,078-0,312 mg/L). Le Kamoran® est actuellement utilisé pour la production de bioéthanol dans les distilleries au Brésil et constitue le produit le plus important pour le contrôle des infestations bactériennes lors de la fermentation alcoolique. Pour cette application, il est rapporté que le dosage était auparavant de 1,0-3,0 mg/L mais il a désormais été augmenté à 3,0-4,0 mg/L, probablement en raison d'une augmentation de la résistance bactérienne à l'antibiotique.

Husyatynska et al. 2015 rapportent l'efficacité de désinfectants, dont le Kamoran®, sur des micro-organismes producteurs d'exo-polysaccharide (*Leuconostoc* spp.) et des champignons filamenteux causant la pourriture grise lors du stockage des betteraves sucrières. Les produits chimiques utilisés comme substance active doivent être caractérisés par un large spectre d'action biocide, maintenir cette activité sur une longue durée et ne devraient pas avoir d'impact négatif sur la qualité des produits. La méthode de détermination de l'efficacité antimicrobienne par mesure du diamètre de la plage de lyse sur gélose montre que le Kamoran® est actif sur un large spectre de micromycètes et sur les bactéries formant des EPS, notamment *Leuconostoc mesenteroides*.

Payot 2005 a montré une efficacité spectaculaire du Kamoran® dans le contrôle sanitaire de la diffusion de sucrerie. Utilisé dans le cadre d'un traitement de choc, une injection à la dose de 1 ppm pendant 15 h permet d'éradiquer totalement une contamination bactérienne sévère. Les auteurs ont estimé que le Kamoran® est, à dose équivalente, au moins 20 fois plus efficace que la plupart des biocides utilisés en sucrerie et 100 fois plus efficace que le formol. Néanmoins cette référence est peu détaillée et nécessite d'être confortée par d'autres sources.

Les acides extraits de houblon, acides résiniques et acides gras

A l'échelle industrielle, **Pollach, Hein, et Hollaus 1996** rapportent, qu'en acceptant la formation d'acides dans la partie supérieure des tours d'extraction pour améliorer le pressage de la pulpe, la teneur en acide lactique du jus brut a pu être réduite à environ 400 mg/L par le dosage de l'extrait suite à l'emploi d'un extrait de houblon contenant environ 50 % d'acides-β.

Hein et Pollach 1997 montrent qu'en dosant périodiquement l'extrait (10 g d'extrait à 40-60 % d'acides-β/tonne de betterave) en position centrale de la tour, la teneur en acide lactique a été réduite à 400 mg/kg de jus brut, sans influence grave sur la fermentation dans la partie supérieure de la tour. Dans un diffuseur à auge aérobie avec des températures d'eau de pressage plutôt basses, il a fallu utiliser 25 g d'extrait par tonne de betterave pour obtenir une concentration résiduelle d'acide lactique similaire.

Pezzi et Segantin 1999 rapportent des essais réalisés pendant la campagne 1998 dans une sucrerie équipée d'un diffuseur à vis (DDS), puis dans une autre sucrerie équipée d'extracteurs à tapis (De Smet et BMA). Dans le premier cas, le traitement normal avec des composés de dithiocarbamate et d'ammonium quaternaire a été remplacé par un dosage d'une émulsion d'acides-β (54 g d'émulsion

à 15 % d'acides- β /tonne de betterave) sur une période de 10 jours. Dans le second cas, une solution alcaline contenant 10 % d'acides- β a été utilisée pour remplacer le formol et le dithiocarbamate en combinaison avec des ammoniums quaternaires. L'ajout est alors ponctuel dans l'eau de presse et dans le jus d'extraction. L'efficacité est suivie par l'analyse du pH, des nitrites et de l'acide L-lactique dans le jus brut. Les deux alternatives, l'émulsion à 15 % d'acides- β et la solution alcaline à 10 % d'acides- β , ont permis de réduire les concentrations en nitrite et en acide lactique dans le jus brut. Il est aussi rapporté que les acides- β sont oxydés en hulupones à différents niveaux dépendants des conditions du procédé. Dans la sucrerie équipée du diffuseur à vis, les acides- β et les hulupones ont été détectés à des traces comparables dans les produits finaux. Dans la sucrerie équipée d'extracteurs à tapis, seuls les hulupones ont été détectés. Les auteurs rapportent enfin que des adaptations spéciales pour l'utilisation des produits ont été nécessaires dans les deux usines. Les points d'ajout et les méthodes de dosage ont dû être adaptés à chaque endroit avant d'atteindre les niveaux de consommation de produits les plus bas. Le résultat a été particulièrement probant lorsque la sulfitation de l'eau de diffusion a été utilisée. Les auteurs supposent une synergie entre les acides- β et le SO_2 .

Boone et al. 2017 ont évalué la désinfection de jus de canne à sucre par différents biocides, dont les acides- α (humulones) extraits de houblon (Betastab), en utilisant les temps de rétention dans les tanks et les conduites d'une usine de canne comme temps de contact pour la désinfection. Les auteurs observent que le jus de canne est exposé au biocide pendant moins de 10 minutes avant un traitement thermique flash. De précédentes études (laboratoire) utilisant les acides- α extraits de houblon ont montré une inhibition microbienne dans un délai de 90 à 120 minutes (**Pollach 2002**). En revanche, dans l'étude de Boone et al., aucune réduction logarithmique de la flore microbienne n'a été observée avec les acides- α de houblon en moins de 10 minutes.

Pollach, Hein, et Beddie 2002 rapportent que les produits à base de houblon sont utilisés avec succès pour combattre les bactéries dans l'extraction des betteraves depuis 1994. Dans l'étude, les acides- β du houblon sont testés sous la forme d'une solution aqueuse à 10 % dont le nom commercial est BetaStab® 10A. Les acides- β du houblon se sont révélés très efficaces contre la formation de NO_2 et les infections anaérobies dans les tours d'extraction où l'on tolère souvent intentionnellement une fermentation lactique. Les bactéries à Gram positif sont affectées par les acides du houblon, mais pas les spores et les bactéries à Gram négatif, bien qu'il existe quelques exceptions (**Pollach, Hein, et Rösner 1999**). La plupart des espèces bactériennes connues, qui se développent dans les jus d'extraction, sont à Gram positif ou sensibles aux acides- β du houblon. Des articles scientifiques ont expliqué l'effet des acides- β (extrait du houblon) sur les bactéries par une dégradation des fonctions de la membrane bactérienne et un abaissement du pH intracellulaire (**Pollach, Hein, et Beddie 2002**). Néanmoins, dans le cas du contrôle de l'acide lactique, une sélection d'organismes moins sensibles est observée et un second désinfectant doit être utilisé, en alternance avec le houblon.

Pollach, Hein, et Beddie 2002 explorent aussi l'utilisation potentielle des acides résiniques comme autre biocide naturel. Les acides résiniques présentent un potentiel d'utilisation dans l'industrie sucrière, soit en alternance avec les produits à base de houblon, soit pour créer des produits plus rentables et efficaces. Les acides résiniques sont extraits de la fraction non-volatile des résines de pins distillées. L'acide abiétique en est le principal acide et présente une CMI de 8 mg/kg. Les acides résiniques et les acides de houblon sont utilisés en solution alcaline. Des essais grandeur réelle (campagnes 2000 et 2001) ont été réalisés dans les usines de Tulln et Leopoldsdorf (Autriche) en associant des acides- β (0 à 6 ppm) et résiniques (0 à 20 ppm) en contrôlant le bilan matière, l'acide lactique et les nitrites. **Pollach, Hein, et Beddie 2002** concluent que les acides résiniques sont très prometteurs pour devenir un deuxième biocide naturel pour l'industrie sucrière. Les deux acides naturels ont des effets similaires sur les flores thermophiles, par rapport aux mésophiles.

Hein, Pollach, et Emerstorfer 2006 étudient l'efficacité de diverses substances naturelles (acides- β du houblon, acides résiniques et acide myristique) et leurs caractéristiques pour la suppression d'activités microbiologiques indésirables dans la production sucrière. Les étapes importantes de la découverte de ces substances individuelles et le développement de produits commerciaux prêts à l'emploi sont décrites. **Hein, Pollach, et Emerstorfer 2006** se sont interrogés sur l'existence d'une interaction chimique entre la paroi cellulaire bactérienne et la structure complexe des substances actives utilisées pour l'extraction du sucre. Les auteurs se sont demandés si cette interaction pourrait expliquer l'efficacité antimicrobienne de ces molécules. Afin d'étudier cette hypothèse de recherche, des essais systématiques ont été réalisés en laboratoire avec des acides gras (acides sorbique, décanoïque, undécanoïque, laurique, myristique, palmitique, oléique, stéarique et arachidonique) portant un nombre variable d'atomes de carbone (C_6 à C_{20}) pour déterminer leur efficacité contre des bactéries thermophiles provenant de la zone d'extraction des sucreries. À l'échelle du laboratoire, la concentration minimale inhibitrice ainsi que la durée de l'efficacité ont été rapportées ;

l'acide myristique (C14) a une CMI de 10 mg/L sur les bactéries thermophiles pour une durée d'efficacité supérieure à 9h. L'efficacité de l'acide myristique, appliqué sous forme d'une solution alcaline, a été confirmée par des essais à grande échelle tout au long de la campagne 2002 dans l'usine de Tulln (Autriche). Durant cette campagne, les acides résiniques ont aussi été testés. Les concentrations efficaces de l'acide myristique et des acides résiniques se situaient entre 15 et 20 g/tonne de betterave. Les conditions particulières présentes en Autriche nécessitent surtout d'opérer avec une croissance bactérienne contrôlée dans la zone d'extraction permettant d'obtenir une concentration d'acide lactique d'environ 300-400 mg/L dans le jus brut. L'application d'agents antibactériens naturels (acides- β de houblon, acides résiniques et acide myristique) par dosage ponctuelle (choc) dans les parties centrale et inférieure des tours d'extraction permet d'atteindre cet objectif. Les concentrations efficaces nécessaires pour les acides- β de houblon s'élèvent à 3-5 g de substance active par tonne de betteraves traitées. Les acides résiniques et myristique ainsi que le mélange des deux composants doivent être appliqués à une concentration de 10 à 15 g/tonne de betteraves transformées. L'intervalle optimal entre deux chocs est de trois à cinq heures (dépendant du pH). Un effet bénéfique peut aussi être obtenu par une utilisation alternée des acides- β du houblon et du mélange d'acides résiniques et d'acide myristique. D'autres résultats ont révélé de bons effets avec des ajouts uniques (une ou deux fois par jour) dans le mélangeur à contre-courant, ce qui doit inhiber la formation par fermentation d'acide lactique et améliorer le fonctionnement du mélangeur à contre-courant.

Hein, Pollach, et Emerstorfer 2006 ont aussi étudié l'efficacité des acides- β de houblon, des acides résiniques et de l'acide myristique contre les bactéries mésophiles responsables de la formation d'exo-polysaccharide. Des expériences de laboratoire ont été menées avec différentes souches pures de *Leuconostoc pseudomesenteroides*, *L. mesenteroides* et *L. dextranicum*. L'efficacité a été évaluée en mesurant la concentration cellulaire (DO), le pH, l'acide lactique, le dextrane et les concentrations de glucose et de fructose. Les acides- β du houblon étaient efficaces à des concentrations allant de 5 à 10 mg/L pendant 24 heures. Pour un effet stabilisateur pendant 72h d'incubation, 20 à 40 mg/L, selon les espèces, étaient suffisants. Les acides résiniques ont dû être appliqués à des concentrations plus élevées que les acides- β du houblon. Pour une durée d'incubation de 24 heures, 10 à 15 mg/L ont inhibé la croissance microbiologique. Après 72 heures d'incubation, la concentration efficace était de 20 à 40 mg/L. L'acide myristique a dû être appliqué à des concentrations beaucoup plus élevées par rapport aux deux autres substances. Pour un effet stabilisateur de 24 heures, 100 à 200 mg/L étaient nécessaires alors que pour 72 heures, plus de 300 mg/L devaient être ajoutés au milieu pour supprimer complètement l'activité microbienne.

Emerstorfer, Kneifel, et Hein 2009 ont déterminé la CMI des acides- β de houblon (BetaStab® 10A) (B), des acides résiniques (PineStab 20A) (R) et du mélange acides résiniques/acide myristique (PileStab 20A) (R/M) au moyen de trois méthodes microbiologiques standard (diffusion par puits sur gélose, test par points sur gélose et test de croissance par micro-dilution) sur une série de micro-organismes (bactéries à Gram positif aérobies, levures et moisissures). Le peroxyde d'hydrogène à 3 % (v/v) a été utilisé comme référence. En général, toutes les bactéries à Gram positif étudiées étaient sensibles aux trois agents antimicrobiens végétaux. Dans le test de micro-dilution, H₂O₂ inhibe les lactobacilles, les lactocoques et les pédiocoques, même à des CMI inférieures à celles de R et R/M, sauf pour les entérocoques, les bacilles, les listeriae et les clostridies. Dans l'essai de puits par diffusion, un schéma similaire a été obtenu pour H₂O₂, R et R/M. Avec le test par points, les agents antimicrobiens végétaux ainsi que l'H₂O₂ ont donné des valeurs de CMI beaucoup plus élevées qu'avec les deux autres procédures de test, tandis que pour l'H₂O₂, les bactéries à Gram positif ont pu se développer à la plus forte concentration testée (10 000 mg/kg). Parmi les bactéries testées, les souches de *Listeria* sont inhibées à une CMI très faible (0,25 mg/kg) de B (test de micro-dilution). De même, R et R/M présentent des valeurs de CMI faibles, comprises entre 20 et 35 mg/kg. L'efficacité de B contre *Listeria monocytogenes* a déjà été signalée dans la littérature (Larson et al. 1996 cité par **Emerstorfer, Kneifel, et Hein 2009**). Les Clostridia, qui sont souvent responsables de la détérioration de l'ensilage, ont été inhibés à des CMI allant de 5 à 10 mg/kg de B et de 10 à 15 mg/kg de R et R/M. L'effet de B contre les souches clostridiennes fait également l'objet d'une demande de brevet (JOHNSON et HAAS, 1999 cité par **Emerstorfer, Kneifel, et Hein 2009**). Les bacilles ont été inhibés à 5 mg/kg de B et à 10-25 mg/kg de R et R/M. Les bactéries lactiques sont inhibées par B à des niveaux de CMI à peu près identiques à ceux des bactéries pathogènes ou contaminant l'ensilage, mais pas par R et R/M. Ces agents antimicrobiens végétaux inhibent les clostridies, les listeriae et les bacilles à une concentration qui est 5 à 10 fois inférieure à celle observée avec les bactéries lactiques. En conclusion, les résultats de **Emerstorfer, Kneifel, et Hein 2009** indiquent que les acides- β du houblon et les acides résiniques n'étaient pas très efficaces contre les bactéries à Gram négatif, les levures et les moisissures. Au contraire, les bactéries à Gram positif ont pu être inhibées à de très faibles concentrations. Il est intéressant de noter que certaines bactéries lactiques ont montré une sensibilité plus faible aux agents

antimicrobiens d'origine végétale que les Clostridia. Ce résultat offre un certain potentiel d'application des acides- β du houblon et des acides résiniques comme additifs pour l'ensilage, car ils sont capables d'inhiber la détérioration bactérienne sans affecter négativement la croissance des bactéries lactiques de départ.

Emerstorfer et al. 2011 étudient le potentiel inhibiteur des acides- β de houblon (BetaStab® 10A) sur la croissance des bactéries thermophiles du genre *Clostridium* dans les ensilages de pulpes de betteraves sucrières pressées et contaminés. Des pulpes de betteraves fraîches ont été mélangées à de la terre pour obtenir une contamination artificielle avec des bactéries *Clostridium*. En laboratoire, des silos ont été remplis avec le substrat, stockés au 25°C et ouverts pour l'échantillonnage à 0, 2, 8, 15, 30, 60 et 90 jours. L'impact sur la croissance des bactéries *Clostridium* pendant la fermentation a été quantifié par la détermination du pH et de la teneur en matière sèche, ainsi que par l'analyse chimique des produits de fermentation (acides organiques). L'effet d'un inoculum d'ensilage commercial à base de bactéries lactiques (LAB) - *Pediococcus acidilactici*, *Lactobacillus paracasei*, *Lactococcus lactis* - et d'un inoculum de LAB résistantes au houblon a été examiné avec et sans ajout d'acides- β extrait de houblon. Les résultats indiquent que dans les échantillons contaminés sans aucun additif, des teneurs élevées en acide butyrique sont apparues en raison de la croissance des bactéries *Clostridium*. Cette altération ne pouvait pas être supprimée par l'application de LAB, alors que l'application combinée des acides- β du houblon et de l'inoculum LAB a amélioré de manière significative la qualité de l'ensilage, ce qui s'est traduit par une composition en acides organiques favorable.

Kokout et al. 2020 rapportent un essai d'une durée de plus 3 mois (de novembre 2017 à janvier 2018) qui a été réalisé dans une sucrerie de betteraves autrichienne d'une capacité moyenne de 12 500 tonnes par jour. Pendant trois jours consécutifs, le produit antimicrobien à base d'acide colophanique (Defostab 220, Defotec GmbH, Krefeld, Allemagne) a été appliqué par intermittence au milieu de la tour d'extraction (point de dosage typique) pour contrôler la croissance microbienne (toutes les 4 h), et après le mélangeur à contre-courant (toutes les 12 h). La dose a été fixée pour obtenir des concentrations d'acide L-lactique comprises entre 400 et 550 mg.L⁻¹ dans le jus brut, contrôlées par des mesures horaires. En parallèle, une phase de référence (sans dosage) d'égale durée a été réalisée après chaque période de dosage. Au total, 108 échantillons ont été collectés aux points d'échantillonnage définis et conservés dans des conditions refroidies (4-6 °C) pendant 16 heures au maximum. Les dénombrements microbiens ont été effectués après culture sur milieu solide (différents milieux et conditions de culture en fonction de la flore correspondante). Les métabolites microbiologiques, tels que l'acide lactique, l'acide acétique, l'acide butyrique et l'éthanol ont aussi été analysés par chromatographie liquide haute performance. Ces expériences de dosage ponctuel sur une longue période des acides colophaniques dans l'extraction à contre-courant (mi-tour) et en entrée de tour dans le mélangeur cossette/jus d'extraction se sont révélées très efficaces et ont notamment montré que les bactéries lactiques isolées du procédé d'extraction étaient significativement inhibées (réduction logarithmique) ainsi que les concentrations de métabolites, à l'exception des concentrations de saccharose et d'éthanol. Le mécanisme d'action de l'acide colophanique sur les bactéries n'est pas encore bien compris, mais les similarités de structure avec les acides du houblon pourraient être une explication. Les acides de houblon réduisent le potentiel transmembranaire, ce qui entraîne une certaine réduction du potentiel métabolique. Si la concentration du produit à base d'acide colophanique est trop faible, on peut observer des effets inhibiteurs, mais pas bactéricides. En conclusion, le produit à base d'acide colophanique peut être considéré comme une alternative intéressante au formaldéhyde couramment utilisé, car la flore bactérienne lactique a été réduite de manière significative dans toute la zone d'extraction. Parallèlement, les niveaux d'acide lactique, d'acide acétique, d'acide butyrique, de glucose et de fructose ont également été réduits au cours du processus. Bien que cette étude décrive en détail la dynamique de croissance microbologique le long du procédé d'extraction de sucre de betterave, **Kohout et al. 2020** suggèrent des investigations plus approfondies pour obtenir plus d'informations sur les origines physiologiques des pertes de saccharose causées par les micro-organismes.

Husyatynska et al. (2015) rapportent l'efficacité de désinfectants sur les micro-organismes producteurs d'exo-polysaccharide (*Leuconostoc* spp.) et de champignons filamenteux causant la pourriture grise lors du stockage des betteraves sucrières. Les produits chimiques utilisés comme substance active doivent être caractérisés par un large spectre d'action biocide, maintenir cette activité sur une longue durée et ne devraient pas avoir d'impact négatif sur la qualité des produits (classes III-IV des substances modérément dangereuses selon les paramètres de la toxicité aiguë). Sous ces conditions, plusieurs désinfectants à base de sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique ("Sanitarin" et "Javel-Kleyd"), de polyhexaméthylèneguanidine PHMG ("Biodez" et "Hembar"), de cytrocide ("Nobak" et "Nobakenzyme"), de monensin de sodium ("Kamoran") et d'acide- β extrait de houblon ("Betastab") ont été étudiés. Le "Betastab" en particulier est un produit sans danger pour l'environnement, qui montre

une grande efficacité sur les bactéries formants des EPS (genre *Leuconostoc*), mais il n'est pas efficace sur les micromycètes.

Les ammoniums quaternaires

Matteuzzi et al. 1975 ont évalué la CMI du chlorure de cétylpyridinium monohydraté et du bromure de cétyltriméthylammonium (composés quasi purs) et de Anios BX5 (formulation commerciale) en comparaison avec le formaldéhyde (35%). Les essais ont été conduits sur quatre jus de diffusion ayant des niveaux différents de contamination. Les CMI sont identifiées sur la flore totale, des bactéries aérobies sporulantes (*Bacillus subtilis* - 10 souches), des bactéries lactiques aérobies facultatives mésophiles et productrices d'EPS (*Leuconostoc* - 10 souches) et des levures (*Saccharomyces Cerevisiae* - 8 souches) en fonction des conditions de culture (pH de 5,5 à 7,5 ; températures à 25 et 37°C). Les plages de variations des CMI sont rapportées dans le tableau 2.

Tableau 2 : CMI rapportées en ppm par Matteuzzi et al. 1975

| | Flore totale | <i>Leuconostoc mesenteroides</i> | <i>Bacillus subtilis</i> (10 souches) | <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (8 souches) |
|---|--------------|----------------------------------|--|--|
| Formaline (35%) | 100-300 | 250 à 500 | 100 à 600 | 1000 à 1600 |
| Anios BX5 | 400-900 | 800-1400 | 80-500 | 800-1400 |
| Chlorure de cétylpyridinium monohydraté (99%) | 100 à 200 | 40 à 150 | 50 à 300 | 50 à 150 |
| Bromure de cétyltriméthylammonium (99%) | 100 à 250 | 40 à 150 | 20 à 200 | 80 à 220 |

Les résultats (dose/effet) diffèrent et dépendent des souches, du pH et de la température. Néanmoins, l'identification des CMI dans le jus de diffusion démontre l'efficacité des deux composés pour toutes les analyses microbiologiques considérées. *Leuconostoc* semble être le type de micro-organisme le plus sensible à l'action de diverses substances antiseptiques.

Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 complètent l'étude précédente en étudiant l'efficacité de 4 formulations commerciales à base d'ammonium quaternaire sur 8 souches de bactéries thermophiles se trouvant dans le jus de diffusion. Le développement de trois espèces, *Clostridium thermosaccharolyticum*, *Clostridium thermohydrosulphuricum* (bactéries thermophiles anaérobies sporulantes) et *Bacillus stearothermophilus* (bactérie thermophile aérobie sporulante) dans un jus de diffusion complété en extrait de levure, est considéré. Les différentes efficacités des antiseptiques et les comportements particuliers des souches de bactéries sous ces conditions sont rapportés dans le Tableau 3. Parmi les trois types de bactéries thermophiles, l'espèce *Bacillus stearothermophilus* est la plus sensible à tous les antiseptiques testés.

Tableau 3 : CMI rapportées en ppm par Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982

| | <i>Clostridium thermosaccharolyticum</i> | <i>Clostridium thermohydrosulphuricum</i> | <i>Bacillus stearothermophilus</i> |
|-----------------|--|---|------------------------------------|
| Formaline (35%) | 450 à 500 | 500 | 150 à 200 |
| Anios BX5 | 100 à 150 | 150 à 200 | / |
| Anios DIF | 200 à 250 | 100 à 150 | 15 |
| Deosteril | 10 à 30 | 20 à 30 | 5 |
| Micro-Quat | 80 à 150 | 80 à 200 | / |

Oliva-Neto et Yokoya 2001 établissent les CMI sur des milieux de culture à base de jus de canne (pH 4,5 et 6,5) simulant étroitement le moût de fermentation alcoolique industriel. Les analyses microbiologiques ont été réalisées sur *Saccharomyces cerevisiae* et sur des contaminants naturels, *Lactobacillus fermentum* et *Leuconostoc mesenteroides*. Le chlorure de N-alkyldiméthylbenzylammonium affecte *Saccharomyces cerevisiae* (CMI 1-8 µg/mL) à une concentration

inhibitrice similaire pour *L. mesenteroides* ou *L. fermentum*.

Oliva Neto et al. 2014 déterminent la CMI de produits chimiques purs (chlorure de benzalkonium (CBa), chlorure de benzéthonium (CBe) et chlorure de cétyltriméthylammonium (CTA)) ou en mélange sur *Saccharomyces cerevisiae* et *Lactobacillus fermentum* dans les échantillons isolés de distilleries présentant de graves problèmes de contamination bactérienne. Les CMI rapportées sont respectivement >12,5, >12,5 et 6,25-12,5 mg/L pour CBa, CBe et CTA sur *S. cerevisiae*. Pour *Lactobacillus fermentum*, les CMI sont respectivement >12,5, 12,5 et 3,12-6,25 mg/L pour CBa, CBe et CTA. La CMI du 3,4,4' trichlorocarbanilide (TCC) seul ou combiné au CBe est de 3,12 mg/L (respectivement pH 4,0 et 6,0). La CMI du TCC combiné au Cba, à pH 6,0 est de 1,53 mg/L. Si le CBa était utilisé dans un rapport 1:1 avec le TCC, une réduction 8 fois plus importante serait possible. **Oliva-Neto et Yokoya 2001** et **Oliva Neto et al. 2014** confirment l'efficacité des ammoniums quaternaires sur la flore bactérienne mais également sur les levures.

Arvanitis et al. 2004 rapportent les activités antimicrobiennes (échelle laboratoire, sur milieu riche) de cinq désinfectants commerciaux dont un ammonium quaternaire-isopropanol (non spécifié) et le formaldéhyde sur trois espèces saccharolytiques (*Bacillus cereus*, *Lactobacillus plantarum* et *Leuconostoc mesenteroides*) isolées d'une ligne d'extraction de sucre de betterave. La CMI des deux auxiliaires (ammonium quaternaire et formaldéhyde) a été déterminée et des courbes de survie ont été rapportées pour une période de 7 jours. Les numérations bactériennes en fonction du temps (h) ont suggéré que l'ammonium quaternaire était plus efficace que le formaldéhyde contre la population microbienne. En particulier, l'ammonium quaternaire était bactériolytique au-dessus de 7 mg/L pour *B. cereus* et bactéricide au-dessus de 80 mg/L pour *L. mesenteroides* et au-dessus de 100 mg/L pour *L. plantarum*. Le formaldéhyde était bactériolytique au-dessus de 25 mg/L pour *B. cereus* et bactéricide au-dessus de 500 mg/L pour *L. mesenteroides* et *L. plantarum* (Tableau 4).

Tableau 4 : CMI rapportées en mg/L par Arvanitis et al. 2004

| | <i>Bacillus cereus</i> | <i>Lactobacillus plantarum</i> | <i>Leuconostoc mesenteroides</i> |
|---|------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Formaldéhyde (~3,7% w/v) | 25 | 500 | 500 |
| Ammonium quaternaire (non spécifié) - isopropanol | 7 | 100 | 50 |

Kepec 1996 rapportent une désinfection combinée formol / ammonium quaternaire (Chimec 7365) effectuée dans la sucrerie Virovitica (Croatie). Lors de la diffusion, les micro-organismes provoquent des pertes élevées de sucre. Sur ce site, les principaux types de flore microbienne entrant dans les diffuseurs ou se développant pendant le processus de diffusion sont les bactéries aérobies sporulées (*Bacillus subtilis*, *Bacillus stearothermophilus*), les clostridia (*Clostridium thermosaccharolyticum* et *Clostridium thermohydrosulphuricum*), *Leuconostoc mesenteroides* et les levures (*Saccharomyces*). Les produits métaboliques de ces micro-organismes sont des polysaccharides de haut poids moléculaire (dextranes et levanes), des acides organiques (acétique, lactique, etc.), des alcools, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène. La croissance de ces micro-organismes peut être contrôlée par l'ajout de divers désinfectants (formaldéhyde). Avant l'ajout du formaldéhyde et des composés d'ammonium quaternaire (Chimec 7365) dans les diffuseurs, un schéma de désinfection optimal a été appliqué avec du formaldéhyde à 0,03 % de la masse de la betterave (300 ppm). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une réduction de 50 % de la consommation de formaldéhyde et en ajoutant environ 25 ppm de composés d'ammonium quaternaire (Chimec 7365). L'efficacité des composés d'ammonium quaternaire contre les micro-organismes thermophiles a été confirmée.

Šereš et al. 2017 ont étudié l'efficacité de différents biocides sur la pressabilité des pulpes de betterave lors de l'extraction. L'étape de pressage des pulpes a une fonction vitale dans le contrôle du coût total du traitement en fonction des caractéristiques de la pulpe humide (après l'étape d'extraction). Les caractéristiques de la pulpe de betterave humide dépendent d'un grand nombre de facteurs, notamment le type de diffuseur, les conditions d'extraction, les produits chimiques ajoutés à l'eau de diffusion (adjuvants de pressage, biocides, etc.) qui influencent les propriétés physiques et chimiques de la pulpe humide. La présente étude examine l'effet multiple de l'application de biocides (dioxyde de chlore, hypochlorite de sodium et chlorure d'alkyl diméthylbenzylammonium) sur la pressabilité des pulpes humides, la teneur en saccharose et un certain nombre de colonies du genre *Leuconostoc* (bactéries mésophiles) dans un jus de sucre brut. Les expériences ont été menées à l'échelle pilote et l'eau d'extraction a été préparée par l'ajout de CaCO₃ en quantité requise pour obtenir la dureté de l'eau

souhaitée de 40°dH, 60°dH et 80°dH et une température de 50, 60 et 70°C. L'application de dioxyde de chlore comme biocide d'extraction a eu l'influence la plus importante sur les caractéristiques de pressabilité de la pâte humide, avec une déshydratation mécanique 5-15 % plus efficace que les autres biocides utilisés. Cet effet a permis de réduire la consommation potentielle d'énergie dans une fourchette de 168 à 335 MJ par tonne de pulpe humide. Dans les expériences où le dioxyde de chlore a été utilisé, l'augmentation de la température de l'eau a eu un effet très positif sur la capacité de pressage de la pulpe humide, contrairement aux expériences où l'hypochlorite de sodium et le chlorure d'alkyl diméthylbenzylammonium ont été utilisés. Le changement de type de biocide a eu une influence insignifiante sur la teneur en saccharose du jus brut. Tous les biocides ont montré une efficacité remarquable contre les bactéries mésophiles *Leuconostoc mesenteroides*. Les résultats obtenus ont indiqué que la plus grande efficacité biocide, en termes de réduction du nombre de colonies de *Leuconostoc*, a été obtenue en couplant l'augmentation de la température de l'eau et de la concentration de biocide.

Husyatynska et Nechypor 2017 rapportent l'étude d'une nouvelle génération de désinfectants sur les bactéries (*Leuconostoc mesenteroides*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas* spp., *Escherichia coli*), contaminant les jus de diffusion induisant une perte importante de saccharose. L'efficacité des désinfectants testés a été évaluée en dénombrant les micro-organismes mésophiles aérobies et anaérobies facultatifs (QMAFAnM), les bactéries productrices d'EPS, les bactéries lactiques et les champignons et levures. L'un des désinfectants testés est à base d'ammonium quaternaire (« XSG des 3 »). Ce désinfectant a montré une grande efficacité sur la plupart des micro-organismes contaminants. Il est aussi efficace contre les bactéries formant des EPS.

Les carbamates et thiocarbamates

Matteuzzi et al. 1975, Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi, Nystrand 1985, Oliva-Neto et Yokoya 2001 et Arvanitis et al. 2004 identifient des CMI à l'échelle laboratoire pour différents produits et différentes flores. Le tableau 5 synthétise ces CMI en précisant celles du formaldéhyde (référence) si elles sont rapportées.

Tableau 5 : CMI rapportées pour les carbamates et thiocarbamates (mg/L)

| Matteuzzi et al. 1975 | Flore totale | <i>Leuconostoc mesenteroides</i> | <i>Bacillus subtilis</i> | <i>Sacch. cerevisiae</i> |
|-----------------------|--------------|----------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Formaline (35%) | 100-300 | 250-500 | 100-600 | 1000-1600 |
| Nalco 247 | 250-500 | 200-400 | 50-700 | 300-800 |

| Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 | <i>Clostridium thermosaccharolyticum</i> | <i>Clostridium thermohydrosulphuricum</i> | <i>Bacillus stearothermophilus</i> |
|-------------------------------------|--|---|------------------------------------|
| Formaline (35%) | 450-500 | 500 | 150-200 |
| Nalco 247 | > 1000 | > 1000 | 80-100 |
| Busan 881 | > 1000 | > 1000 | 50-80 |

| Nystrand 1985 | Flore totale | Bactéries à Gram positif sporulantes | Bactéries à Gram positif non sporulantes | Bactéries à Gram négatif | Cocci à Gram positif | Actinomycetes (filamenteux) |
|----------------|--------------|--------------------------------------|--|--------------------------|----------------------|-----------------------------|
| Formaldéhyde | 30 | 34 | 20 | 23 | 37 | 20 |
| Busan 881 | 12 | 14 | 9 | 15 | 8 | 17 |
| Antiformin DMT | 22 | 29 | 17 | 26 | 13 | 30 |
| Nalco 247 | 18 | 19 | 19 | 23 | 16 | 20 |

| Oliva-Neto et Yokoya 2001 | <i>Sacch. cerevisiae</i> | <i>Lactobacillus fermentum</i> | <i>Leuconostoc mesenteroides</i> |
|---|--------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Formaldéhyde | 46,2-92,5 | 11,5-23,1 | 5,7-23 |
| Ethylène-bis-dithiocarbamate de zinc et manganèse | 250 | > 250 | > 250 |
| Busan 40 | 5 | 2,5 | > 40 |
| Busan 85 | 50 | > 50 | > 50 |

| Arvanitis et al. 2004 | <i>Bacillus cereus</i> | <i>Lactobacillus plantarum</i> | <i>Leuconostoc mesenteroides</i> |
|--|------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Formaldéhyde (3,7%) | 25 | 500 | 500 |
| Méthylthiocarbamate de sodium (5% w/v) | 20 | > 1000 | > 1000 |
| Thiocarbamate de sodium (2,5% w/v) | 12,5 | > 100 | > 1000 |
| Diméthylthiocarbamate de sodium (2,5% w/v) | 20 | > 2500 | > 2500 |

Chen, Smith, et Molina 1983 ont traité des échantillons de jus de broyage de canne à sucre frais avec 0 et 20 ppm d'un biocide (Olin 3302). Après 0, 2, 4 et 6 heures à 30°C, la teneur en dextrane a été déterminée par une mesure de turbidimétrie modifiée, et les matières sèches, le saccharose, le sucre inverti et les cendres ont été déterminés. Il est reconnu qu'en réduisant la production de dextrane, il y aura une réduction des pertes de saccharose dans les jus du moulin, avant que le jus mélangé ne soit transféré vers les opérations de clarification et d'évaporation. Les résultats ont montré que dans un jus non traité, les pertes de saccharose étaient considérables ; le traitement avec le biocide a réduit ces pertes de moitié en moyenne. L'application efficace de biocides dans le broyage de la canne à sucre peut ainsi réduire la formation de dextrane.

Steele 2001 a étudié à l'échelle du laboratoire, l'effet de diverses concentrations de biocides, dont un carbamate (Mazer BC-100), sur la survie des bactéries thermophiles sporulées du genre *Bacillus* isolées dans huit usines de betteraves sucrières de l'ouest des États-Unis. Les expériences consistaient à inoculer des jus de betteraves stériles avec diverses bactéries (106 CFU/mL de jus). Les biocides ont été introduits après une incubation de 2 h (45°C ; 250 tours/minute). L'incubation a été poursuivie pendant 3 h supplémentaires et les échantillons ont été prélevés à une heure d'intervalle. Les résultats montrent que le carbamate possède de forts effets bactéricides. Les résultats ont varié en fonction des bactéries testées (*B. coagulans*, *licheniformis*, *stearotherophilus*, *pumilus*, *sphaericus*, *subtilis*, *macerans*) et de la concentration en biocide. Les concentrations minimales destructrices (CMD) nécessaires pour tuer 99,0 % de la population initiale varient de 0,97 à 3,95 ppm de carbamate.

Samaraweera et al. 2002 rapportent que l'évaluation à l'échelle industrielle de l'efficacité d'un biocide seul est difficile en raison des conditions opératoires (autres additifs, température, etc.) qui interfèrent avec les résultats. C'est pourquoi plusieurs études en laboratoire ont été réalisées avec l'utilisation de jus brut préparé dans un centre technique (American Crystal Sugar Company) sans l'utilisation d'additifs. Différents biocides ont été évalués dont le produit Kcide-800 (Kabo Chemicals, diméthylthiocarbamate de sodium 15-16% et éthylènebisdithiocarbamate disodique 15-16%), étudié à 20, 40, 100 et 400 ppm. À l'échelle du laboratoire, l'étude a été réalisée avec Kcide 800 sur un jus brut (année 1999 - comptage des flores mésophile et thermophile) suivie d'essais industriels (usine de Crookston, USA - comptage des flores mésophile, thermophile, *Leuconostoc* - en tant que bactéries lactiques -, levures et moisissures). Ces travaux ont montré que le Kcide-800 est efficace lorsque les flores microbiennes sont à des niveaux modérés de log 4,5 à 5,0 CFU/g pour les mésophiles, et de log 3,0 CFU/g pour les thermophiles. Cependant, ces biocides n'ont pas été efficaces lorsque la charge microbienne était élevée (7,0 à 8,0 log sur la flore mésophile). Lors des essais industriels, les flores présentes n'ont pas pu être contrôlées probablement en raison de la concentration maximale de biocide autorisée (20 ppm). Une autre expérimentation prometteuse consiste à asperger directement les betteraves avant et après la découpe en cossette (résultats non montrés).

Nystrand 1985 étudie l'ajout de Busan 881 et Antiformin DMT à la fois dans le diffuseur et dans l'eau de presse des pulpes. Les désinfectants ont été ajoutés par un système supplémentaire, en continu ou périodiquement. Pour le Busan 881, deux méthodes d'ajout ont été utilisées. La première

était une addition en continu à deux concentrations différentes, 7 et 14 ppm. La seconde méthode consistait en une addition périodique pendant 2 heures (à 20 ppm) suivie d'un intervalle de 6 heures en combinaison avec l'ajout d'Ekarox B10 et de formaldéhyde. Le Busan 881 utilisé seul à une concentration de 7 à 14 ppm ajouté en continu ou périodiquement ne pouvait pas supprimer l'activité et la croissance de la microflore. Ni la population bactérienne cocci à Gram positif ni les lactobacilles n'ont été supprimées. Lorsque le Busan 881 a été utilisé en combinaison avec le formaldéhyde ou l'Ekarox B10, un effet sur les quantités de produits chimiques nécessaires au choc chimique a été constaté. La quantité de formaldéhyde et d'Ekarox B10 nécessaire a été réduite de 50 % par rapport à la période où le Busan 881 n'était pas utilisé. Lorsque Busan 881 a été ajouté en faibles concentrations pendant une longue période (par rapport au traitement choc), l'effet a été limité. Le Busan 881 n'a pas été capable de supprimer et de modifier la microflore dominante. Les micro-organismes dominants n'ont pas été sélectionnés par le Busan 881 mais par le traitement chimique « choc » utilisé. Pour l'Antiformin DMT, le biocide a été utilisé par addition continue à une concentration de 8,5 et 17 ppm. Les ajouts périodiques étaient similaires à ceux du Busan 881 (3 heures à 22,7 ppm suivies d'un intervalle de 5 heures) avec l'ajout de formaldéhyde comme produit chimique. La flore dominante (cocci à Gram positif) n'a pas été supprimée à ces concentrations par l'ajout d'Antiformin DMT.

Solomon et Shahi 2001 décrivent l'utilisation du biocide organo-soufré Kilbact™ (dithiocarbamate) pour l'extraction de sucre de canne. Le biocide a été ajouté à la concentration de 10 ppm dans le jus du dernier moulin. Ce traitement a été très efficace pour réduire les pertes de sucre de canne en minimisant l'inversion, la formation d'acide organique et de dextrane lors de l'extraction. La réduction des pertes de saccharose entraîne une économie de sucre de 1,5 à 2,5 kg/tonne de canne, ce qui améliore le rendement de récupération du sucre.

Produits contenant de l'acide peracétique (APA) et/ou du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

L'APA est un oxydant et génère des radicaux libres, dont le radical hydroxyle HO qui exerce une action létale sur les micro-organismes. HO détruit les membranes par peroxydation des lipides, agit sur l'ADN, et les fonctions thiols (-SH) des enzymes et des protéines en sont les cibles privilégiées. Ces biocides sont plus efficaces à température élevée (efficacité multipliée par 5 lorsque la température passe de 15 à 35°C) et avec un pH plutôt acide. Enfin, par comparaison avec d'autres biocides (chlorés par exemple), l'action de l'APA est beaucoup plus rapide (moins de 5 minutes d'action dans les concentrations usuellement mises en œuvre). L'impact de ce biocide sur les micro-organismes est rapporté dans la littérature (**Fleurette et al. 1995, Block SS 1993, Block SS 2001, Ossia-Ongagna et al. 1993, Thamlikitkul et al. 2001, Baldry 1983 et Coates 1996**) et de façon générale, les données bibliographiques tendent vers les valeurs suivantes : effet bactéricide à 0,001% (10 ppm eq. H₂O₂-oxydants totaux), effet fongicide à 0,003% (30 ppm eq. H₂O₂-oxydants totaux), effet sporicide à 0,3% (3000 ppm eq. H₂O₂-oxydants totaux).

Concernant l'identification des CMI, seuls les travaux de **Nystrand 1985** rapportent des valeurs expérimentales (Tableau 6) pour le peroxyde d'hydrogène et 3 formulations APA/H₂O₂ (Ekarox B1, B5 et B10).

Tableau 6 : CMI rapportées pour le peroxyde d'hydrogène et 3 formulations APA/H₂O₂ (mg/L) (Nystrand et al. 1985)

| | Flore totale | Bactéries à Gram positif sporulantes | Bactéries à Gram positif non sporulantes | Bactéries à Gram négatif | Cocci à Gram positif | Actinomycètes (filamenteux) |
|----------------------|--------------|--------------------------------------|--|--------------------------|----------------------|-----------------------------|
| Formaldéhyde | 30 | 34 | 20 | 23 | 37 | 20 |
| Peroxyde d'hydrogène | 54 | 66 | 41 | 32 | 23 | 26 |
| Ekarox B1 | 31 | 37 | 35 | 33 | 17 | 30 |
| Ekarox B5 | 25 | 27 | 27 | 28 | 16 | 20 |
| Ekarox B10 | 17 | 20 | 20 | 16 | 9 | 20 |

Samaraweera et al. 2002 rapportent qu'à l'échelle laboratoire, le Tsunami-100 a montré un effet biocide significatif autour de 80 ppm pour des contaminations microbiennes modérées. Le Tsunami-100 a été évalué à des concentrations de 5,55 ppm et 88,8 ppm. Ce biocide s'est avéré sans effet sur les

populations mésophiles et thermophiles à une concentration d'environ 5 ppm. Cependant, la concentration de 88 ppm a montré une diminution de plus de 1 log CFU pour les mésophiles et de 1,5 log CFU pour les thermophiles par rapport au contrôle. Toutefois, ce résultat est pondéré par une seconde expérience à la concentration de 88 ppm de Tsunami-100 ne montrant aucun effet sur les mésophiles et une faible diminution de 0,5 log CFU pour les thermophiles.

Nystrand 1985 rapportent des essais industriels concluants en associant Busan 881 et Ekarox B10. Le peroxyde d'hydrogène était utilisé de la même manière que le formaldéhyde (i.e. traitement chimique « choc »). Lorsque le peroxyde d'hydrogène a remplacé le formaldéhyde, les espèces dominantes de la microflore ont changé. Les bactéries coques à Gram positif, toujours présentes lors de l'utilisation du formaldéhyde, disparaissaient généralement en 48h. Après ce délai, les bacilles à Gram positif non sporulantes, identifiés comme *Lactobacillus spp.* ont commencé à être dominants. Ces 2 espèces se sont développées rapidement en moins de 20 minutes à 70°C. L'efficacité du peroxyde d'hydrogène a été plus affectée par la température que celle du formaldéhyde. À basse température, la croissance et l'activité de la microflore étaient plus importantes qu'avec l'utilisation du formaldéhyde. À des températures élevées, 71°C et plus, il a été possible de contrôler la microflore en utilisant approximativement les mêmes quantités de peroxyde d'hydrogène et de formaldéhyde. Pour l'Ekarox B10, les observations à l'échelle du laboratoire se vérifient également pour les expériences à grande échelle. La flore bactérienne coque à Gram positif a généralement disparu en moins de 24h lorsque l'Ekarox B10 remplace le formaldéhyde. Lorsque l'Ekarox B10 a été utilisé, la flore bactérienne dominante était de même type que celle observée lors de l'utilisation de peroxyde d'hydrogène pur (ex. *Lactobacillus spp.*). L'effet de la température était le même que lorsque le peroxyde d'hydrogène était utilisé.

Pehrsson, Malone, et Simms 1995 rapportent la collaboration étroite entre Solvay Interox avec un certain nombre de sociétés sucrières pour étudier le potentiel de formulation à base d'acide peracétique. Les résultats de deux essais en usine (Royaume-Uni, Finlande, de 1991 à 1994) avec un diffuseur RT (Raffinerie Tirlémontoise) et les systèmes d'extraction à tour sont présentés. Les performances rapportées sont basées sur la formation de lactate comme indicateur des bactéries productrices d'acide et de la perte de saccharose. Deux formulations d'acide peracétique (Proxitane™ 12 et S, Solvay Interox) ont été utilisées avec des ajouts dans l'eau de presse des pulpes (Proxitane™ S, concentration non précisée) et dans le diffuseur (Proxitane™ 12, concentration non précisée). La publication rapporte que le Proxitane™ S utilisé seul permet d'inhiber la flore thermophile (dénombrement). L'usage combiné de Proxitane™ 12 et S induit une diminution de l'acide lactique. Les auteurs indiquent que les deux qualités d'acide peracétique avec les bons points d'application sont nécessaires pour le contrôle de la flore microbienne. Cette alternative est efficace aussi bien à haute qu'à basse température et augmente la teneur en matière sèche de la pâte pressée et facile à tracer dans tout le système d'extraction. Les conclusions principales sont que (i) l'acide peracétique permet de bien contrôler les bactéries productrices d'acide lactique et autres, (ii) les formulations paracétiques utilisées peuvent ne pas avoir été optimales et (iii) les points d'application sont cruciaux pour le procédé et doivent être affinés.

Produits contenant du glutaraldéhyde

Oliva-Neto et Yokoya 2001 identifient des CMI supérieures à 300 mg/L contre les bactéries et les levures dans les conditions précédemment décrites (§ Les antibiotiques, les ammoniums quaternaires et les carbamates et thiocarbamates). Le glutaraldéhyde n'est pas jugé comme une solution réaliste pour la stabilisation microbiologique des sirops de canne à sucre destinés à la fermentation éthylique car ce composé inhibe la croissance des levures.

Dans les conditions décrites par **Samaraweera et al. 2002** (§ Les carbamates et thiocarbamates et les produits contenant de l'acide peracétique et/ou du peroxyde d'hydrogène), le Kcide-850 (glutaraldéhyde à 50 %) entraîne une diminution de la flore mésophile de plus de 3 log CFU/g et une diminution du nombre de thermophiles de 1,5 log CFU/g à 22,58, 282,25, et 564,5 ppm. Lors d'une seconde expérience, seule une concentration à 22,58 ppm (concentration proche de la concentration maximale autorisée : 20 ppm) a été évaluée. Dans ce cas, les flores mésophile et thermophile ont diminué de plus de 4 unités log CFU et d'une unité log respectivement. En conclusion, **Samaraweera et al. 2002** montrent que des biocides tels que le Kcide-850 (glutaraldéhyde) sont efficaces lorsque les flores microbiennes sont à des niveaux modérés de 4,5 à 5,0 log CFU/g pour les mésophiles et de 3,0 log CFU/g pour les thermophiles. Cependant, ces biocides n'ont pas été efficaces lorsque la charge microbienne était élevée (7,0 à 8,0 log sur la flore mésophile).

Oxydants

Meneghin et al. 2008 rapportent que les bactéries à Gram positif représentent 65% du nombre total, dont 62% appartiennent au genre *Bacillus* (*B. subtilis*, *B. megaterium*, *B. coagulans*). Les genres *Lactobacillus*, *Leuconostoc* et *Bacillus* se trouvent respectivement dans les proportions de 38%, 12% et 3% dans le jus de canne à sucre après les processus de clarification, de pasteurisation et de refroidissement. La croissance bactérienne est contrôlée industriellement par l'ajout d'acide sulfurique après lavage des levures après la fermentation éthylique (pour la production de bioéthanol). Les auteurs comparent la CMI du dioxyde de chlore (Diox®, 5 % p/vol) à celle du Kamoran® (monensin de sodium) lors de la production d'alcool à partir de jus de canne à sucre (§ Les antibiotiques). Pour le dioxyde de chlore, les CMI trouvées sont respectivement de 10 ppm, 50 ppm, 75 ppm et 125 ppm pour *B. subtilis*, *Leuconostoc mesenteroides*, *Lactobacillus fermentum* et *Lactobacillus plantarum*. La croissance des levures était affectée lorsque la concentration de dioxyde de chlore était supérieure à 50 ppm, mais l'effet dépendait légèrement du type de souche. Le principal avantage de l'utilisation du dioxyde de chlore est qu'il peut remplacer les antibiotiques, évitant ainsi la sélection de populations de micro-organismes résistants.

Šereš et al. 2017 ont étudié l'efficacité de différents biocides dont le dioxyde de chlore sur la pressabilité des pulpes de betterave lors de l'extraction (§ Les ammoniums quaternaires). L'application de dioxyde de chlore comme biocide d'extraction a eu l'influence la plus importante sur les caractéristiques de pressabilité de la pâte humide, avec une déshydratation mécanique 5-15 % plus efficace que les autres biocides utilisés. Cet effet a permis de réduire la consommation potentielle d'énergie dans une fourchette de 168 à 335 MJ par tonne de pulpe humide. Dans les expériences où le dioxyde de chlore a été utilisé, l'augmentation de la température de l'eau a eu un effet très positif sur la capacité de pressage de la pulpe humide, contrairement aux expériences où l'hypochlorite de sodium et le chlorure d'alkyl diméthyl benzyl ammonium ont été utilisés. Tous les biocides ont montré une efficacité remarquable contre les bactéries mésophiles *Leuconostoc mesenteroides*.

Barth et al. 2014 utilisent l'acide performique (en alternative à l'acide sulfurique) afin de limiter la contamination bactérienne sans diminuer l'activité/la viabilité des levures dans les jus de canne à sucre destinées à la bioproduction d'éthanol par fermentation. Le biocide, Desifix™ 135 (acide performique) est un agent fortement oxydatif, non antibiotique, qui va détruire les fonctions des membranes cellulaires. Il se décompose pendant le processus de fermentation en CO et H₂O, ne laissant aucun résidu. Les tests en laboratoire (solution de saccharose avec un mélange de bactéries aérobies mésophiles et thermophiles : *Lactobacillus fermentum*, *Lactobacillus paracasei*, *Lactobacillus plantarum*, *Leuconostoc mesenteroides*) sont réalisés avec des doses de 0 à plus de 20 ppm et l'efficacité est contrôlée après 10 et 60 min de temps de contact. L'efficacité a été démontrée dès 5 ppm. À l'échelle pilote, des traitements à l'acide performique (5 à 60 mg/L) ont été effectués sur de la crème de levure (en remplacement de l'acide sulfurique) et dans le moût de fermentation. L'acide performique n'a pas d'effet significatif sur le pH. Néanmoins, le niveau de contamination bactérienne dans le moût final n'a pas différé de manière significative de la référence (acide sulfurique). Les auteurs indiquent que l'emploi de l'acide performique à l'échelle industrielle dépendra des pratiques de chaque site. Toutefois, les résultats montrent que dans des conditions appropriées, Desifix™ 135 peut réduire les contaminations en quantités importantes (diminution d'au moins 2 logs avec les quantités testées), maintenir un pH stable, être au moins aussi efficace que l'acide sulfurique mais sans les effets négatifs sur le métabolisme des levures et la fermentation alcoolique associé.

Les additifs alimentaires (antioxydants, conservateurs, autres)

Samaraweera et al. 2002 ont évalué divers biocides (§ Les carbamates et thiocarbamates et § Produits contenant du glutaraldéhyde) aux échelles laboratoire et industrielle par des analyses microbiologiques (dénombrement). Le dioxyde de soufre était efficace sur des contaminations microbiennes modérées de microbes à des concentrations de 200 à 400 ppm. Le sulfite de sodium n'a eu aucun effet sur des niveaux modérés de mésophiles à des teneurs similaires à celles du SO₂. De même, les thermophiles n'ont été réduits que d'une unité logarithmique. Le bisulfite d'ammonium, à des teneurs en SO₂ similaires à celles du SO₂ gazeux, a un effet biocide beaucoup moins important sur les mésophiles et les thermophiles à des niveaux microbiens modérés.

Oliva-Neto et Yokoya 2001 rapportent les CMI de plusieurs produits sur *Leuconostoc mesenteroides* et *Lactobacillus fermentum*, micro-organismes impliqués dans la contamination des usines d'extraction de canne à sucre et de production d'alcool par fermentation, par rapport aux CMI sur *Saccharomyces cerevisiae* (§ Les antibiotiques et § Les carbamates et thiocarbamates). Le sulfite de sodium (CMI 10-40 µg/mL), le nitrite de sodium (CMI < 58 à 117 µg/mL) et le sulfate de cuivre (75-

300 µg/mL) ont montré une efficacité sur les bactéries lactiques testées à un pH de 4,5. Ces deux derniers produits chimiques ont inhibé la levure (*Saccharomyces cerevisiae*) à des doses similaires à celles des bactéries, ce qui indique qu'ils ne conviennent pas au contrôle des bactéries lactiques dans les jus sucrés destinés à la fermentation alcoolique (car la croissance/vitalité des levures est affectée). Seules des concentrations de 5 000 µg/mL de sulfite de sodium étaient actives sur *Saccharomyces cerevisiae*, ce qui est très différent de la CMI sur les bactéries. Le sulfite de sodium est présent dans la mélasse de canne concentrée à environ 500-700 mg/L et affecte probablement plus les bactéries que les levures dans le moût (jus de canne et mélasse) en fonction de leur rapport. La moyenne des CMI bactériennes du sulfite de sodium était significativement plus élevée à un pH de 6,5 (410 µg/mL) qu'à un pH de 4,5 (22,5 µg/mL), ce qui est en accord avec **Foegeding et Busta 1991** qui ont indiqué que le meilleur pH était inférieur à 4,0. L'action antibactérienne du sulfite en solution aqueuse à différents pH a été étudiée par **Carr et al. 1976**. Dans les limites de pH 5 et 9, un mélange de HSO₃⁻ et de SO₂⁻² a été étudié. En diminuant le pH, la forme sulfite augmente et provoque l'effet bactéricide. *Lactobacillus mali* et *Leuconostoc mesenteroides* ont montré une diminution rapide de l'ATP à un pH de 4,0 lorsqu'ils ont été soumis à une concentration en sulfite de 1 mM. L'action antibactérienne a diminué pour un pH de 6,0. Une concentration en sulfite de 2 mM à pH 5,0 a empêché entièrement leur croissance. Le lysozyme n'a produit aucun effet inhibiteur de croissance jusqu'à 124 µg/mL chez les bactéries et les levures. Le tableau 7 rapporte les CMI de l'étude **Oliva-Neto et Yokoya 2001** pour ces différents composés ainsi que pour le polyphosphate de trisodium, le sorbate de sodium et phosphate de sodium (1:1), le phosphate de sodium, l'o-phénylphénol (Preventol o-extra) et le tannin.

Oliva Neto et al. 2014 ont déterminé la CMI de produits chimiques purs ou en mélange sur *Saccharomyces cerevisiae* et *Lactobacillus fermentum* dans des échantillons isolés de distilleries présentant de graves problèmes de contamination bactérienne (§ Les antibiotiques et § Les ammoniums quaternaires). L'acide tartrique a montré une CMI de 2000 mg/L pour *S. cerevisiae* (CCT 2652) et 4000 mg/L pour *S. cerevisiae* M26. Avec *Lactobacillus fermentum*, la CMI est supérieure à 4000 mg/L. Pour le gluconate de sodium, une CMI supérieure à 2000 mg/L a été trouvée pour toutes les souches testées (Tableau 7). Ces valeurs de CMI n'ont donc pas été recommandées pour le contrôle bactérien, car les doses industrielles de biocides et d'antibiotiques utilisées dans les distilleries brésiliennes sont respectivement de 10-20 mg/L et de 3-4 mg/L et ces produits peuvent inhiber les levures ainsi que les bactéries.

Tableau 7 : CMI pour les additifs alimentaires (anti-oxydants / conservateurs) (µg/mL)

| Oliva-Neto et Yokoya 2001 | <i>Sacch. cerevisiae</i> | <i>Lactobacillus fermentum</i> | <i>Leuconostoc mesenteroides</i> |
|--|--------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Formaldéhyde | 46,2-92,5 | 11,5-23,1 | 5,7-23 |
| Sulfate de cuivre | 75-140 | 70-300 | 65-150 |
| Polyphosphate de trisodium | 1250-5000 | 625-2500 | 1250-5000 |
| Sulfite de sodium | 5000 | 20-625 | 10-312 |
| Sorbate de sodium et phosphate de sodium (1:1) | 1250 | 1250 à >2500 | >1250 |
| Phosphate de sodium | >12500 | 6250-12500 | 3125 |
| Nitrite de sodium | 234-3750 | 117-1875 | < 58 à 234 |
| O-phénylphénol (Preventol o-extra) | 250 | 62,5 | 62,5-125 |
| Tannin | >302 | >302 | >302 |

| Oliva Neto et al. 2014 | <i>Sacch. cerevisiae</i> | <i>Lactobacillus fermentum</i> |
|------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Acide tartrique | 2000-4000 | ≥ 4000 |
| Gluconate de sodium | ≥ 2000 | ≥ 2000 |

Autres composés chimiques

A l'échelle laboratoire, les CMI (Tableau 8) de différents composés et formulations commerciales sont identifiées à partir de 4 publications (**Matteuzzi et al. 1975, Matteuzzi et al. 1982, De Oliva-Neto**

and Yokoya 2001, et De Oliva-Neto et al. 2014) pour lesquelles les conditions d'études ont été préalablement décrites (§ Les ammoniums quaternaires, § Les carbamates et thiocarbamates, § Oxydants et Conservateurs).

Matteuzzi et al. 1975 ont évalué la CMI de l'Auxil A/1 et du Septosol I 31 (compositions non spécifiées) en comparaison avec le formaldéhyde (formaline 35%). Les résultats (dose/effet) diffèrent et dépendent des souches, du pH et de la température. Néanmoins, l'identification des CMI dans le jus de diffusion démontre l'efficacité des 2 formulations commerciales pour toutes les analyses microbiologiques considérées. Concernant la flore thermophile totale, Septosol I 31 présente une CMI de 50 à 80 ppm. Auxil A/1 est très active sur *Leuconostoc mesenteroides*. *Leuconostoc* semble être le type de micro-organisme le plus sensible à l'action de diverses substances antiseptiques. L'ensemble des alternatives est efficace contre *Bacillus subtilis* mais les facteurs température et pH restent prépondérants. Les CMI minimales sont rapportées pour un pH de 5,5 et une température de 45°C. Auxil A/1 et Septosol I 31 sont aussi efficaces contre *Saccharomyces cerevisiae*.

Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 étudient le développement de trois espèces, *Clostridium thermosaccharolyticum*, *Clostridium thermohydrosulphuricum* (bactéries thermophiles anaérobies sporulantes) et *Bacillus stearothermophilus* (bactérie thermophile aérobie sporulante) dans un jus de diffusion complété en extrait de levure. Les différentes efficacités des antiseptiques (8 produits testés) et les comportements particuliers des souches de bactéries sous ces conditions sont rapportés dans le Tableau 8.

Dans les conditions rapportées par **Oliva-Neto et Yokoya 2001**, le thiocyanate (Buzan 110) a montré une CMI sur les bactéries de 1,2-5,0 µg/mL, et sur la levure de 2,5 µg/mL, ce qui indique qu'il n'est pas adapté si les jus sont destinés à la fermentation alcoolique. Le bromophénate (Biopen 400) a été efficace sur les bactéries (CMI 9-18 µg/mL) et sur les levures (CMI 9 µg/mL). Le benzyl alcohol mono (poly)formaldéhyde (Preventol D2) présentait aussi une efficacité sur les bactéries (CMI 62,5-125 µg/mL) et les levures (62-250 µg/mL). Les auteurs n'apportent aucune discussion sur les autres molécules : 4-chloro-3-méthylphénol (Preventol CMK), 2-benzyl-4-chlorophénol (Preventol BP) et 2-chloroacétamide.

De même, **Oliva Neto et al. 2014** décrivent que le 3,4,4'-trichlorocarbanilide (TCC) pur présente une CMI de 6,25 mg/L pour la bactérie testée (*Lactobacillus fermentum*) à un pH de 6,0 et 3,12 mg/L à un pH 4,0 (similaire aux conditions industrielles). Ce composé était efficace contre les bactéries à Gram positif. Une CMI contre le *Staphylococcus aureus* de 0,078 mg/L a été signalée par **Hamilton 1971** et une activité contre *L. mesenteroides* (CMI = 0,5 mg/L) et *Lactobacillus fermentum* (0,5-2,0 mg/L) ont été signalées par les mêmes auteurs, **Oliva-Neto et Yokoya 1998**. Le TCC n'a pas empêché la croissance de *Saccharomyces cerevisiae* pour des concentrations similaires à celles contre *L. fermentum* (CMI = 12,5 mg/L). Une CMI supérieure à 200 mg/L contre *S. cerevisiae* a été signalée par **Oliva-Neto et Yokoya (1998)**. Le TCC a été solubilisé dans l'acétone. La synergie entre le TCC et les surfactants cationiques CBe et CBa a inhibé la croissance bactérienne (§ Les ammoniums quaternaires). Un mélange de ces composés était justifié car le TCC n'était pas soluble dans l'eau et que les composés d'ammoniums quaternaires purs inhibaient la croissance des levures. La combinaison de TCC et de CBe (1:1 p/p) a montré une diminution de la CMI du TCC contre *L. fermentum* par rapport au TCC pur. Cette formulation microfiltrée a présenté une CMI de 3,12 mg/L tandis que celle autoclavée a présenté une CMI de 6,12 g/L. Néanmoins, la formulation TCC/CBe n'a pas inhibé *S. cerevisiae* aux concentrations testées, ce qui satisfait une condition importante pour la production de bioéthanol à l'échelle industrielle. **Oliva Neto et al. 2014** mentionnent également l'utilisation d'agents chimiothérapeutiques (13 molécules) contre *Lactobacillus fermentum* et *Saccharomyces cerevisiae*. L'acide nalidixique, l'acide pipémidique, le chlorhydrate de phénazopyridine, la sulfadiazine argentique, la sulfasalazine, le sulfate de gentamicine, le sulfaméthoxazole/triméthoprim, le sulfacétamide de sodium et le sulfate de polymyxine B ont montré des CMI supérieures à 40 mg/L contre *L. fermentum*. Comme les concentrations habituelles d'antibiotiques utilisés en fermentation éthylique sont inférieures à 4,0 mg/L, les agents chimiothérapeutiques ne peuvent pas être recommandés pour contrôler les bactéries lactiques.

Tableau 8 : CMI pour différents composés chimiques (mg/L)

| Matteuzzi et al. 1975 | Flore totale | <i>Leuconostoc mesenteroides</i> | <i>Bacillus subtilis</i> | <i>Sacch. cerevisiae</i> |
|------------------------------|--------------|----------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Formaline (35%) | 100-300 | 250-500 | 100-600 | 1000-1600 |
| Auxil A/1 | 250-600 | 100-220 | 50-800 | 200-700 |
| Septosol I 31 | 50-80 | 120-300 | 50-400 | 250-500 |

| Matteuzzi, Vaccari, et Brighi 1982 | <i>Clostridium thermosaccharolyticum</i> | <i>Clostridium thermohydrosulphuricum</i> | <i>Bacillus stearothermophilus</i> |
|---|--|---|------------------------------------|
| Formaline (35%) | 450-500 | 500 | 150-200 |
| RH-886 | 500-600 | 500 à >800 | 80-100 |

| Oliva-Neto et Yokoya 2001 | <i>Sacch. cerevisiae</i> | <i>Lactobacillus fermentum</i> | <i>Leuconostoc mesenteroides</i> |
|----------------------------------|--------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Formaldéhyde | 46,2-92,5 | 11,5-23,1 | 5,7-23 |
| 2-chloroacétamide | >300 | >300 | >300 |
| Biopen 400 | 9,0 | 18,0 | 9,0 |
| Buzan 110 | 2,5 | 1,2-5,0 | 5,0 |
| Lysozyme | >124 | >124 | >124 |
| Preventol BP | 60 | 30-60 | 60 |
| Preventol CMK | 37 | 150-300 | 37-150 |
| Preventol D2 | 62-250 | 62,5 | 62-125 |

| Oliva Neto et al. 2014 | <i>Sacch. cerevisiae</i> | <i>Lactobacillus fermentum</i> |
|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Acétone | >12,5 | >12,5 |
| 3,4,4'-trichlorocarbanilide (TCC) | >12,5 | 3,12-12,5 |

Le tableau 9 ci-dessous récapitule les CMI ou CMD existantes pour tout type de flore étudié dans la littérature.

Tableau 9 : CMI ou CMD existantes pour tout type de flore étudié dans la littérature

| Substance active ou familles chimiques | Alternatives | Référence | CMI ou CMD | | | | | | | | |
|--|-----------------------------------|---------------------------|--------------|----------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--|--|-------------------------|
| | | | Flore totale | Thermophile aérobique sporulante | Thermophile aérobique non sporulante | Thermophile anaérobique sporulante | Mésophile aérobique sporulante | Mésophile aérobique non sporulante | Mésophile aérobique/anaérobique sporulante | Mésophile anaérobique non sporulante | Levures |
| Antibiotiques | Céfamandole | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | No effect ³⁷ |
| | Clindamycine | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | No effect ¹¹ |
| | Kamoran® | Oliva Neto et al. 2014 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i>) | Eq ¹¹ |
| | | Payot 2005 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | | Meneghin et al. 2008 | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>B. subtilis</i>) | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. plantarum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | NR |
| | | Husyatynska et al. 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Monensin de sodium (ou monensine) | Saisine 2015-SA-0081 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | | Saisine n° 2000-SA-0083 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | | SNFS 2016 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Pénicilline V | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | No effect ¹¹ |
| Betastab | Boone et al. 2017 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | |
| | Husyatynska et al. 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | |
| | SNFS 2016 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | |

³⁷ *Saccharomyces cerevisiae*

| | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|----|----|----|---|--|---|--|--|-------------------|
| Acides extraits de houblon, acides résiniques et acides gras | Acides-β (extrait de houblon) | Hein, Pollach, et Emerstorfer 2006, Emerstorfer 2011 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Betastab A | Pollach, Hein, et Rösner 1999 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Betastab A + hydroxyde de sodium | Pollach, Hein, et Rösner 1999 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Extrait de houblon en solution aqueuse contenant environ 10% d'acides-β | Pollach, Hein, et Beddie 2002 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | | Pezzi et Segantin 1999 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | | Saisine 2004-SA-0291 / arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | | Emerstorfer et al. 2011 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | | Emerstorfer, Kneifel, et Hein 2009 | NR | NR | NR | Oui (<i>Clostridium butyricum</i> , <i>C. beijerinckii</i>) | Oui (<i>B. subtilis</i> , <i>B. pumilus</i>) | Oui (<i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>P. maltophilia</i> , <i>P. marginalis</i>) | Oui (<i>B. licheniformis</i> , <i>B. cereus</i>) | Oui (bactéries à Gram positif ³⁸ , <i>E. coli</i>) | Oui ³⁹ |
| | Emulsion contenant 15% d'acides-β (extraits de houblon) | Pezzi et Segantin 1999 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Extrait de houblon contenant ~40-60% d'acides-β | Pollach, Hein, et Hollaus 1996 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | | Hein et Pollach 1997 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | | Pollach, Hein, et Rösner 1999 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Solution alcaline contenant des acides-β | Bertuzzi, Filippini, et Pezzi 2006 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | |

³⁸ Bactéries à Gram positif anaérobies facultatives non sporulantes : *L. brevis*, *L. rhamnosus*, *L. plantarum*, *L. buchneri*, *L. coryneformis*, *Lactococcus lactis*, *Pediococcus pentosaceus*, *Pediococcus acidilactici*, *Enterococcus faecalis*, *Enterococcus faecium*, *Enterococcus casseliflavus*, *Listeria innocua*, *Listeria ivanovii*, *Listeria monocytogenes*

³⁹ Levures : *Pichia fermentans*, *Candida parapsilosis*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Rhodotorula mucilaginosa*, *Zygosaccharomyces rouxii*

| | | | | | | | | | | | |
|---|--|----|-----|----|--|--|----|---|--|---------------------------|----|
| extraits de houblon + acide peracétique | | | | | | | | | | | |
| Solution alcaline aqueuse contenant 29 à 31% d'acides extraits de houblon | Saisine 2007-SA-0110 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Solution contenant 8,9 à 9,4% d'acides extraits de houblon | Saisine 2007-SA-0180 / arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Solution alcaline aqueuse à 10% d'acides extraits de houblon | Saisine 2011-SA-0221 / arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Acide myristique | Hein, Pollach, et Emerstorfer 2006, Emerstorfer 2011 | NR | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Acides résiniques extraits du pin | Pollach, Hein, et Beddie 2002 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Hein, Pollach, et Emerstorfer 2006, Emerstorfer 2011 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Defostab 20A | Kohout et al. 2020 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| PineStab 20A | Emerstorfer, Kneifel, et Hein 2009 | NR | NR | NR | Oui (<i>Clostridium butyricum</i> , <i>C. beijerinckii</i>) | Oui (<i>B. subtilis</i> , <i>B. pumilus</i>) | NR | Oui (<i>B. lichenformis</i> , <i>B. cereus</i>) | Oui (bactéries à Gram positif ¹²) | Pas d'effet ¹³ | |
| PileStab 20A | Emerstorfer, Kneifel, et Hein 2009 | NR | NR | NR | Oui (<i>Clostridium butyricum</i> , <i>C. beijerinckii</i>) | Oui (<i>B. subtilis</i> , <i>B. pumilus</i>) | NR | Oui (<i>B. lichenformis</i> , <i>B. cereus</i>) | Oui (bactéries à Gram positif ¹² , <i>E. coli</i>) | Oui ¹³ | |
| Ammonium quaternaire – isopropanol | Arvanitis et al. 2004 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>B. cereus</i>) | Eq (<i>L. plantarum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | NR | |
| | SNFS 2016 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | |
| | Moroz 1963, Klaushofer et al. 1998 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | |

| | | | | | | | | | | | |
|---|--|---|----|---------------------------------|----|----|---------------------------------|----|----|--|------------------|
| Ammoniums quaternaires | Ammoniums quaternaires combinés au glutaraldéhyde | SNFS 2016 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Bromure d'alkyl-diméthylbenzyl ammonium (groupe alkyl comportant de 12 à 14 C) | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), Anses 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Bromure de benzyl-dodécyl-diméthyl ammonium | SNFS 2016 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Bromure de cétyltriméthylammonium (99%) | Matteuzzi et al. 1975 | Eq | Eq (<i>Bacillus subtilis</i>) | NR | NR | Eq (<i>Bacillus subtilis</i>) | NR | NR | Eq (<i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ |
| | Chlorure de benzéthonium | Oliva Neto et al. 2014 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i>) | Eq ¹¹ |
| | Chlorure de cétylpyridinium monohydrate (99%) | Matteuzzi et al. 1975 | Eq | Eq (<i>Bacillus subtilis</i>) | NR | NR | Eq (<i>Bacillus subtilis</i>) | NR | NR | Eq (<i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ |
| | Chlorure de cétyltriméthylammonium | Oliva Neto et al. 2014 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i>) | Eq ¹¹ |
| | Chlorure de diméthyl-didécylammonium | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), Anses 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Chlorure de N-alkyl diméthylbenzylammonium ou chlorure de benzalkonium | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ |
| | | Oliva Neto et al. 2014 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i>) | Eq ¹¹ |
| | | Šereš et al. 2017 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | | SNFS 2016 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), Anses 2015 | | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | |
| Chlorure de N-benzyl-N-hydroxyéthylé-alkyl imidazolinium (groupe | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | |

| | | | | | | | | | | | |
|--|--|-------------------------------------|----|---|------------------|---|----|----|--|--|------------------|
| | alkyl comportant de 12 à 16C) | du 22 avril 2020), Anses 2015 | | | | | | | | | |
| | Deosteril | Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 | NR | Eq (<i>Bacillus stearothermophilus</i>) | NR | Eq (<i>C. thermosaccharolyticum</i> , <i>C. thermohydrosulphuricum</i>) | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Micro-Quat | Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 | NR | NR | NR | Eq (<i>C. thermosaccharolyticum</i> , <i>C. thermohydrosulphuricum</i>) | NR | NR | NR | NR | NR |
| | XSG des 3 | Husyatynska et Nechypor 2017 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Carbamates et thiocarbamates | Antiformin DMT | Nystrand et al. 1985 | Eq | Eq ⁴⁰ | Eq ₄₁ | Eq ⁴² | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Busan 881 | Nystrand et al. 1985 | Eq | Eq | Eq | Eq | NR | NR | NR | NR | NR |
| | | Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 | NR | Eq (<i>Bacillus stearothermophilus</i>) | NR | Eq (<i>C. thermosaccharolyticum</i> , <i>C. thermohydrosulphuricum</i>) | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Busan 40 | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ |
| | Busan 85 | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ |
| | Dithiocarbamates | SNFS 2016 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Dithiocarbamate + ammoniums quaternaires | Pezzi et Segantin 1999 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Ethylène-bis-dithiocarbamate de manganèse et de zinc | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ | |

⁴⁰ 106 souches thermophiles à Gram positif sporulantes

⁴¹ 11 souches thermophiles de cocci à Gram positif consistant principalement de souches *Saccharococcus thermophilus*, 67 souches thermophiles à Gram positif non sporulantes, 30 souches de bactéries à Gram négatif

⁴² 6 souches thermophiles d'actinomycètes filamenteux

| | | | | | | | | | | |
|--|---|----|--|------------------|--|------------------------------------|----|-------------------------|--|------------------|
| Kcide-800 | Samaraweera et al. 2002 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Kilbact™ | Solomon et Shahi 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Magna Cide D | Boone et al. 2017 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Mazer BC-800 | Steele 2001 | NR | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Nalco 247 | Nystrand et al. 1985 | Eq | Eq ¹⁴ | Eq ₁₅ | Eq ¹⁶ | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Matteuzzi et al. 1975 | Eq | Eq (<i>Bacillus subtilis</i>) | NR | NR | Eq (<i>Bacillus subtilis</i>) | NR | NR | Eq (<i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ |
| | Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 | NR | Eq (<i>Bacillus stearothermophilus</i>) | NR | Eq (<i>C. thermosaccharolyticum</i> , <i>C. thermohydro-sulphuricum</i>) | NR | NR | NR | NR | NR |
| N-diméthylthiocarbamate de sodium | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| N-méthylthiocarbamate de sodium et de potassium | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| N-N'-éthylène bis-dithiocarbamate de sodium | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Olin-3302 | Chen, Smith, et Molina 1983 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Produit à base de méthylthiocarbamate de sodium (5% p/v) | Arvanitis et al. 2004 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>B. cereus</i>) | Eq (<i>L. plantarum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | NR |
| Produit à base de diméthylthiocarbamate de sodium (2,5% p/v) | Arvanitis et al. 2004 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>B. cereus</i>) | Eq (<i>L. plantarum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | NR |
| Produit à base de thiocarbamate de sodium (2,5% p/v) | Arvanitis et al. 2004 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>B. cereus</i>) | Eq (<i>L. plantarum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | NR |

| | | | | | | | | | | | |
|---|--|--|----|------------------|------------------|------------------|----|----|----|----|----|
| | Thiocarbamate | Klaushofer et al. 1998, Hollaus 1978, Solomon 2009 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Produits contenant de l'acide peracétique et/ou du peroxyde d'hydrogène | Acide peracétique | SNFS 2016 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Acide peracétique | Codex | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Acide peracétique en solution à 5 % | Saisine 2013-SA-0193 / arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Acide peracétique en solution à 15% | Saisine 2013-SA-0193 / arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Mélange d'acide peracétique, de peroxyde d'hydrogène et d'acide acétique | Saisine 2005-SA-0052 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Proxitane™ S | Pehrsson, Malone, et Simms 1995 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Proxitane™ S + Proxitane™ 12 | Pehrsson, Malone, et Simms 1995, Bowler, Malone, et Pehrsson 1996 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Solution contenant de l'acide peracétique et du peroxyde d'hydrogène | Bertuzzi, Filippini, et Pezzi 2006 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Ekarox B1 | Nystrand et al. 1985 | Eq | Eq ¹⁴ | Eq ₁₅ | Eq ¹⁶ | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Ekarox B5 | Nystrand et al. 1985 | Eq | Eq ¹⁴ | Eq ₁₅ | Eq ¹⁶ | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Ekarox B10 | Nystrand et al. 1985 | Eq | Eq ¹⁴ | Eq ₁₅ | Eq ¹⁶ | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Peroxyde d'hydrogène | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), Codex | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | | Klaushofer et al. 1998 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |

| | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---|---|----|--------------------------------------|------------------|------------------|---|----|----|---|------------------|
| | Peroxyde d'hydrogène (35% v/v) | Nystrand et al. (1985) | Eq | Eq ¹⁴ | Eq ₁₅ | Eq ¹⁶ | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Tsunami-100 | Samaraweera et al. 2002 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | | Solomon 2009 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | XSG des 5 | Husyatynska et Nechypor 2017 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Glutaraldéhyde | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ |
| | | Klaushofer et al. 1998, German A 1996 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | | Acorsi CA 1994 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | | SNFS 2016 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Glutaraldéhyde à 50% | Steele 2001 | NR | Oui | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Kcide-850 | Samaraweera et al. 2002 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Oxydants | Chlore gazeux | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Desifix™ 135 | Barth et al. 2014 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Diox® | Meneghin et al. 2008 | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>B. subtilis</i>) | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. plantarum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | NR |
| | Dioxyde de chlore | Moroz 1963, | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | | Šereš et al. 2017 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Hypochlorite de calcium (Ca(ClO) ₂) | Tiwari et al. 2012 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | | Noori et al. 2014 | NR | Oui (<i>B. stearothermophilus</i>) | NR | NR | Oui (<i>Bacillus subtilis</i> , <i>B. pumilus</i> , <i>B. brevis</i>) | NR | NR | Oui (<i>Streptococcus</i> , <i>L. mesenteroides</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Staphylococcus saprophyticus</i> , <i>S. epidermis</i>) | NR |
| | Hypochlorite de sodium (NaClO) | Oikawa, Senba, et Sayama 1993 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Boone et al. 2017 | | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | |
| Tiwari et al. 2012 | | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | |

| | | | | | | | | | | |
|---|---|----|--------------------------------------|----|----|---|----|----|---|----|
| | Noori et al. 2014 | NR | Oui (<i>B. stearothermophilus</i>) | NR | NR | Oui (<i>Bacillus subtilis</i> , <i>B. pumilus</i> , <i>B. brevis</i>) | NR | NR | Oui (<i>Streptococcus</i> , <i>L. mesenteroides</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Staphylococcus saprophyticus</i> , <i>S. epidermis</i>) | NR |
| | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020), Codex | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Javel-Kleyd | Husyatynska et al. 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Solution de monochloramine | Chauwin, Launay, et van Haute 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | SNFS 2016 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Saisine n° 2017-SA-0007 / arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Saisine n° 2017-SA-0006 / arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Saisine n° 2018-SA-0128 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Ozone, O ₃ (en solution aqueuse) | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | SNFS 2016 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Sanitarin | Husyatynska et al. 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Solution aqueuse à 22,6 % m/m de chlorite de sodium | Saisine 2014-SA-0221 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Solution de permanganate de potassium (98,5 %) | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| XSG des 4 | Husyatynska et Nechypor 2017 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |

| | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|---|---|----|----|----|----|----|----|--|--|--|------------------|
| Additifs alimentaires | Acide tartrique dilué dans de l'eau distillée | Oliva Neto et al. 2014 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i>) | Eq ¹¹ | |
| | Bisulfite d'ammonium | Tian, Theobald, et Williams 1997 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | |
| | Bisulfite d'ammonium (solution à 45%) | Samaraweera et al. 2002 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | |
| | Dioxyde de soufre (SO ₂) | Moroz 1963, Klaushofer et al. 1998 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | | Samaraweera et al. 2002 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Gluconate de sodium | Oliva Neto et al. 2014 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i>) | Eq ¹¹ | |
| | Nitrite de sodium | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ | |
| | Phosphate de sodium | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ | |
| | Sorbate de sodium et phosphate de sodium (1:1) | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ | |
| | Sulfate de cuivre pentahydraté (≤100%) | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ | |
| | Produit à base de sulfate de cuivre pentahydraté (30%) | Steele 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | |
| | Sulfite de sodium | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ |
| | | Steele 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | | Samaraweera et al. 2002 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Sulfites (E221 à E224, E226 à E228). Anhydride sulfureux (E220) | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Preventol o-extra | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ | |
| | Tannin | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ | |
| Polyphosphate de trisodium | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ | | |
| 2-chloroacétamide | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ | | |

| | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|--|---|----|--------------------------------------|----|----|---|----|--|---|------------------|
| Autres composés chimiques | 3,4,4'-trichlorocarbanilide | Oliva Neto et al. 2014 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i>) | Eq ¹¹ | |
| | Acétone | Oliva Neto et al. 2014 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i>) | Eq ¹¹ | |
| | Acide acétique | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | |
| | Acide chlorhydrique | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | |
| | Antykam® CID-LEUCO 20 | Husyatynska et Nechypor 2017 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | |
| | Auxil A/1 | Matteuzzi et al. 1975 | Eq | Eq (<i>Bacillus subtilis</i>) | NR | NR | Eq (<i>Bacillus subtilis</i>) | NR | NR | Eq (<i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ |
| | Biodez | Husyatynska et al. 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Biopen 400 | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ |
| | Buzan 110 | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ |
| | Chlorure de mercure(II) (HgCl ₂) | Tiwari et al. 2012 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Cyanodithioimidocarbonate | Hollaus 1978 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Ethylènediamine | Hollaus 1978 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Extrait de propolis dans l'éthanol | Noori et al. 2014 | NR | Oui (<i>B. stearothermophilus</i>) | NR | NR | Oui (<i>Bacillus subtilis</i> , <i>B. pumilus</i> , <i>B. brevis</i>) | NR | NR | Oui (<i>Streptococcus</i> , <i>L. mesenteroides</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Staphylococcus saprophyticus</i> , <i>S. epidermis</i>) | NR |
| | Hembar | Husyatynska et al. 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| | Hydroxyde de sodium | Codex | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Lysozyme | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ | |
| Nobak-enzyme | Husyatynska et al. 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | |

| | | | | | | | | | | |
|---|---|----|--|----|--|------------------------------------|----|----|---|------------------|
| Nobak | Husyatynska et al. 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Preventol BP | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ |
| Preventol CMK | Oliva-Neto et Yokoya 2001 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i> , <i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ |
| RH-886 | Matteuzzi, Vaccari, et Brigidi 1982 | NR | Eq (<i>Bacillus stearothermophilus</i>) | NR | Eq (<i>C. thermosaccharolyticum</i> , <i>C. thermohydrosulphuricum</i>) | NR | NR | NR | NR | NR |
| Septosol I 31 | Matteuzzi et al. 1975 | Eq | Eq (<i>Bacillus subtilis</i>) | NR | NR | Eq (<i>Bacillus subtilis</i>) | NR | NR | Eq (<i>L. mesenteroides</i>) | Eq ¹¹ |
| Solution contenant de l'isothiocyanate d'allyle | Solomon 2009 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Solution de borohydrure de sodium (12 % m/m) stabilisée par de la soude | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Urée diluée | Arrêté du 19 octobre 2006 (modifié par arrêté du 22 avril 2020) | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Agents chimiothérapeutiques | Oliva Neto et al. 2014 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | Eq (<i>L. fermentum</i>) | Eq ¹¹ |
| Enzyme (Dextranase) | Jiménez 2005 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |
| Phage | Worley-Morse, Deshusses, et Gunsch 2015 | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR | NR |

Annexe 4 : Consultation publique

Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 25/05/2020 au 15/06/2020.

Les personnes ou organismes suivants ont fait parvenir leurs commentaires lors de la phase de consultation :

- Syndicat National des Fabricants de Sucre (SNFS)
- Société BIOXAL, filiale du groupe Schülke

Annexe 5 : Suivi des actualisations du rapport

| Date | Version | Description de la modification |
|--------------|---------|--|
| Mai 2020 | 01 | Première version pour consultation publique |
| Juillet 2020 | 02 | Version finale après consultation publique : Ajout pour signaler la procédure de consultation publique ; ajout de plusieurs précisions sur certains points du rapport (technologie des diffuseurs, conditions agronomiques, météorologiques et conditions de stockage affectant l'état sanitaire de la matière première, degré d'oxygénation, concentration résiduelle de formaldéhyde dans le sucre, définitions des différentes formes de sucre, statistiques de production et teneur en sucre) ; module « Estimation des coûts de substitution » complété pour la solution d'acide peracétique à 15 %, la solution de monochloramine et les extraits de houblon ; module « Autres impacts » complété pour la solution de monochloramine ; conclusions modifiées en conséquence. |
| Janvier 2021 | 03 | Ajout d'une adaptation des outils QCAT et GreenScreen utilisée dans le rapport ; précisions apportées concernant l'évaluation <i>via</i> l'outil QCAT de la toxicité aquatique aiguë de l'hypochlorite de sodium, l'évaluation <i>via</i> l'outil GreenScreen de l'irritation cutanée et l'irritation oculaire de l'hypochlorite de sodium ; modification du niveau de danger pour la sensibilisation respiratoire et la toxicité aquatique chronique de l'hypochlorite de sodium selon l'outil GreenScreen ; modification du niveau de danger pour la reprotoxicité du peroxyde d'hydrogène selon l'outil QCAT ; précisions apportées concernant l'évaluation du formaldéhyde, de l'usage combiné de Betastab A et d'hydroxyde de sodium, de la solution de monochloramine selon les outils QCAT et GreeScreen ainsi que dans le module « Conditions d'exposition » ; modification de la pression de vapeur renseignée pour l'hypochlorite de sodium et le formaldéhyde en solution aqueuse à 30% dans le module « Conditions d'exposition » ; ajout d'un autre impact concernant l'hypochlorite de sodium. |



anses

CONNAÎTRE, ÉVALUER, PROTÉGER

AGENCE NATIONALE DE SÉCURITÉ SANITAIRE
de l'alimentation, de l'environnement et du travail

14 rue Pierre et Marie Curie 94701 Maisons-Alfort Cedex
www.anses.fr — @Anses_fr