

**EXTRAIT de l'AVIS du 9 juillet 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 de permanganate de potassium  
comme auxiliaire technologique pour la fabrication de l'alcool éthylique d'origine  
agricole »**

---

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

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

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

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

*Ses avis sont rendus publics.*

---

L'Agence nationale de la sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail a été saisie le 12 mars 2014 par Direction Générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des Fraudes (Dgccrf) d'une demande d'avis relatif à une demande d'autorisation d'emploi de permanganate de potassium comme auxiliaire technologique pour la fabrication de l'alcool éthylique d'origine agricole.

## **1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE**

En application du décret 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<sup>1</sup>, l'Anses dispose de quatre mois à compter de la réception du dossier pour donner un avis.

Cette demande concerne l'emploi de permanganate de potassium comme auxiliaire technologique, plus précisément comme agent oxydant, notamment des aldéhydes dans les alcools de bouche. Les objectifs technologiques du traitement sont de corriger les défauts organoleptiques, gustatifs et odorants pouvant être induits par la co-distillation des composés tels que les aldéhydes et ainsi d'améliorer le rendement de production.

Le dossier objet de cet avis présente les résultats obtenus à partir d'essais à l'échelle industrielle, afin d'obtenir une autorisation définitive d'emploi.

---

<sup>1</sup> Décret n° 2011-509 du 10 mai 2011. JO de la République française. 12 mai 2011, texte 27 sur 172

## **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 collective a été réalisée par le Groupe de travail « Evaluation des substances et procédés soumis à autorisation en alimentation humaine (ESPA) », réuni le 22 mai 2014, sur la base d'un rapport initial rédigé par des rapporteurs appartenant à ce comité.

L'expertise scientifique a été conduite sur la base des documents fournis par le pétitionnaire constitués d'un dossier principal et d'annexes.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont rendues publiques *via* le site internet de l'Anses ([www.anses.fr](http://www.anses.fr)).

## **3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU GT ESPA**

### **3.1. Aspects technologiques et analytiques**

L'auxiliaire technologique est le permanganate de potassium (CAS N° 7722-64-7) en solution aqueuse, de pureté  $\geq 98,5$  %. Les informations fournies dans le dossier de demande permettent d'identifier correctement les spécifications chimiques de l'auxiliaire technologique.

La justification technologique d'emploi de l'auxiliaire technologique a été associée à l'amélioration gustative du produit fini, ainsi que le démontreraient les résultats des tests sensoriels conduits par le pétitionnaire. Le GT ESPA observe que pour les alcools élaborés à partir de céréales, les notes gustatives obtenues pour la « qualité haut gamme » sont supérieures d'environ une unité de notation à celles des alcools de « qualité ordinaire ». Pour les alcools élaborés à partir de betteraves, les notes gustatives moyennes obtenues ne sont pas très différentes les unes des autres, bien qu'une légère amélioration ait été constatée. Toutefois, à la suite du traitement avec l'auxiliaire technologique, toutes les notes individuelles correspondent à la qualité « haut de gamme », ce qui n'est pas le cas en l'absence de traitement avec l'auxiliaire technologique.

L'auxiliaire technologique est ajouté dans l'alcool brut (titrant à plus de 93 %) qui est stocké en cuve (le temps de contact n'est pas précisé), avant l'étape de rectification (distillation sur 5 colonnes) pour l'obtention de l'alcool surfin. L'auxiliaire technologique se décompose lors de son utilisation essentiellement en sels de manganèse et de potassium.

La dose d'emploi préconisée de l'auxiliaire technologique par hectolitre (hL) d'alcool pur a été définie par le pétitionnaire. La dose d'emploi maximale proposée est de 5 g de solution de permanganate de potassium par hL d'alcool pur. Ces calculs ont pris en compte la densité de l'alcool. Le GT ESPA considère ces doses justifiées du point de vue technologique.

L'élimination de l'auxiliaire technologique dans l'alcool surfin a été suivie par spectrométrie d'émission atomique à source plasma. La méthode appliquée présente une sensibilité et une fidélité acceptables. Par ailleurs, la description de la méthode et sa validation ont été bien documentées.

Concernant l'éventuelle formation de composés néoformés, le pétitionnaire a recherché des composés volatils, essentiellement des alcools autres que l'éthanol (ex. méthanol, butanol-2, méthyle-2-propanol-1, propénol, etc.) et des aldéhydes (ex. acétaldéhyde, acétal). Leur éventuelle formation a été suivie par chromatographie en phase gazeuse avec détection à ionisation de flamme. L'identification des composés a été confirmée par spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats des analyses conduites dans la filière céréalière montrent que les teneurs en potassium et en manganèse des alcools surfins sont inférieures aux limites de quantification des méthodes (0,4 mg potassium/L et 0,1 mg manganèse/L d'alcool). Les résidus de potassium et manganèse se concentrent dans les flegmasses (déchets de production).

Les résultats des analyses des composés volatils montrent aussi que les teneurs en alcools (autres que l'éthanol) et en aldéhydes sont inférieures aux limites de quantification des méthodes (entre 0,15 et 0,47 g/hL alcool pur selon les molécules recherchées).

### 3.2. Aspects toxicologiques

La toxicologie du permanganate de potassium et celle du manganèse sont connues. Le permanganate de potassium est utilisé dans le traitement des eaux de boisson. La plupart des effets adverses rapportés pour le permanganate de potassium correspondent à ceux liés à des intoxications par un oxydant fort (effet corrosifs sur la paroi digestive ou intestinale) ce qui explique les effets observés également sur le foie et les reins. Un dossier déposé auprès de l'ECHA dans le cadre de la législation européenne REACH<sup>2</sup>, rapporte une dose dérivée sans effet (DNEL) d'environ 0,01 mg/kg poids corporel p.c./jour. Ce même dossier rapporterait une absence d'effet mutagène *in vitro* dans des tests bactériens et avec des cellules des mammifères. Dans un test de toxicité sur la reproduction chez la souris, conduit avec des doses de 20, 100 et 500 mg/kg poids corporel/jour, le permanganate de potassium montrerait des effets sur le développement et d'autres paramètres de la reproduction (spermatogenèse, organes de reproduction des mâles). Toutefois, le GT ESPA n'a pas eu accès à la totalité du dossier mentionné mais uniquement à un résumé déposé auprès de l'ECHA par un ou plusieurs demandeurs et n'a donc pas pu analyser en détail ces études.

Le manganèse est un métal faisant partie des minéraux essentiels et jouant un rôle de cofacteur de plusieurs enzymes humaines importantes. La toxicité du manganèse a été associée notamment avec des effets neurotoxiques. La littérature disponible n'a pas permis d'identifier de dose sans effet indésirable observé (DSEIO) suffisamment robuste mais uniquement deux doses les plus basses ayant montré des effets (LOAEL) chez le rat de 0,28 et de 0,36 mg/kg p. c./jour<sup>3</sup>. En raison du manque de données aucun niveau tolérable d'ingestion de manganèse (UL) n'a pu être établi par l'Efsa en 2006. D'autres évaluations ont conclu à un apport journalier sûr et adéquat de 2 – 5 mg manganèse/jour pour les adultes (US National Research Council) alors que le Scientific committee for food a estimé comme acceptable une fourchette d'apport en manganèse comprise entre 1 et 10 mg/jour<sup>10</sup>.

L'US EPA a établie une dose de référence (RfD) de 0,14 mg manganèse/kg p.c./jour<sup>4</sup>. La valeur guide de l'OMS pour le manganèse dans l'eau potable de 400 µg/L a été dérivée d'une dose journalière tolérable (DJT) de 0,06 mg/kg poids corporel/jour sur la base des

<sup>2</sup><http://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/registered-substances/reach-2013/overview;jsessionid=16C5C7E11E8D06C116B2A77BF5539F88.live1>

<sup>3</sup> Opinion of the Scientific committee on food on the tolerable upper intake levels of manganese. Expressed on 19 October 2000. Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. Efsa, 2006.

<sup>4</sup> US Environmental protection agency. IRIS. Manganese (CASRN 7439-96-5). 26/09/1988.

apports journaliers de manganèse dans le régime (estimés à environ 11 mg/jour par une personne de 70 kg)<sup>5</sup>. Selon un rapport de l'Ineris, en France, une valeur guide de 50 µg manganèse/L a été définie dans l'eau potable alors que dans les eaux minérales naturelles une limite maximale de 500 µg/L de manganèse a été définie<sup>6</sup>.

Plus récemment, l'Efsa a défini des niveaux adéquats d'apport (AI=adequate intakes) pour le manganèse de 3 mg/jour pour les adultes, en y incluant les femmes enceintes et allaitantes, et de 0,02 – 0,5 mg/jour pour les enfants âgés de 7 à 11 mois<sup>7</sup>.

Compte-tenu du fait que les résultats analytiques n'ont montré de résidus ni de manganèse ni de potassium dans l'alcool surfin à des concentrations égales à la limite de détection des méthodes analytiques, et qu'il n'est pas possible de détecter la formation des composés néoformés mentionnés plus haut, les calculs d'exposition ont été réalisés selon un scénario « pire- cas » : en supposant que des résidus de manganèse soient présents dans l'alcool surfin au niveau des limites de quantification du manganèse (approximativement 0,1 mg/L) et que tout l'alcool consommé par jour dans la catégorie «Boissons alcoolisées» soit de l'alcool surfin. A cette fin, le pétitionnaire a utilisé l'outil simplifié de calcul d'exposition mis à disposition par l'ANSES prenant en compte les données de consommation des 43 grandes catégories alimentaires de l'enquête de consommation INCA 2. Un taux d'alcool de 40 % a été retenu pour ce calcul.

Dans ces conditions, très conservatrices, les expositions au manganèse pour le consommateur moyen, pour le fort consommateur au 97,5<sup>ème</sup> percentile et pour le fort consommateur au 99<sup>ème</sup> percentile seraient respectivement d'environ 0,0023 mg/jour (2,3 µg/jour), 0,011 mg/jour (11 µg/jour) et 0,015 mg/jour (15 µg/jour). Ces valeurs d'exposition calculées sont donc respectivement environ 1300, 272 et 200 fois inférieures aux AI de manganèse pour les adultes (3 mg/jour). Le GT ESPA considère ces valeurs comme acceptables, compte tenu aussi du fait que le manganèse est un métal essentiel pour l'organisme. L'exposition éventuelle des enfants à l'alcool surfin n'a pas été calculée compte tenu que la catégorie « Boissons alcoolisées » ne fait partie des contributeurs pris en compte dans l'outil simplifié de calcul mis à disposition par l'Anses pour la population des enfants.

### **3.3. Conclusions**

Le GT ESPA considère que l'utilisation de permanganate de potassium comme auxiliaire technologique dans la fabrication de l'alcool éthylique d'origine agricole, dans les conditions d'emploi décrites dans le dossier de demande, ne présente pas un risque sanitaire pour le consommateur.

Les résultats obtenus dans les essais industriels n'ont pas montré de résidus de manganèse, potassium ni de produits néoformés dans l'alcool surfin, à la limite de quantification des méthodes utilisées. Par ailleurs, un calcul d'exposition très protecteur montre que l'exposition au manganèse par ingestion de boissons alcoolisées traitées avec l'auxiliaire technologique représenterait moins de 2,5 % des niveaux adéquats d'apport (AI) établis pour le manganèse.

<sup>5</sup> Guidelines for drinking water quality. Fourth edition, 2011. World Health Organization.

<sup>6</sup> Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques, en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 1<sup>er</sup> décembre 2011. Rapport d'étude. N° INERIS-DRC-12-115719-00099B. 30/01/2013.

<sup>7</sup> Scientific opinion on dietary reference values for manganese. Efsa Journal 2013, 11: 3419

#### **4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE**

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail adopte les conclusions de GT ESPA.

**Le directeur général**

Marc Mortureux

#### **MOTS-CLES**

Auxiliaire technologique, permanganate de potassium, agent oxydant, alcool éthylique, origine agricole