

Le directeur général / The Director General

Maisons-Alfort, le 18 février 2022

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

**OPINION**  
**of the French Agency for Food, Environmental and**  
**Occupational Health & Safety**

**relatif à la demande d'inscription des anodes sacrificielles en magnésium sur la "liste de compositions" figurant à l'annexe 1 de l'arrêté du 25 juin 2020 relatif aux matériaux et produits métalliques destinés aux installations de production, de distribution et de conditionnement qui entrent en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine**

**on a request for inclusion of magnesium sacrificial anodes on the "list of compositions" in Annex 1 of the Ministerial Order of 25 June 2020 concerning metallic materials and products intended for production, distribution and conditioning installations that come into contact with water intended for human consumption**

---

*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.*

*ANSES undertakes independent and pluralistic scientific expert assessments.*

*ANSES primarily ensures environmental, occupational and food safety as well as assessing the potential health risks they may entail.*

*It also contributes to the protection of the health and welfare of animals, the protection of plant health and the evaluation of the nutritional characteristics of food.*

*It provides the competent authorities with all necessary information concerning these risks as well as the requisite expertise and scientific and technical support for drafting legislative and statutory provisions and implementing risk management strategies (Article L.1313-1 of the French Public Health Code).*

*Its opinions are published on its website.*

---

L'Anses a été saisie le 11 octobre 2021 par la Direction générale de la santé (DGS) pour la réalisation de l'expertise suivante : demande d'autorisation de mise sur le marché d'anodes sacrificielles en magnésium (Mg) pour la protection cathodique contre la corrosion des appareils de production ou de stockage d'eau chaude sanitaire.

On 11 October 2021, ANSES received a formal request from the Directorate General for Health (DGS) to conduct the following appraisal: application for approval of magnesium sacrificial anodes for the cathodic corrosion protection of domestic hot water production and storage appliances.

## 1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE / BACKGROUND AND PURPOSE OF THE REQUEST

L'article 11 de la Directive (UE) 2020/2184 du 16 décembre 2020 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) prévoit des exigences minimales en matière d'innocuité des matériaux et produits entrant en contact avec les EDCH (MCDE) et l'adoption d'actes d'exécution et d'actes délégués en vue d'en garantir l'application uniforme. Des listes positives européennes de substances de départ, compositions ou constituants autorisés pour la fabrication des MCDE sont notamment prévues. En attendant la transposition de cette directive et la publication des actes délégués et d'exécution, les dispositions nationales s'appliquent, certaines découlant des travaux de coopération menés au sein du groupe « 4MS Initiative (4MSI) »<sup>1</sup>.

Article 11 of Directive (EU) 2020/2184 of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption (DW) provides minimum hygienic requirements for materials and products in contact with DW (DCM) and the adoption of implementing acts and delegated acts to ensure their uniform application. In particular, European positive lists of authorized starting substances, compositions or constituents for the manufacture of DCM are foreseen. Until the transposition of this Directive and the publication of delegated and implementing acts, national provisions apply, some of which are the result of the cooperative work carried out within the "4MS Initiative (4MSI)" group<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>

Travaux de coopération entre la France, l'Allemagne le Royaume-Uni, les Pays-Bas et le Danemark dans le champ de la réglementation relative aux MCDE / Cooperation works between France, Germany, the

United Kingdom, the Netherlands and Denmark in the field of DCMs' regulatory:  
<https://www.umweltbundesamt.de/en/topics/water/drinking-water/distributing-drinking-water/approval-harmonization-4ms-initiative>

L'Agence est ainsi saisie en application de l'article 5 de l'arrêté du 25 juin 2020 relatif aux matériaux et produits métalliques destinés aux installations de production, de distribution et de conditionnement qui entrent en contact avec l'EDCH qui précise que : « *Les anodes de protection cathodique en magnésium, en aluminium et en titane peuvent être utilisées pour la protection contre la corrosion interne des appareils de production d'eau chaude sanitaire. Le magnésium, l'aluminium et le titane peuvent être utilisés sous réserve qu'un dossier, conformément à l'annexe V de l'arrêté du 29 mai 1997 susvisé, soit déposé dans les deux ans suivant l'entrée en vigueur du présent arrêté, afin qu'ils soient ensuite définitivement inscrits sur la liste de compositions* ».

Le courrier de saisine mentionne en outre que l'Agence est saisie dans le cadre des missions confiées à l'Anses par l'article R. 1321-50-IV du code de la santé publique (CSP) qui concerne les produits et procédés de traitement de l'EDCH.

The Agency is thus requested pursuant to Article 5 of the Ministerial Order of 25 June 2020 on metallic materials and products intended for production, distribution and conditioning installations that come into contact with DW, which specifies that: "*Cathodic protection anodes made of magnesium, aluminum and titanium may be used for protection against internal corrosion of domestic hot water production appliances. Magnesium, aluminum and titanium may be used provided that a file, in accordance with Annex V of the aforementioned Ministerial Order of 29 May 1997, is submitted within two years of the entry into force of this Order, so that they can then be definitively registered on the list of compositions*".

The referral letter also mentions that the Agency is requesting within the framework of the missions entrusted to Anses by Article R. 1321-50-IV of the Public Health Code (CSP), which concerns the DW treatment products and processes.

## 2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE / ORGANISATION OF THE EXPERT APPRAISAL

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 (GT) « Évaluation de l'innocuité sanitaire des matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'EDCH (MCDE2) », sur la base d'un rapport sur le dossier technique du pétitionnaire, préparé par trois experts rapporteurs de ce GT.

L'analyse conduite et les conclusions des travaux du GT « MCDE2 » ont été présentées et adoptées par le CES « Eaux » le 8 février 2022.

The expert appraisal was carried out in accordance with French standard NF X 50-110 "Quality in expertise activities - General requirements of competence for an expertise activity (May 2003)".

The collective expert appraisal was conducted by the Working Group on assessing the safety of Drinking water Contact Materials (DCMs WG), on the basis of a report on the applicant's technical dossier prepared by three experts from this WG.

The analysis conducted and the conclusions reached by the DCMs WG were presented and adopted by the Expert Committee (CES) on Water on 8 February 2022.

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 : <https://dpi.sante.gouv.fr/>.

Les anodes étant utilisées pour la protection locale contre la corrosion des ballons d'eau chaude sanitaire et des chauffe eaux et non pour traiter l'eau, les experts s'accordent pour les considérer comme des matériaux au contact de l'eau. Toutefois, l'évaluation de l'innocuité ne se limitera pas à la migration des éléments constitutifs des alliages mais prendra en compte les autres effets éventuels sur la qualité de l'eau.

L'évaluation a été réalisée selon les préconisations de l'avis de l'Afssa n° 2005-SA-0047<sup>2</sup> et celles de l'approche commune de la "4MSI" sur les matériaux métalliques<sup>3</sup>.

ANSES analyses interests declared by experts before they are appointed and throughout their work in order to prevent risks of conflicts of interest in relation to the points addressed in expert appraisals. The experts' declarations of interests are made public via the website: <https://dpi.sante.gouv.fr/>.

As anodes are used for local protection against corrosion of hot water tanks and water heaters and not for water treatment, the experts agree to consider them as water contact materials. However, the hygienic assessment will not be limited to the migration of the constituents from the alloys but will take into account other possible effects on water quality.

The assessment was carried out according to AFSSA's Opinion No. 2005-SA-0047<sup>2</sup> and the "4MSI" common approach<sup>3</sup>

### 3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU GT « MCDE2 » ET DU CES « EAUX » / ANALYSIS AND CONCLUSIONS OF THE WG ON "DCMs" AND THE CES ON WATER

Le dossier technique du pétitionnaire comprend les éléments demandés à l'annexe V de l'arrêté du 29 mai 1997 modifié.

The petitioner's technical file contains the requested elements in Annex V of the amended Ministerial Order of 29 May 1997.

<sup>2</sup> Avis n° 2005-SA-0047 (4 juillet 2006). Avis relatif à l'élaboration de lignes directrices pour l'évaluation des métaux et alliages en vue de leur inscription sur l'annexe I de l'arrêté du 29 mai 1997 modifié / Opinion n° 2005-SA-0047 (July 4,2006). Opinion on guidelines for the assessment of metals and alloys for their inclusion in Annex I of amended Ministerial Order of 29 May 1997: <https://www.anses.fr/fr/system/files/EAUX2005sa0047.pdf>

<sup>3</sup> Acceptance of metallic materials used for products in contact with drinking water. 4MSI Common Approach. Part A – Methodologies for testing and accepting compositions to be included in the Positive list of compositions for metallic materials (16 July 2021). [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5620/dokumente/ca\\_mm\\_part\\_a\\_-\\_methodologies\\_for\\_testing\\_and\\_accepting\\_compositions\\_july\\_2021\\_rev04\\_version\\_2.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5620/dokumente/ca_mm_part_a_-_methodologies_for_testing_and_accepting_compositions_july_2021_rev04_version_2.pdf)

### 3.1. Utilisation des anodes sacrificielles en Mg/ Mg sacrificial anodes use

Les anodes sacrificielles en Mg sont utilisées pour la protection cathodique des ballons de production ou de stockage d'eau chaude sanitaire. Elles permettent de protéger les parois métalliques contre la corrosion afin d'éviter la dégradation de la qualité de l'eau et de garantir la durabilité des équipements.

Dans le dossier du pétitionnaire, les matériaux de réservoir d'eau mentionnés sont l'acier, l'acier émaillé, l'acier inoxydable et le cuivre.

L'intérêt d'une protection contre la corrosion, par anode en Mg est incontestable pour les ballons en acier émaillé selon les experts. En effet, si la couche d'émail recouvrant l'acier protège le métal contre la corrosion, elle peut présenter des lacunes ou des imperfections, et la protection cathodique apporte une protection complémentaire nécessaire.

En revanche, l'utilisation d'acier non revêtu n'est pas autorisée pour la fabrication de chauffe-eau ou de ballon de stockage (cf. arrêté du 25 juin 2020 relatif aux matériaux et produits métalliques destinés aux installations de production, de distribution et de conditionnement qui entrent en contact avec l'EDCH).

L'acier inoxydable est également un matériau couramment utilisé pour les ballons d'eau chaude sanitaire mais il ne nécessite pas de protection complémentaire par anode, la résistance à la corrosion étant assurée par la formation d'un film passif.

Le cuivre peut également être présent dans des ballons d'eau chaude mais il ne nécessite pas l'utilisation d'anode de protection.

Mg sacrificial anodes are used for the cathodic protection of domestic hot water production and storage tanks. They protect metallic walls against corrosion to avoid degradation of water quality and to ensure the durability of equipments.

In the petitioner's file, water tank materials mentioned are steel, enameled steel, stainless steel and copper

The relevance of corrosion protection with Mg anode is unquestionable for enamelled steel tanks according to the experts. Indeed, even if the enamel layer covering the steel protects the metal against corrosion, it may have gaps or imperfections, and cathodic protection provides the necessary additional protection.

However, the used of unprotected steel is not authorized for the manufacture of water heaters or hot water tanks (see Ministerial Order of 25 June 2020 on metallic materials and products intended for production, distribution and conditioning installations that come into contact with DW).

Stainless steel is also used in hot water tanks, but it doesn't require additional anode protection, the corrosion resistance resulting of passive layer formation.

Copper could also be used in hot water tanks but it doesn't require additional anode protection.



Dans le dossier du pétitionnaire, les éléments techniques et les données relatives à l'impact des anodes en Mg sur la qualité de l'eau ne concernent que les ballons en acier émaillés.

Par ailleurs, la norme DIN 4753-3<sup>4</sup> à laquelle il est fait référence dans le dossier du pétitionnaire ne concerne que les ballons d'eau chaude en acier émaillé et les dispositifs de protection cathodique associés.

Ainsi, le dossier ne contenant aucune information concernant l'utilisation d'anodes en Mg pour la protection de parois ou d'éléments en acier inoxydable ou en cuivre, l'évaluation des anodes en Mg est restreinte aux ballons d'eau chaude sanitaire en acier émaillé.

Il convient de rappeler que les anodes de Mg étaient autorisées par l'arrêté du 29 mai 1997 modifié et qu'elles sont utilisées depuis de nombreuses années dans les ballons d'eau chaude sanitaire.

In the petitioner's file, technical information and data on Mg anode impact on water quality concern only enamelled steel tanks.

Futhermore, the standard DIN 4353-3<sup>4</sup> to which the petitioner's file refers concerns only enamelled steel tanks and related cathodic protection devices.

Thus, as the dossier does not contain any information on the use of Mg anodes for the protection of stainless steel or copper walls or components, the evaluation of Mg anodes is restricted to enamelled steel hot water tanks.

For recall, Mg anodes are authorized by the amended Ministerial Order of 29 May 1997 and have been used for many years in domestic hot water tanks.

### 3.2. Intérêt technologique et sanitaire des anodes sacrificielles en Mg/ Technological and health benefits of Mg sacrificial anodes

La protection cathodique a pour but de protéger contre la corrosion une paroi métallique en contact avec un milieu aqueux. Pour ce faire, il convient de diminuer le potentiel de la paroi métallique jusqu'à atteindre une valeur suffisamment basse pour que la réaction anodique, qui existe toujours quel que soit le potentiel (pour une paroi en métal ferreux :  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ ;  $E_{\text{Fe}} = - 0,44 \text{ V}$ ), devienne négligeable. Cet abaissement du potentiel de la paroi est obtenu en disposant une électrode reliée électriquement à la paroi de l'ouvrage à protéger<sup>5</sup>.

The aim of cathodic protection is to protect a metal wall in contact with an aqueous medium from corrosion. To ensure this, it is necessary to reduce the potential of the metal wall to a sufficiently low value so that the anodic reaction, which always exists whatever the potential (for a ferrous metal wall:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ ;  $E_{\text{Fe}} = - 0,44 \text{ V}$ ), becomes negligible. This lowering of the wall potential is obtained by placing an electrode electrically connected to the wall of the structure to be protected<sup>5</sup>.

<sup>4</sup> DIN 4753-3 (août 2017): Water heaters, water heating installations and storage water heaters for drinking water. Part 3: Corrosion protection on the water side by enameling and cathodic protection. Requirements and testing (version anglaise).

<sup>5</sup> Legrand L., Leroy P. (1995). Prévention de la corrosion et de l'entartrage dans les réseaux de distribution d'eau. Edition CIFEC, Neuilly/Seine.

L'une des techniques disponibles repose sur l'utilisation d'une électrode sacrificielle, constituée d'un métal moins noble que la paroi. Cette électrode est alors le siège de la réaction anodique et le métal qui la constitue passe en solution. Dans les ouvrages de stockage d'eau potable, le métal utilisé est généralement le Mg du fait de son potentiel anodique très faible ( $E_{Mg} = - 2,372 + 0,295 \text{ Log } ([Mg^{2+}]) \text{ V}$ ).

À titre d'exemple, dans une eau contenant 12 mg/L de Mg, le potentiel est  $E_{Mg} = - 2,47 \text{ V}$ . Dans ces conditions, le potentiel de la paroi en métal ferreux est inférieur à  $- 1 \text{ V}$ . À cette valeur, la concentration d'équilibre en  $Fe^{2+}$  de l'eau en contact avec cette paroi est de  $10^{-19} \text{ mol/L}$ , ce qui est négligeable.

L'utilisation d'une électrode sacrificielle en Mg conduit nécessairement à une augmentation de la concentration du Mg dans l'eau qui résulte de la réaction anodique :  $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2 e^-$ .

Comme indiqué précédemment, dans le cas des ballons d'eau chaude sanitaire, l'intérêt technologique est de protéger les parois métalliques contre les phénomènes de corrosion en complément du revêtement émaillé. Cette protection permet d'augmenter la durée de vie des équipements.

Le Mg étant consommé au cours du temps, les anodes ont une durée de vie limitée. Cette durée de vie dépend de la surface en acier à protéger, de la masse de Mg et des caractéristiques de l'eau, notamment de sa conductivité.

La norme DIN 4753-3, prise en référence dans le dossier du pétitionnaire, précise que pour une durée de vie minimale de deux ans, la masse minimale de Mg doit être de 0,2 kg par  $m^2$  de surface d'acier émaillé à protéger.

One of the available techniques is based on the use of a sacrificial electrode, made of a less noble metal than the wall. This electrode is then the site of the anodic reaction and the metal which constitutes it goes into solution. In drinking water storage facilities, the metal used is usually Mg because of its very low anode potential ( $E_{Mg} = - 2,372 + 0,295 \text{ Log } ([Mg^{2+}]) \text{ V}$ ).

For example, in water containing 12 mg/l Mg, the potential is  $E_{Mg} = - 2.47 \text{ V}$ . Under these conditions, the potential of the ferrous metal wall is less than  $- 1 \text{ V}$ . At this value, the equilibrium  $Fe^{2+}$  concentration of the water in contact with this wall is  $10^{-19} \text{ mol/l}$ , which is negligible.

The use of a sacrificial Mg electrode necessarily leads to an increase of Mg concentration in water as a result of the anodic reaction:  $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2 e^-$ .

As mentioned above, for domestic hot water tanks, the technological interest is to protect the metallic walls against corrosion in addition to the enamel coating. This protection increases the lifetime of devices.

As Mg is consumed over time, anodes have a limited lifetime. This lifetime depends on the steel surface to be protected, the mass of Mg and the characteristics of the water, especially its conductivity.

The DIN 4753-3 standard, used as a reference in the petitioner's file, specifies that for a minimum lifetime of two years, the minimum mass of Mg must be 0.2 kg per  $m^2$  of the enamelled steel surface to be protected.

L'intérêt sanitaire des anodes en Mg est ainsi de limiter les risques de dégradation de la qualité de l'eau du fait de la corrosion de l'acier (émission de fer dans l'eau<sup>6</sup> entraînant une augmentation de la turbidité et une coloration anormale).

Il convient également de noter que, quel que soit le type d'électrode, les réactions cathodiques entraînent une élévation du pH de l'eau au voisinage de la paroi et la précipitation de carbonate de calcium (calcaire) qui peut être stable si l'eau est calcifiante. Le dépôt de carbonate de calcium peut être ou non adhérent à la paroi à protéger en fonction de la densité de courant. S'il est adhérent, il peut protéger la paroi et constituer un écran qui réduit l'intensité du courant de protection. La durée de vie de l'électrode sacrificielle est alors augmentée. S'il n'adhère pas à la paroi, le dépôt de carbonate de calcium s'accumule dans le fond du ballon de production ou de stockage d'eau chaude et peut alors entraîner une réduction de sa capacité de stockage et donc de sa durée d'utilisation.

### 3.3. Autorisations d'emploi obtenues à l'étranger/ Use authorizations obtained aboard

Les anodes sacrificielles en Mg sont autorisées en Allemagne pour la protection cathodique des ballons d'eau chaude émaillés, en faisant référence aux normes DIN 4753-3 et DIN EN 12438<sup>7</sup>.

The health benefit of Mg anodes is thus to limit the risks of water quality degradation due to steel corrosion (release of iron into the water<sup>6</sup> leading to a turbidity increase and discoloration).

It should also be noted that, whatever the type of electrode, cathodic reactions lead to a pH water increase in the vicinity of the wall and the precipitation of calcium carbonate (limestone), which may be stable if the water is calcifying. The calcium carbonate deposit may or may not adhere to the wall to be protected depending of current density. If it is adherent, it can protect the wall and form a screen that reduces the intensity of the protective current. The lifetime of the sacrificial electrode is then increased. If it does not adhere to the wall, the calcium carbonate deposit accumulates in the bottom of the hot water storage tank and can reduce its storage capacity and therefore its service life.

Mg sacrificial anodes are approved in Germany for the cathodic protection of enamelled hot water tanks with reference to DIN 4753-3 and DIN EN 12438<sup>7</sup> standards.

<sup>6</sup> L'arrêté du 11 janvier 2007 modifié relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des EDCH, transposant la directive 98/83/CE relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (EDCH), fixe à 200 µg/L la référence de qualité du fer dans les EDCH. Cette valeur est conservée dans la directive (UE) 2020/2184 du 16 décembre 2020. / The amended Ministerial Order of 11 January 2007 on quality and reference limits for raw water and DW, transposing Directive 98/83/EC on DW, sets a reference limit for iron at 200 µg/l. This

value is kept in Directive (EU) 2020/2184 of 16 December 2020.

<sup>7</sup> NF EN 12438 (septembre / September 2017): Magnésium et alliages de magnésium - Alliages de magnésium pour anodes coulées / Magnesium and magnesium alloys - Magnesium alloys for cast anodes.



Toutefois, elles sont réglementées en Allemagne comme des produits et procédés de traitement de l'eau (cf. liste des produits et procédés de traitement et de désinfection visés à l'article 11 du règlement sur l'eau potable – 22<sup>e</sup> modification – Décembre 2020)<sup>8</sup> alors que les anodes à courant imposé en titane revêtues d'oxydes métalliques mixtes (Ti-MMO) sont réglementées comme des matériaux (cf. projet de texte notifié à la Commission européenne sous la référence 2021/228/D)<sup>9</sup>.

Les alliages de Mg utilisés pour la fabrication d'anodes sacrificielles ne figurent pas dans la liste de composition de la « 4MSI »<sup>10</sup>.

However, they are regulated in Germany as water treatment products and processes (see list of treatment and disinfection products and processes referred to in Article 11 of the Drinking Water Ordinance - 22nd amendment - December 2020)<sup>8</sup>, whereas titanium impressed current anodes coated with mixed metal oxides (Ti-MMO) are regulated as materials (see draft text notified to the European Commission under reference 2021/228/D)<sup>9</sup>.

Mg alloys used for the manufacture of sacrificial anodes are not included in the composition list of the "4MSI"<sup>10</sup>.

### 3.4. Caractérisation des anodes sacrificielles en Mg/ Characterisation of sacrificial Mg anodes

Les compositions des alliages de Mg utilisés pour la fabrication des anodes sont décrites dans la norme NF EN 12438. Le système de désignation des matériaux par des numéros et des symboles applicables au Mg et aux alliages de Mg est précisé dans la norme NF EN 1754<sup>11</sup>.

Compositions of Mg alloys used for the manufacture of anodes are described in NF EN 12438 standard. The material designation system by numbers and symbols for Mg and Mg alloys is specified in NF EN 1754 standard<sup>11</sup>.

8

[https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5620/dokumente/201208\\_22\\_bekanntmachung\\_der\\_liste\\_der\\_aufbereitungsstoffe\\_und\\_desinfektionsverfahren\\_gemaess\\_ss\\_11\\_der\\_trinkvw\\_unter\\_zeichnet.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5620/dokumente/201208_22_bekanntmachung_der_liste_der_aufbereitungsstoffe_und_desinfektionsverfahren_gemaess_ss_11_der_trinkvw_unter_zeichnet.pdf)

9

<https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/tris/fr/search/?trisaction=search.detail&year=2021&num=228>

10

<https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/>

[medien/6232/dokumente/ca\\_mm\\_part\\_b - positive list of compositions dez 2021\\_rev16\\_1\\_0.pdf](#)

<sup>11</sup> NF EN 1754 (septembre / September 2015): Magnésium et alliages de magnésium - Système de désignation pour les anodes, lingots et pièces moulées - Désignation numérique et symbolique / Magnesium and magnesium alloys - Designation system for anodes, lingots and castings - Material symbols and material numbers.

Cinq alliages figurent dans cette norme ; trois alliages de magnésium, d'aluminium et de zinc (MgAl3Zn1, MgAl6Zn1 et MgAl6Zn3) et deux alliages de magnésium et de manganèse (MgMn1 et MgMn2).

L'alliage MgAl6Zn3 est celui qui contient le plus d'éléments (constituants ou impuretés) autres que le Mg avec un maximum de 7 % d'aluminium (Al), de 4 % de zinc (Zn) et de 1 % de Mn et des teneurs maximales de 0,3 % en silice (Si), 0,02 % en fer (Fe), 0,05 % en cuivre (Cu) et 0,002 % en nickel (Ni).

L'alliage MgMn2 peut quant à lui contenir jusqu'à 2,5 % de Mn et les deux alliages MgMn jusqu'à 0,03 % de Fe.

Compte tenu des réactions de corrosion conduisant à la dissolution de l'anode, les concentrations des différents éléments susceptibles de migrer dans l'eau seront directement proportionnelles à leur teneur dans l'alliage.

Five alloys are included in this standard; three alloys of magnesium, aluminum and zinc (MgAl3Zn1, MgAl6Zn1 and MgAl6Zn3) and two alloys of magnesium and manganese (MgMn1 and MgMn2).

The MgAl6Zn3 alloy contains the most elements (constituents or impurities) other than Mg with a maximum of 7% aluminum (Al), 4% zinc (Zn) and 1% Mn and maximum contents of 0.3% silica (Si), 0.02% iron (Fe), 0.05% copper (Cu) and 0.002% nickel (Ni).

The MgMn2 alloy can contain up to 2.5% Mn and the two alloys MgMn can contain up to 0.03% Fe.

Due to the corrosion reactions leading to the dissolution of the anode, the concentrations of the various elements likely to migrate into the water will be directly proportional to their content in the alloy.

### 3.5. Données toxicologiques /Toxicological data

La directive (UE) 2020/2184 et l'arrêté du 11 janvier 2007 modifié précité<sup>12</sup> ne fixent pas de limite ou de référence de qualité dans l'eau pour le Mg. L'approche commune de la « 4MSI » ne fixe pas non plus de concentration de référence (CR) pour le Mg pour l'autorisation des matériaux métalliques.

Directive (EU) 2020/2184 and aforementioned amended Ministerial Order of 11 January 2007<sup>12</sup> do not set a quality or reference limit in DW for Mg. The "4MSI" Common Approach does not set a reference concentration (RC) for Mg for the authorization of metallic materials.

<sup>12</sup> Arrêté du 11 janvier 2007 modifié relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique / Amended Ministerial Order of 11 January 2007 on the quality

limits and references for raw water and water intended for human consumption mentioned in articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 and R. 1321-38 of the French public health code.

Le Mg est un minéral essentiel à la santé pour lesquels des références nutritionnelles sont établies (Anses, 2021)<sup>13</sup>. La Limite supérieure de sécurité (LSS)<sup>14</sup>, valable pour tous au-delà de 4 ans<sup>15</sup>, est de 250 mg/j.

Pour les autres constituants ou impuretés de l'alliage, les CR fixées par la « 4MSI »<sup>16</sup> sont de 100 µg/L pour l'Al, 25 µg/L pour le Mn, 2700 µg/L pour le Zn, 100 µg/L pour le Fe, 1800 µg/L pour le Cu et 10 µg/L pour le Ni.<sup>17</sup>

Mg is an essential mineral for health for which French dietary reference values are established (Anses, 2021)<sup>13</sup>. The Upper intake Level (UL)<sup>14</sup>, valid for all over 4 years<sup>15</sup>, is 250 mg/d.

For the other constituents or impurities of the alloy, the RCs set by the "4MSI" are 100 µg/l for Al, 25 µg/l for Mn, 2700 µg/l for Zn, 100 µg/l for Fe, 1800 µg/l for Cu and 10 µg/l for Ni<sup>17</sup>.

### 3.6. Résultats d'essais et calculs de concentrations maximales dans l'eau des ballons d'eau chaude sanitaire / Test results and calculations of maximum concentrations in hot water tanks

Le dossier du pétitionnaire présente des résultats de calcul des concentrations des différents éléments présents dans les alliages de Mg émises dans l'eau sur la base de mesure des courants de corrosion dans différentes conditions de fonctionnement pour des ballons de 10 litres (L) et de 500 L.

The applicant's file shows results of concentration calculations for the different elements in the Mg alloys released in water based on corrosion currents measured under different operating conditions for 10 liters (l) and 500 l tanks.

<sup>13</sup> Avis et rapport de l'Anses (Mars 2021). Les références nutritionnelles en vitamines et minéraux. <https://www.anses.fr/fr/system/files/NUT2018SA0238Ra.pdf>

ANSES' Opinion on the updating of the French dietary reference values for vitamins and minerals. <https://www.anses.fr/fr/system/files/NUT2018SA0238EN.pdf>

<sup>14</sup> LSS : apport journalier chronique maximal d'une vitamine ou d'un minéral considéré comme peu susceptible de présenter un risque d'effets indésirables sur la santé de toute la population.

UL: chronic maximum daily intake of a vitamin or a mineral considered unlikely to present a risk of adverse health effects for the entire population.

<sup>15</sup> Aucune LSS n'a été définie pour les enfants plus jeunes en l'absence de données / No UL was defined for younger children in the absence of data.

<sup>16</sup> Les CR représentent 90 % (si la principale source de contamination des EDCH est les matériaux métalliques) ou 50 % (s'il existe d'autres sources de contamination des EDCH) des limites ou référence de qualité de l'EDCH / The RCs are 90% (for elements for which metallic DCMs constitute the only major source of contamination) or 50% (for elements for which other sources of contamination are possible) of DWD parametric values.

<sup>17</sup>

[https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5620/dokumente/ca\\_mm\\_part\\_a\\_-\\_methodologies\\_for\\_testing\\_and\\_accepting\\_compositions\\_july\\_2021\\_rev04\\_version\\_2.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5620/dokumente/ca_mm_part_a_-_methodologies_for_testing_and_accepting_compositions_july_2021_rev04_version_2.pdf)

Les calculs de concentrations sont réalisés à partir des mesures expérimentales de courant de corrosion en utilisant la loi de Faraday :

The concentration calculations are based on experimental corrosion current measurements using Faraday's law:

$$M = \frac{A \cdot i_0 \cdot t}{F \cdot n}$$

Avec :

M = perte de masse de l'anode (g)  
A = masse atomique de l'élément (g.mol<sup>-1</sup>)  
i<sub>0</sub> = courant de corrosion (A)  
t = temps (secondes)  
F = constante de Faraday = 96485 C.mol<sup>-1</sup>  
n = nombre d'électrons de valence du métal

With:

M = mass loss of the anode (g)  
A = atomic mass of element (g.mol<sup>-1</sup>)  
i<sub>0</sub> = corrosion current (A)  
t = time (seconds)  
F = Faraday's constant = 96485 C.mol<sup>-1</sup>  
n = number of valence electrons of metal

Les expérimentations et les calculs ont été réalisés pour les différents alliages de Mg de la norme NF EN 12438 et des anodes ayant une masse surfacique de 200 g de Mg par m<sup>2</sup> de surface de paroi, conformément à la norme DIN 4753-3.

The experiments and calculations were carried out for the various Mg alloys of NF EN 12438 and for anodes with a mass per unit area of 200 g of Mg per m<sup>2</sup> of wall surface, according to DIN 4753-3 standard.

Pour le ballon de 10 L (chauffe-eau semi instantané), un renouvellement quotidien de 100 % du volume d'eau a été considéré (t = 24 heures).

For the 10 l tank (semi-instantaneous water heater), a daily renewal of 100% of the water volume was considered (t = 24 hours).

Pour le ballon de 500 L (chauffe-eau à accumulation), un renouvellement quotidien de 50 % du volume d'eau a été considéré (t = 48 heures).

For the 500 l tank (storage water heater), a daily renewal of 50% of the water volume was considered (t = 48 hours).

Les mesures de courant de corrosion ont été réalisées pour deux valeurs de conductivité d'eau : 250 µS/cm et 1200 µS/cm considérées par le pétitionnaire comme valeurs extrêmes de la qualité des eaux françaises. La valeur de 1200 µS/cm couvre bien la borne haute de la référence de qualité pour l'EDCH à 25°C (Références de qualité : 200 - 1100 µS/cm dans l'arrêté du 11 janvier 2007 modifié précité). Les valeurs maximales de courant de corrosion (i<sub>0</sub>) mesurées sont de 3 mA pour le ballon de 10 L et 6 mA pour le ballon de 500 L.

The corrosion current measurements were carried out for two values of water conductivity: 250 µS/cm and 1200 µS/cm considered by the petitioner as extreme values of the French water quality. The value of 1200 µS/cm covers the upper quality reference for DW at 25°C (Quality reference values: 200 - 1100 µS/cm in the aforementioned amended Ministerial Order of 11 January 2007). The corrosion current maximum values (i<sub>0</sub>) measured are 3 mA for the 10 l tank and 6 mA for the 500 l tank.

La concentration totale en élément dissous est calculée en divisant la perte de masse de l'anode (M) par le volume du ballon (V) et la concentration de chaque élément ( $M_E$ ) est obtenue en multipliant par la teneur (% massique maximum) de cet élément dans l'alliage.

Les résultats des mesures de courant de corrosion et des calculs de concentrations qui en découlent montrent que les concentrations les plus élevées correspondent aux ballons de petite capacité (10 L) avec l'eau de conductivité élevée (1200  $\mu\text{S/cm}$ ).

Dans le dossier du pétitionnaire, seuls les calculs pour le Mg, l'Al, le Zn et le Mn sont présentés sous forme graphique :

- Les concentrations les plus élevées en Mg dans l'eau ainsi déterminées sont de 3,2 mg/L pour les alliages magnésium/manganèse les plus riches en Mg ;
- Les concentrations en Zn sont toujours inférieures à 0,2 mg/L ;
- Des concentrations en Al de l'ordre de 0,2 mg/L et dépassant toujours 0,1 mg/l (CR de de la « 4MSI ») ressortent toutefois de ces calculs pour les trois alliages MgAlZn dans le cas du ballon de 10 L ;
- De même, pour les ballons de 10 L, les concentrations en Mn dépassent la CR de 25  $\mu\text{g/L}$  pour les deux alliages MgMn.

Les calculs réalisés par les experts rapporteurs du GT MCDE2 pour les autres éléments (Ni, Cu et Fe) montrent des valeurs inférieures aux CR pour les ballons de 10 et 500 L (cf. annexe).

The total dissolved element concentration is calculated by dividing the anode mass loss (M) by the tank volume (V) and the concentration of each element ( $M_E$ ) is obtained by multiplying by the content (maximum mass %) of that element in the alloy.

The results of the corrosion current measurements and the resulting concentration calculations show that the highest concentrations correspond to small capacity tanks (10 l) with high conductivity water (1200  $\mu\text{S/cm}$ ).

In the petitioner's file, only the calculations for Mg, Al, Zn and Mn are presented graphically:

- The highest Mg concentrations in water are 3.2 mg/l for the Mg-richest magnesium/manganese alloys;
- Zn concentrations are always below 0.2 mg/l;
- Al concentrations in the range of 0.2 mg/l and always upper 0.1 mg/l ("4MSI" RC) appear from these calculations for the three MgAlZn alloys and for the 10 l tank;
- Similarly, for the 10 l tank, the Mn concentrations exceed the RC of 25  $\mu\text{g/l}$  for the two MgMn alloys.

Calculations carried out by experts from WG on "DCMs" for other elements (Ni, Cu and Fe) show bottom values than the RCs for the 10 and 500 l tanks (see Annex).



Par ailleurs, les calculs ont été extrapolés aux ballons de 100 L et 50 L (cf. annexe) :

- Les concentrations maximales calculées sont toujours inférieures aux CR de la « 4MSI » dans le cas du ballon de 100 L ;
- Pour le ballon de 50 L, la CR de 25 µg/L est dépassée pour le Mn avec l'alliage MgMn2 dans l'hypothèse d'un courant de corrosion de 6 mA. Les résultats seraient toutefois conformes dans l'hypothèse d'un courant de corrosion de 3 mA.

In addition, the calculations were extrapolated to 100 l and 50 l tanks (see Annex):

- The maximum concentrations calculated are always lower than the "4MSI" RCs for the 100 l tank;
- For the 50 l tank, the RC of Mn (25 µg/l) is exceeded for the MgMn2 alloy with a corrosion current of 6 mA. The results would, however comply to RCs assuming a corrosion current of 3 mA.

### 3.7. Autres effets sur la qualité de l'eau / Other effects on water quality

Le GT « MCDE2 » et le CES « Eaux » ont identifié d'autres effets possibles sur la qualité de l'eau.

The WG on "DCMs" and the CES on Water have identified other possible effects on water quality.

Si une partie de la surface de la paroi en métal ferreux est le siège de réaction anodique où le métal passe en solution ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ ), le reste de la paroi est le siège de réactions cathodiques de réduction :

- Dans un premier temps, l'oxygène dissous est réduit :  
$$\text{O}_2 + 4 \text{e}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$$
avec un potentiel  $E_{C1} = 1,23 \text{ V}$
- Puis, lorsque l'oxygène a disparu, les ions nitrate sont réduits :  
en nitrites :  
$$\text{NO}_3^- + 2 \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^-$$
avec un potentiel  $E_{C2a} = 0,85 \text{ V}$   
ou  
en ammonium :  
$$\text{NO}_3^- + 8 \text{e}^- + 7 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 10 \text{OH}^-$$
avec un potentiel  $E_{C2b} = 0,87 \text{ V}$
- Puis, lorsque les ions nitrate ont disparu, les ions sulfate sont réduits :  
$$\text{SO}_4^{2-} + 8 \text{e}^- + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 10 \text{OH}^-$$
avec un potentiel  $E_{C3} = 0,46 \text{ V}$
- Enfin, lorsque les ions sulfate ont disparu, les ions  $\text{H}^+$  sont réduits :  
$$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$$
avec un potentiel  $E_{C4} = 0,00 \text{ V}$

Si la réaction anodique d'oxydation du Fe au niveau de la paroi devient négligeable au profit de celle du Mg, la surface métallique devient alors entièrement cathodique et les réactions de réduction au niveau de la paroi sont accélérées.

Ainsi, les réactions cathodiques qui se produisent au niveau des surfaces métalliques à protéger pourraient en principe entraîner la formation d'ions nitrite et/ou ammonium par réduction des ions nitrate présents dans l'eau et à la formation d'hydrogène sulfuré ( $\text{H}_2\text{S}$ ) par réduction des ions sulfate.

If part of the surface of the ferrous metal wall is the site of anodic reactions where the metal goes into solution ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ ), the rest of the wall is the site of cathodic reduction reactions:

- In a first step, dissolved oxygen is reduced:  
$$\text{O}_2 + 4 \text{e}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$$
with a potential  $E_{C1} = 1,23 \text{ V}$
- Then, when the oxygen has disappeared, the nitrate ions are reduced:  
to nitrites:  
$$\text{NO}_3^- + 2 \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^-$$
with a potential  $E_{C2a} = 0,85 \text{ V}$   
or  
to ammonium :  
$$\text{NO}_3^- + 8 \text{e}^- + 7 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 10 \text{OH}^-$$
with a potential  $E_{C2b} = 0,87 \text{ V}$
- Then, when the nitrate ions have disappeared, the sulphate ions are reduced:  
$$\text{SO}_4^{2-} + 8 \text{e}^- + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 10 \text{OH}^-$$
with a potential  $E_{C3} = 0,46 \text{ V}$
- Finally, when the sulphate ions have disappeared, the  $\text{H}^+$  ions are reduced:  
$$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$$
with a potential  $E_{C4} = 0,00 \text{ V}$

If the anodic oxidation reaction of Fe at the wall becomes negligible in favour of Mg, the metal surface becomes fully cathodic and the reduction reactions at the wall are accelerated.

Thus, cathodic reactions occurring at the metal surfaces to be protected could in principle lead to the formation of nitrite ions and/or ammonium by reduction of nitrate ions present in the water and to the formation of hydrogen sulphide ( $\text{H}_2\text{S}$ ) by reduction of sulphate ions.

Les recherches bibliographiques n'ont pas permis d'identifier d'article scientifique ou de publication technique mettant en évidence la présence d'ions nitrite ou ammonium dans l'eau du fait de l'utilisation d'anodes en Mg.

L'odeur de sulfure ou « d'œuf pourri » de l'eau chaude en lien avec des anodes en Mg est en revanche un phénomène très largement évoqué sur les sites internet.<sup>18</sup>

Une publication scientifique récente de Sasek *et al.* (2021)<sup>19</sup> rapporte des cas de formation d'H<sub>2</sub>S dans des ballons d'eau chaude et des résultats d'études expérimentales qui ont permis de mettre en évidence les conditions d'apparition de ces désordres. Les auteurs concluent que la présence d'anode sacrificielle en magnésium est une condition nécessaire à l'apparition des désordres. Les autres conditions identifiées sont la présence de bactéries sulfato-réductrices (BSR), des concentrations faibles en nitrates ( $\leq 10$  mg/L) et un potentiel d'oxydo-réduction bas (conditions uniquement rencontrées dans certaines eaux souterraines) et enfin une concentration élevée en sulfates ( $> 100$  mg/L).

Ces conditions n'étant pas souvent rencontrées dans l'EDCH, ce phénomène n'est pas courant.

The bibliographic research did not identify any scientific article or technical publication highlighting the presence of nitrite ions or ammonium in the water due to the use of Mg anodes.

The sulphide or "rotten egg" smell of hot water in connection with Mg anodes, on the other hand, is a phenomenon that is widely reported on websites.<sup>18</sup>

A recent scientific publication by Sasek *et al.* (2021)<sup>19</sup> reports on cases of H<sub>2</sub>S formation in hot water tanks and the results of experimental studies that have identified the conditions for the occurrence of these disorders. The authors conclude that the presence of a sacrificial magnesium anode is a necessary condition for the occurrence of the disorders. The other conditions identified are the presence of sulphate-reducing bacteria (SRB), low nitrate concentrations ( $\leq 10$  mg/l) and a low redox potential (conditions only found in certain groundwater) and also a high sulphate concentration ( $> 100$  mg/l).

As these conditions are not often encountered in DW, this phenomenon is not common.

<sup>18</sup>

<https://assistance.thermor.fr/hc/fr/articles/360000701165-Comment-r%C3%A9soudre-un-probl%C3%A8me-d-odeur-li%C3%A9-%C3%A0-mon-chauffe-eau-%C3%A9lectrique-Thermor->

<sup>19</sup> J. Sasek and F. Kozisek (2021). Complex mechanism of sulphane odour production in water

heating and suitable remedial measure. DOI: 10.2166/ws.2021.292.

[https://www.researchgate.net/publication/354302237\\_Complex\\_mechanism\\_of\\_sulphane\\_odour\\_production\\_in\\_water\\_heating\\_and\\_suitable\\_remedial\\_measures](https://www.researchgate.net/publication/354302237_Complex_mechanism_of_sulphane_odour_production_in_water_heating_and_suitable_remedial_measures)

Si la formation d'hydrogène sulfuré est un phénomène documenté mais *a priori* limité à des circonstances particulières, la formation de nitrites et/ou d'ammonium, phénomène qui n'a pas de conséquence observable par l'utilisateur, contrairement à l'odeur d'H<sub>2</sub>S, est vraisemblable, notamment après des périodes de stagnation prolongée.

Le GT « MCDE2 » et le CES « Eaux » recommandent donc de purger le ballon après les périodes de stagnations prolongées si ce dernier est muni d'une protection cathodique (par exemple après une semaine de stagnation).

Le GT « MCDE2 » et le CES « Eaux » rappellent que, bien que le ministère chargé de la santé déconseille de consommer l'eau chaude sanitaire ou de l'utiliser pour la préparation des aliments<sup>20</sup>, celle-ci est censée respecter les critères de qualité de l'EDCH définis dans l'arrêté du 11 janvier 2007 modifié (limite de qualité des nitrites : 0,5 mg/L ; référence de qualité de l'ammonium : 0,1 mg/L).

Le contrôle sanitaire étant réalisé sur l'eau froide, le GT « MCDE2 » et le CES « Eaux » ne disposent pas de données concernant les niveaux de concentrations en nitrites et ammonium en sortie des ballons d'eau chaude.

While the formation of hydrogen sulphide is a documented phenomenon but *a priori* limited to particular circumstances, the formation of nitrites and/or ammonium, a phenomenon that has no observable consequences for the user, unlike the odour of H<sub>2</sub>S, is likely, particularly after prolonged periods of stagnation.

The WG on "DCMs" and the CES on Water therefore recommend purging the storage tank after prolonged periods of stagnation if it is fitted with cathodic protection (e.g. after one week of stagnation).

The WG on "DCMs" and the CES on Water recall that, although the French Ministry of Health advises against drinking domestic hot water or using it for food preparation, it is supposed to comply with the quality criteria for DW defined in the amended Ministerial Order of 11 January 2007 (nitrites quality limit: 0.5 mg/l; ammonium quality reference: 0.1 mg/l).

As the sanitary control of DW quality by French authorities is carried out on cold water, the WG on "DCMs" and the CES on Water do not have data concerning the levels of nitrite and ammonium concentrations at the outlet of hot water tanks.

<sup>20</sup> <https://solidarites-sante.gouv.fr/sante-et-environnement/eaux/article/eau-du-robinet>

### 3.8. Conclusion et recommandations / Conclusion and recommendations

Sur la base des éléments présentés dans le dossier et des calculs effectués par les rapporteurs, le GT « MCDE2 » et le CES « Eaux » considèrent que les alliages de magnésium conformes à la norme NF EN 12438 peuvent être utilisés pour la fabrication d'anode sacrificielles pour les ballons d'eau chaude sanitaires avec les restrictions suivantes :

- Uniquement pour les ballons en acier émaillé ;
- Pour les ballons d'une capacité minimum de 100 L ( $\geq 100$  L) sous réserve que le courant de corrosion ne dépasse pas 6 mA ;
- Pour les ballons de capacité comprise entre 50 et 100 L ( $\geq 50$  L et  $< 100$  L) sous réserve que le courant de corrosion ne dépasse pas 3 mA.

On the basis of the elements presented in the file and the calculations carried out by the experts, the WG on "DCMs" and the CES on "Water" consider that magnesium alloys complying with NF EN 12438 standard can be used for the manufacture of sacrificial anodes for domestic hot water tanks with the following restrictions:

- Only for enamelled steel tanks;
- For tanks with a minimum capacity of 100 l ( $\geq 100$  l) provided that the corrosion current does not exceed 6 mA;
- For tanks with a capacity between 50 and 100 l ( $\geq 50$  l and  $< 100$  l) provided that the corrosion current does not exceed 3 mA

## 4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE / AGENCY CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail adopte les conclusions du GT « MCDE2 » et du CES « Eaux ».

The French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety adopts the conclusions and recommendations of the WG on "DCMs" and the CES on "Water".



L'Anses souligne la formation vraisemblable dans les ballons d'eau chaude de nitrites et/ou d'ammonium après des périodes de stagnation prolongée (cf. § 3.7), selon la teneur en nitrates de l'eau alimentant le ballon et la durée de stagnation. Elle rappelle à cet égard la recommandation du Ministère chargé de la santé de ne pas avoir recours à l'eau chaude issue des ballons pour la consommation ou la préparation d'aliments.

Anses underlines the likely formation of nitrites and/or ammonium in the hot water tanks after prolonged periods of stagnation (see § 3.7), depending on the nitrate content in water supplying tank and the duration of stagnation. In this respect, it recalls the recommendation of the French Health Ministry do not use hot water from tanks for drinking or food preparation.

Dr Roger Genet

#### MOTS-CLÉS / KEYWORDS

Eau destinée à la consommation humaine (EDCH), eau chaude sanitaire (ECS), matériaux au contact de l'EDCH (MCDE), anodes sacrificielles en magnésium, acier émaillé, protection cathodique contre la corrosion.

Drinking water (DW), domestic hot water (DHW), materials in contact with drinking water (DCMs), magnesium sacrificial anodes, enamelled steel, corrosion cathodic protection.

**ANNEXE 1 – CALCULS DES CONCENTRATIONS MAXIMALES DANS LES BALLONS D'EAU CHAUDE SANITAIRE DES ÉLÉMENTS PRÉSENTS DANS LES ALLIAGES DE Mg UTILISÉS POUR LA FABRICATION DES ANODES / ANNEX 1 - CALCULATIONS OF MAXIMUM CONCENTRATIONS IN DOMESTIC HOT WATER TANKS OF ELEMENTS IN Mg ALLOYS USED FOR ANODES MANUFACTURING**

Les calculs réalisés par les experts rapporteurs du GT « MCDE2 » sont basés sur la loi de Faraday :

The calculations carried out by experts from WG on "DCMs" are based on Faraday's law:

$$M = \frac{A \cdot i_0 \cdot t}{F \cdot n}$$

Avec :

M = perte de masse de l'anode (g)  
A = masse atomique de l'élément (g.mol<sup>-1</sup>)  
i<sub>0</sub> = courant de corrosion (A)  
t = temps (secondes)  
F = constante de Faraday = 96485 C.mol<sup>-1</sup>  
n = nombre d'électrons de valence du métal

With:

M = mass loss of the anode (g)  
A = atomic mass of element (g.mol<sup>-1</sup>)  
i<sub>0</sub> = corrosion current (A)  
t = time (seconds)  
F = Faraday's constant = 96485 C.mol<sup>-1</sup>  
n = number of valence electrons of metal

Pour les calculs de concentrations maximales dans les ballons d'eau chaude sanitaire des différents éléments présents dans les alliages de Mg, les calculs sont effectués dans les conditions suivantes (approche proposée par le pétitionnaire et jugée satisfaisante par le GT MCDE2 et le CES « Eaux ») :

- La perte de masse (M) de l'anode est calculée en considérant que l'anode est constituée entièrement de Mg, soit :  
A = 24,3 g/mol et n = 2 ;
- La valeur du courant de corrosion est la valeur maximale mesurée dans les essais sur ballons réels, soit :
  - o i<sub>0</sub> = 3.10<sup>-3</sup> A pour le ballon de 10 L,
  - o i<sub>0</sub> = 6.10<sup>-3</sup> A pour le ballon de 500 L ;
- Le temps (t) est le temps de séjour maximum considéré en fonction du type de ballon, soit :
  - o t = 1 jour pour le ballon de 10 L (production instantanée),
  - o t = 2 jours pour le ballon de 500 L (production par accumulation).Ces temps de séjour sont conformes aux hypothèses utilisées pour les calculs des facteurs de conversion dans les travaux de la « 4MSI ».

For the calculations of the maximum concentrations in the domestic hot water tanks of the different elements present in the Mg alloys, the calculations are carried out under the following conditions (approach proposed by the petitioner and judged satisfactory by the WG on "DCMs" and the CES on "Water"):

- The mass loss (M) of the anode is calculated considering that the anode is entirely made of Mg, i.e.: A = 24.3 g/mol and n = 2 ;
- The value of the corrosion current is the maximum value measured in the tests on real tanks, i.e.:
  - o i<sub>0</sub> = 3.10<sup>-3</sup> A for the 10 l tank,
  - o i<sub>0</sub> = 6.10<sup>-3</sup> A for the 500 l tank;
- The time (t) is the maximum residence time considered as a function of the type of tank, i.e.:
  - o t = 1 day for the 10 l tank (instantaneous production),
  - o t = 2 days for the 500 l tank (production by accumulation).These residence times are in line with the assumptions used for the calculation of conversion factors in the "4MSI" work.

La perte de masse (M) de l'anode peut ainsi être calculée dans les deux cas étudiés :

- Pour un ballon de 10 L :  

$$M_{10} = (24,3 \cdot 3 \cdot 10^{-3} \cdot (24 \cdot 3600)) / (96485 \cdot 2) = 0,03264 \text{ g} ;$$
- Pour un ballon de 500 L :  

$$M_{500} = (24,3 \cdot 6 \cdot 10^{-3} \cdot (2 \cdot 24 \cdot 3600)) / (96485 \cdot 2) = 0,13056 \text{ g}.$$

La perte de masse peut ensuite être calculée pour chacun des éléments de l'alliage proportionnellement à sa teneur dans l'alliage.

Pour chaque élément considéré et chacun des cinq alliages, la teneur (% massique dans l'alliage) utilisée pour le calcul est la valeur maximale figurant dans le tableau 2 de la norme NF EN 12438, soit :

The mass loss (M) of the anode can thus be calculated in the two cases studied:

- For a 10 l tank:  

$$M_{10} = (24.3 \cdot 3 \cdot 10^{-3} \cdot (24 \cdot 3600)) / (96485 \cdot 2) = 0.03264 \text{ g} ;$$
- For a 500 l tank:  

$$M_{500} = (24.3 \cdot 6 \cdot 10^{-3} \cdot (2 \cdot 24 \cdot 3600)) / (96485 \cdot 2) = 0.13056 \text{ g}.$$

The mass loss can then be calculated for each of the elements in the alloy in proportion to its content in the alloy.

For each element considered and each of the five alloys, the content (% by mass in the alloy) used for the calculation is the maximum value given in table 2 of NF EN 12438 standard, i.e.:

**Tableau 1** : Teneurs maximales (% en masse) des constituants et des impuretés des alliages de magnésium (NF EN 12438).

**Table 1**: Maximum contents (% by mass) of constituents and impurities of magnesium alloys (NF EN 12438).

	MgAl3Zn1	MgAl6Zn2	Mg Al6Zn3	MgMn1	MgMn2
Mg (%)	96,7	93,7	92,8	99,5	98,8
Al (%)	3,5	6,5	7	0,01	0,01
Mn (%)	1,0	1,0	1,0	1,3	2,5
Zn (%)	1,4	1,4	4,0	0,05	0,05
Ni (%)	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Fe (%)	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03
Cu (%)	0,05	0,05	0,05	0,02	0,02

Les concentrations maximales de chacun des éléments considérés peuvent alors être calculés :

- $C_x \text{ (g/L)} = \text{perte de masse totale de l'anode (g)} \times \text{teneur de l'élément dans l'alliage (\%)} / \text{Volume du ballon (L)}.$

The maximum concentrations of each of the elements considered can then be calculated:

- $C_x \text{ (g/l)} = \text{total anode mass loss (g)} \times \text{element content in the alloy (\%)} / \text{tank volume (l)}.$

**1°) Concentrations maximales calculées pour un ballon de 10 L / Maximum calculated concentrations for a 10 l tank**

$M_{10} = 0,03264 \text{ g}$

**Tableau 2** : Concentrations maximales dans l'eau des constituants et impuretés - Cas d'un ballon de 10 L  
**Table 2**: Maximum concentrations in water of constituents and impurities - Case of a 10 l tank.

	MgAl3Zn1	MgAl6Zn2	Mg Al6Zn3	MgMn1	MgMn2	CR/ RC (4MSI)*
Mg (mg/L)	3,2	3,1	3,0	3,2	3,2	-
Al (µg/L)	<b>114,2</b>	<b>212,2</b>	<b>228,5</b>	0,3	0,3	100
Mn (µg/L)	<b>32,6</b>	<b>32,6</b>	<b>32,6</b>	<b>42,4</b>	<b>81,6</b>	25
Zn (µg/L)	45,7	45,7	130,6	1,6	1,6	2700
Ni (µg/L)	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	10
Fe (µg/L)	0,7	0,7	0,7	1,0	1,0	100
Cu (µg/L)	1,6	1,6	1,6	0,7	0,7	1800

\* CR (4MSI) = Concentration de référence(CR) définies par la « 4MSI »

\* RC (4MSI) = Reference concentration (RC) defined by « 4MSI »

Les valeurs dépassant la CR de la « 4MSI » apparaissent dans les cases grisées dans le tableau.

Les résultats de calculs montrent que les CR de la « 4MSI » sont dépassées dans le cas du ballon de 10 L quel que soit l'alliage considéré pour le Mn et pour les trois alliages MgAlMn pour l'Al.

Values exceeding the "4MSI" RC appear in shaded boxes in the table.

The calculation results show that the RCs of the "4MSI" are exceeded in the case of the 10 l tank whatever the alloy considered for Mn and for the three MgAlMn alloys for Al.

## **2°) Concentrations maximales calculées pour un ballon de 500 L/ Maximum calculated concentrations for a 500 l tank**

M500 = 0,13056 g

**Tableau 3** : Concentrations maximales dans l'eau des constituants et impuretés - Cas d'un ballon de 500 L  
**Table 3**: Maximum concentrations in water of constituents and impurities - Case of a 500 l tank.

	MgAl3Zn1	MgAl6Zn2	Mg Al6Zn3	MgMn1	MgMn2
Mg (mg/L)	0,25	0,24	0,24	0,26	0,26
Al (µg/L)	9,1	17,0	18,3	0,0	0,0
Mn (µg/L)	2,6	2,6	2,6	3,4	6,5
Zn (µg/L)	3,7	3,7	10,4	0,1	0,1
Ni (µg/L)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Fe (µg/L)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Cu (µg/L)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Les concentrations calculées sont toujours inférieures aux CR de la « 4MSI » dans le cas du ballon de 500 L.

The calculated concentrations are always lower than the "4MSI" RCs for the 500 l tank.

### 3°) Extrapolation de la méthode de calcul à des ballons de tailles intermédiaires / Extrapolation of the calculation method to intermediate size tanks

La méthode de calcul peut être utilisée pour estimer les concentrations maximales pour des ballons de capacité intermédiaire entre 10 et 500 L.

Pour cela, il est possible de faire l'hypothèse que le courant de corrosion pour un ballon de taille intermédiaire ne dépasse pas la valeur maximale mesurée pour un ballon de 500 L, soit 6 mA.

Ainsi, pour des ballons de 100 L ou de 50 L, les données initiales du calcul sont :

- Pour un ballon de 100 L avec un temps de séjour de 1 jour :  
 $M_{100} = (24,3 \cdot 6 \cdot 10^{-3} \cdot (24 \cdot 3600)) / (96485 \cdot 2)$   
 $= 0,06528 \text{ g}$

The calculation method can be used to estimate the maximum concentrations for tanks of intermediate capacity between 10 and 500 l.

For this purpose, it can be assumed that the corrosion current for an intermediate-sized tank does not exceed the maximum value measured for a 500 l tank, i.e. 6 mA.

Thus, for 100 l or 50 l tanks, the initial data for the calculation are:

- For a 100 l tank with a residence time of 1 day:  
 $M_{100} = (24,3 \cdot 6 \cdot 10^{-3} \cdot (24 \cdot 3600)) / (96485 \cdot 2)$   
 $= 0.06528 \text{ g}$

**Tableau 4** : Concentrations maximales dans l'eau des constituants et impuretés - Cas d'un ballon de 100 L  
**Table 4**: Maximum concentrations in water of constituents and impurities - Case of a 100 l tank.

	MgAl3Zn1	MgAl6Zn2	Mg Al6Zn3	MgMn1	MgMn2
Mg (mg/L)	0,63	0,61	0,61	0,65	0,64
Al (µg/L)	22,8	42,4	45,7	0,1	0,1
Mn (µg/L)	6,5	6,5	6,5	8,5	16,3
Zn (µg/L)	9,1	9,1	26,1	0,3	0,3
Ni (µg/L)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe (µg/L)	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
Cu (µg/L)	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1

- Pour un ballon de 50 L avec un temps de séjour de 1 jour :  
 $M_{50} = (24,3 \cdot 6 \cdot 10^{-3} \cdot (24 \cdot 3600)) / (96485 \cdot 2) =$   
 $0,06528 \text{ g}$

- For a 50 l tank with a residence time of 1 day:  
 $M_{50} = (24,3 \cdot 6 \cdot 10^{-3} \cdot (24 \cdot 3600)) / (96485 \cdot 2) =$   
 $0,06528 \text{ g}$

**Tableau 5** : Concentrations maximales dans l'eau des constituants et impuretés - Cas d'un ballon de 50 L  
**Table 5**: Maximum concentrations in water of constituents and impurities - Case of a 50 l tank.

	MgAl3Zn1	MgAl6Zn2	Mg Al6Zn3	MgMn1	MgMn2
Mg (mg/L)	1,26	1,22	1,21	1,30	1,29
Al (µg/L)	45,7	84,9	91,4	0,1	0,1
Mn (µg/L)	13,1	13,1	13,1	17,0	<b>32,6</b>
Zn (µg/L)	18,3	18,3	52,2	0,7	0,7
Ni (µg/L)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe (µg/L)	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4
Cu (µg/L)	0,7	0,7	0,7	0,3	0,3



Ces résultats montrent que les concentrations maximales calculées sont toujours inférieures aux CR de la « 4MSI » dans le cas du ballon de 100 L.

Pour le ballon de 50 L, la CR de 25 µg/L est dépassée pour le Mn avec l'alliage MgMn<sub>2</sub>. Les résultats seraient toutefois conformes dans l'hypothèse d'un courant de corrosion de 3 mA.

These results show that the calculated maximum concentrations are always lower than the "4MSI" RCs for the 100 l tank.

For the 50 l tank, the RC of 25 µg/l is exceeded for Mn with the MgMn<sub>2</sub> alloy. However, the results would comply assuming a corrosion current of 3 mA.