

SERVICE PUBLIC FEDERAL SANTE PUBLIQUE,
SECURITE DE LA CHAINE ALIMENTAIRE
ET ENVIRONNEMENT

F. 2005 — 353

[C — 2005/22087]

28 JANVIER 2005. — Arrêté ministériel portant fixation des méthodes d'analyse pour le contrôle officiel des teneurs en étain des aliments en conserves

Le Ministre de la Santé publique,

Vu l'arrêté royal du 22 février 2001 organisant les contrôles effectués par l'Agence fédérale pour la Sécurité de la Chaîne alimentaire et modifiant diverses dispositions légales, confirmé par la loi du 19 juillet 2001, notamment l'article 3, § 5;

Vu le Règlement (CE) n° 466/2001 de la Commission du 8 mars 2001 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires, modifié par le Règlement (CE) n° 242/2004 du 12 février 2004;

Vu la Directive 2004/16/CE de la Commission du 12 février 2004 portant fixation des modes de prélèvement d'échantillons et des méthodes d'analyse pour le contrôle officiel des teneurs en étain des aliments en conserves.

Vu l'avis n° 37.845/3 du Conseil d'Etat, donné le 14 décembre 2004, en application de l'article 84, § 1^{er}, alinéa 1^{er}, 1°, des lois coordonnées sur le Conseil d'Etat,

Arrête :

Article 1^{er}. Les méthodes d'analyse définies en annexe sont applicables aux analyses effectuées dans le cadre du contrôle officiel du respect des teneurs maximales en étain des aliments en conserves.

Art. 2. Les méthodes d'analyse telles que décrites à l'annexe s'appliquent aussi bien à l'étain total qu'à l'étain inorganique.

La présence éventuelle de formes organiques d'étain est considérée comme négligeable par rapport aux teneurs maximales fixées pour l'étain inorganique.

Art. 3. Le présent arrêté entre en vigueur le 31 décembre 2004.

Bruxelles, le 28 janvier 2005.

R. DEMOTTE

FEDERALE OVERHEIDSDIENST VOLKSGEZONDHEID,
VEILIGHEID VAN DE VOEDSELKETEN
EN LEEFMILIEU

N. 2005 — 353

[C — 2005/22087]

28 JANUARI 2005. — Ministerieel besluit tot vaststelling van analysemethoden voor de officiële controle op het tingehalte in levensmiddelen in blik

De Minister van Volksgezondheid,

Gelet op het koninklijk besluit van 22 februari 2001 houdende organisatie van de controles die worden verricht door het Federaal Agentschap voor de Veiligheid van de Voedselketen en tot wijziging van diverse wettelijke bepalingen, bekrachtigd bij de wet van 19 juli 2001, inzonderheid op artikel 3, § 5;

Gelet op de Verordening (EG) nr. 466/2001 van de Commissie van 8 maart 2001 tot vaststelling van maximumgehalten aan bepaalde verontreinigingen in levensmiddelen, gewijzigd bij Verordening (EG) nr. 242/2004 van 12 februari 2004;

Gelet op de Richtlijn 2004/16/EG van de Commissie van 12 februari 2004 tot vaststelling van bemonsteringswijzen en analysemethoden voor de officiële controle op het tingehalte in levensmiddelen in blik;

Gelet op het advies nr. 37.845/3 van de Raad van State, gegeven op 14 december 2004, met toepassing van artikel 84, § 1, eerste lid, 1°, van de gecoördineerde wetten op de Raad van State,

Besluit :

Artikel 1. De analysemethoden beschreven in de bijlage zijn van toepassing op de analyses die uitgevoerd worden in het kader van de officiële controle van de naleving van het maximale gehalte aan tin in levensmiddelen in blik.

Art. 2. De analysemethoden zoals beschreven in de bijlage gelden zowel voor totaal tin als voor anorganisch tin.

Het mogelijke gehalte aan organische vormen van tin wordt als verwaarloosbaar beschouwd in verhouding tot de voor anorganisch tin vastgestelde maximumgehalten.

Art. 3. Dit besluit treedt in werking op 31 december 2004.

Brussel, 28 januari 2005.

R. DEMOTTE

Annexe

PREPARATION DES ECHANTILLONS ET CRITERES GENERAUX APPLICABLES AUX METHODES D'ANALYSE
POUR LE CONTROLE OFFICIEL DES TENEURS EN ETAIN DE CERTAINES DENREES ALIMENTAIRES

1. Précautions et généralités concernant l'étain

Il s'agit essentiellement d'obtenir un échantillon de laboratoire représentatif et homogène sans y introduire de contamination secondaire.

L'analyste doit veiller à ce que les échantillons ne soient pas contaminés pendant la préparation de l'échantillon. Dans la mesure du possible, les appareils entrant en contact avec l'échantillon doivent être fabriqués en matériaux inertes, par exemple des matières plastiques telles que le polypropylène, le PTFE, etc. et doivent être nettoyés à l'acide pour réduire au minimum le risque de contamination. De l'acier inoxydable de haute qualité peut être utilisé pour les tranchants.

La totalité de l'échantillon reçu par le laboratoire doit être utilisée pour la préparation du produit à tester. Seuls les échantillons très bien homogénéisés permettent d'obtenir des résultats reproductibles.

De nombreuses procédures spécifiques de préparation des échantillons peuvent être utilisées de manière satisfaisante. Celles que décrit le projet de norme du CEN « Dosage des éléments trace - Critères de performance et généralités, NBN EN 13804 : 2002 » ont été jugées suffisantes, mais d'autres peuvent être également valables.

2. Traitement de l'échantillon reçu par le laboratoire

L'échantillon global complet est broyé finement (le cas échéant) et soigneusement mélangé selon une méthode garantissant une homogénéisation complète.

3. Subdivision des échantillons pour des mesures exécutoires et des actions de recours

Les échantillons d'analyse destinés à des fins de contrôle, de recours et d'arbitrage sont prélevés sur les échantillons de laboratoire homogénéisés.

4. Méthodes d'analyse à utiliser par le laboratoire et modalités de contrôle du laboratoire

4.1. Définitions

Un certain nombre de définitions les plus communément utilisées à appliquer par le laboratoire sont les suivantes.

r = répétabilité: valeur en dessous de laquelle on peut s'attendre à ce que la différence absolue entre les résultats de deux tests individuels, obtenus dans des conditions de répétabilité (même échantillon, même opérateur, même appareillage, même laboratoire et court intervalle de temps), se situe dans une limite donnée de probabilité (en principe 95 %), d'où $r = 2,8 \times s_r$.

s_r = écart-type, calculé à partir des résultats obtenus dans des conditions de répétabilité.

RSD_r = écart-type relatif, calculé à partir des résultats obtenus dans des conditions de répétabilité $[(s_r / \bar{x}) \times 100]$, où \bar{x} représente la moyenne des résultats pour tous les laboratoires et échantillons.

R = reproductibilité: valeur en dessous de laquelle on peut s'attendre à ce que la différence absolue entre les résultats de tests individuels, obtenus dans des conditions de reproductibilité (un produit identique, obtenu par les opérateurs dans différents laboratoires utilisant la méthode de test normalisée) se situe dans une certaine limite de probabilité (en principe 95 %), d'où $R = 2,8 \times s_R$.

s_R = écart-type, calculé à partir des résultats obtenus dans des conditions de reproductibilité.

RSD_R = écart-type relatif, calculé à partir des résultats obtenus dans des conditions de reproductibilité $[(s_R / \bar{x}) \times 100]$.

$HORRAT_r$ = le RSD_r observé divisé par la valeur du RSD_r estimée à partir de l'équation de Horwitz, en présumant que $r = 0,66 R$.

$HORRAT_R$ = la valeur observée du RSD_R divisée par la valeur du RSD_R calculée à partir de l'équation de Horwitz. W Horwitz, "Evaluation of Analytical Methods for Regulation of Foods and Drugs", Anal. Chem., 1982, 54, 67A-76A.

U = l'incertitude élargie, utilisant un facteur d'élargissement de 2, qui donne un niveau de confiance d'environ 95 %.

4.2. Exigences spécifiques

Dans le cas où aucune méthode spécifique n'est prescrite au niveau communautaire pour la détermination des teneurs en étain dans les aliments en conserves, les laboratoires sont libres d'appliquer la méthode validée de leur choix pour autant qu'elle remplisse les critères de performance indiqués dans le tableau. L'idéal serait que la validation inclue un matériau de référence certifié.

Tableau - Critères de performance des méthodes d'analyse relatives à l'étain

Paramètre	Valeur/commentaire
Applicabilité	les denrées alimentaires figurant dans le Règlement (CE) n° 242/2004
Limite de détection	Pas plus de 5 mg/kg
Limite de quantification	Pas plus de 10 mg/kg
Précision	Valeurs $HORRAT_r$ ou $HORRAT_R$ inférieures à 1,5 lors de l'essai de validation
Récupération	80-105 % (comme indiqué dans l'essai collectif)
Spécificité	Pas d'interférences dues à la matrice ou spectrales

Critères de performance. — Approche de la fonction d'incertitude

Cependant, une approche fondée sur l'incertitude peut également être utilisée pour évaluer l'adéquation de la méthode d'analyse à appliquer par le laboratoire. Le laboratoire doit appliquer une méthode qui produira des résultats comportant une incertitude standard. L'incertitude standard maximale peut être calculée par la formule suivante :

$$U_f = \sqrt{(LOD/2)^2 + (0,1C)^2}$$

dans laquelle :

U_f = est l'incertitude standard maximale

LOD = est la limite de détection de la méthode

C = est la concentration présentant un intérêt.

Si une méthode d'analyse aboutit à des résultats présentant des mesures d'incertitude inférieures à l'incertitude standard maximale, la méthode sera aussi valable qu'une méthode satisfaisant aux critères de performance indiqués au tableau.

4.3. Calcul du taux de récupération et enregistrement des résultats

Le résultat analytique est enregistré sous forme corrigée ou non au titre de la récupération. Le mode d'enregistrement et le taux de récupération doivent être rapportés. Le résultat corrigé au titre de la récupération sert à vérifier le respect des exigences visées au point 5.

L'analyste tient dûment compte des lignes directrices élaborées sous l'égide de l'IUPAC/ISO/AOAC « Harmonised Guidelines for the Use of Recovery Information in Analytical Measurement ». ISO/AOAC/IUPAC Harmonised Guidelines for the Use of Recovery Information in Analytical Measurement. Edited by Michael Thompson, Steven L R Ellison, Ales Fajgelj, Paul Willetts and Roger Wood, Pure Appl. Chem., 1999, 71, 337-348.

Ces lignes directrices sont prises en considération lors de la détermination des facteurs récupération.

Le résultat d'analyse est consigné sous la forme $x \pm U$, où x représente le résultat d'analyse et U l'incertitude de mesure.

4.4. Autres considérations relatives à l'analyse

Test d'efficacité

La participation à des programmes visant à tester l'efficacité, conformes à l'« International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories » élaboré sous les auspices de l'IUPAC/ISO/AOAC est requise.

ISO/AOAC/IUPAC International Harmonised Protocol for Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories, Edited by M Thompson and R Wood, Pure Appl. Chem., 1993, 65, 2123-2144 (Also published in J. AOAC International, 1993, 76, 926).

Certains de ces programmes comprennent en particulier la détermination des teneurs en étain dans les denrées alimentaires et la participation à un tel programme est préférée à un programme général de détermination des teneurs en métaux dans les denrées alimentaires.

Contrôle interne de la qualité

Les laboratoires doivent pouvoir démontrer qu'ils appliquent des procédures de contrôle interne de la qualité. A titre d'exemple, on peut citer les « ISO/AOAC/IUPAC Guidelines on Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories ».

ISO/AOAC/IUPAC International Harmonised Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories, Edited by M Thompson and R Wood, Pure Appl. Chem., 1995, 67, 649-666.

Préparation de l'échantillon

Veiller à ce que la totalité de l'étain de l'échantillon soit mis en solution en vue de l'analyse. Il est notamment reconnu que le protocole de dissolution de l'échantillon doit être tel qu'aucune espèce Sn(IV) hydrolysée ne soit précipitée (c'est-à-dire les espèces telles que l'oxyde d'étain SnO_2 , $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Conserver les échantillons préparés dans 5 mol/l HCl. Toutefois, le SnCl_4 se volatilise rapidement; il ne faut pas faire bouillir les solutions.

5. Conformité du lot ou du sous-lot aux spécifications

A des fins de contrôle, le laboratoire de contrôle procède au moins à deux analyses indépendantes de l'échantillon de laboratoire et calcule la moyenne des résultats.

Le lot est accepté si la moyenne ne dépasse pas la teneur maximale respective définie par le Règlement (CE) n° 466/2001, compte tenu de l'incertitude de mesure et de la correction pour récupération.

Le lot est considéré comme non conforme à la teneur maximale définie dans le Règlement (CE) n° 466/2001 si la moyenne dépasse sans conteste la limite maximale, en tenant compte de l'incertitude de la mesure et de la correction pour récupération.

Vu pour être annexé à l'arrêté ministériel du 28 janvier 2005 portant fixation des méthodes d'analyse pour le contrôle officiel des teneurs en étain des aliments en conserves.

R. DEMOTTE

Bijlage

BEREIDING VAN DE MONSTERS EN ALGEMENE CRITERIA VOOR DE ANALYSEMETHODEN DIE WORDEN GEBRUIKT VOOR DE OFFICIËLE CONTROLE OP HET TINGEHALTE IN BEPAALDE LEVENSMIDDELEN

1. Voorzorgsmaatregelen en algemene overwegingen voor tin

Een eerste vereiste is dat een representatief, homogeen laboratoriummonster wordt verkregen zonder dat daarbij secundaire verontreinigingen worden geïntroduceerd.

De analist moet ervoor zorgen dat de monsters tijdens de bereiding niet worden gecontamineerd. Alle apparatuur die met het monster in aanraking komt, dient zo veel mogelijk gemaakt te zijn van een inerte kunststof, zoals polypropyleen, PTFE, enz. en moet met zuur worden schoongemaakt om het contaminatierisico zo klein mogelijk te maken. Voor snijkanten messen kan roestvast staal van hoge kwaliteit worden gebruikt.

Voor de bereiding van het onderzoeksmateriaal moet al het monstermateriaal worden gebruikt dat naar het laboratorium is opgestuurd. Alleen volledig gehomogeniseerde monsters leveren reproduceerbare resultaten.

Er bestaan tal van geschikte specifieke monsterbereidingsprocedures die kunnen worden gebruikt. De procedures zoals beschreven in de ontwerp-CEN-norm « Determination of Trace Elements — Performance Criteria and General Considerations, NBN EN 13804 :2002 » bleken te voldoen, maar andere procedures kunnen evenzeer bruikbaar zijn.

2. Behandeling van het monster dat het laboratorium ontvangt

Het volledige verzamelmonster wordt (zo nodig) fijngemalen en zorgvuldig gemengd zodat een volledig homogeen product ontstaat.

3. Verdeling van de monsters voor vervolgmaatregelen en verhaal

De analysemonsters voor controle-, verhaal- en arbitrage doeleinden worden genomen uit de gehomogeniseerde laboratoriummonsters.

4. Door de laboratoria toe te passen analysemethoden en voorschriften inzake de controle op de laboratoria

4.1. Definities

Hieronder worden enkele van de meest gebruikelijke definities gegeven die voor de laboratoria van toepassing zijn.

r = herhaalbaarheid: waarde waarvoor geldt dat het absolute verschil tussen de resultaten van twee afzonderlijke bepalingen die onder herhaalbaarheidsomstandigheden zijn uitgevoerd (hetzelfde monster, dezelfde persoon, dezelfde apparatuur, hetzelfde laboratorium, en kort na elkaar) met de gekozen waarschijnlijkheid (in principe 95 %) daarbeneden ligt, zodat $r = 2,8 \times s_r$.

s_r = standaardafwijking, berekend op basis van resultaten die onder herhaalbaarheidsomstandigheden zijn verkregen.

RSD_r = relatieve standaardafwijking, berekend op basis van resultaten die onder herhaalbaarheidsomstandigheden zijn verkregen $[(s_r/\bar{x}) \times 100]$, waarbij \bar{x} het gemiddelde is van de resultaten voor alle laboratoria en alle monsters.

R = reproduceerbaarheid: waarde waarvoor geldt dat het absolute verschil tussen de resultaten van afzonderlijke bepalingen die onder reproduceerbaarheidsomstandigheden zijn uitgevoerd (identiek monstermateriaal, bepalingen met de gestandaardiseerde testmethode uitgevoerd door personen in verschillende laboratoria) met de gekozen waarschijnlijkheid (in principe 95 %) daarbeneden ligt, zodat $R = 2,8 \times s_R$.

s_R = standaardafwijking, berekend op basis van resultaten die onder reproduceerbaarheidsomstandigheden zijn verkregen.

RSD_R = relatieve standaardafwijking, berekend op basis van resultaten die onder reproduceerbaarheidsomstandigheden zijn verkregen $[(s_R/\bar{x}) \times 100]$.

$HORRAT_r$ = de waargenomen RSD_r gedeeld door de met behulp van de vergelijking van Horwitz geschatte RSD_r , onder de aanname $r = 0,66 R$.

$HORRAT_R$ = de waargenomen RSD_R gedeeld door de met behulp van de vergelijking van Horwitz berekende RSD_R . (W Horwitz, "Evaluation of Analytical Methods for Regulation of Foods and Drugs", Anal. Chem., 1982, 54, 67A-76A.)

U = de uitgebreide onzekerheid, met een dekkingsfactor 2, die een betrouwbaarheidsniveau van ongeveer 95 % oplevert.

4.2. Specifieke voorschriften

Als op communautair niveau geen specifieke methode voor de bepaling van het tingehalte in levensmiddelen in blik is voorgeschreven, mogen de laboratoria zelf een gevalideerde methode kiezen, op voorwaarde dat die aan de in tabel vermelde prestatiekenmerken voldoet. Idealiter dient bij de validatie een gecertificeerd referentiemateriaal te worden opgenomen.

Tabel - Prestatiekenmerken van analysemethoden voor tin

Parameter	Waarde/opmerking
Van toepassing op	de in Verordening (EG) nr. 242/2004 genoemde levensmiddelen
Aantoonbaarheidsgrens	Maximaal 5 mg/kg
Bepaalbaarheidsgrens	Maximaal 10 mg/kg
Precisie	$HORRAT_r$ - of $HORRAT_R$ -waarden kleiner dan 1,5 in het validatieringonderzoek
Terugvindingspercentage	80-105 % (zoals aangegeven in het ringonderzoek)
Toepasbaarheid	Vrij van matrixeffecten en spectrale storingen

Prestatiekenmerken. — onzekerheidsfunctieaanpak

Om na te gaan of de door het laboratorium te gebruiken analysemethoden geschikt zijn, kan evenwel ook een onzekerheidsfunctieaanpak worden gebruikt. Het laboratorium kan een methode gebruiken die resultaten produceert binnen een maximumstandaardonzekerheid. De maximumstandaardonzekerheid kan worden berekend met de volgende formule :

$$U_f = \sqrt{(\text{LOD}/2)^2 + (0,1C)^2}$$

Waarbij :

U_f = de maximumstandaardonzekerheid is

LOD = de aantoonbaarheidsgrens van de methode is

C = de betrokken concentratie is.

Indien een analysemethode resultaten oplevert met onzekerheidsmetingen lager dan de maximumstandaardonzekerheid, dan is de methode even geschikt als een methode die aan de in tabel vermelde prestatiekenmerken voldoet.

4.3. Berekening van het terugvindingspercentage en rapportage van de resultaten

Het analytische resultaat wordt geregistreerd al dan niet met een correctie op basis van de terugvinding. De registratiewijze en het terugvindingspercentage moeten worden vermeld. Het voor de terugvinding gecorrigeerde analyseresultaat wordt gebruikt om te bepalen of aan de in punt 5 bedoelde eisen is voldaan.

Daarbij dient de analist nota te nemen van de onder IUPAC/ISO/AOAC opgestelde «Harmonised Guidelines for the Use of Recovery Information in Analytical Measurement». ISO/AOAC/IUPAC Harmonised Guidelines for the Use of Recovery Information in Analytical Measurement. Edited by Michael Thompson, Steven L R Ellison, Ales Fajgelj, Paul Willetts and Roger Wood, Pure Appl. Chem., 1999, 71, 337-348.

Deze Guidelines zijn een hulp bij het vaststellen van terugvindingsfactoren.

Het analyseresultaat wordt gerapporteerd als $x \pm U$, waarbij x het analyseresultaat en U de meetonzekerheid is.

4.4. Andere overwegingen betreffende de analyse

Proficiency tests

Deelname aan desbetreffende proficiency tests die voldoen aan het onder de auspiciën van IUPAC/ISO/AOAC opgestelde «International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories».

ISO/AOAC/IUPAC International Harmonised Protocol for Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories, Edited by M Thompson and R Wood, Pure Appl. Chem., 1993, 65, 2123-2144 (Also published in J. AOAC International, 1993, 76, 926).

Sommige van deze testprogramma's omvatten de bepaling van het tingealte in voedingsmiddelen en het wordt aanbevolen aan een dergelijk programma deel te nemen in plaats van aan een algemeen programma voor de bepaling van het gehalte aan metalen in voedingsmiddelen.

Interne kwaliteitscontrole

De laboratoria moeten kunnen aantonen dat zij over procedures voor interne kwaliteitscontrole beschikken. Voorbeelden daarvan zijn de «ISO/AOAC/IUPAC Guidelines on Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories».

ISO/AOAC/IUPAC International Harmonised Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories, Edited by M Thompson and R Wood, Pure Appl. Chem., 1995, 67, 649-666.

Bereiding van de monsters

Er moet voor worden gezorgd dat al het tin in het monster voor analyse in de oplossing wordt opgenomen. Met name moet de procedure voor oplossing van het monster zo zijn opgezet dat geen gehydrolyseerd Sn(IV) neerslaat (d.w.z. tin oxide SnO_2 , $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Bereide monsters moeten in 5 mol/l HCl worden bewaard. SnCl_4 verdampt echter snel, dus mogen de oplossingen niet gekookt worden.

5. Overeenstemming van de partij of subpartij met de eisen

Het controlelaboratorium voert op het laboratoriummonster voor controledoelinden minimaal twee onafhankelijke bepalingen uit en berekent het gemiddelde van de resultaten daarvan.

De partij wordt aanvaard als het gemiddelde niet hoger is dan het desbetreffende maximumgehalte zoals vastgelegd in Verordening (EG) nr. 466/2001, met inachtneming van de meetonzekerheid en de correctie voor terugvinding.

De partij is niet in overeenstemming met het in Verordening (EG) nr. 466/2001 vastgelegde maximumgehalte als het voor terugvinding gecorrigeerde gemiddelde buiten redelijke twijfel groter is dan dat maximumgehalte, met inachtneming van de meetonzekerheid en de correctie voor terugvinding.

Gezien om te worden gevoegd bij het ministerieel besluit van 28 januari 2005 tot vaststelling van analysemethoden voor de officiële controle op het tingealte in levensmiddelen in blik.