

**DECLARATION DE PRINCIPES DU CONSEIL DE L'EUROPE
RELATIVES AUX MATIÈRES DESTINÉES À ENTRER
EN CONTACT AVEC DES DENREES ALIMENTAIRES**

**DÉCLARATION DE PRINCIPES
RELATIVES AUX METAUX ET AUX ALLIAGES**

DOCUMENT TECHNIQUE

**LIGNES DIRECTRICES SUR LES MÉTAUX ET ALLIAGES
UTILISÉS
COMME MATIÈRES DESTINÉES À ENTRER EN CONTACT
AVEC DES DENRÉES ALIMENTAIRES**

(13.02.2002)

DOCUMENT TECHNIQUE

**LIGNES DIRECTRICES SUR LES MÉTAUX ET ALLIAGES UTILISÉS
COMME MATIÈRES DESTINÉES À ENTRER EN CONTACT AVEC
DES DENRÉES ALIMENTAIRES**

NOTE AU LECTEUR

Le présent document fait partie de la série des déclarations de politique générale du Conseil de l'Europe sur les matières et articles destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

Ces documents peuvent être consultés sur le site Internet du Service de la santé et de l'Accord partiel dans le domaine social et de la santé publique:

www.coe.fr/soc-sp

Pour toutes informations complémentaires, veuillez contacter:

M. Peter Baum
Service de la santé et de l'Accord partiel dans le
domaine social et de la santé publique
Conseil de l'Europe
Avenue de l'Europe
F – 67000 Strasbourg
Tél. +33 (0)3 88 41 21 76
E-mail: peter.baum@coe.int
Télécopie +33 (0)3 88 41 27 32

TABLE DES MATIERES

	Page
PARTIE I - Le Conseil de l'Europe et les matières entrant en contact avec les denrées alimentaires	
1. Le Conseil de l'Europe	7
2. L'Accord partiel dans le domaine social et de la santé publique	7
3. Comités du Conseil de l'Europe dans le domaine de la santé publique.....	8
4. Mandat du Comité d'experts sur les matières destinées à entrer en contact avec des denrées alimentaires	9
5. Tâches principales du Comité d'experts sur les matières destinées à entrer en contact avec des denrées alimentaires	10
PARTIE II - LIGNES DIRECTRICES SUR LES MÉTAUX ET ALLIAGES UTILISÉS COMME MATIÈRES DESTINÉES À ENTRER EN CONTACT AVEC DES DENRÉES ALIMENTAIRES	
Lignes Directrices Spécifiques	
1. Introduction	13
2. Statut légal des lignes directrices et de leurs mises à jour	13
3. Champ d'application.....	14
4. Conditions générales et recommandations	16
Lignes Directrices Spécifiques	
Aluminium.....	23
Chrome.....	27
Cuivre	31
Fer	35
Plomb	37
Manganèse.....	41
Nickel.....	43
Argent.....	47
Etain	49

Lignes Directrices Spécifiques

Titane	53
Zinc.....	55
Alliages autres que l'acier inoxydable	59
Annexe I - Eléments métalliques trouvés comme contaminants et impuretés.....	69
Annexe II – Comparaison des ingestions des métaux sélectionnés avec leur PTWI	79
Annexe III - Contenu en éléments naturels des denrées alimentaires.....	81

PARTIE I

LE CONSEIL DE L'EUROPE ET LES MATIERES ENTRANT EN CONTACT AVEC LES DENREES ALIMENTAIRES

1. Le Conseil de l'Europe

Fondé le 5 mai 1949 par dix pays européens, le Conseil de l'Europe est une organisation politique qui a pour but de réaliser une plus grande unité entre ses membres. Il regroupe aujourd'hui 43 Etats¹.

La principale mission du Conseil de l'Europe est le renforcement de la démocratie, des droits de l'homme et de l'Etat de droit et la définition de réponses communes aux défis politiques, sociaux, culturels et juridiques auxquels sont confrontés ses membres. Depuis 1989, l'Organisation a intégré la plupart des pays d'Europe centrale et orientale et leur a apporté son soutien dans la mise en œuvre et la consolidation de leurs réformes politiques, juridiques et administratives.

L'action du Conseil de l'Europe a débouché sur l'adoption de plus de 170 conventions et accords européens à ce jour, jetant les bases d'un espace juridique européen commun. Parmi ces textes figurent la Convention européenne des droits de l'homme (1950), la Convention culturelle européenne (1954), la Charte sociale européenne (1961), la Convention européenne pour la prévention de la torture (1987) et la Convention sur les droits de l'homme et la biomédecine (1997). De nombreuses recommandations et résolutions du Comité des Ministres proposent des orientations d'action aux gouvernements nationaux.

Le siège permanent du Conseil de l'Europe est à Strasbourg (France). Ses deux organes constitutifs sont le Comité des Ministres, qui regroupe les ministres des Affaires étrangères des 43 Etats membres, et l'Assemblée parlementaire, composée de délégués des 43 parlements nationaux. Le Congrès des pouvoirs locaux et régionaux de l'Europe représente les entités de l'administration locale et régionale des Etats membres. Un secrétariat européen multinational travaille au service de ces différents organes et des comités intergouvernementaux.

2. L'Accord partiel dans le domaine social et de la santé publique

Lorsque quelques Etats membres du Conseil de l'Europe désirent entreprendre une action à laquelle tous leurs partenaires européens ne souhaitent pas se joindre, ils peuvent conclure à un «Accord partiel», qui n'engage qu'eux-mêmes.

C'est ainsi que fut conclu, en 1959, l'Accord partiel dans le domaine social et de la santé publique.

1. Albanie, Andorre, Arménie, Autriche, Azerbaïdjan, Belgique, Bulgarie, Croatie, Chypre, République tchèque, Danemark, Estonie, Finlande, France, Georgie, Allemagne, Grèce, Hongrie, Islande, Irlande, Italie, Lettonie, Liechtenstein, Lituanie, Luxembourg, Malte, Moldova, Pays-Bas, Norvège, Pologne, Portugal, Roumanie, Fédération de Russie, Saint-Marin, République slovaque, Slovénie, Espagne, Suède, Suisse, «ex-République yougoslave de Macédoine», Turquie, Ukraine, Royaume-Uni de Grande Bretagne et d'Irlande du Nord.

Les domaines d'action de cet Accord sont les suivants:

- Protection de la santé publique
- Réadaptation et intégration des personnes handicapées.

L'Accord partiel dans le domaine de la Santé publique compte aujourd'hui 18 membres.¹

Les activités menées dans le cadre de l'Accord partiel sont confiées à des comités d'experts, responsables devant un comité directeur pour chaque domaine.

Les activités des comités de l'Accord partiel aboutissent parfois à l'élaboration de conventions ou d'accords, mais leur traduction concrète prend le plus souvent la forme de résolutions aux Etats membres, adoptées par le Comité des Ministres. Ces résolutions peuvent être considérées comme des déclarations de principe de politique générale à l'adresse des décideurs nationaux. Les gouvernements participent activement à leur formulation. Les délégués des comités de l'Accord partiel sont à la fois des experts dans leur domaine et des responsables chargés de la mise en œuvre de la politique gouvernementale au sein d'un ministère.

La procédure offre une très grande souplesse puisqu'elle permet à tout Etat de réserver sa position sur un point donné tout en laissant les autres poursuivre l'action à leur convenance. Un autre avantage tient au fait que les résolutions peuvent être facilement modifiées, le cas échéant. Les gouvernements, en outre, sont invités à rendre compte périodiquement de la mise en œuvre des mesures recommandées.

Une procédure moins formelle régit l'élaboration des documents techniques destinés à servir de modèle aux Etats membres et à l'industrie.

Les organes de l'Accord partiel dans le domaine social et de la santé publique entretiennent des relations de coopération étroite avec les structures compétentes d'autres institutions internationales, en particulier de la Commission européenne. Ils sont également en contact avec des ONG internationales et des entreprises industrielles travaillant dans des domaines identiques ou voisins.

3. Comités du Conseil de l'Europe dans le domaine de la santé publique

- Comité de santé publique (comité directeur)
- Comité d'experts sur les matières destinées à entrer en contact avec des denrées alimentaires

Groupes *ad hoc* du Comité d'experts:

- Groupe *ad hoc* sur les tests d'innocuité
- Groupe *ad hoc* sur les fibres recyclées (avec la participation de l'industrie)
- Groupe *ad hoc* sur les conditions d'essai pour les produits à base de papier et de carton (avec la participation de l'industrie)
- Groupe *ad hoc* sur l'ouate de cellulose (avec la participation de l'industrie)

1. Autriche, Belgique, Chypre, Danemark, Finlande, France, Allemagne, Irlande, Italie, Luxembourg, Pays-Bas, Norvège, Portugal, Slovaquie, Espagne, Suède, Suisse, Royaume-Uni de Grande Bretagne et l'Irlande du Nord.

- Groupe *ad hoc* sur les encres pour emballage (avec la participation de l'industrie)
 - Groupe *ad hoc* sur les revêtements (avec la participation de l'industrie)
 - Groupe *ad hoc* sur le liège (avec la participation de l'industrie)
 - Groupe *ad hoc* sur le caoutchouc (avec la participation de l'industrie)
- Comité d'experts sur la nutrition, la sécurité alimentaire et la santé du consommateur
 - Groupes *ad hoc* du Comité d'experts
 - Groupe *ad hoc* sur les aliments fonctionnels (avec la participation de l'industrie)
 - Groupe *ad hoc* sur les programmes de nutrition dans les hôpitaux
 - Groupe *ad hoc* sur la protection de produits stockés
 - Comité d'experts sur les matières aromatisantes
 - Groupe *ad hoc* du Comité d'experts:
 - Groupe *ad hoc* sur les principes actifs
 - Comité d'experts sur les produits cosmétiques
 - Groupe *ad hoc* du Comité d'experts:
 - Groupe *ad hoc* sur les ingrédients actifs ?
 - Comité d'experts des questions pharmaceutiques
 - Comité d'experts sur les médicaments soumis à ordonnance

4. Mandat du Comité d'experts sur les matières destinées à entrer en contact avec des denrées alimentaires

Les activités de santé publique menées dans le cadre de l'Accord partiel du Conseil de l'Europe ont pour objectif d'améliorer le niveau de la protection sanitaire des consommateurs et la sécurité alimentaire au sens large.

Le mandat du Comité d'experts sur les matières destinées à entrer en contact avec des denrées alimentaires (ci-après dénommé «Comité d'experts») s'inscrit dans le cadre de cet objectif et porte sur différents problèmes précis relatifs aux matières et articles entrant en contact avec des denrées alimentaires.

Les représentants des Etats membres de l'Accord partiel et les délégués du Comité d'experts sont à la fois des spécialistes du domaine des matières entrant en contact avec les denrées alimentaires et des responsables chargés de la mise en œuvre des politiques gouvernementales au sein d'un ministère dans leur pays.

La Commission européenne bénéficie de conditions de participation particulières aux travaux du Comité d'experts. Les organisations professionnelles européennes de l'industrie n'ont pas la possibilité d'envoyer des représentants aux réunions du Comité d'experts mais peuvent se faire représenter au niveau des groupes *ad hoc*, les instances consultatives du Comité. Les groupes *ad hoc* ne sont pas habilités à prendre des décisions formelles.

Des auditions sont régulièrement organisées entre le Comité d'experts et les associations professionnelles européennes de l'industrie sur certaines questions précises relatives au programme de travail.

5. Tâches principales du Comité d'experts sur les matières destinées à entrer en contact avec des denrées alimentaires

▪ Elaboration de résolutions

Les résolutions élaborées par le Comité d'experts sont approuvées par le Comité de santé publique et adoptées par le Comité des Ministres¹.

Elles constituent des déclarations de principe ou de politique générale à l'intention des décideurs des Etats membres de l'Accord partiel destinées à être prises en compte dans les lois et règlements nationaux sur les matières et articles pour contact alimentaire en vue d'une harmonisation de la réglementation au niveau européen.

Ces résolutions définissent le champ d'application, les spécifications et les restrictions concernant la fabrication des matières et articles destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

Des modifications leur sont apportées en fonction des besoins pour les conserver à jour.

▪ Elaboration de documents techniques

Les documents techniques élaborés par le Comité d'experts et/ou les groupes *ad hoc* sont approuvés par le Comité d'experts et adoptés par le Comité de santé publique. Ils ne sont pas soumis au Comité des Ministres.

Ces documents fournissent des modèles et les conditions à remplir dans le cadre des résolutions ou pour la mise en œuvre des politiques nationales.

Ils proposent des conseils pratiques pour l'application des résolutions et énoncent des normes techniques et/scientifiques pour la fabrication des matières et articles destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

Voici, à titre d'exemple, quelques titres de documents techniques:

Liste d'inventaire des substances utilisées dans la fabrication des matières et articles destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires

Lignes directrices concernant la fabrication des matières et articles destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires

1. Le Comité des Ministres est l'organe décisionnaire politique du Conseil de l'Europe. Il réunit les ministres des Affaires étrangères des 43 Etats membres ou leurs représentants permanents à Strasbourg. Il est investi d'une mission de suivi du respect des engagements pris par les Etats membres. Les résolutions élaborées dans le cadre de l'Accord partiel dans le domaine social et de la santé publique sont adoptées par le Comité des Ministres restreint aux représentants des Etats parties audit Accord.

Bonnes pratiques de fabrication concernant les matières et articles destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires

Conditions d'essai et méthodes d'analyse appliquées dans la fabrication des matières et articles destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires

Guide pratique destiné aux instances et aux personnes concernées par les résolutions et les documents techniques du Comité d'experts

- **Elaboration d'avis**

A la demande du Comité des Ministres et/ou du Comité de santé publique le Comité d'experts élabore des avis sur différentes questions relatives aux matières et articles entrant en contact avec des denrées alimentaires, qu'il soumet pour adoption à ses instances supérieures.

PARTIE II

LIGNES DIRECTRICES SUR LES MÉTAUX ET ALLIAGES UTILISÉS COMME MATIÈRES DESTINÉES À ENTRER EN CONTACT AVEC DES DENRÉES ALIMENTAIRES

1. Introduction

Les métaux et alliages sont utilisés comme matières destinées à entrer en contact avec des denrées alimentaires dans les équipements de transformation des denrées, les récipients et les ustensiles ménagers, mais aussi dans les feuilles d'emballage de ces denrées. Ils jouent le rôle de barrière de sécurité entre l'alimentation et le monde extérieur. Ils sont souvent couverts d'un revêtement de surface chargé de réduire la migration dans les aliments. En l'absence d'une telle protection, les matières destinées à entrer en contact avec des denrées alimentaires peuvent donner lieu à une migration d'ions métalliques dans les aliments et mettre ainsi en danger la santé du consommateur si la proportion de métal dépasse les limites recommandées, (si elles existent), ou entraîner une modification inacceptable de la composition de l'aliment ou encore une détérioration de ses caractéristiques organoleptiques. De ce fait, il est jugé nécessaire d'établir des lignes directrices pour contrôler ce secteur.

Ces lignes directrices ne traitent pas des problèmes suivants :

- Exposition par inhalation, contact cutané, etc. : les lignes directrices traitent uniquement de l'absorption des éléments métalliques par voie orale. L'inhalation, le contact cutané, etc. ne sont pas pris en compte dans ces lignes directrices bien que ces expositions puissent donner lieu à des implications toxicologiques.
- Les aspects nutritionnels : les lignes directrices traitent des éléments du point de vue de leur migration, et les considèrent ainsi comme substances contaminantes, même si certains d'entre eux sont essentiels à l'organisme.

1.1. Coopération avec l'industrie

Ces lignes directrices ont été élaborées par le Comité d'experts du Conseil de l'Europe sur les matières destinées à entrer en contact avec des denrées alimentaires, après consultation des représentants des associations professionnelles suivantes :

APEAL (Association des producteurs européens d'aciers pour emballage),
BCCCA (The Biscuit, Cake, Chocolate & Confectionery Alliance),
EUROFER (European Confederation of Iron and Steel Industries),
EUROMETAUX (Association européenne des métaux),
EIMAC (European Industry Metals and Alloys Classification Group), et
SEFEL (Société européenne de fabricants d'emballage métallique léger).

2. Statut légal des lignes directrices et de leurs mises à jour

Ces lignes directrices n'ont pas force de loi mais sont considérées comme document de référence par les Etats membres représentés au Comité d'experts du Conseil de l'Europe sur les matières destinées à entrer en contact avec des denrées alimentaires. Ce document a pour but d'aider les services publics, les industriels et les utilisateurs à assurer la conformité aux dispositions de l'article 2.2 de la directive 89/109/EEC des métaux et alliages en contact avec les denrées alimentaires.

Les lignes directrices sont considérées comme une procédure moins formelle que les résolutions. Il s'agit de documents techniques approuvés par le Comité d'experts. Ces lignes directrices seront actualisées par le Comité d'experts en tenant compte des développements techniques et/ou scientifiques.

3. Champ d'application

Ces lignes directrices s'appliquent à tous les types de matières et d'articles, fabriqués ou importés en Europe, destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, constitués totalement ou partiellement de métaux ou d'alliages (« matières métalliques »), entre autres les ustensiles ménagers et les équipements de traitement, par exemple les robots de cuisine, les bandes transporteuses, les emballages, les conteneurs, les casseroles, les mixeurs, les couteaux, fourchettes, cuillères, etc.

3.1. Définition des métaux et alliages

Les métaux sont généralement caractérisés par leurs propriétés chimiques et physiques à l'état solide. Les métaux correspondent à la catégorie de matières liées à l'échelle atomique par liaison métallique. La liaison métallique peut être décrite comme une collection d'ions métalliques positifs formant des réseaux cristallins étendus dans lesquels les électrons de valence sont partagés par l'ensemble de la structure. De telles structures sont à l'origine des propriétés suivantes de l'état métallique (Vouk, 1986) :

- Fort pouvoir réfléchissant responsable de l'éclat métallique caractéristique
- Grande conductivité électrique qui décroît avec l'élévation de la température
- Grande conductivité thermique
- Propriétés mécaniques telles que la solidité et la malléabilité

Les alliages métalliques sont composés de deux ou plusieurs éléments métalliques. Une définition plus précise des alliages est fournie dans la ligne directrice qui leurs est consacrée.

3.2. Métaux et alliages pris en considération par les lignes directrices

Ces lignes directrices abordent les matières métalliques suivantes :

- Aluminium
- Chrome
- Cuivre
- Fer
- Plomb
- Manganèse
- Nickel
- Argent
- Etain
- Titane
- Zinc
- Inox
- Autres alliages

Les lignes directrices traitent également du :

- Cadmium
- Cobalt
- Mercure

car ces métaux sont présents sous forme d'impuretés ou de contaminants dans certaines matières métalliques et peuvent, de ce fait, migrer dans les denrées alimentaires (voir Annexe 1).

D'autre part, l'antimoine, l'arsenic, le baryum, le molybdène, le thallium, et le magnésium pourraient être abordés ultérieurement dans l'Annexe 1.

Une ligne directrice relative au béryllium a été envisagée. Or, dans la mesure où ce métal intervient uniquement dans des alliages cuivre-béryllium utilisés pour des moules métalliques destinés à la fabrication de conteneurs en plastique, et qu'aucun transfert de béryllium au plastique n'a été noté, il n'a pas été jugé utile d'établir une ligne directrice pour le béryllium.

3.3. Métaux et alliages non-traités par les lignes directrices

Ces lignes directrices ne concernent pas les matières suivantes, bien qu'elles soient susceptibles de contribuer à l'ingestion de métaux :

- Les céramiques, le cristal, les encres d'impression, laques, aides à la polymérisation et autres types de matières, qui sont traitées par les législations spécifiques de l'Union européenne ou par les résolutions du Conseil de l'Europe. Cependant, en cas de migration de métaux dans les denrées alimentaires à partir de ces matières, cet apport doit également être pris en compte dans l'évaluation générale du contenu métallique des aliments consommés et dans l'exposition totale.
- Les exigences spéciales s'appliquant aux canalisations d'eau potable, sachant que cette dernière relève d'un domaine particulier couvert par une législation internationale distincte. De plus, l'eau potable n'est pas considérée comme une denrée alimentaire par tous les Etats membres.
- Les matières métalliques recouvertes d'un surfaçage formant une « barrière fonctionnelle » à la migration des métaux dans les denrées alimentaires de manière à réduire le risque potentiel de migration de ces métaux.
- Les jouets. Bien que les paquets de céréales et autres aliments contiennent souvent des jouets mis en contact direct avec l'aliment, les lignes directrices n'étudient pas la migration à partir des jouets.
- Les emballages actifs et autres articles actifs au contact des denrées alimentaires.

L'emballage actif est défini ici comme une matière ou un article au contact de la denrée alimentaire, dont le rôle ne se limite pas à former une barrière contre les influences extérieures. Il peut contrôler des événements intervenant dans l'emballage et y réagir. Certains articles au contact des denrées alimentaires sont expressément utilisés pour la migration des métaux dans les denrées alimentaires.

La migration est intentionnelle du fait de certains effets des métaux sur les aliments. C'est par exemple le cas du cuivre dans la fabrication du fromage et de l'étain dans certains aliments en conserve. L'emploi de métaux pour une migration intentionnelle est à rapprocher de l'usage d'additifs alimentaires et d'emballages actifs.

Ces matières contribuent tous à l'ingestion de métaux et leur incidence sur l'apport total absorbé doit être prise en compte dans l'évaluation sanitaire (voir aussi § 4.4). Toutefois, ces lignes directrices ne concernent que les matières et articles exclusivement composés de métal ou d'alliage.

4. Conditions générales et recommandations

4.1. Mesures sanitaires

En conformité avec l'article 2 de la directive 89/109/CEE, dans des conditions normales et prévisibles, les matières métalliques doivent répondre aux conditions suivantes :

Elles doivent être fabriquées en respectant les bonnes pratiques de fabrication et ne doivent transférer aucun de leurs composants aux denrées alimentaires dans des quantités susceptibles de :

- mettre en danger la santé humaine
- entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées alimentaires ou une détérioration de leurs caractéristiques organoleptiques.

Il faut souligner que la libération de substance par migration doit être réduite autant que faire se peut, non seulement pour des raisons sanitaires, mais aussi pour maintenir l'intégrité des denrées au contact.

Lorsque des limites de migration spécifiques ont été ou peuvent être définies, ces limites doivent être respectées en prenant en compte l'apport dû à la présence naturelle de métaux dans les aliments. En cas d'absence de définition de limites spécifiques, le degré de migration dans les denrées alimentaires doit être évalué en fonction des estimations sanitaires réalisées par des organes scientifiques reconnus si elles existent, et prendre tout particulièrement en compte dans l'exposition alimentaire la présence naturelle de métaux dans les denrées. (voir aussi § 4.4).

En cas de nécessité, les fabricants de métaux et alliages utilisés en contact avec les denrées alimentaires devraient fournir des indications sur les aspects de la fabrication, par exemple la composition, ou de l'usage qui influe sur la migration chimique. Il est de notoriété publique que la température et la durée de stockage ont une incidence sur la migration de composants des matières d'emballage dans certains types de denrées alimentaires. Les fabricants devraient apposer sur leurs produits des conseils d'utilisation. Cet étiquetage pourrait inclure par exemple des mentions restrictives concernant le stockage de denrées alimentaires très acides ou très salées. Il pourrait aussi faire état d'indications quant à la température de stockage des aliments crus de façon à minimiser la migration. L'étiquetage pourrait se présenter sous la forme « A maintenir à moins de 5° C si la durée de conservation dépasse 24 heures ». Ces exigences d'étiquetage ne s'appliqueraient pas aux conserves.

Remarque : il faut reconnaître que l'usage industriel et l'usage domestique des matières au contact des denrées alimentaires peuvent varier considérablement. L'environnement industriel implique en principe un contrôle de process, l'emploi répété du même équipement dans des conditions standard, la sélection et la qualification des matières au contact avec les aliments (équipement ou conditionnement) pour une même denrée et un même usage, et la possible responsabilité du fabricant en cas de préjudice pour les consommateurs. L'utilisation domestique implique normalement un vaste éventail d'aliments et de conditions de contact,

ainsi que l'emploi incontrôlé d'ustensiles, limité uniquement par des concepts tels que « l'usage courant » ou les conditions d'emploi raisonnablement prévisibles. Cela étant, si le fabricant faisait mention de conseils d'utilisation à l'attention des consommateurs, l'usage inadapté des matières au contact des denrées alimentaires pourrait être limité.

4.2. Mesures d'hygiène

Les matières au contact des denrées alimentaires devraient être conformes au chapitre V de l'annexe de la directive 93/43/EEC sur l'hygiène des denrées alimentaires. Le chapitre V traite des exigences en terme d'équipements et énonce ceci :

« Tous les articles, installations et équipements avec lesquels les denrées alimentaires entrent en contact doivent être propres et :

- a) doivent être construits, réalisés et entretenus de manière à réduire au maximum les risques de contamination des denrées alimentaires;
- b) à l'exception des récipients et emballages perdus, doivent être construits, réalisés et entretenus de manière à permettre un nettoyage approfondi et, au besoin, une désinfection, qui soient suffisants compte tenu des fins auxquelles ils sont destinés;
- c) doivent être installés de manière à permettre un nettoyage convenable de la zone environnante. »

4.3. Caractéristiques des tests de migration

Pour renforcer le principe d'inertie, le degré de migration des métaux dans les denrées alimentaires devrait être déterminé dans les pires conditions prévisibles, en tenant compte du contenu naturel en métal de l'aliment lui-même. Seule cette évaluation est utilisable pour établir la conformité avec ces lignes directrices.

Cependant, pour évaluer la libération potentielle maximale de ces métaux, en principe, le test de migration décrit dans l'annexe de la directive 97/48/EC est en principe recommandé à l'exception des denrées alimentaires acides. En fait, pour les denrées alimentaires acides et en attente de la sélection d'un média de test approprié¹, le test devrait être effectué sur les aliments eux-mêmes faute de quoi le phénomène de corrosion risque de se produire.

L'emploi d'une méthode de référence validée ou reconnue sur un plan général est recommandé pour la détermination du contenu en métal des denrées alimentaires ou des simulants. Cependant, l'élaboration de ces méthodes dépasse le cadre de ces lignes directrices.

4.4. Caractéristiques de l'évaluation sanitaire

Les évaluations sanitaires mentionnées dans ces lignes directrices n'ont trait qu'à l'absorption par voie orale et ne prennent de ce fait pas en considération les autres voies d'exposition (inhalation, dermique etc.).

Il est important de noter que la bio-disponibilité et la toxicité d'un métal peut dépendre du composé de métal ou de l'espèce ionique en présence (Florence et Batley, 1980). En général, la connaissance de la spéciation en liaison avec la migration et la toxicité des composés

¹ Une recherche est en cours au Nehring Institute pour sélectionner un média de test plus approprié que l'acide acétique 3 % employé dans le passé. D'autres recherches dans le domaine de la sélection de médias de test sont recommandées.

métalliques individuels est limitée. La spéciation chimique peut être définie en tant que détermination des concentrations individuelles des diverses formes chimiques d'un élément qui, ensemble, forment la concentration totale de cet élément dans l'échantillon (Florence et Batley, 1980). En ce qui concerne la toxicité du métal, il est généralement admis que l'ion métallique libre (hydraté) est la forme la plus toxique, alors que les liaisons métalliques très complexes sont beaucoup moins toxiques (Florence et Batley, 1980). Toutefois, le mercure déroge à cette règle.

Toute estimation de risque d'une substance susceptible de mettre en danger la santé humaine, par exemple les métaux, devrait tenir compte de l'exposition à toutes les sources intervenant dans l'absorption orale, y compris la migration à partir de matières destinées à être en contact avec la denrée alimentaire et, si elles existent, les autres sources de contamination alimentaire. Le contenu naturel en métaux des denrées alimentaires devrait également être pris en considération (voir tableau dans l'annexe III).

En principe, la quantité maximale de métaux absorbable par l'homme, toutes sources confondues, ne devrait pas excéder la TDI (tolerable daily intake ou dose journalière tolérable) ou la PTWI (provisionally weekly tolerable intake ou dose provisoire hebdomadaire tolérable) multipliée par un poids corporel de 60 kg, établies par le JECFA (Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires), le Comité scientifique pour l'alimentation de l'Union européenne (SCF) ou d'autres organes internationaux. En annexe II, les PTWI et TDI du JECFA sont répertoriées.

Cependant, il est à noter que les dépassements des valeurs de limites sanitaires évoquées ci-dessus doivent être considérés comme des actions non-conformes (c'est-à-dire des actions qui ne sont pas en conformité avec le principe d'inertie) et pas nécessairement comme des actions mettant en danger la santé humaine. En fait, pour déterminer le dépassement de la PTWI ou de la TDI, il est recommandé de prendre en compte la contribution du métal dans les denrées alimentaires et les habitudes alimentaires, en même temps que le taux de migration. Qui plus est, gardons à l'esprit que le JECFA a établi qu'une exposition brève à des taux excédant la dose provisoire hebdomadaire tolérable n'est pas un problème en soi, tant que la moyenne des doses individuelles sur de longues périodes n'excède pas le taux défini.

En cas d'absence de valeur limite sanitaire internationale, il est recommandé d'appliquer la méthode utilisée actuellement par les organes internationaux dans l'estimation des risques.

4.5. Domaines apparentés

Les spécifications techniques pour les matières métalliques définies dans la norme européenne EN ISO 8442-1 doivent être prises en compte.

Il serait fastidieux de mentionner tous les travaux apparentés qui ont été conduits concernant la migration, les tests de migration ou les évaluations toxicologiques des métaux et alliages. Cependant, les travaux d'évaluation et de contrôle des risques des substances existantes devraient être mentionnés. Ces travaux sont basés sur le règlement (EC) 793/93/EEC du 23 mars 1993 (L84 p. 1-75) et concernent entre autres le nickel, le chrome et le zinc.

4.5.1. Corrosion

La corrosion est un phénomène au cours duquel, en présence de moisissures et d'oxygène, le métal est soumis à une réaction électrochimique avec des composants des matières environnantes. Dans le cas simple d'une corrosion uniforme, cette réaction se traduit par la formation de composés du métal (par exemple des hydroxydes) à la surface du métal. La

vitesse de corrosion dépend en partie de la composition de la matière aqueuse : la corrosion du fer dans de l'eau très pure est considérablement plus lente que dans de l'eau contenant par exemple des acides ou des sels. La vitesse de corrosion dépend également de la solubilité des composés formés dans la matière et de leur vitesse de dissipation. Ainsi par exemple, les composés formés peuvent être éliminés rapidement dans une matière aqueuse coulante et connaissent une vitesse de corrosion élevée. Dans une matière statique, la vitesse de corrosion sera faible car la concentration ionique de la matière environnante augmente. Les produits de corrosion formés dans l'atmosphère, par exemple la rouille sur le fer ou le vert de gris sur le cuivre, sont plus ou moins adhérents. La rouille est principalement de l'oxyde ferrique hydraté qui contient habituellement de l'oxyde ferreux et est susceptible d'inclure des carbonates et/ou des sulfates de fer. De même, le vert de gris est essentiellement constitué d'hydrocarbonate de cuivre, mais peut contenir également des sulfates et des chlorures de cuivre. Cependant, la rouille se détache et peut facilement être éliminée alors que le vert de gris forme une patine stable.

Des schémas de corrosion plus complexes peuvent intervenir, par exemple la « corrosion par piqué ». Le piqué est le résultat d'une corrosion de zones limitées à la surface du métal, intervenant par exemple du fait de la présence d'impuretés ou d'imperfections à la surface du métal. Le piqué se traduit généralement par de petites zones très localisées de corrosion. Il peut toutefois y avoir des zones de corrosion beaucoup plus grandes sous la surface, pouvant avoir des incidences sérieuses sur la solidité du métal concerné.

4.5.2. Résistance à la corrosion

Certains métaux (par exemple l'aluminium, le chrome) sont rendus « passifs » (très résistants à la corrosion) par la formation spontanée, en présence d'oxygène, d'un film d'oxyde invisible et imperméable de quelques microns d'épaisseur. Cette couche passive est très résistante, très adhérente et se répare d'elle-même si elle est endommagée.

Une des principales raisons de la production et de l'emploi d'alliages métalliques est que ces alliages sont presque systématiquement plus résistants à la corrosion que leurs composants métalliques basiques.

Ceci est dû, en partie, au fait que la migration des éléments constitutifs est généralement bien moins importante que la migration à partir de métaux non alliés, en raison des liens micro-structurels des éléments dans les alliages. Les propriétés concernées des alliages sont décrites plus en détails dans la section consacrée aux alliages, ci-dessous.

Les aciers inoxydables, qui sont des alliages d'acier avec un minimum de 10,5% de chrome, sont considérablement plus résistants à la corrosion que l'acier lui-même. Cela s'explique, en partie, par les propriétés générales des alliages telles qu'évoquées ci-dessus, mais surtout parce qu'ils disposent en surface d'un « film passif » qui se forme naturellement et rapidement au contact de l'oxygène dans l'air ou dans l'eau. Les aciers inoxydables destinés au contact avec des denrées alimentaires sont toujours utilisés dans leur état passif. La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est traitée plus en détails dans la section consacrée expressément à ces aciers inoxydables.

4.6. Abréviations employées

ADI	Dose journalière acceptable.
FAO	Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture.
JECFA	Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires.
NOAEL	Dose sans effet nocif observé.

PMTDI	Dose provisoire journalière maximale tolérable.
PTWI	Dose provisoire hebdomadaire tolérable.
SCF	Comité scientifique sur l'alimentation de l'Union européenne.
TDI	Dose journalière tolérable.
WHO	Organisation mondiale de la santé (OMS) des Nations unies.

4.7. Références

Directive 89/109/EEC: European Community. Council directive on the approximation of the laws of the member states relating to materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. L40, p. 38.

Directive 93/43/EEC: Council directive on the hygiene of foodstuffs. L 175 p. 1-11.

Directive 97/48/EEC: European community. Council directive on control of migration from plastic articles. L 222 p. 10.

EN ISO 8442-1. European Standard. Materials and articles in contact with foodstuffs - cutlery and table hollow-ware - Part 1: Requirements for cutlery for the preparation of food (ISO/DIS 8442-1:1997). Final draft, May 1997.

Florence, T.M., Batley, G.E. (1980). Chemical speciation in natural waters. CRC Critical Reviews in Analytical chemistry. p. 219-296.

Vouk, V. (1986). General chemistry of metals. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B.: Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.

LIGNES DIRECTRICES SPECIFIQUES

Ligne directrice pour l'aluminium

Introduction

L'aluminium est le troisième élément le plus important de la croûte terrestre et il est largement répandu dans les minéraux (Codex, 1995). En raison de son caractère réactif, l'aluminium n'est pas présent dans la nature à l'état libre (Beliles, 1994). Beaucoup de ses composés naturels sont insolubles dans un environnement de pH neutre. Ainsi, les concentrations de cet élément dans l'eau douce et dans l'eau de mer sont généralement faibles, inférieures à 0,1mg/l. Les composés inorganiques de l'aluminium contiennent normalement de l'Al(III). L'aluminium pur présente de bonnes propriétés de travail et de façonnage, ainsi qu'une grande malléabilité, sa résistance mécanique étant faible. C'est pourquoi l'aluminium est fréquemment employé dans les alliages (Beliles, 1994).

Principales sources d'aluminium dans l'alimentation

La principale source d'aluminium provient des éléments naturels présents dans les denrées alimentaires. Les produits alimentaires n'ayant pas subi de transformation industrielle sont susceptibles de contenir entre 0,1 et 20 mg/kg d'aluminium. Les valeurs mesurées dans les aliments non traités varient considérablement : elles sont inférieures à 0,1 mg/kg pour les œufs, les pommes, le chou cru, le maïs et le concombre (ATSDR, 1997), mais atteignent 4,5 mg/kg pour le thé (Pennington et Jones, 1989; Pennington et Schoen, 1995; MAFF, 1993). Des valeurs bien supérieures ont été relevées dans certaines denrées traitées industriellement par adjonction de sels d'aluminium en guise d'additifs alimentaires. Toutefois, au sein de l'Union Européenne, l'emploi de sels d'aluminium en tant qu'additifs alimentaires est limité à certains produits tels que les scones (sorte de petits pains sucrés), tandis que l'aluminium lui-même n'est autorisé qu'à des fins décoratives en confiserie (Directive 95/2/EC). L'aluminium est également employé en thérapie médicale, jusqu'à 5g/personne/jour (Codex, 1995; Elinder & Sjögren, 1986; Lione, 1985).

Matières métalliques destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

L'usage de l'aluminium est fort répandu dans les matières susceptibles d'entrer au contact des denrées alimentaires. Il s'agit par exemple des casseroles, des ustensiles de cuisine recouvert d'aluminium, des cafetières, et des produits d'emballage tels que les plateaux, les boîtes de conserve, les couvercles et les clapets de fermeture (Elinder et Sjögren, 1986; Codex, 1995). Les matières qui entrent au contact des denrées alimentaires sont souvent recouvertes d'une couche de résine. Les alliages d'aluminium employés dans la composition des matières qui entrent au contact de l'alimentation sont susceptibles de contenir des éléments tels que le magnésium, la silicone, le fer, le manganèse, le cuivre et le zinc (Norme européenne EN 601; Norme européenne EN 602).

Autres matières destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Certains composés d'aluminium entrent dans la composition des colorants (Elinder et Sjögren, 1986).

Informations concernant la migration

L'aluminium et ses divers alliages sont très résistants à la corrosion (Beliles, 1994). Une fois exposé à l'air, le métal développe presque instantanément une mince pellicule d'AL₂O₃. La réaction est ensuite ralenti car la pellicule isole l'oxygène, et empêche toute nouvelle oxydation ou réaction chimique. La pellicule est incolore, résistante et ne s'écaille pas. Seuls quelques rares produits chimiques permettent de la dissoudre (Beliles, 1994).

L'aluminium réagit aux acides. L'aluminium pur est attaqué par la plupart des acides minéraux dilués. Avec un pH neutre, l'hydroxyde d'aluminium connaît une solubilité limitée. Toutefois, cette solubilité augmente de façon significative avec un pH inférieur à 4,5 ou supérieur à 8,5 (Elinder et Sjögren, 1986). Les alcalis attaquent rapidement l'aluminium pur et impur et dissolvent le métal (Hughes, 1992). C'est ainsi que l'aluminium est capable de migrer des surfaces non protégées qui entrent en contact avec les denrées alimentaires. La migration de l'aluminium à partir de surfaces recouvertes d'aluminium est quant à elle insignifiante. L'assimilation de l'aluminium provenant de matières non recouvertes mises au contact de la nourriture dépend en grande partie du degré d'acidité des aliments. Les fortes concentrations en sel (supérieures à 3,5% NaCl) sont également susceptibles d'accroître la migration. L'emploi de casseroles en aluminium non recouvertes, d'ustensiles de cuisine et de récipients chemisés d'aluminium peut augmenter la teneur en aluminium de certains types de denrées alimentaires, surtout s'il s'agit d'aliments liquides très acides ou salés, dont la durée de conservation est élevée. En règle générale, une cuisson entreprise dans des récipients en aluminium augmente de moins d'1 mg/kg la teneur en aluminium de la moitié des aliments analysés, et de moins de 10 mg/kg pour 80% des aliments analysés (Pennington et Jones, 1989). L'eau du robinet portée à ébullition durant 10 ou 15 minutes dans une casserole en aluminium peut engendrer une migration du métal jusqu'à 1,5 mg/l, selon le degré d'acidité de l'eau et la composition chimique des ustensiles en aluminium (Gramiccioni et al., 1996; Müller et al., 1993; Mei et al., 1993; Nagy et al., 1994). Une étude menée sur le sujet fait toutefois état de valeurs pouvant atteindre 5 mg/l (Liukkonen-Lilja et Piepponen, 1992). Les aliments qui absorbent le plus d'aluminium des récipients sont les aliments acides tels que les tomates, le chou, la rhubarbe, et de nombreuses baies (Hughes, 1992). Tandis que les acides fournissent les chiffres les plus élevés, les aliments alcalins (moins courants) et ceux ayant subi une forte adjonction de sel, assimilent plus encore l'aluminium (Hughes, 1992; Gramiccioni et al., 1996). Dans les boîtes de conserve en aluminium, la production de gaz hydrogène due à la migration de l'aluminium engendre un surcroît de pression dans l'habitable.

Il est connu que la température et la durée de stockage influent sur la migration de l'aluminium dans les denrées alimentaires. Une étude menée avec 3 % d'acide acétique (Gramiccioni et al., 1989), a montré que la migration était approximativement 10 fois supérieure à 40°C qu'à 5°C après 24 heures (pour des remarques d'ordre général sur les méthodes de test de la migration, reportez-vous à l'introduction). Les valeurs habituelles de la migration de l'aluminium à partir d'une feuille étaient inférieures à 0,05 mg/dm² à 5°C et proportionnellement de 6 mg/dm² à 40°C. Le degré de migration était toutefois bien plus élevé après 10 jours : 0,5 mg/dm² à 5°C et 96 mg/dm² à 40°C (Gramiccioni et al., 1989).

Mesures de sécurité

- Le JECFA (1989) a défini en 1988 une PTWI de 7 mg/kg de poids corporel pour une ingestion totale, incluant les additifs alimentaires comprenant des sels d'aluminium.
- Selon l'OMS (1993), il n'existe aucune valeur guide fondée sur des critères de santé pour l'eau potable. Toutefois, la directive 98/83/EC sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine indique une valeur standard de 0,2 mg/l comme compromis entre l'utilisation acceptable de sels d'aluminium dans le traitement de l'eau potable et le jaunissement de l'eau distribuée.

- L'ingestion moyenne d'aluminium dans les aliments au Royaume Uni est de 10 mg/personne/jour (MAFF, 1998). Certains produits pharmaceutiques sont susceptibles d'induire un apport supplémentaire en aluminium.
- L'exposition à l'aluminium n'est généralement pas nocive (ATSDR, 1997). Les reins sécrètent de l'aluminium et seule une dose minimale est assimilée (JECFA, 1989). Les sels d'aluminium solubles sont toutefois plus facilement absorbés. Les patients atteints d'une insuffisance rénale traitée par dialyse peuvent présenter un taux d'aluminium supérieur dans le sang. Autrefois, certains patients dialysés ont présenté des symptômes neurologiques révélant une intoxication à l'aluminium due à un traitement inadapté qui n'est plus appliqué à l'heure actuelle. Ces symptômes ont parfois été confondus avec ceux de la maladie d'Alzheimer. L'OMS en a conclu que l'aluminium n'est pas à l'origine de la maladie d'Alzheimer (IPCS 1997).

Conclusions et recommandations

- Afin de réduire au maximum la migration, il est indispensable de limiter l'emploi de récipients en aluminium non surfacés pour la conservation de denrées alimentaires liquides très acides (par exemple, les jus de fruits) ou à forte teneur en sel.
- Les fabricants doivent impérativement faire mention à l'attention des utilisateurs de la présence d'aluminium non surfacé. L'étiquette, judicieusement apposée, pourrait être libellée de la sorte « Information utilisateur : n'employez pas cet ustensile pour conserver des aliments humides acides ou salés, ou après cuisson » ou « A usage exclusif pour conservation des aliments au réfrigérateur ».
- L'indication doit être fournie par les fabricants d'ustensiles en aluminium non surfacés quelle que soit l'utilisation de leurs produits avec des denrées alimentaires très acides ou à forte teneur en sel.
- Les produits manufacturés doivent respecter le Guide de bonnes pratiques de fabrication en ce qui concerne les produits semi-finis destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.

Références

1. ATSDR (1997). Toxicological profile for aluminium. Draft for public comment. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
2. Beliles, R.P. (1994). The metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
3. Codex Alimentarius Commission (1995). Doc. no. CX/FAC 96/17. Joint FAO/WHO food standards programme. Codex general standard for contaminants and toxins in foods.
4. Directive 95/2/EC: European Community. European Parliament and Council Directive on food additives other than colours and sweeteners.
5. Directive 98/83/EC: Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.
6. Elinder and Sjögren (1986). Aluminium. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B.: Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
7. European Standard CEN EN 601. Aluminium and aluminium alloys - Castings - Chemical composition of castings for use in contact with food.

8. European Standard CEN EN 602. Aluminium and aluminium alloys - Wrought products - Chemical composition of semi products used for the fabrication of articles for use in contact with food.
9. Gramiccioni, L. et al. (1989). An experimental study about aluminium packaged food. In: "Nutritional and Toxicological aspects of food processing". Proceedings of an international symposium, Rome, April 14-16, 1987. Walker, R. and Quattrucci Eds. Taylor & Francis London, p. 331-336.
10. Gramiccioni, L., Ingrao, G., Milana, M.R., Santaroni, P., Tomassi, G. (1996). Aluminium levels in Italian diets and in selected foods from aluminium utensils. *Food Additives and Contaminants*. Vol. 13(7) p. 767-774.
11. Hughes, J.T. (1992). Aluminium and your health. British Library Cataloguing in Publication Data, Rimes House.
12. IPCS (1997). IPCS report no. 194: Environmental Health Criteria - aluminium. World Health Organization.
13. JECFA (1989). Evaluation of certain food additives and contaminants. Thirty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 776.
14. Lione, A. (1985). Aluminium toxicology and the aluminium-containing medication. *Pharmacol. Ther.* Vol. 29 p. 225-285.
15. Liukkonen-Lilja, H. and Piepponen (1992). Leaching of aluminium from aluminium dishes and packages. *Food Additives and Contaminants*, vol 9(3) p. 213-223.
16. MAFF (1998). Lead arsenic and other metals in food. Food surveillance paper no. 52. The Stationery Office, London. ISBN 0 11 243041 4.
17. Mei, L., Yao, T. (1993). Aluminium contamination of food from using aluminium ware. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* Vol. 50 p. 1-8.
18. Müller, J.P., Steinegger, A., Schlatter, C. (1993). Contribution of aluminium from packaging materials and cooking utensils to the daily aluminium intake. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* Vol. 197 p. 332-341.
19. Nagy, E., Jobst, K. (1994). Aluminium dissolved from kitchen utensils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* Vol. 52 9. 396-399.
20. Pennington, J.A.T., Jones, J.W. (1989). Dietary intake of aluminium. *Aluminium and Health – A critical review*. Gitelman, p. 67-70.
21. Pennington, J.A.T., Schoen, S.A. (1995). Estimates of dietary exposure to aluminium. *Food additives and contaminants*, vol. 12 no. 1, p. 119-128.
22. WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. volume 1, Recommendations.

Ligne directrice pour le chrome

Introduction

Le chrome est présent dans l'environnement principalement sous l'état trivalent. **Le chrome hexavalent ou les chromates sont également observés dans l'environnement dans des quantités infimes et proviennent habituellement de sources anthropogéniques** (Beliles, 1994). Le Cr(III) a la capacité de former des complexes forts et inertes avec une large variété de ligands organiques et inorganiques naturels (Florence et Batley, 1980). Dans la plupart des terres et roches de fondement, le chrome est maintenu sous l'état trivalent (Florence et Batley, 1980). Le chrome est un élément indispensable à l'être humain. On en trouve de faibles teneurs dans la majorité des matières biologiques.

Principales sources de chrome dans l'alimentation

Les céréales, la viande et les légumes sont les principales sources de chrome dans l'alimentation, tandis que le poisson, l'huile végétale et les fruits n'en contiennent que d'infimes quantités (Codex, 1995). La majeure partie des denrées alimentaires présentent des taux inférieurs à 0,1 mg de chrome par kg (Nordic Council of Ministers, 1995). Dans les aliments, le chrome est présent surtout sous son état trivalent (Codex, 1995). A l'instar de tous les métaux, une contamination alimentaire peut résulter de retombées atmosphériques. (Codex, 1995).

Matières métalliques destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Le chrome est présent dans certains types de boîtes de conserve et d'ustensiles de cuisine. Dans les boîtes de conserve, il permet de passiver la surface en fer-blanc. Le chrome intervient dans la production d'acier inoxydable (inox) de diverses sortes ainsi que dans les alliages de fer, de nickel et de cobalt. Les deux catégories de chrome les plus importantes employées dans l'industrie des alliages sont le ferrochrome et le chrome métal (Langaard et Norseth, 1986). Le chrome à teneur en acier inoxydable (voir lignes directrices sur l'acier inoxydable) est l'une des principales matières de contact alimentaire utilisées : pour le transport, par exemple les citernes de lait, pour les équipements de transformation, par exemple dans l'industrie des produits laitiers et du chocolat, dans le traitement des fruits tels que les pommes, le raisin, les oranges et les tomates, les conteneurs du type citernes de vin, pour les cuves de brasserie et les tireuses à bière pression, pour le traitement des aliments secs tels que les céréales, la farine et le sucre, pour les ustensiles tels que les mixers et les pétrins, dans les abattoirs, dans le traitement du poisson, dans la quasi intégralité des équipements employés dans les cuisines professionnelles (restaurants, hôpitaux), dans les bouilloires électriques, les appareils ménagers et équipements de cuisine de tout genre comme les éviers et les égouttoirs, dans les récipients, les couteaux, cuillères et fourchettes. Le chrome est également employé pour revêtir d'autres métaux, les protégeant ainsi de la corrosion grâce à la pellicule passive qui se développe à la surface du chrome.

Autres matières destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Des composés de chrome sont présents dans les poteries, les vernis, le papier et les teintures (Langaard et Norseth, 1986).

Informations concernant la migration

Les denrées alimentaires mises en conserve dans des boîtes non laquées et d'autres aliments préparés (particulièrement les aliments acides tels que les jus de fruits), peuvent présenter des teneurs en chrome sensiblement plus élevées que les aliments frais. Une faible migration du chrome des conserves vers l'alimentation est susceptible d'augmenter légèrement la dose de métal ingérée. L'importance du phénomène reste toutefois négligeable. Le chrome migre depuis les matières et les objets sous l'état Cr(III) et non Cr(VI) (Guglhofer et Bianchi, 1991). Le Cr(III) ne contamine pas les denrées alimentaires dans un environnement de pH neutre. Ainsi, la migration de Cr(III) dans les aliments de pH 5 ou plus est limitée. Le développement de Cr(VI) à la suite d'une conversion de Cr(III) dans l'eau est impossible. On peut donc en conclure l'absence de formation de Cr(VI) dans les denrées alimentaires. C'est la raison pour laquelle le Cr(VI) n'est habituellement pas considéré comme problématique dans les matières destinées à entrer en contact avec l'alimentation. Nous savons également que la migration du chrome à partir d'objet en acier inoxydable est minime et qu'elle ne se produit qu'à l'état Cr(III) (Cunat, 1997). Grâce à la présence de chrome, l'acier inoxydable résiste à la corrosion qu'engendrent les aliments et est de nettoyage facile garantissant ainsi une hygiène dans la préparation et la manipulation des aliments. Le chrome est l'un des métaux qui développent naturellement une pellicule passive anticorrosion lorsqu'il entre au contact de l'eau et de l'air (voir section sur la corrosion en introduction).

Mesures de sécurité

- Le JECFA n'a pas entrepris d'évaluation spécifique du chrome.
- Le SCF a jugé tellement sommaires les données sur l'importance et le métabolisme du chrome, qu'il n'a pas été en mesure de spécifier de normes de sécurité (SCF, 1993).
- L'OMS (1993) a défini une concentration maximale acceptable du chrome dans l'eau potable de 0,05 mg/l de Cr(VI).
- De récentes estimations ont révélé que l'apport quotidien du chrome par l'alimentation variait de 0,025 à 0,2 mg/jour (Codex, 1995).
- La valence du chrome concernée est très importante pour en définir la toxicité. Le Cr(III), l'état d'oxydation le plus stable dans les matières biologiques, est un élément indispensable au métabolisme normal du glucose, tandis que le Cr(VI) est hautement nocif (Beliles, 1994; Costa, 1997; Nordic Council of Ministers, 1995). Le Cr(III) est faiblement toxique en raison de son absorption limitée (environ 0,5%) (Nordic Council of Ministers, 1995). Les effets toxiques du chrome sont imputables au Cr(VI) (Nordic Council of Ministers, 1995), en raison de sa forte absorption, de la facilité avec laquelle il pénètre les membranes cellulaires, et de ses propriétés de génotoxicité et d'oxydation (Codex, 1995).

Conclusions et recommandations

Bien qu'il n'existe aucune évaluation spécifique sur le chrome, il semblerait que le chrome anthropogénique ne constitue pas de menace pour la santé car l'apport recommandé est supérieur aux valeurs réelles. Toutefois,

- Il serait nécessaire qu'une évaluation spécifique soit menée par exemple par le SCF. Elle devrait entre autre analyser les risques d'allergie au chrome, car il existe au moins une référence faisant état d'une réaction allergique au chrome (Veien et al., 1994).

Références

1. Beliles, R.P. (1994). The metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
2. Codex Alimentarius Commission (1995). Doc. no. CX/FAC 96/17. Joint FAO/WHO food standards programme. Codex general standard for contaminants and toxins in foods.
3. Costa, M. (1997). Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans. *Critical Reviews in Toxicology*. 27(5) p. 431-442.
4. Cunat, P.-J. (1997). Healthy eating and drinking with stainless steel. 1st SS congress, Thailand, Dec. 1997.
5. Guglhofer, J., Bianchi, V. (1991). Metals and their compounds in the environment. VCH Verlag, Weinheim, Germany.
6. Florence, T.M., Batley, G.E. (1980). Chemical speciation in natural waters. *CRC Critical Reviews in Analytical chemistry*. p. 219-296.
7. Langaard, S., Norseth, T. (1986). Chromium. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
8. Nordic Council of Ministers (1995). Risk evaluation of essential trace elements - essential versus toxic levels of intake. Report of a Nordic project group. Ed.: Oskarsson, A. Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Denmark.
9. SCF (1993). Report of the Scientific Committee for food (thirty-first series). Nutrient and energy intakes for the European Community.
10. Veien, N.K., Hattel, T., Laurberg, G. (1994). Chromate-allergic patients challenged orally with potassium dichromate. *Contact dermatitis*. 31 p. 137-139.
11. WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Volume 1. Recommendations.

Ligne directrice pour le cuivre

Introduction

Le cuivre existe en une concentration de 70 mg/kg dans la croûte terrestre (Beliles, 1994). Le cuivre connaît deux états d'oxydation : Cu(I) (cuivreux) et Cu(II) (cuivrique). Le cuivre peut également intervenir à l'état trivalent suite à certaines réactions chimiques. Il est l'un des agents métalliques oxydants biochimiques les plus puissants. Le cuivre est un élément essentiel à l'homme (Aaseth et Norseth, 1986). Il a également la caractéristique de restreindre la croissance bactérienne, par exemple les légionelles, dans les systèmes d'eau potable (Rogers et al., 1994).

Principales sources de cuivre dans l'alimentation

Le cuivre est naturellement présent dans la plupart des denrées alimentaires sous la forme d'ions cuivre ou de sels de cuivre (Codex, 1995). En général, la concentration de cuivre dans les denrées alimentaires est d'environ 2 mg/kg ou moins, les principales sources étant la viande, les abats, le poisson, les noix de pécan, le lait, le chocolat et les légumes verts (Aaseth et Norseth, 1986). Toutefois, des taux allant jusqu'à 39 mg/kg ont été observés pour le foie et le cacao (voir annexe III).

Matières métalliques destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Les récipients en cuivre étaient traditionnellement utilisés dans beaucoup d'activités de transformation alimentaire, par exemple les brasseries ou les distilleries, la fabrication du fromage, du chocolat, des légumes secs, du jambon et de la confiserie. Dans les ustensiles alimentaires, le cuivre est en principe employé sous forme non alliée, par exemple dans les casseroles, qui sont souvent enduites d'un revêtement intérieur d'étain ou d'acier inoxydable. Le cuivre est utilisé dans des alliages, en particulier le laiton, le bronze et le maillechort (British Non-Ferrous Metals Federation, 1997).

Autres matières destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Aucune information disponible.

Informations concernant la migration

Le cuivre est lentement attaqué par l'acide chlorhydrique dilué ou l'acide sulfurique dilué, il est soluble dans l'eau ammoniacale (Beliles, 1994). Les denrées alimentaires acides peuvent ronger le cuivre des ustensiles. Ainsi, les denrées alimentaires sont susceptibles de contenir du cuivre du fait de la migration depuis les matières au contact des aliments, par exemple les ustensiles, les tuyauteries en cuivre etc. (Codex, 1995) ou de l'emploi d'eau potable provenant de tuyauteries en cuivre et intervenant dans la préparation des denrées. Dans certains cas, une forte migration du cuivre peut entraîner une décoloration. La migration du cuivre dans des confiseries cuites à 125-140 °C et à un pH de 5,1-6,0 augmente en moyenne la concentration de cuivre dans les sucreries de 0,13 mg/kg à 0,25 mg/kg (commentaire écrit de BCCCA, 1999).

Mesures de sécurité

- Le JECFA (1982) a établi une PMTDI de 0,5 mg/kg de poids corporel.
- L'exigence journalière de 0,05 mg/kg de poids corporel a été définie par le JECFA en 1982.
- Le SCF (1993) a proposé une limite supérieure de 10 mg/jour.
- L'OMS (1998) a défini une valeur guide fondée sur des critères de santé pour le cuivre de 2 mg/l pour l'eau potable, du fait d'un certain nombre d'incertitudes dans la relation dose-réponse entre le cuivre dans l'eau potable et des effets gastro-intestinaux aigus sur l'homme.
- La dose alimentaire moyenne totale de cuivre varie de 0,9 à 2,2 mg/jour, dépassant occasionnellement 5 mg/jour (IPCS, 1998).
- Les risques d'effets nocifs sur la santé sont plus importants en cas de carences en cuivre qu'en cas d'excès en cuivre. Une toxicité aiguë liée à l'ingestion de cuivre est peu fréquente chez l'homme. Toutefois, si elle intervient, elle est le plus souvent la conséquence de la migration du cuivre dans les boissons (y compris l'eau potable) ou de l'ingestion accidentelle ou délibérée d'importantes quantités de sels de cuivre. Les symptômes éventuels comprennent des vomissements, une léthargie, une anémie hémolytique aiguë, des troubles rénaux et du foie, une neurotoxicité, une tension artérielle plus forte et une respiration accélérée. Dans certains cas, ces symptômes sont suivis d'un coma et du décès de la personne (Environmental Health Criteria for Copper, 1996).

Conclusions et recommandations

- Le niveau de contamination au cuivre observé ne constitue pas un problème de sécurité. Il est recommandé d'éviter le contact direct des denrées alimentaires avec des ustensiles en cuivre en cas d'effets organoleptiques inacceptables. Il n'y a pas de recommandation spécifique ou de restriction dans l'emploi d'articles en cuivre surfacé d'étain, d'acier inoxydable ou de toute autre matière appropriée. La recommandation générale devrait être prise en compte lors de l'évaluation des denrées alimentaires individuelles en contact avec des ustensiles en cuivre.
- La migration intentionnelle du cuivre, par exemple dans les fromages, dans la fabrication desquels le cuivre joue un rôle actif, est traitée ailleurs.

Références

1. Aaseth, J., Norseth, T. (1986). Copper. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
2. Beliles, R.P. (1994). The metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
3. British Non-Ferrous Metals Federation (1997). Written comments on the draft guideline.
4. Codex Alimentarius Commission (1995). Doc. no. CX/FAC 96/17. Joint FAO/WHO food standards programme. Codex general standard for contaminants and toxins in foods.
5. Environmental Health Criteria for Copper (1996). PCS/EHC 96.28 unedited, page 9.
6. IPCS EHC 200 Copper (1998). Environmental Health Criteria 200. World Health Organization, Geneva.
7. JECFA (1982). Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-sixth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 683.
8. Rogers, J., Dowsett, A.B., Dennis, P.J., Lee, J.V., Keevil, C.W. (1994). Influence of plumbing materials on bio film formation and growth of *Legionella pneumophila* in notable water systems. Appl. Environ. Microbiol. p. 1842-1851.

9. SCF (1993). Reports of the Scientific Committee for Food. Thirty-first series. Nutrient and energy intakes for the European Community.
10. WHO (1998). Guidelines for drinking-water quality. Addendum to Volume 1, Recommendations.

Ligne directrice pour le fer

Introduction

En terme d'abondance dans la croûte terrestre, le fer arrive en quatrième position, avec 5% (Beliles, 1994). Le fer est utilisé dans la production d'acier. Les principaux composés du fer sont ferreux Fe(II) et ferriques, Fe(III) (Beliles, 1994). Le fer est essentiel à la synthèse des pigments sanguins. Pour un état de santé satisfaisant, le corps contient environ 4 g de fer (Beliles, 1994). L'hémoglobine retient la plus grande quantité de fer du corps humain (67%), principalement dans les globules rouges (Beliles, 1994).

Principales sources de fer dans l'alimentation

Le fer est présent dans la plupart des aliments et des boissons. En général, le foie, les rognons, le muscle, le jambon, le jaune d'œuf et les graines de soja contiennent des concentrations de fer de l'ordre de 30-150 mg/kg (Elinder, 1986). Dans certains pays, la céréale consommée la plus fréquemment, par exemple la farine de blé, est enrichie en fer pour fournir la quantité de fer requise dans l'alimentation (Nordic Council of Ministers, 1995).

Matières métalliques destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Le fer intervient dans la fabrication d'une grande variété d'ustensiles de cuisine. Le fer est présent dans les boîtes de conserve et couvercles en acier, et dans les systèmes de fermeture de bocaux et pots en verre. De plus, le fer en tant que fonte est utilisé dans les batteries de cuisine. Le fer est le principal élément constitutif de l'acier qui contient également de faibles quantités de certains autres métaux tels que le chrome, le manganèse, le molybdène, et le nickel (Elinder, 1986). Le fer est employé dans l'acier : avec un surfaçage d'étain (fer blanc) souvent utilisé avec un revêtement intérieur à base de résine, ou avec un surfaçage par dépôt électrolytique de chrome systématiquement accompagné d'un revêtement intérieur à base de résine.

Autres matières destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Les différentes formes d'oxyde de fer sont utilisées comme pigments de peinture (Beliles, 1994), certains étant autorisés pour la coloration directe des aliments. Les sels solubles sont diversement utilisés en tant que pigments dans les matières métalliques au contact des denrées alimentaires (Beliles, 1994).

Informations concernant la migration

La contamination par le fer des denrées alimentaires peut provenir des équipements de transformation des denrées, des conteneurs et autres ustensiles utilisés avec les aliments. Le fer qui filtre des aliments en conserve varie selon la durée de stockage du produit alimentaire. Quelques rares cas de libération de très grandes quantités de fer par des matières au contact des denrées alimentaires, tels que les ustensiles de cuisine en fer, ont été observés (Codex, 1995).

Mesures de sécurité

- Le JECFA (1983) a établi une PMTDI de 0,8 mg/kg de poids corporel. Cette valeur s'applique au fer de toute provenance hormis les oxydes de fer utilisés comme agents colorant, les compléments de fer ingérés durant la grossesse et l'allaitement et les compléments de fer liés à des exigences cliniques particulières. La valeur est 8 fois inférieure à la dose toxique aiguë.
- Le SCF (1993) a estimé que le problème avec le fer se pose en terme de carence.
- L'OMS (1993) a proposé de ne pas définir de valeur guide fondée sur des critères de santé pour le fer dans l'eau potable.
- La dose recommandée est de 10-15 mg/jour (Nordic Council of Ministers, 1995).
- La dose moyenne est de 15 mg/jour (Beliles, 1994). Une marge de sécurité entre la dose tolérable et la dose essentielle n'est que de 4-6 pour les femmes.
- Le fer est un oligo-élément essentiel (JECFA, 1983). Le fer pose le plus souvent un problème de déficience et non pas un problème toxicologique. Le manque de fer est généralement connu pour être la déficience nutritionnelle la plus courante, aussi bien dans les pays développés que sous-développés (Nordic Council of Ministers, 1995). Certains sels de fer, essentiellement des sulfates ferreux et des ferreux succinates, sont fréquemment utilisés pour le traitement et la prévention des carences en fer chez l'homme (Beliles, 1994). Dans des conditions normales, environ 5-15% du fer est absorbé (Elinder, 1986). L'ingestion de sels de fer solubles par les enfants, à des doses excédant 0,5 g de fer, peut provoquer de graves lésions de l'appareil gastro-intestinal, suivies d'acidose métabolique, de choc hépatique et d'hépatite toxique (Elinder, 1986).

Conclusions et recommandations

Les niveaux de migration observés ne constituent pas un problème de sécurité.

Références

1. Beliles, R.P. (1994). The metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. Fourth Edition. Volume 2, part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
2. Codex Alimentarius Commission (1995). Doc. no. CX/FAC 96/17. Joint FAO/WHO food standards programme. Codex general standard for contaminants and toxins in foods.
3. Elinder, C.-G. (1986). Iron. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
4. JECFA (1983). Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 696.
5. Nordic Council of Ministers (1995). Risk evaluation of essential trace elements - essential versus toxic levels of intake. Report of a Nordic project group. Ed.: Oskarsson, A. Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Denmark.
6. SCF (1993). Reports of the Scientific Committee for food. Thirty-first series. Nutrient and energy intakes for the European Community.
7. WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations.

Ligne directrice pour le plomb

Introduction

Le plomb existe en tant que contaminant dans l'air, l'eau et la terre (Codex, 1995). La croûte terrestre contient environ 15 mg/kg de plomb (Beliles, 1994). Le plomb est présent dans l'environnement sous forme de plomb métal, d'ions et de sels inorganiques et de composés organo-métalliques (CE, 1994). Les sources de contamination sont nombreuses, dont les accumulateurs, le pétrole, le recyclage des batteries au plomb et la combustion de déchets industriels ou domestiques. La pollution par le plomb diminue dans la plupart des régions du monde. Les produits chimiques contenant du plomb, par exemple le plomb tétraéthyle et tétraméthyle utilisés comme additifs au carburant pour augmenter l'indice d'octane sont remplacés par d'autres additifs (ATSDR, 1997; Codex, 1995), les accumulateurs et batteries au plomb sont recyclés, etc. L'exposition par l'eau potable circulant dans des tuyaux en plomb ou soudés au plomb peut contribuer de manière significative à l'ingestion de plomb. Les lignes directrices de l'OMS relatives à la qualité de l'air en l'Europe indiquent que le plomb en suspension dans l'air contribue à hauteur de 1-2% à la dose ingérée par l'homme. Le plomb est principalement employé aujourd'hui dans les batteries pour l'automobile (Beliles, 1994). Le plomb est principalement présent dans l'environnement sous la forme d'ions plomb complexes en solution ou de sels de plomb faiblement solubles tels Pb(II).

Principales sources de plomb dans l'alimentation

Le plomb contenu dans la terre n'est que peu absorbé par les racines des plantes et ne voyage pas des racines vers le reste de la plante. Cela étant, la teneur en plomb de la plante est largement conditionnée par le plomb en suspension dans l'air. Les feuilles et les légumes feuillus sont très vulnérables aux dépôts liés à cette contamination, mais il a également été démontré que les grains de céréales absorbent des quantités importantes de plomb contenu dans l'air (CCFAC, 1995). Les principales sources d'ingestion de plomb sont les aliments tels que les légumes (jusqu'à 0,05 mg/kg (National Food Agency of Denmark, 1995)), les céréales et produits céréaliers (jusqu'à 0,09 mg/kg (National Food Agency of Denmark, 1995)), les fruits et jus de fruits ainsi que le vin, les boissons et l'eau potable (Codex, 1995). Les rognons et les fruits de mer peuvent eux aussi contenir des quantités relativement importantes de plomb (Codex, 1996).

Matières métalliques destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Par le passé, les aliments en conserve présentaient une teneur en plomb nettement plus élevée que les aliments frais : les fruits en étaient un exemple particulièrement évident (Tsuchiya, 1986). Cependant, les techniques modernes de mise en conserve, sans soudure au plomb, sont aujourd'hui utilisées (Tsuchiya, 1986), d'où une réduction de l'ingestion de plomb par cette source. Certaines régions du monde produisent encore des conserves soudées au plomb. La présence de plomb métal dans les denrées alimentaires semble se limiter à l'apport provenant de grenailles de plomb ou de balles partiellement chemisées, retrouvées dans le gibier (CE, 1994). Le plomb intervient également dans les soudures au plomb effectuées dans le cadre de la réparation des équipements. Les équipements de fabrication et les ustensiles de cuisine contiennent parfois des pièces faites entièrement ou partiellement de plomb, auquel cas ces pièces peuvent libérer du plomb au contact avec les denrées alimentaires. Les tuyaux ou les soudures en plomb utilisés pour réparer les équipements ont eux aussi engendré des problèmes de contamination. L'étain est également susceptible de libérer du plomb, sa présence en tant que contaminant ayant été observée dans le métal .

Autres matières destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Dans le passé, les pigments au plomb étaient fréquemment utilisés dans les vernis des céramiques (Beliles, 1994). Mais en raison de leur toxicité, leur emploi est désormais contrôlé. Dans l'Union européenne, la migration est régulée par la directive 84/500/EEC, qui définit des limites strictes relatives à la libération du plomb à partir de matières et d'articles en céramique. Seuls les produits importés de certains pays et les produits artisanaux demandent une attention particulière. Le plomb blanc est le principal pigment au plomb (Beliles, 1994). Le cristal contient en principe 24% de plomb.

Informations concernant la migration

Rares sont les informations relatives à la migration du plomb à partir de matières métalliques destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires. La seule dont nous disposons est que le plomb résiste à l'attaque de nombreux acides, y compris l'acide sulfurique (Beliles, 1994).

Mesures de sécurité

- Le JECFA (1993) a établi une PTWI de 0,025 mg/kg de poids corporel.
- Le SCF, au cours de sa 91^{ème} réunion qui s'est tenue les 9-10 décembre 1993, approuve les conclusions du JECFA.
- L'OMS (1993) a défini une valeur guide fondée sur des critères de santé pour le plomb dans l'eau potable de 0,01 mg/l.
- La dose estimée ingérée quotidiennement par les adultes varie de 0,015 à 0,1 mg, en fonction de la composition des repas et du lieu d'habitation du consommateur (Codex, 1995).
- Pour la population dans son ensemble, l'exposition au plomb intervient principalement par voie orale, avec une certaine contribution de l'inhalation (ATSDR, 1997). Le plomb est essentiellement absorbé par l'appareil gastro-intestinal (CE, 1994). Les enfants sont plus sensibles à l'absorption par cette voie que les adultes. Si cette absorption est d'environ 5-10% chez un adulte, la dose ingérée par un enfant peut s'élever à 40% (CE, 1994). Le plomb dans le sang a une demi-vie d'environ un mois, alors que dans le tissu osseux elle peut être de 27 ans (Beliles, 1994). La toxicité du plomb repose sur sa capacité à lier des molécules importantes sur le plan biologique et à interférer ainsi avec leurs fonctions (CE, 1994). La forme la plus courante d'empoisonnement aigu au plomb est la colique gastro-intestinale (Beliles, 1994). Les composés de plomb ne sont pas considérés comme carcinogènes pour l'homme (Tsuchiya, 1986).

Conclusions et recommandations

- En raison du peu de marge de sécurité, tout emploi de plomb dans des matières destinées à entrer au contact de denrées alimentaires devrait être abandonné ou évité. Les pièces fabriquées intégralement ou partiellement en plomb, ainsi que les soudures au plomb effectuées en guise de réparation, ne devraient pas intervenir dans les matières ou les articles destinés à entrer au contact de denrées alimentaires, y compris la soudure des boîtes de conserve. En conséquence, les valeurs limites du plomb dans les denrées alimentaires ne devraient offrir aucune tolérance particulière aux aliments en conserve.

Références

1. ATSDR (1997). Toxicological profile for lead. Draft for public comment. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
2. Beliles, R.P. (1994). The metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. Fourth Edition. Volume 2, part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
3. CCFAC (1995). Revised discussion paper on lead. Codex committee on food additives and contaminants. CX/FAC 95/18 add. 2.
4. Codex Alimentarius Commission (1996). Doc. no. CX/FAC 96/17. Joint FAO/WHO food standards programme. Codex general standard for contaminants and toxins in foods.
5. Council of Europe (1994). Lead in food. Health protection of the consumer. Prepared by Torsten Berg for the Committee of Experts on the health control of foodstuffs. Council of Europe Press.
6. Directive 84/500/CEE: European Community. Council directive on ceramics intended for food contact. L 277, p. 12.
7. JECFA (1993). Evaluation of certain food additives and contaminants. Forty-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 837.
8. National Food Agency of Denmark (1995). Food monitoring 1988-1992.
9. Tsuchiya, K. (1986). Lead. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
10. WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations.

Ligne directrice pour le manganèse

Introduction

Le manganèse est un élément essentiel largement présent dans l'environnement (Codex, 1995), représentant à peu près 0,1% de la croûte terrestre (Florence et Batley, 1980). Près de 90% de la production totale de manganèse sont utilisés dans les aciéries en tant qu'additif désoxydant et désulfurant ou composant dans les alliages (Beliles, 1994; Saric, 1986). Le manganèse existe sous deux états courants d'oxydation, le manganèse (II) et le manganèse (IV) (Florence and Batley, 1980).

Principales sources de manganèse dans l'alimentation

Le manganèse est présent dans la plupart des aliments. Les principales sources alimentaires sont les céréales (10-30 mg/kg) ainsi que les légumes et les fruits (0,5-5 mg/kg) (Beliles, 1994; Codex, 1995). Les noix peuvent contenir une forte concentration de manganèse. Dans certains pays, le manganèse a remplacé le plomb organique comme additif du pétrole. Il peut en résulter à l'avenir des concentrations plus élevées de manganèse dans l'environnement et les denrées alimentaires.

Matières métalliques destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Le manganèse est utilisé dans l'acier et d'autres alliages (Saric, 1986).

Autres matières destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Le manganèse est employé dans la fabrication du verre pour décolorer toute présence de fer. (Saric, 1986). Il entre également dans la composition des pigments, des vernis, et d'autres produits.

Informations concernant la migration

La migration du manganèse à partir de six types d'aciers inoxydables contenant 0,21-2,0 wt % de manganèse a été étudiée dans l'eau potable et dans de l'eau additionnée de 500 mg/l de chlorure ou 3 mg/l de chlorure « libre ». La migration du manganèse était inférieure à 0,002 mg/l dans l'ensemble des tests entrepris (Lewus et al. 1998).

Mesures de sécurité

- Le JECFA n'a pas évalué le manganèse.
- L'OMS (1993) a recommandé une dose journalière de 2-3 mg/jour.
- Le SCF (1993) recommande 1-10 mg/jour comme plage acceptable d'ingestion.
- Le SCF (1996) recommande une limite maximale de 0,5 mg/l pour le manganèse présent dans les eaux minérales naturelles.
- La dose moyenne est de 2-3 mg/jour (SCF, 1993).
- Selon la directive de l'OMS sur l'eau potable (1993), les effets commencent à se faire sentir avec des doses supérieures à 1-150 mg/kg de poids corporel. L'OMS (1993) recommande une valeur guide fondée sur des critères de santé de 0,5 mg/l pour l'eau potable.

- Le manganèse est un oligo-élément essentiel qui intervient dans la minéralisation osseuse, le métabolisme protéinique et énergétique, la régulation métabolique, la protection des cellules contre les dommages causés par les différentes espèces de radicaux libres, et la formation de glycosaminoglycans (ATSDR, 1997). Un excès de manganèse affecte le système nerveux central et des effets neurologiques ont été observés dans le cadre d'exposition liée à la profession. Aucun problème n'a été rapporté en liaison avec l'ingestion de manganèse par les denrées alimentaires, le manganèse étant considéré comme l'un des métaux les moins toxiques. Conformément à son rôle d'élément essentiel, le manganèse et ses composés inorganiques ont un faible niveau de toxicité aiguë (Beliles, 1994). Toutefois, l'absorption est plus élevée chez les sujets présentant des carences en fer (Beliles, 1994). Chez les humains, le taux d'absorption du manganèse par le système gastro-intestinal est généralement faible, de l'ordre de 3% (Beliles, 1994).

Conclusions et recommandations

- Malgré l'absence d'évaluation spécifique du manganèse, il semble que la présence de ce métal dans les matières destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires ne pose pas de problème. C'est pourquoi :
- Aucune recommandation spécifique concernant la migration n'est requise.
- Une évaluation spécifique du manganèse devrait être entreprise.

Références

1. ATSDR (1997). Toxicological profile for manganese. Draft for public comment. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
2. Beliles, R.P. (1994). The metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. Fourth Edition. Volume 2, part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
3. Codex Alimentarius Commission (1995). Doc. no. CX/FAC 96/17. Joint FAO/WHO food standards programme. Codex general standard for contaminants and toxins in foods.
4. Florence, T.M., Batley, G.E. (1980). Chemical speciation in natural waters. CRC Critical Reviews in Analytical chemistry. p. 219-296.
5. Lewus, M.O., Hambleton, R., Dulieu, D., Wilby, R.A. (1998). Behavior of ferritic, austenitic and duplex stainless steels with different surface finishes in tests for metal release into potable waters based upon the procedure BS7766:1994. Stainless Steel Conference proceeding.
6. Saric, M. (1986). Manganese. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
7. SCF (1993). Reports of the Scientific Committee for Food. Thirty-first series. Nutrient and energy intakes for the European Community.
8. SCF (1996). Opinion on arsenic, barium, boron, fluoride and manganese in natural mineral waters. CS/CNTM/NMW/%. rev 13, expressed on 13th December 1996.
9. World Health Organization (1993). Guideline for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations.

Ligne directrice pour le nickel

Introduction

Le nickel, associé à d'autres éléments, intervient naturellement dans la croûte terrestre, il est présent dans le sol et est émis par les volcans. Le nickel occupe la 24^{ème} place dans la liste des métaux les plus abondants. Dans l'environnement, le nickel se présente essentiellement sous forme d'oxydes et de sulfures (ATSDR, 1995). Les effets possibles du nickel sur les denrées alimentaires ont suscité un intérêt croissant, par exemple en ce qui concerne l'aggravation possible des dermatites liées au nickel. Le nickel est probablement un élément essentiel aux organismes biologiques (ATSDR, 1995), même si une carence en nickel n'a jamais été démontrée sur l'être humain (Beliles, 1994).

Principales sources de nickel dans l'alimentation

Le nickel est présent en faibles quantités dans beaucoup de denrées alimentaires (0,001-0,01 mg/kg) et en des concentrations plus élevées dans certains aliments tels que les céréales, les noix, les produits à base de cacao et les graines (jusqu'à 0,8 mg/kg) (National Food Agency of Denmark, 1995). Dans l'alimentation, il se trouve sous la forme de complexes d'ions Ni²⁺- (Codex, 1995).

Matières métalliques destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

87% de la production mondiale de nickel sont destinés à la fabrication d'alliages et 9% au placage (NiDI, 1996). Il existe au bas mot 3000 alliages différents contenant du nickel. L'emploi principal du nickel est la production d'alliages de haute qualité, résistants à la corrosion, à base de fer, de cuivre, d'aluminium, de chrome, de zinc et de molybdène. L'acier inoxydable comportant du nickel est très résistant à la corrosion. La plupart des matières incluant du nickel et destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires sont des aciers inoxydables. Les aciers inoxydables contenant du nickel (voir ligne directrice sur l'acier inoxydable) sont des matières importantes utilisées dans le transport (par exemple, les camions laitiers), dans les équipements de transformation (par exemple, dans l'industrie laitière ou chocolatière), dans le traitement des fruits tels que les pommes, les raisins, les oranges et les tomates, dans les citernes à vin, les brasseries et les tonnelets de bière, dans le traitement des denrées alimentaires sèches telles que les céréales, la farine ou le sucre, dans des ustensiles tels que les mixeurs ou les pétrins à pain, dans les abattoirs, dans la transformation du poisson, dans quasiment tous les équipements de cuisines professionnelles (par exemple, des restaurants ou hôpitaux), dans les bouilloires électriques, les batteries et les équipements de cuisine de toutes sortes (évier, tuyaux d'écoulement), dans les récipients, cuillères, couteaux et fourchettes.

Les matières plaquées de nickel et au contact de denrées alimentaires, tels que les ustensiles de cuisine ou les serpentins de chauffage des bouilloires électriques constituent également une source potentielle d'ingestion de nickel.

Autres matières destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

L'oxyde de nickel, NiO, est utilisé dans la production de casseroles émaillées et de vernis céramiques, ainsi que dans la fabrication du verre (Beliles, 1994). Le carbonate de nickel basique est employé dans la coloration des céramiques et des vernis (Beliles, 1994).

Informations concernant la migration

Les éléments plaqués de nickel sont moins durables, moins résistants à la corrosion que l'acier inoxydable, et de fait moins employés dans les articles destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires et les boissons. La libération d'ions nickel à partir des casseroles en acier inoxydable est généralement inférieure à 0,1 mg/kg (NiDI, 1994). Les bouilloires électriques et les chauffe-eau à immersion comportant des serpentins de chauffage plaqués de nickel peuvent libérer une quantité de nickel allant jusqu'à 0,6 mg/l, principalement après détartrage.

Mesures de sécurité

- Le JECFA n'a pas évalué le nickel.
- L'OMS (1997) a défini une TDI de 0,005 mg/kg de poids corporel.
- L'OMS (1997) a défini une valeur guide fondée sur des critères de santé de 0,02 mg/l pour l'eau potable.
- Selon le SCF (1993), certaines études sur des animaux laissent entrevoir que le nickel est un élément essentiel, mais les données actuelles ne permettent pas de tirer des conclusions suffisantes pour justifier la définition de doses recommandées.
- La dose journalière de nickel via l'alimentation est estimée à 0,15-0,7 mg/jour (Codex, 1995).
- La dose journalière de nickel due à la migration d'ustensiles de cuisine en métal est estimée à 0,1 mg/jour (NiDI, 1994).
- L'absorption et la rétention de nickel dans l'appareil gastro-intestinal sont liées à la diète et à la prise alimentaire. L'alimentation et la vidange gastrique jouent un rôle important dans la bio-disponibilité du nickel dans les solutions aqueuses. L'absorption d'ions nickel libre libérés dans l'appareil gastro-intestinal peut être jusqu'à quarante fois plus élevée que le nickel complexé issu des denrées alimentaires (Sunderman et al., 1989). L'absorption de nickel compris dans l'eau potable est augmentée par la diète (Nielsen et al., 1999). Les composés inorganiques de nickel sont assimilés à raison de 10% ou moins par l'appareil gastro-intestinal (Norseth, 1986). L'ingestion de nickel via l'alimentation ne présente aucun risque pour la plupart des consommateurs (Codex, 1995). Un sous-groupe de la population (environ 10%, principalement composé de femmes) présente une allergie de contact au nickel. L'allergie au nickel résulte uniquement de l'absorption du métal par la peau (Codex, 1995). L'emploi d'ustensiles en acier inoxydable par des personnes sensibles au nickel ne provoque pas de réaction allergique. Il n'y a de ce fait aucune raison que ces personnes évitent l'emploi d'ustensiles en acier inoxydable (Cunat, 1997). Toutefois, quelques sujets atteints de certains types de dermatites liées au nickel peuvent connaître des poussées d'eczéma suite à l'ingestion orale de nickel, même en très faibles quantités. Ce peut être le cas par exemple avec les denrées alimentaires naturellement riches en nickel ou avec des boissons contaminées par des matières contenant du nickel (Veien, 1989; Veien et Menné, 1990).

Conclusions et recommandations

En l'absence d'évaluation spécifique du nickel, il semblerait que le nickel soluble libéré par des matières au contact des aliments soit plus absorbé que le nickel complexé des aliments. Ainsi, la contamination des aliments et des boissons par les matières contenant du nickel, par exemple les ustensiles de cuisine ou les bouilloires électriques devrait être réduite.

- La migration du nickel vers les aliments doit être limitée autant que faire se peut et ne doit pas dépasser 0,1 mg/kg comme limite générale de migration dans les aliments et 0,05 mg/l depuis les bouilloires électriques. Dans le cas de l'acier inoxydable, ces valeurs peuvent être

atteintes en toute sécurité si, avant cuisson initiale (premier emploi de l'ustensile), les éléments au contact des denrées alimentaires sont plongés dans de l'eau bouillante et si l'eau est jetée.

- La fréquence de détartrage des bouilloires électriques et des chauffe-eau par immersion doit être aussi limitée que possible et les cinq premières eaux de cuissons doivent être jetées.
- Les bouilloires électriques neuves doivent être remplies d'eau fraîche, amenées à ébullition puis vidées 2 à 3 fois avant de connaître un usage courant.
- Il ne faut en aucun cas laisser d'eau dans les bouilloires électriques et la ramener à ébullition en vue d'une nouvelle utilisation ou consommation.
- Les matières plaquées de nickel et destinées à entrer au contact des denrées alimentaires ne doivent pas être utilisées.
- Les matières plaquées de nickel et destinées à entrer au contact des denrées alimentaires, à l'exception de l'acier inoxydable, doivent être étiquetées de manière appropriée pour assurer la conformité du produit avec les recommandations précédentes.

Références

1. ATSDR (1995). Toxicological profile for nickel. Draft for public comment. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
2. Beliles, R.P. (1994). The metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. Fourth Edition. Volume 2, part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
3. Codex Alimentarius Commission (1995). Doc. no. CX/FAC 96/17. Joint FAO/WHO food standards programme. Codex general standard for contaminants and toxins in foods.
4. Cunat, P.-J. (1997). Healthy eating and drinking with stainless steel. 1st SS congress, Thailand, Dec. 1997.
5. National Food Agency of Denmark (1995): Food monitoring 1988-1992.
6. NiDI (1994). Status report. Nickel Development Institute. SR-0003.
7. NiDI (1996). Internal Analysis Tables. Nickel Development Institute.
8. Nielsen, G.D., Søderberg, U., Jørgensen, P.J., Tempelton, D.M., Rasmussen, S.N., Andersen, K.E., Grandjean, P. (1999). Absorption and retention of nickel from drinking water in relation to food intake and nickel sensitivity. *Toxicology and Applied Pharmacology*. Vol. 154(1) p. 67-75.
9. Norseth, T. (1986). Nickel. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
10. SCF (1993). Reports of the Scientific committee for Food. Thirty-first series. Nutrient and energy intakes for the European Community.
11. Sunderman, F.W.Jr, Hopfer, S.M., Sweeney, K.R., Marcus, A.H., Most, B.M., Creason, J. (1989). Nickel absorption and kinetics in human volunteers. *Pro. Soc. Exp. Biol. Med.* Vol. 191 p. 5-11.
12. Veien, N.K. (1989). Nickel dermatitis: Its relationship to food and experimental oral challenge. In: Maibach, H.I., Menné, T. Nickel and the skin: Immunology and toxicology, p. 165-178. CRC press, Inc. Boca Raton, Florida.
13. Veien, N.K., Menné, T. (1990). Nickel contact allergy and a nickel-restricted diet. *Seminars in Dermatology*, vol. 9, no. 3 9. 197-205.
14. World Health Organization (1997). Guideline for drinking water quality, second ed., volume 1, Recommendations.

Ligne directrice pour l'argent

Introduction

L'argent pur présente la plus haute conductivité thermique et électrique de tous les métaux. L'argent allié à 7,5% de cuivre est appelé argent sterling (Beliles, 1994).

Principales sources d'argent dans l'alimentation

L'ingestion d'argent peut survenir lors de la consommation d'organismes marins contenant de faibles concentrations et par les petites quantités libérées par les plombages dentaires (Fowler et Nordberg, 1986). Les sels d'argent, du fait de leurs propriétés germicides, sont employés dans certains pays en tant que désinfectant de l'eau potable (Beliles, 1994; Fowler et Nordberg, 1986). L'argent est également utilisé à titre d'agent colorant dans les confiseries et les boissons alcoolisées.

Matières métalliques destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

L'argent intervient dans la fabrication de produits de coutellerie et d'orfèvrerie de table (Fowler et Nordberg, 1986). Une attention particulière devrait être accordée aux normes européennes ISO 8442-2 et EN ISO 8442-3 qui s'appliquent au maillechort plaqué argent, ou à la coutellerie en acier inoxydable plaqué argent, à la vaisselle et l'orfèvrerie de table en métal plaqué argent, par exemple le laiton, le cuivre, le maillechort, l'étain.

Autres matières destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Aucune information disponible.

Informations concernant la migration

Les informations sur la migration de l'argent sont limitées. L'argent pur est un métal assez malléable (Beliles, 1994). Sur le plan chimique, l'argent est le plus réactif des métaux nobles, mais il ne s'oxyde pas facilement. Il a plutôt tendance à ternir en se combinant à température ambiante au soufre ou au sulfure d'hydrogène (H₂S). Les acides oxydants, nitriques ou sulfuriques, oxydent l'argent en ions monovalents. C'est sous cette forme qu'on le trouve dans la plupart de ses composés (Beliles, 1994).

Mesures de sécurité

- Le JECFA n'a pas évalué l'argent.
- L'OMS (1993) n'a pas défini de valeur guide fondée sur des critères de santé pour l'argent dans l'eau potable. Les taux d'argent dans l'eau potable sont généralement inférieurs à 0,005 mg/l.
- La dose journalière estimée est de 0,007 mg (OMS, 1993).

- Les sels d'argent peuvent être absorbés à hauteur de 10-20% par ingestion (Fowler et Nordberg, 1986). La demi-vie biologique de l'argent s'étend de quelques jours pour les animaux, à environ 50 jours pour le foie humain (Fowler et Nordberg, 1986). Les composés d'argent solubles dans l'eau, par exemple le nitrate d'argent, ont un effet corrosif local et peuvent conduire à un empoisonnement mortel s'ils sont avalés accidentellement. Une exposition répétée à l'argent est susceptible de provoquer des anémies, des hypertrophies cardiaques, des retards de croissance et des modifications dégénératives du foie (Fowler et Nordberg, 1986).
- Aucune toxicité aiguë de l'argent pour l'homme n'est connue, mais certains composés d'argent tels que l'oxyde d'argent et le nitrate d'argent sont irritants. Les expositions à ces composés engendrent des saignements du nez et des crampes abdominales.

Conclusions et recommandations

Malgré l'absence d'évaluation spécifique de l'argent, il n'apparaît pas nécessaire d'émettre des recommandations relatives à l'emploi de l'argent. Toutefois :

- Une évaluation spécifique de l'argent devrait être menée.
- L'argent et le sulfure réagissent ensemble pour former une couche noire, le sulfure d'argent, au goût désagréable. Cette réaction peut se produire lors de la consommation d'œufs avec une cuillère en argent.

Références

1. Beliles, R.P. (1994). The metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. Fourth Edition. Volume 2, part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
2. EN ISO 8442-3. European Standard. Materials and articles in contact with foodstuffs - cutlery and table hollow-ware - Part 3. Requirements for silver-plated table and decorative holloware (ISO/DIS 8442-3:1997). Final draft, may 1997.
3. EN ISO 8442-2. European Standard. Materials and articles in contact with foodstuffs - cutlery and table hollow-ware - Part 2. Requirements for stainless steel and silver-plated cutlery (ISO/DIS 8442-2:1997). Final draft, may 1997.
4. Fowler, B.A., Nordberg, G.F. (1986). Silver. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
5. WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations.

Ligne directrice pour l'étain

Introduction

L'étain est présent dans la croûte terrestre à raison d'une moyenne de 2 mg/kg. Il se concentre dans les zones minérales stannifères (Beliles, 1994). L'étain se trouve dans la croûte terrestre principalement à l'état de cassitérite ou minerai d'étain (SnO_2), qui est la principale source de production d'étain (Beliles, 1994). La combustion d'huiles fossiles libère de l'étain dans l'air (Codex, 1998). Les sources secondaires d'étain sont le fer-blanc, les soudures et autres alliages.

Principales sources d'étain dans l'alimentation

L'étain n'est présent dans l'alimentation qu'en petites quantités d'ions Sn(II) complexés (Codex, 1995). La majorité des denrées alimentaires contiennent de l'étain. Les taux sont généralement inférieurs à 1 mg/kg dans les aliments non transformés. Les aliments en boîtes de conserve présentent des concentrations plus élevées : elles proviennent de la dissolution du fer-blanc, qui forme des complexes ou composés d'étain inorganique (Codex, 1998). Le Codex (1998) suggère une limite maximale de 250 mg/kg pour l'étain contenu dans les aliments solides en boîte et un taux maximum de 200 mg/kg pour les aliments liquides en boîte. Selon la directive 95/2/EC, le chlorure d'étain (étain stanneux) est autorisé comme additif alimentaire pour les asperges en conserve ou en bocaux jusqu'à 25 mg/kg (comme étain-métal).

Matières métalliques destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

A l'heure actuelle, les matières au contact des denrées alimentaires sont la principale source d'étain, en particulier la libération exercée par les boîtes métalliques au contact de denrées acides (Codex, 1995). Les boîtes en étain sont en réalité des boîtes en fer recouvertes d'une mince pellicule d'étain-métal (fer-blanc) (Beliles, 1994). L'intérieur de ces boîtes est souvent constitué d'un chemisage à base de résine. Le fer-blanc est principalement employé pour les boîtes de conserve, les couvercles de boîtes et les fermetures de récipients et bocaux en verre. Ces dernières années, il est toutefois à noter une diminution de l'emploi d'étain dans les boîtes de conserve en Europe et aux USA. L'étain-métal est également présent dans l'étain commercial. L'étain-métal est employé dans des alliages, en association avec du cuivre par exemple pour donner du bronze, ou avec du zinc pour la galvanisation (Beliles, 1994). L'étain est aussi utilisé pour le surfaçage d'ustensiles de cuisine.

Autres matières destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Les composés d'étain inorganique sont utilisés en tant que pigments dans l'industrie de la céramique (Magos, 1986). Les composés d'organo-étain stabilisent un grand nombre de substances industrielles contenant du chlore : polyvinyle et chlorure de polyvinylidène, caoutchouc chlorés et plastiques modifiés (Beliles, 1994).

Informations concernant la migration

L'étain est amphotère, il réagit à la fois aux acides et aux bases, mais s'avère relativement non-réactif aux solutions proches du neutre (Beliles, 1994). La présence d'oxygène accélère grandement la réaction dans les solutions (Beliles, 1994).

Le fer-blanc employé dans la composition des conteneurs de denrées alimentaires ne s'oxyde que très lentement. Le contenu en étain des aliments dépend d'un certain nombre de facteurs :

- De la présence ou non d'une couche de laque sur la boîte en étain,
- De la présence d'agents oxydants ou d'accélérateurs de corrosion (le nitrate par exemple),
- De l'acidité du produit contenu dans la boîte,
- De la durée et de la température de stockage des boîtes avant leur ouverture,
- De la durée de conservation de la denrée dans la boîte après ouverture de cette dernière.

L'oxydation du fer-blanc suivie par la migration inévitable des ions d'étain dans les aliments est un mécanisme physiochimique, connu sous le nom d'effet d'anode. Cet effet protège le fer sous-jacent de la corrosion par les aliments. La dissolution de l'étain protège la boîte d'une possible perforation et le contenu de toute dégradation (altération de la couleur ou du goût) durant la stérilisation à chaud et le stockage (la durée de conservation en rayons habituelle est de 2 ans).

Les concentrations d'étain dans les denrées alimentaires contenues dans des boîtes non laquées peuvent excéder 100 mg/kg, alors que les mêmes denrées placées dans des boîtes laquées présentent en général des taux inférieurs à 25 mg/kg (Codex, 1998). Toutefois, le stockage de denrées alimentaires dans des boîtes non laquées ouvertes entraîne une augmentation substantielle de la concentration d'étain dans les aliments (Codex, 1998). Les légumes et fruits en boîtes de conserve non laquées ne représentent qu'un faible pourcentage de la prise alimentaire totale, mais ils contribuent à hauteur de 85% à l'ingestion totale d'étain. L'épaisseur de la couche de laque influe grandement sur les performances des boîtes alimentaires laquées.

Avec l'étain trempé et plaqué, un film d'oxyde se forme sur l'étain à l'air libre. Ce film est assez stable et constitue une barrière empêchant la poursuite de l'oxydation. Avec des valeurs de pH comprises entre 3 et 10, et en l'absence d'agents complexants, la barrière d'oxyde protège le métal des aliments. En dehors de cette plage de pH, cependant, l'étain est corrodé (Murphy et Amberg-Muller, 1996).

L'étain commercial peut libérer du plomb, trouvé en tant que contaminant dans cet alliage commercial.

Mesures de sécurité

- Le JECFA (1989) a établi en 1988 une PTWI de 14 mg/kg de poids corporel par semaine, incluant l'étain provenant des additifs alimentaires. Le JECFA énonce également que les taux d'étain devraient être aussi bas que possible du fait des irritations gastriques susceptibles d'être engendrées.
- L'OMS (1993) a conclu qu'en raison de la faible toxicité de l'étain inorganique, une valeur guide provisoire pourrait être définie à un niveau trois fois supérieur à la concentration normale de l'étain dans l'eau potable. C'est pourquoi l'instauration d'une valeur numérique guide pour l'étain inorganique est considérée comme inutile.
- Une alimentation standard dépourvue d'aliments ou boissons en boîte contient approximativement une dose journalière de 0,2 mg d'étain (Codex, 1995). L'ingestion totale moyenne d'étain est de 4 mg/jour (Beliles, 1994).
- Le Codex (1998) suggère une limite maximale de 250 mg/kg pour l'étain contenu dans les aliments solides en boîte et un taux maximum de 200 mg/kg pour les aliments liquides en boîte.
- Les législations nationales des états membres contiennent des valeurs limites comprises entre 50-250 mg/kg.

- Il n'y a aucune indication de toxicité chronique de l'étain pour l'homme (Codex, 1995). Les composés d'étain inorganique, en particulier les étains tétravalents prédominants dans l'environnement, sont faiblement absorbés par l'appareil gastro-intestinal (Magos, 1986). Les composés d'étain irritent la muqueuse de l'appareil gastro-intestinal, provoquant des nausées, des vomissements, des diarrhées, des fatigues et des maux de tête (Codex, 1998). Le nombre de cas d'empoisonnement à l'étain chez l'homme est très limité. Des exemples d'empoisonnement à l'étain ont été rapportés suite à la consommation de jus de fruit, de jus de tomate, de cerises, d'asperges, de harengs et d'abricots en boîte. Les concentrations d'étain dans les produits soupçonnés d'être liés aux empoisonnements aigus étaient incertaines dans bien des cas, mais étaient probablement comprises entre 300-500 mg/kg (OMS, 1980). L'étain interfère avec l'absorption de fer et la formation d'hémoglobine. Il a également un effet inhibiteur sur l'absorption de cuivre, de zinc et de calcium (Codex, 1998). Une exposition chronique à des taux élevés d'étain peut donner lieu à des problèmes de croissance et modifier les fonctions immunitaires, en raison peut-être des interactions entre l'étain et le zinc ou le sélénium (Codex, 1998).

Conclusions et recommandations

A l'heure actuelle, les pays d'Europe comptent diverses limites maximales relatives à l'étain dans les denrées alimentaires (150-250 mg/kg). C'est pourquoi il serait nécessaire d'harmoniser les taux maximum d'étain tolérés dans les denrées alimentaires. Du fait de sa toxicité aiguë, le Codex souhaitait que le JECFA évalue en priorité l'étain en 2000. Toutefois, par manque de données toxicologiques, le JECFA n'a pas été en mesure de réaliser cette évaluation.

- Il est recommandé que la définition d'une limite maximale repose sur une évaluation par le JECFA et une décision du Comité du Codex sur les additifs alimentaires et les contaminants ou une évaluation par le SCF (Comité scientifique sur l'alimentation de l'Union européenne).
- Le contact des denrées alimentaires avec des matières contenant de l'étain devrait être évité avec des pH bas et des températures élevées, à l'exception des aliments conditionnés en boîtes plaquées d'étain.
- Le stockage de denrées alimentaires dans des boîtes plaquées d'étain ouvertes est à déconseiller.

Références

1. Beliles, R.P. (1994). The metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
2. Codex Alimentarius Commission (1995). Doc. no. CX/FAC 96/17. Joint FAO/WHO food standards programme. Codex general standard for contaminants and toxins in foods.
3. Codex Alimentarius Commission (1998). Doc. no. CX/FAC 98/24. Joint FAO/WHO food standards programme. Position paper on tin.
4. Directive 95/2/EC: European Community. European Parliament and Council Directive on food additives other than colours and sweeteners.
5. JECFA (1989). Evaluation of certain food additives and contaminants. Thirty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 776.

6. Magos, L. (1986). Tin. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
7. Murphy, T.P., Amberg-Muller, J.P. (1996). Migration from Food Contact Materials. Katan, L.L. (ed). Blackie Academic and Professional, Glasgow, United Kingdom, pp. 111-144.
8. WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations.
9. WHO (1980). Tin and organotin compounds: a preliminary review.

Ligne directrice pour le titane

Introduction

Le titane occupe la neuvième position dans le classement des éléments les plus courants de la croûte terrestre, il intervient dans bon nombre de minéraux (Beliles, 1994). Le titane est un métal gris argenté ressemblant à de l'acier poli (Beliles, 1994). Rien ne permet d'affirmer que le titane est un élément essentiel à l'homme (Nordman et Berlin, 1986).

Principales sources de titane dans l'alimentation

Le titane est utilisé sous forme de dioxyde comme additif colorant dans la confiserie, les produits laitiers, les boissons non alcoolisées, etc. (Directive 95/2/EC). Le titane sert également d'additif dans les encres alimentaires, le dentifrice et les produits pharmaceutiques (Whitehead, 1991).

Matières métalliques destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Le titane est souvent employé sous forme d'alliages, car ils sont plus solides et résistent mieux à la corrosion que le métal lui-même (Nordman et Berlin, 1986). Cependant, aucune utilisation n'est connue dans des matières destinées à entrer au contact de denrées alimentaires. Il semblerait que le titane intervienne dans les liquides corrosifs ou délicats tels que les produits laitiers, les jus de fruit et l'activité vinicole (Feliciani et al., 1998). Il est également employé dans certaines formes dites « stabilisées » d'aciers inoxydables, mais en général à des taux inférieurs à 1%.

Autres matières destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

L'extrême blancheur et brillance du dioxyde de titane a suscité son emploi intensif en tant que pigment blanc dans les peintures, les laques, les vernis, les surfaçages de papier et les plastiques (Beliles, 1994; Nordman et Berlin, 1986). Les composés de titane sont utilisés comme catalyseurs dans la fabrication du plastique.

Informations concernant la migration

Le titane semble dans la pratique inerte, en raison du phénomène de passivation de la surface du titane par formation d'une couche moléculaire de TiO_2 . Cette couche, très adhérente au substrat métallique, est difficilement éliminée même avec une solution agressive d'acide acétique à 3% saturée avec 18-20% de chlorure de sodium (Feliciani et al., 1998).

Mesures de sécurité

- Le JECFA n'a pas procédé à une évaluation du titane.
- L'ingestion journalière estimée de titane est de 0,3-1 mg/jour (Beliles, 1994; Whitehead, 1991).
- Les composés de titane sont généralement considérés comme faiblement absorbés par ingestion (Nordman et Berlin, 1986). Des études sur des alliages de titane utilisés dans les implants et des composés de titane employés en cosmétique et en pharmacie n'indiquent aucun effet local sur les tissus (Nordman et Berlin, 1986). Il existe une dichotomie

toxicologique entre la forme TiO_2 insoluble, non-réactive et non métabolisée du titane, dénuée de toute toxicité, et les sels solubles, inorganiques, transformés par métabolisme par absorption, diffusion et excrétion (Beliles, 1994). Toutefois, peu d'informations existent sur l'action du titane en tant qu'agent toxique et les données disponibles n'ont que peu ou pas de valeur dans la compréhension de l'action toxique du titane (Beliles, 1994).

Conclusions et recommandations

Le titane (dioxyde de titane) a été évalué en tant qu'additif alimentaire. A partir de cette évaluation, aucune recommandation particulière n'est requise..

Références

1. Beliles, R.P. (1994). The metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
2. Directive 95/2/EC: European Community. European Parliament and Council Directive on food additives other than colours and sweeteners.
3. Nordman, H., Berlin, M. (1986). Titanium. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
4. Feliciani, R., Migliorelli, D., Maggio, A., Gramiccioni, L. (1998). Titanium: a promising new material for food contact. A study of titanium resistance to some aggressive food simulants. Food Additives and Contaminants. Vol. 15(2), p. 237-242.
5. Whitehead, J. (1991). Titanium. In.: Metals and their compounds in the environment. Occurrence, analysis and biological relevance. Ed.: Merian, E. VCH.

Ligne directrice pour le zinc

Introduction

Le zinc est un oligo-élément essentiel (Elinder, 1986). Dans le classement des éléments les plus abondants, le zinc occupe la 25^{ème} place, il est largement présent dans la nature (Beliles, 1994). Le zinc apparaît sous forme d'ions zinc ou de sels de zinc (Codex, 1995). Le principal emploi de ce métal est la galvanisation, un processus faisant intervenir le surfaçage de fer et d'acier par du zinc en prévention de la corrosion (Beliles, 1994). Le zinc protège le fer de la rouille car, des deux métaux, le zinc est l'agent réducteur le plus fort (Beliles, 1994).

Principales sources de zinc dans l'alimentation

Le zinc est présent dans la plupart des aliments et des boissons (ATSDR, 1992). Les principales sources d'ingestion de zinc sont les viandes, et tout particulièrement les organes, les grains de céréale entiers et les produits laitiers, y compris le fromage (Codex, 1995). Les huîtres et les cacahuètes peuvent en contenir respectivement jusqu'à 100 mg/kg et 30 mg/kg.

Matières métalliques destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Le zinc est principalement employé dans la fabrication d'alliages non corrosifs, du laiton et dans la fabrication de fer ou d'acier galvanisé (Elinder, 1986). Le zinc-métal sert habituellement de revêtement de pièces en fer ou autres métaux pour éviter la rouille ou la corrosion (ATSDR, 1992). Le zinc-métal est également associé à d'autres métaux pour former des alliages tels que le laiton ou le bronze (ATSDR, 1992). Les produits galvanisés sont largement répandus dans le domaine domestique (Elinder, 1986). Le zinc peut contenir une faible quantité de métaux plus toxiques, par exemple du cadmium (0,01-0,04%) et du plomb en tant qu'impuretés (Elinder, 1986). L'emploi d'articles de consommation en zinc, en alliages de zinc ou en zinc galvanisé, destinés à entrer au contact des denrées alimentaires, est très limité.

Autres matières destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Le sulfure de zinc est blanc-gris ou blanc-jaune, alors que l'oxyde de zinc est blanc. Ces deux sels sont employés dans la fabrication de peintures blanches, de céramiques et divers autres produits (ATSDR, 1992).

Informations concernant la migration

Le zinc est un métal relativement mou, présentant une forte tendance à réagir avec des composés inorganiques, par exemple les oxydes, ainsi qu'avec des composés organiques (Elinder, 1986). Plusieurs cas d'empoisonnement ont été rapportés au sujet de conteneurs en fer galvanisé contenant des boissons acides telles que le jus d'orange ou les boissons alcoolisées. Le zinc se dissout facilement dans des acides dilués et dans les bases (Beliles, 1994). C'est pourquoi les ustensiles en zinc galvanisés sont susceptibles de libérer du zinc et du cadmium. Ils peuvent également libérer de l'hydrocarbonate de zinc dans les espaces confinés associant air et humidité.

Mesures de sécurité

- Le JECFA (1982) a établi une PMTDI de 1 mg/kg de poids corporel.
- La dose journalière nécessaire pour un adulte est d'environ 15 mg/jour. Toutefois, ces exigences varient en fonction de l'âge (JECFA, 1982).
- Selon le SCF (1993) il serait imprudent de dépasser une dose journalière ingérée de 30 mg pour un adulte.
- La dose moyenne journalière est de 15-20 mg/jour (OMS, 1993).
- L'OMS (1993) a estimé que la dérivation d'une valeur guide fondée sur des critères de santé pour l'eau potable n'est pas nécessaire. Cependant, l'eau potable contenant plus de 5 mg/l est jugée impropre à la consommation.
- Le zinc est l'un des oligo-éléments essentiels les plus évidents (Florence et Batley, 1980). L'absorption de zinc ingéré est très variable (10-90%) (Elinder, 1986). Le zinc est un élément essentiel nécessaire aux fonctions d'un grand nombre de métalloenzymes (ATSDR, 1992; Beliles, 1994). Le zinc agit pour réduire la toxicité du cadmium et du cuivre (Florence et Batley, 1980). Le zinc peut jouer le rôle de modificateur de la réponse cancérogène : une carence en zinc ou des taux excessifs de zinc peuvent augmenter la prédisposition au cancer (Beliles, 1994).

Conclusions et recommandations

Le zinc est fortement soluble au contact d'aliments acides. L'emploi d'articles en zinc, en alliage de zinc ou en zinc galvanisé destinés à entrer au contact des denrées alimentaires est interdit dans certains pays. Les seules exceptions à cette interdiction sont les conteneurs en alliage de zinc pour l'huile ou les conteneurs de même type fabriqués en zinc galvanisé, les paniers en zinc galvanisé destinés aux produits de boulangerie, etc. Ainsi :

- Le zinc ne devrait pas être utilisé au contact d'aliments acides mouillés ou humides.
- Les ustensiles en zinc galvanisé ne doivent pas contenir ou libérer de cadmium.
- Les ustensiles en zinc galvanisé peuvent être utilisés au contact de denrées alimentaires sèches et d'aliments non acides.

Références

1. ATSDR (1992). Toxicological profile for zinc. Draft for public comments. U.S. Department of health & human services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
2. Beliles, R.P. (1994). The metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
3. Codex Alimentarius Commission (1995). Doc. no. CX/FAC 96/17. Joint FAO/WHO food standards programme. Codex general standard for contaminants and toxins in foods.
4. Elinder, C.-G. (1986). Zinc. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.

5. Florence, T.M., Batley, G.E. (1980). Chemical speciation in natural waters. CRC Critical Reviews in Analytical chemistry. p. 219-296.
6. JECFA (1982). Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-sixth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 683.
7. SCF (1993). Reports of the Scientific Committee for Food. Thirty-first series. Nutrient and energy intakes for the European community.
8. WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations.

Ligne directrice pour les alliages autres que l'acier inoxydable

Introduction

Un alliage est une matière métallique homogène à l'échelle macroscopique, formée de deux ou plusieurs éléments combinés de sorte qu'ils soient difficiles à séparer par un moyen mécanique. Les atomes de métal individuels présents dans un alliage donné interdiffusent et sont liés au niveau atomique, générant de nouvelles microstructures qui offrent ainsi à chaque alliage des propriétés uniques et spécifiques.

Les métaux individuels présents dans un alliage n'exercent pas leurs propriétés de la même façon que lorsqu'ils sont utilisés sous forme de métal unique. Durant la fabrication de l'alliage, les éléments employés dans la constitution de l'alliage (« les éléments d'alliage ») réagissent ensemble et se dissolvent les uns dans les autres pour donner naissance à un alliage formé de nouvelles structures cristallines et de composés avec de nouvelles propriétés. Ces structures et propriétés sont conservées lors du refroidissement de l'alliage jusqu'à température ambiante. En particulier, la plupart des alliages résistent mieux à la corrosion que les métaux constitutifs. Ainsi, en l'absence d'informations de migration sur les alliages individuels, la migration des ions métalliques à partir des alliages peut être évaluée, au cas par cas et compte tenu des aspects de sécurité, comme la migration des éléments métalliques constitutifs.

Le contenu des métaux individuels peut varier dans des alliages commercialisés sous une même dénomination. Ces variations sont dues aux normes de spécification nationales et internationales, qui définissent des plages de valeurs de la concentration autorisée pour les divers éléments (par exemple l'acier inoxydable de grade 316 peut contenir 16-18% de chrome, 10-14% de nickel et 2-3% de molybdène, selon les spécifications). Au sein des plages de valeurs définies, les propriétés de l'alliage donné seront les mêmes. Cette ligne directrice contient seulement des informations générales sur certains alliages typiques. Veuillez noter qu'il existe une ligne directrice spéciale pour l'acier inoxydable.

Principaux types d'alliages

La plupart des métaux sont principalement utilisés sous forme d'alliages. Les alliages les plus répandus sont :

- Les aciers inoxydables sont des alliages de fer et de chrome contenant un minimum de 10,5% de chrome (en général 17 à 18%), moins de 2% de carbone, et souvent alliés à d'autres éléments tels que le nickel, le molybdène, etc. pour livrer les propriétés désirées (voir la ligne directrice sur l'acier inoxydable).
- Le bronze est formé de 80-95% de cuivre et de 5-20% d'étain.
- Le laiton est formé de 60-70% de cuivre et de 30-40% de zinc.
- L'argent dit « german silver » est un alliage à base de cuivre, de nickel et de zinc, avec comme exemple de composition 60% de cuivre, 20% de nickel et 20% de zinc.
- D'autres alliages sont utilisés en petites quantités, par exemple le nickel-titane, le nickel-cuivre et le quasi cristal.

Une série d'éléments sont utilisables comme additifs dans les divers alliages. A titre d'exemple dans les alliages d'aluminium, il est possible de trouver de faibles taux de manganèse, de silicone ou de cuivre, ayant des répercussions significatives sur les propriétés de l'alliage (Beliles, 1994).

Matières métalliques destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

On peut supposer que seuls les alliages répertoriés sont utilisés dans les matières destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires.

Informations concernant la migration

Comparativement aux métaux purs, les alliages se comportent différemment dans un aliment donné. Cela permet en général de réduire la migration des ions métalliques tout en augmentant la stabilité chimique des produits.

Des tests de migration ont été effectués sur des cafetières (de type moka) avec différentes compositions d'alliages d'aluminium. Les cafetières étaient faites d'un alliage contenant 0,09-0,77% de zinc, 0,19-5,5% de cuivre, 0,02-0,5% de plomb, ainsi que d'autres éléments métalliques. La migration du cuivre, du zinc et du plomb a été déterminée. Les résultats ont montré qu'une augmentation de la teneur en cuivre dans l'alliage de départ ne donnait pas lieu à une migration plus importante de cuivre. De même, des emplois répétés ont donné lieu à des migrations irrégulières mais décroissantes de l'ensemble des métaux testés (Gramiccioni et al., 1996).

Mesures de sécurité

- Il n'existe pas d'évaluation toxicologique spécifique aux différents alliages utilisés pour les éléments au contact direct avec des denrées alimentaires.
- Les éléments constitutifs d'un alliage migrent de l'alliage sous leur forme d'élément individuel.
- La migration des éléments constitutifs est en général plus faible comparativement à la migration des métaux non alliés, en raison des liaisons microstructurelles dans l'alliage. La migration d'un élément depuis un alliage est contrôlée par les forces des liaisons atomiques dans l'alliage. Dans la plupart des alliages, les éléments constitutifs sont liés chimiquement les uns aux autres, formant principalement de nouveaux composés au niveau microstructurel. Cette liaison chimique maintient en place les éléments constitutifs dans l'ensemble de l'alliage, ils ne sont pas libres de migrer indépendamment vers la surface ou au travers de la surface (EIMAC, 1997). La composition de quelques alliages peut minimiser la migration de certains des métaux tout en augmentant la stabilité chimique des produits, en comparaison de la migration à partir des métaux purs. Ainsi, comparativement aux métaux purs, les alliages se comportent différemment dans un aliment donné. En règle générale, cette différence de comportement aide à réduire la migration des ions métalliques tout en améliorant la stabilité chimique du produit..
- Tous les alliages devraient de préférence être évalués individuellement en matière de migration.
- Au-delà des tests de migration à partir des alliages, la migration des éléments individuels devrait être évaluée sur la base des informations toxicologiques des éléments individuels.

Conclusions et recommandations

- De préférence, chaque alliage devrait être évalué spécifiquement, indépendamment des éléments métalliques qui le composent.
- Des données sur la migration des alliages individuels utilisés comme matières destinées à entrer au contact des denrées alimentaires sont nécessaires.

- En l'absence d'évaluation de sécurité d'un alliage, la migration des éléments individuels devrait être évaluée. Après quoi, les éléments migrants devraient être évalués en conformité avec les lignes directrices des éléments individuels.
- Les alliages utilisés comme matières destinées à entrer au contact des denrées alimentaires devraient contenir uniquement de l'aluminium, du chrome, du cuivre, de l'or, du fer, du magnésium, du manganèse, du molybdène, du nickel, du platine, du silicone, de l'argent, de l'étain, du titane, du zinc, du cobalt, du vanadium et du carbone.
- Les alliages utilisés pour des soudures destinées à entrer au contact des denrées alimentaires devraient contenir un maximum de 0,5% de cadmium. Le cadmium peut ne pas être ajouté intentionnellement.

Références

1. Beliles, R.P. (1994). The metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
2. Directive 88/378/EEC. European Community. Council directive on toys. L 187 p. 1-13.
3. EIMAC (1997). European Industry Metals and Alloys Classification Group. Comments for the draft guidelines for metals and alloys, 3rd draft.
4. Grammiccioni et al. (1996). Coffee pot and migration of metals. Alluminio Magazine. 9/10 p. 4-6.

Ligne directrice pour l'acier inoxydable

Introduction

Les aciers inoxydables sont très répandus dans les applications nécessitant un contact avec des denrées alimentaires. Ceci est dû en grande partie à la résistance à la corrosion de ces aciers, associée à leur solidité et leur résistance, leur facilité de nettoyage et de stérilisation sans détérioration consécutive à l'emploi de nombreux systèmes de nettoyage/stérilisation. Sans oublier le fait qu'ils ne transmettent ni couleur ni goût aux aliments et aux boissons. L'acier est un alliage de fer et de carbone (moins de 2% de carbone) qui contient d'autres éléments (manganèse, silicone et soufre) pour contrôler ou améliorer les propriétés. Ce type d'acier est souvent appelé « acier-carbone ». D'autres éléments peuvent être ajoutés dans le but de développer des propriétés spéciales (par exemple jusqu'à 3% de nickel, de chrome et/ou de molybdène) et de créer des aciers d'alliage destinés à l'ingénierie. Les aciers inoxydables¹ comprennent un groupe d'aciers spéciaux avec un contenu d'alliage plus élevé pour améliorer la résistance à la corrosion et les rendre « inoxydables ». Il s'agit d'aciers de compositions très variées, mais contenant toujours un fort pourcentage de chrome (un minimum de 10,5%). C'est en effet cet élément de l'alliage qui confère aux aciers inoxydables leur résistance à la corrosion. Dans la pratique, la majorité des aciers inoxydables utilisés au contact avec des denrées alimentaires contiennent environ 18% de chrome. Cette concentration s'est avérée la valeur optimale pour assurer la résistance à la corrosion à une grande diversité d'objets utilisés avec des aliments et des boissons. Il s'agit aussi d'une concentration idéale en termes de coût et de facilité de fabrication (EUROFER, 1998). Il existe plus de 200 types (grades) d'aciers inoxydables, mais seule une centaine de types sont produits commercialement et la grande majorité des usages sont couverts par moins de dix types.

Principaux types d'aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont subdivisés en familles selon leur structure métallique. Les grades d'aciers inoxydables utilisés habituellement pour des applications entraînant un contact avec des denrées alimentaires relèvent en général d'une de ces familles (chiffres fournis par l'industrie) :

1. Aciers inoxydables martensitiques : 10,5-15% de chrome (0-2%) ou alliages (4-6%) de nickel. De plus, ils peuvent contenir du molybdène (jusqu'à 1,3%) et du vanadium (jusqu'à 0,4%). Des sous-familles présentant divers pourcentages de carbone ± molybdène sont employées pour des applications particulières. Voici quelques compositions et applications typiques :

- 13% de chrome, 0,2% de carbone, pas de nickel ou de molybdène, utilisé pour la coutellerie de milieu de gamme.
- 13% de chrome, 0,4% de carbone, plus du molybdène, utilisé pour la coutellerie de haut de gamme.
- 14-15% de chrome, plus de 0,4% de carbone, 0,5-0,8% de molybdène, 0,1-0,2% de vanadium, pas de nickel, utilisé pour des couteaux de cuisine ou des couteaux professionnels.

¹ Les aciers inoxydables sont définis selon la norme européenne EN 10088 (British Standards Institution, 1995).

2. Aciers inoxydables ferritiques : un minimum de 10,5% de chrome et un maximum de 1% de nickel. Certains grades peuvent contenir jusqu'à 4% de molybdène et l'aluminium peut être utilisé comme élément d'alliage.
 - 17% de chrome, utilisé pour la coutellerie de bas de gamme, l'orfèvrerie de table, les dessus de table, les panneaux et les plans de travail.
3. Aciers inoxydables austénitiques : pour les applications impliquant un contact avec les denrées alimentaires, un minimum de 16% de chrome et 6% de nickel. Les grades austénitiques avec diverses quantités de chrome et de nickel, parfois additionnés à d'autres éléments (molybdène, cuivre), sont utilisés pour des applications particulières.
 - Les grades d'aciers inoxydables austénitiques sont utilisés dans une vaste diversité d'applications entraînant un contact avec les denrées alimentaires, quelles soient domestiques ou industrielles (coutellerie, orfèvrerie de table et ustensiles de cuisine avec 18% de chrome et 8-10% de nickel ; des alliages avec des quantités plus élevées, par exemple 17% de chrome, 11% de nickel et 2% de molybdène, sont employés pour la transformation des aliments, les équipements de stockage et de transport, les tuyauteries, etc). Les grades contenant du molybdène (approx. 2%, ou 4,5%) sont particulièrement résistants à la corrosion par les aliments contenant du sel.
4. Les aciers austéno-ferritiques, appelés également aciers Duplex : contiennent 21-28% de chrome, 0-4,5% de molybdène, 3,5-8% de nickel, 0,05-0,3% d'azote et jusqu'à 1% de tungstène. Ces aciers inoxydables sont utilisables au contact d'aliments agressifs car ils présentent une très forte résistance à la corrosion causée par exemple par des solutions salines à hautes températures. Les grades super-austénitiques sont employés dans des applications similaires, ainsi que pour des systèmes de cuisson à la vapeur ou à l'eau bouillante, etc.

Limites de composition

Il n'existe pas de limites de composition universelles pour les aciers inoxydables utilisés dans les matières destinées à entrer au contact de denrées alimentaires. La France et l'Italie disposent d'exigences législatives. En France, les aciers inoxydables utilisés dans les matières destinées à entrer au contact de denrées alimentaires doivent contenir au minimum 13% de chrome et peuvent contenir du nickel et du manganèse. Des limites maximales sont imposées pour certains autres éléments susceptibles d'intervenir dans l'alliage (4% pour Mo, Ti, Al et Cu; 1% pour Ta, Nb et Zr). En Italie, il existe une « liste positive » des grades d'aciers inoxydables pour les applications de contact avec les aliments. Ces grades sont testés quant à leur corrosion dans de l'eau distillée, de l'huile d'olive, une solution aqueuse d'éthanol et une solution de 3% d'acide acétique dans de l'eau, le tout dans des conditions précises. De nouveaux grades sont éventuellement ajoutés à la liste après qu'ils aient passé les tests appropriés. En Grande Bretagne, il existe de nombreuses spécifications pour une vaste gamme d'applications des aciers inoxydables au contact avec les aliments. D'autres pays se sont dotés de dispositions similaires. Vous trouverez ci-dessous quelques références aux législations/normes italiennes, françaises, anglaises et allemandes.

De plus, il existe des normes européennes pour certains types d'applications des aciers inoxydables. Les limites de composition pour les aciers inoxydables employés dans la coutellerie de table sont définies par la norme EN ISO 8442-2. La composition varie selon les utilisations de ces produits de coutellerie. Les plages de composition sont les suivantes :

Limites de composition des aciers inoxydables utilisés en coutellerie de table selon la norme EN ISO 8442-2.

Type	Composition (%)					
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	V
Martensitique	≤ 0,16	≤ 12	0	-	-	-
	≤ 0,26	≤ 12	-	≥ 1,3	-	≥ 0,2
Ferritique	≥ 0,07	≤ 16	0	≥ 1,3	-	-
Austénitique	≥ 0,07	≤ 17	≤ 8	≥ 2	-	-
	≥ 0,15	≤ 17	≤ 4	-	≥ 10,5	-

Le tableau suivant livre la composition de certains autres grades d'aciers inoxydables utilisés dans des applications nécessitant un contact avec les denrées alimentaires :

Type	Grade	Composition (%)*					
		C	Cr	Ni	Mo	Cu	V
Martensitique	1,4028	> 0,15	12-14	-	-	-	-
	1,4116	> 0,4	14-15	-	0,5-0,8	-	0,1-0,2
Ferritique	1,4016	0,08-0,12	16-18	0-0,75	-	-	-
Austénitique	1,4301	0,07	17-19,5	8-10,5	-	-	-
	1,4401	0,07	16-18,5	10-13	2-2,5	-	-
	1,4539	0,02	19-21	24-26	4-5	1,2-2,0	-
Duplex	1,4362	0,03	22-24	3,5-5,5	0,1-0,6	0,1-0,6	-
	1,4462	0,03	21-23	4,5-6,5	2,5-3,5	-	-
Super Austénitique	1,4547	0,02	19,5-20,5	17,5-18,5	6-7	0,5-1,0	-

*Fe, principalement, et d'autres éléments (eg Si, Mn, N, P, S) à 100%. Ref. Avesta Sheffield, 1998).

Matières métalliques destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Les aciers inoxydables jouent un rôle important dans l'industrie alimentaire et des boissons. Ils y interviennent par exemple pour le transport (camions de lait), dans les équipements de transformation (industrie laitière et chocolatière), dans le traitement des fruits (pommes, raisin, oranges et tomates), dans les conteneurs (citernes de vin), dans les cuves de brasserie et les tireuses à bière pression, pour le traitement d'aliments secs (céréales, farine et sucre), dans les ustensiles tels que les mixers et les pétrins, dans les abattoirs, dans le traitement du poisson, dans la quasi intégralité des équipements et des installations des cuisines professionnelles (restaurants, hôpitaux). Les aciers inoxydables jouent également un rôle important dans les applications domestiques entraînant un contact avec les denrées alimentaires, par exemple les bouilloires électriques, les équipements et installations de cuisine tels que les éviers, les plans de travail et les égouttoirs, les récipients, les couteaux, les cuillères et les fourchettes. Cet usage très vaste reflète bien le fait que l'acier inoxydable offre une forte résistance à la corrosion par les aliments et les boissons, qu'il est facile à nettoyer et garantit ainsi une bonne hygiène dans la préparation et la manipulation des denrées alimentaires. Les aliments au contact de l'acier inoxydable ne subissent ni décoloration, ni altération du goût.

Informations concernant la migration

Les « aciers inoxydables » sont appelés ainsi en raison de leur résistance à la corrosion dans des circonstances où le fer et l'acier non inoxydable seraient attaqués par la rouille ou la corrosion (EUROFER, 1998). La résistance à la corrosion de l'acier inoxydable résulte d'une très fine couche de protection qui se forme naturellement en surface, appelée film passif (voir la section sur la corrosion, en introduction). Le chrome est un élément essentiel pour la formation et la stabilisation du film passif (EUROFER, 1998). L'augmentation de la teneur en chrome, du minimum de 10,5% requis pour de « l'acier inoxydable » à 17% ou 20%, augmente grandement la stabilité du film passif (EUROFER, 1998). Ce film, épais de quelques Å à peine, se forme instantanément au contact de l'oxygène de l'air ou de l'eau. Les manipulations ou l'abrasion ne parviennent que difficilement à briser ce film, qui se répare de lui-même très rapidement. Le nickel favorise la repassivation et le molybdène intervient dans la stabilisation du film en présence de chlorures. En conséquence, ces deux éléments d'alliage sont utilisés dans bon nombre d'aciers inoxydables intervenant au contact des denrées alimentaires. Toutefois, il n'est pas exclu que de petites quantités d'éléments métalliques de l'alliage migrent dans les denrées et dans les équipements de cuisson, entraînant une ingestion par l'homme. Il est nécessaire de savoir si ce genre d'effets peut avoir des conséquences nocives sur la santé humaine.

Une vaste gamme d'aciers inoxydables sont extrêmement résistants à la corrosion par l'acide acétique (concentration de 1-20%) à des températures pouvant atteindre le point d'ébullition (Avesta Sheffield Corrosion Handbook, 1994). Cette même résistance à la corrosion a été relevée dans la bière, l'acide citrique (jusqu'à 5%), le café, les jus de fruit, les vins, l'acide lactique, le lait et divers détergents. Il est de notoriété publique que le molybdène améliore la résistance à la corrosion des aciers inoxydables au contact des aliments ou des fluides contenant des ions chlorhydriques. En Italie, les aciers inoxydables doivent répondre à certains critères de migration dans toute une série de médias, avant qu'ils soient approuvés pour les applications au contact des denrées alimentaires. La liste des aciers inoxydables approuvés inclut les grades austénitiques standards 304 (18% Cr, 10% Ni) et 316 (17% Cr, 12% Ni+Mo). De plus, certaines normes européennes (par exemple EN ISO 8442-2) spécifient une qualité de finition des produits et leur capacité à répondre à des critères de test réduisant l'éventualité de corrosion par piqué ou fissure pouvant intervenir au cours de la durée de vie normale du produit.

La migration des aciers inoxydables est généralement considérée comme mesure de transition du métal liée au temps. Cependant, les tests ont montré que la migration du nickel à partir de l'acier inoxydable diminue au fil du temps jusqu'à atteindre une valeur minimale, inférieure à 0,1 mg/m² (en général inférieure à 0,1 mg/kg d'aliment) pour tous les articles flambant neufs étudiés (Bünig-Pfaue & Strompen; Vrochte et al., 1991).

La préparation de denrées telles que la rhubarbe, la choucroute et les sauces au vin rouge dans un récipient neuf en acier inoxydable peut entraîner des modifications chimiques de surface de l'acier inoxydable. Ces changements donnent lieu au développement d'une couche de protection réduisant les futures migrations du nickel (Bünig-Pfaue & Strompen; Vrochte et al., 1991). La libération d'ions nickel à partir des récipients en acier inoxydable est généralement inférieure à 0,1 mg/kg (NiDI, 1994). La quantité de nickel dérivée des ustensiles dans des portions normalisées de divers aliments d'une acidité « agressive » est de 0-0,008 mg.

C'est lors de la première utilisation de casseroles neuves que l'on trouve les plus forts taux de libération de chrome et de nickel (Flint et Packirisamy, 1997). Le nickel et le chrome libérés ont été testés dans de la rhubarbe, des abricots, de la marmelade de citron, du chutney de tomate et des pommes de terre bouillies. Après la première opération de cuisson, la proportion de

nickel libéré était approximativement de 0,2 mg/kg pour les abricots et la rhubarbe. Après les deux premières opérations de cuisson, les plus forts taux de libération de nickel pour les abricots et la rhubarbe ont été réduits respectivement à environ 0,07 mg/kg et 0,01 mg/kg. Pour le chrome, les valeurs sont passées respectivement à 0,05 mg/kg et 0,01 mg/kg.

Les études sur la migration du chrome et du nickel à partir d'ustensiles de cuisson en acier inoxydable ferritique et austénitique ainsi qu'en verre ont montré que ces migrations dans l'alimentation moyenne journalière étaient négligeables comparativement au contenu naturel de ces éléments dans les denrées alimentaires. De plus, aucune différence significative de migration n'a été enregistrée entre les aciers et le verre.

Mesures de sécurité

- Aucune évaluation formelle des produits en acier inoxydable entrant au contact des denrées alimentaires n'a été entreprise quant aux problèmes potentiels de santé humaine qu'ils pourraient poser.
- Les nombreuses études sur la corrosion dans divers médias, et sur l'assimilation de métaux par les denrées alimentaires cuites dans des poêles en acier inoxydable n'ont révélé aucun problème potentiel de santé lié à une ingestion excessive de nickel ou de chrome à partir des aciers inoxydables.
- Des grades spéciaux d'aciers inoxydables sont disponibles pour des applications particulières (par exemple en cas de contact avec des taux relativement élevés d'ions chlorure) où des caractéristiques de résistance à la corrosion très précises sont requises.

Références

1. Avesta Sheffield Corrosion Handbook (1994). Stainless steels for the Food Processing Industries. ISBN 91-630-2122-6.
2. Beliles, R.P. (1994). The metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
3. British Standards Institution (BSI). Stainless steels. Part 1. List of stainless steels. BS EN 10088-1:1995.
4. Bünig-Pfaue, H., Strompen, C. Comments on the safety-in-use of stainless steel cooking pots. Investigations on the possible nickel-migration from stainless steel to food. Institute for Food Science and Food Chemistry of the University of Bonn.
5. EN ISO 8442-2. European Standard. Materials and articles in contact with foodstuffs - cutlery and table hollow-ware - Part 2. Requirements for stainless steel and silver-plated cutlery (ISO/DIS 8442-2:1997). Final draft, May 1997.
6. EUROFER (1998). Written comments on the 3rd draft on metals and alloys.
7. Flint, G.N., Packirisamy, S. (1995). Systemic nickel: the contribution made by stainless-steel cooking utensils. Contact Dermatitis. 32 p. 218-224.
8. Flint, G.N., Packirisamy, S. (1997). Purity of food cooked in stainless steel utensils. Food Additives and Contaminants. 14(2), p. 115-126.
9. French base regulation: Arrêté du 13 janvier 1976 relatif aux matériaux et objets en acier inoxydable au contact des denrées alimentaires (journal officiel du 31 janvier 1976).
10. France: Décret No 92-631 du 8 juillet 1992 relatif aux matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées, produits et boissons pour l'alimentation de l'homme et des animaux.
11. Germany: Technical regulations for large-scale kitchen equipment DIN 18 865 and DIN 18 866.

12. Italian base regulation: Disciplina igiencja digli umballaggi, recipienti, utensili, destinati a venire in contatto con le sostange alimentari o con sostange d'uso personale. Gazzetta ufficiale della reublica italiana, 20 April 1973.
13. U.K.-standards:
 - Specification for domestic pressure cookers BS 1746: 1987 (1987-02-27).
 - Specification stainless steel catering containers and lids BS 5312: 1996 (1976-02-27).
 - Specification stainless steel pipes and fittings for the food industry bends and tees BS 4825: part 2: 1973 (1973-10-05); Clamp type coupling BS 4825: part 3: 1976 (1976-04-30); Pires BS 4825: part 1: 1972 (1972-05-26).
 - Specification for table cutlery BS 5577: 1984 (1984-02-29).
14. Vrochte, H. et al. (1991). Untersuchungen zur Frage der Nickelfreisetzung aus Edelstahlkochtöpfen. Z. Ernährungswissenschaft. 30 p. 181-191.

ANNEXE I
ELEMENTS METALLIQUES TROUVES COMME
CONTAMINANTS ET IMPURETES

Cadmium

Introduction

Le cadmium est un des éléments métalliques les plus préoccupants présents dans l'alimentation humaine et dans l'environnement. Le cadmium est largement répandu (Codex, 1995). On le trouve à la surface de la terre dans tous les sols et toutes les roches, y compris dans le charbon, à de très faibles concentrations (<0,1 mg/kg) (ATSDR, 1997, Lind, 1997). Le minerai de zinc contient du cadmium, émis durant la fusion du zinc (Friberg et al., 1986). Le cadmium est un élément relativement rare et les procédures analytiques actuelles indiquent des concentrations plus faibles de ce métal dans les médias environnementaux que les mesures antérieures, du fait de l'amélioration des techniques d'échantillonnage et d'analyse (OMS, 1992). Les engrais phosphatés et l'épandage utilisés sur les terres agricoles peuvent représenter des sources significatives de cadmium (Friberg et al., 1986). Le cadmium peut être remplacé par d'autres matières moins toxiques, par exemple dans les batteries.

Principales sources de cadmium dans l'alimentation

Le cadmium se trouve dans la plupart des denrées alimentaires, en une concentration de 0,005-0,1 mg/kg (Friberg et al., 1986). Certains aliments, par exemple les champignons, les rognons, les huîtres, peuvent contenir des concentrations plus élevées (Friberg et al., 1986). Les taux les plus faibles de cadmium sont relevés dans les fruits et les boissons (European commission, 1996). Les légumes, les céréales et les produits céréaliers sont les principales sources d'ingestion de cadmium. Il a été démontré que la cigarette contribue aussi de manière significative à l'ingestion de cadmium (Friberg et al., 1986).

Matières métalliques destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Le cadmium métal a largement été employé dans l'étamage et le traitement anticorrosion du fer (Friberg et al., 1986). Il peut apparaître également sous forme d'impuretés dans les tuyaux en zinc galvanisé et les soudures (Friberg et al., 1986).

Autres matières destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Le sulfure de cadmium et le séléniure de cadmium ont été utilisés comme pigments de couleur rouge, jaune et orange dans les plastiques et divers types de peintures (Friberg et al., 1986). Dans le temps, le stéarate de cadmium était employé en tant que stabilisateur dans les plastiques (Friberg et al., 1986). Le cadmium peut aussi intervenir à titre de pigment dans l'émail de matières destinées à entrer au contact des denrées alimentaires. Les infiltrations de cadmium dans les poterie émaillées et les vernis peuvent être sources de contamination.

Informations concernant la migration

Les informations relatives à la migration du cadmium sont limitées. Comme le zinc, le cadmium perd son lustre dans l'air humide, il est rapidement corrodé par le NH₃ (ammoniac) et le SO₂ (dioxyde de soufre) humides. Il est facilement attaqué par la plupart des acides, mais plus lentement que le zinc (Beliles, 1994).

Mesures de sécurité

- Le JECFA (1993) a établi une PTWI de 0,007 mg/kg de poids corporel. Il a toutefois précisé que la PTWI ne tient pas compte du facteur de sécurité et que la marge de sécurité est relativement faible entre l'exposition dans l'alimentation standard et l'exposition risquant d'avoir des effets nocifs pour la santé humaine.
- Le SCF (1997) a avalisé la PTWI de 0,007 mg/kg de poids corporel du JECFA. Le comité a conclu que pour une partie significative de la population, l'exposition au cadmium induite uniquement par des sources alimentaires est à un niveau proche de la PTWI. De même, le comité n'exclut pas un risque cancérigène lié à l'exposition alimentaire au cadmium.
- L'OMS (1993) a établi une valeur guide de 0,003 mg/l pour le cadmium dans l'eau potable.
- La dose moyenne ingérée de cadmium dans la plupart des pays européens est de 0,01-0,02 mg/jour (European Commission, 1996).
- Le cadmium occupe une place unique parmi les métaux du fait de sa combinaison de toxicité à faible dose, sa longue demi-vie biologique (environ 30 ans chez l'homme), son faible taux d'élimination par le corps et le fait qu'il est stocké essentiellement dans les tissus mous (foie et reins) (Beliles, 1994). La PTWI est basée sur les lésions rénales et la longue demi-vie du cadmium. Les effets du cadmium sur l'homme sont multiple : néphrotoxicité, ostéotoxicité, toxicité cardio-vasculaire ainsi que des conséquences sur la reproduction, la croissance, la génotoxicité (European Community, 1996). Des lésions rénales sont également à craindre suite à des expositions au cadmium (Beliles, 1994). Des pics occasionnels d'ingestion de cadmium peuvent engendrer une augmentation grave de l'absorption fractionnelle de cadmium (Lind, 1997). L'ingestion d'aliments ou de boissons fortement contaminés donne lieu à des effets gastro-intestinaux aigus se traduisant par des diarrhées et des vomissements (Friberg et al., 1986). Près de 5% du cadmium ingéré est absorbé (Friberg et al., 1986). La spéciation du cadmium dans les aliments peut être importante pour l'évaluation des problèmes de santé associés à des zones de contamination au cadmium, ou à une forte ingestion de cadmium (OMS, 1992).

La bio-disponibilité du cadmium varie en fonction de la forme de cadmium présente. Pour la souris par exemple, il a été démontré une bio-disponibilité plus faible de cadmium d'origine animale que le cadmium d'origine végétale (Lind, 1997). La cuisson ne semble pas altérer la bio-disponibilité du cadmium d'origine animale.

Conclusions et recommandations

L'emploi de cadmium dans les métaux et les alliages utilisés pour des matières destinées à entrer en contact avec des denrées alimentaires est inacceptable du fait de la très longue durée de demi-vie et de la haute toxicité du cadmium.

- Les ustensiles plaqués de cadmium, intervenant dans le traitement et la préparation des aliments sont interdits selon la directive 91/338/EEC.
- Les équipements plaqués de cadmium doivent être chemisés.

Références

1. ATSDR (1997). Toxicological profile for cadmium. Draft for public comment. U.S. department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
2. Beliles, R.P. (1994). The metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
3. Codex Alimentarius Commission (1995). Doc. no. CX/FAC 96/17. Joint FAO/WHO food standards programme. Codex general standard for contaminants and toxins in foods.
4. Directive 91/338/EEC: Council directive 91/338/EEC amending for the 10th time Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the member states relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations. L 186 p. 59.
5. European Commission (1996). Report on tasks for scientific cooperation. Report of experts participating in Task 3.2.4. Dietary exposure to cadmium. Food Science and Techniques. EUR 17527 EN.
6. Friberg, L., Kjellström, T., Nordberg, G.F. (1986). Cadmium. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
7. JECFA (1993). Evaluation of certain food additives and contaminants. Forty-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 837.
8. Lind, Y. (1997). Bioavailability of cadmium in food. Influence of cadmium binding components. Acta Univ. Ups., Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 319. 45 pp. Uppsala ISBN 91-554-4066-5.
9. SCF (1997). Opinion on cadmium. Reports of the Scientific Committee for Food, Thirty-sixth series.
10. World Health Organization (1992). Environmental Health Criteria 134. Cadmium. Ed.: Friberg, L., Elinder, C.G., Kjellström, T. IPCS, Geneva.
11. WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations.

Cobalt

Introduction

Le cobalt est un élément rare, composant environ 0,001% de la croûte terrestre (Beliles, 1994). Il intervient souvent en association avec le minerai de nickel, d'argent, de plomb, de cuivre et de fer (Elinder et Friberg, 1986). Il est présent dans la cobalamine ou vitamine B₁₂ (Elinder et Friberg, 1986).

Principales sources de cobalt dans l'alimentation

En général, le cobalt est présent en très faible concentration dans les aliments (approx. 0,01-0,05 mg/kg) (Beliles, 1986), les légumes à feuilles vertes étant les principaux contributeurs (Codex, 1995). Les plantes communes telles que la laitue, les betteraves, les choux, les épinards et les patates douces sont des sources alimentaires de cobalt. Ils en contiennent de 0,1 mg/kg à 0,7 mg/kg pour les épinards, en l'absence de toute humidité (Beliles, 1994).

Matières métalliques destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Le cobalt est employé pour la production d'alliages de très haute résistance (Elinder et Friberg, 1986).

Autres matières destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Dans l'industrie du verre et des céramiques, de petites quantités d'oxyde de cobalt sont utilisées pour neutraliser la teinte jaune résultant de la présence de fer dans le verre, la poterie et l'émail. Des quantités plus importantes sont employées pour obtenir la couleur bleue dans ces produits (Beliles, 1994). L'oxyde de cobalt est utilisé dans les vernis pour l'acier, afin d'améliorer l'adhérence du vernis au métal (Beliles, 1994).

Informations concernant la migration

Le cobalt est un métal relativement non-réactif, il ne s'oxyde pas à l'air sec ou humide à des températures habituelles (Beliles, 1994). Le cobalt réagit à la plupart des acides, mais devient passif dans l'acide nitrique concentré. Il n'est pas attaqué par les alcalis, ni en solution ni en fusion, mais il se combine avec les halogènes lorsqu'il est chauffé (Beliles, 1994).

Mesures de sécurité

- Le JECFA n'a pas évalué le cobalt.
- La dose ingérée moyenne est de 0,2 à 1,8 mg/jour (Codex, 1995).
- Le cobalt est un élément essentiel. Une quantité de 5 mg dans l'organisme est nécessaire pour éviter, grâce à la vitamine B₁₂, l'anémie pernicieuse, une maladie mortelle. En général, le cobalt a une faible toxicité (Codex, 1995). L'absorption gastro-intestinale de composés de cobalt solubles peut être estimée à environ 25% (Elinder et Friberg, 1986). Le cobalt est employé dans les engrais, car une concentration trop faible du métal dans les sols peut entraîner une carence en cobalt chez les moutons et le bétail. Le cobalt est également

employé en médecine humaine, dans le traitement de certaines anémies ferriprives (Elinder et Friberg, 1986). Bien que le cobalt soit essentiel à l'homme et l'animal, quelques cas d'empoisonnement ont été relevés. Des effets sur le cœur, sur la tension artérielle, des douleurs abdominales, des difficultés respiratoires et dans le pire des cas la mort ont été notés après une ingestion de cobalt due à une consommation massive de bière contaminée (le cobalt est employé pour empêcher la fermentation) (Elinder et Friberg, 1986).

Conclusions et recommandations

En l'absence de toute évaluation spécifique du cobalt, il semble que l'emploi de ce métal ne pose en général aucun problème. Cela étant :

- Dans la mesure où le cobalt est uniquement utilisé dans les alliages, le verre et les poteries émaillées, qui ne posent en principe pas de problème s'ils sont correctement utilisés, aucune recommandation spécifique concernant la migration n'est nécessaire.

Références

1. Beliles (1986). Cobalt. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B.: Handbook on the Toxicology of Metals, vol. 2, cap. 9, p. 215.
2. Beliles, R.P. (1994). The metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
3. Codex Alimentarius Commission (1995). Doc. no. CX/FAC 96/17. Joint FAO/WHO food standards programme. Codex general standard for contaminants and toxins in foods.
4. Elinder, C.-G., Friberg, L. (1986). Cobalt. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.

Mercur

Introduction

Le mercure compte parmi les métaux les plus dangereux pour la santé humaine, tout particulièrement le mercure organique. Le mercure présent dans l'air ambiant provient principalement de l'activité volcanique et industrielle (Codex, 1995). La combustion d'huiles fossiles, la fusion de minerais de soufre, les cimenteries et le chauffage d'autres matières contenant du mercure libèrent annuellement environ cent tonnes de mercure dans l'atmosphère (Florence et Batley, 1980). Le méthyle de mercure est biosynthétisé à partir de mercure inorganique suite à l'activité microbienne (ATSDR, 1997). Ce méthyle de mercure se retrouve dans les aliments et en particulier dans le poisson et les fruits de mer. Beaucoup d'actions ont été entreprises au cours de la dernière décennie pour limiter ou supprimer les sources de contamination au mercure des denrées alimentaires.

Principales sources de mercure dans l'alimentation

Le mercure se trouve dans les aliments en des concentrations allant de 0,005-0,05 mg/kg. Le principal contributeur en méthyle de mercure est le poisson, avec des taux de 2-4 mg/kg. Le taux moyen de mercure dans le poisson est de 0-0,08 mg/kg (National Food Agency of Denmark, 1995). Dans le poisson, le mercure se présente essentiellement sous forme de méthyle de mercure (Beliles, 1994; Berlin, 1986). Une décision de la Commission 93/351 du 19 mai 1993 a fixé une limite moyenne de 0,5 mg/kg dans le poisson (pouvant aller jusqu'à 1,0 mg/kg dans les parties comestibles de certaines espèces).

Matières métalliques destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Il n'existe aucune information disponible.

Autres matières destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires

Les principales sources de mercure sont les industries de chloro-alcali, électriques, les usines de peinture, les instruments, l'agrochimie et d'autres articles spécialisés. Le mercure présente une propension à former des alliages (amalgames) avec quasiment tous les autres métaux, à l'exception du fer (Beliles, 1994). L'amalgame utilisé dans les plombages dentaires contient de l'étain et de l'argent (et parfois de l'or), dissous dans du mercure (Beliles, 1994).

Informations concernant la migration

Il n'existe aucune information disponible.

Mesures de sécurité

- Le JECFA a établi en 1978/1988 une PTWI de 0,005 mg/kg de poids corporel pour le mercure, avec cependant un maximum de 0,0033 mg/kg de poids corporel pour le méthyle de mercure. Malgré tout, cette PTWI ne protège pas de manière adéquate les femmes enceintes et le fœtus.
- L'OMS (1993) a défini une valeur guide de 0,001 mg/l pour la concentration totale de mercure dans l'eau potable.

- La dose journalière moyenne de mercure se situe entre 0,002 et 0,02 mg, avec des variations importantes selon la quantité de poisson consommée (Codex, 1995).
- Il est peu probable que le mercure, dans sa forme métallique, puisse provoquer un empoisonnement par ingestion, alors que ses vapeurs sont toxiques. Le méthyle de mercure et l'éthyle de mercure sont les formes les plus toxiques de mercure organique (Codex, 1995). L'absorption orale de mercure élémentaire est limitée et se situe approximativement à un taux de 0,1% (Beliles, 1994), alors que le méthyle de mercure est absorbé à 100%. Certains sels de mercure inorganique sont mieux absorbés, ainsi que les composés de mercure organique (Beliles, 1994). Les propriétés toxiques des vapeurs de mercure sont dues à l'accumulation de mercure dans le cerveau et aux effets neurologiques subséquents, entraînant un syndrome psychoasthénique et végétatif non spécifique (Berlin, 1986). A de fortes expositions, des tremblements apparaissent, accompagnés de changements importants dans le comportement et la personnalité, d'une excitabilité accrue, de pertes de la mémoire et d'insomnies (Berlin, 1986). De faibles concentrations de méthyle de mercure provoquent la mort de cellules et l'inhibition de la prolifération de cellules dans les cultures de cellules, le mercure détériorant au départ la membrane plasmique (Braeckman et al., 1997). Le méthyle de mercure est répertorié comme l'un des six produits chimiques les plus dangereux dans l'environnement. Le mercure inorganique est classé comme cancérigène. Cependant, nous manquons de données sur les effets du mercure sur l'homme (Beliles, 1994). Le mercure et l'argent entravent la diffusion du cuivre. La population générale est exposée au méthyle de mercure principalement par l'alimentation (mercure organique) et les amalgames dentaires (mercure inorganique) (ATSDR, 1997).

Conclusions et recommandations

- Le mercure ne devrait pas être employé au contact de denrées alimentaires

Références

1. ATSDR (1997). Toxicological profile for mercury. Draft for public comment. U.S. Department of health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
2. Beliles, R.P. (1994). The metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
3. Berlin, M. (1986). Mercury. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
4. Braeckman, B., Raes, H., Van Hoye, D. (1997). Heavy-metal toxicity in an insect cell line. Effects of cadmium chloride, mercuric chloride and methylmercuric chloride on cell viability and proliferation in *Aedes albopictus* cells. *Cell Biology and Toxicology*, 13 p. 389-397.
5. Codex Alimentarius Commission (1995). Doc. no. CX/FAC 96/17. Joint FAO/WHO food standards programme. Codex general standard for contaminants and toxins in foods.
6. Florence, T.M., Batley, G.E. (1980). Chemical speciation in natural waters. *CRC Critical Reviews in Analytical chemistry*. p. 219-296.
7. JECFA (1978). Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-second report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 631.
8. JECFA (1988). Evaluation of certain food additives and contaminants. Thirty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 776.
9. National Food Agency of Denmark (1995). Food monitoring 1988-1992.
10. WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations.

ANNEXE II
COMPARAISON DES INGESTIONS DES METAUX
SELECTIONNES AVEC LEUR PTWI

Annexe II
Comparaison des ingestions des métaux sélectionnés avec leur PTWI

	A	B	C	D	E	F ³
	Moyenne (mg/jour) ¹	Moyenne (mg/semaine)	PTWI mg/kg pc/semaine)	Dose journalière TDI ou PMTDI (mg/kg pc/jour)	Dose estimée tolérable provisoire hebdomadaire (mg/ semaine) ²	Moyenne ingestion en % de PTWI (%)
Al	6	42	7	-	420	10
C	0,2	1,4	-	-	-	-
Cu	3	21	-	0,5 (PMTDI)	210	10
Fe	15	105	-	0,8 (PMTDI)	336	31
Pb	0,05	0,35	0,025	-	1,5	23
Mn	-	-	-	-	-	-
Ni	0,4	2,8	-	0,005 (TDI)	2,1	>100
Ag	0,007	0,05	-	-	-	-
Sn	4	28	14	-	840	3
Ti	0,8	5,6	-	-	-	-
Zn	17	119	-	1 (PMTDI)	420	28
Be	-	-	-	-	-	-
Cd	0,015	0,105	0,007	-	0,42	25
Co	1	7	-	-	-	-
Hg Méthyle de mercure	0,01	0,07	0,005 0,0033	-	0,3 0,2	23

¹ Beliles (1994); Codex (1995).

² Estimée à partir de la dose journalière par kg de poids corporel pour une personne de 60 kg.

³ Calcul : F=B*100/E

ANNEXE III

CONTENU EN ELEMENTS NATURELS

DES DENREES ALIMENTAIRES

Annexe III
Contenu en éléments naturels des denrées alimentaires

Aliment	Al¹ (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage		Cu² (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage^a		Ni³ (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage		Cr⁴ (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage	
01 BOISSONS								
Eau	0,12	0,08						
Cola	0,11	0,01			0,001			
Café	0,11	0,01			0,015			
Thé	4,4	0,08			0,052			
Jus d'orange	0,7	0,02			0,015			
Bière	0,5	0,02			0,004			
Vin	0,93	0,01			0,028			
02 FECULENTS								
Corn Flakes	0,18	0,01						
Farine de blé			1,5	0,95-2,9	0,135			
Pain, blanc	2,3	0,02	1,5	0,89-2,2	0,053			
Pain, blé complet	2,9	0,05			0,087			
Riz	1,4	0,04			0,083 f	0,16 0,007 e	0,19- 0,405	
Spaghettis	0,4	0,01						
Pâtes	6,7	0,6			0,012 g	0,002 e		
Pâtes, en conserve					0,081			
Cookies					1,273			
Biscuits	16,3	0,2			0,243			
03 CHOCOLAT, SUCRE ET AUTRES PRODUITS DANS LES CONFISERIES								
Sucre, blanc	0,05	0,04	2		0,003			
Miel	0,74	0,03	0,5		0,012			
Pudding au chocolat	2,33	0,07			0,185			
Poudre de cacao			36,4	33-410				
Chocolat au lait	6,84	0,08	3					

Aliment	Al ¹ (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage		Cu ² (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage ^a		Ni ³ (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage		Cr ⁴ (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage	
Beignets	12	0,2	1,1		0,178			
04 FRUITS, LEGUMES ET AUTRES								
Pommes	0,14	0,01	0,25	0,21-0,31	0,042			
Poires			0,81	0,48-2,7	0,133			
Bananes	0,05	0,01	0,95	0,7-1,2	0,078			
Oranges	0,15	0,01						
Citrons					0,062			
Ananas					0,162			
Raisins					0,01			
Raisins secs	3,1	0,02			0,074			
Prunes, pruneaux, secs, en boîte					0,284			
Asperges	4,4	0,1						
Haricots	3,4e	0,1e			0,222 k		0,004-0,04 0,016 e	
Choux	0,1	0,01						
Concombres	0,1	0,01			0,187			
Pommes de terre	0,7e	0,2e	0,72 et 0,96	0,26-2,2			0,000 3-0,21 0,018 e	
Peau de pommes de terre					0,982 e			
Pommes de terre pelées					0,042 e			
Epinards	25,2e	0,2e						
Céleris					0,058			
Brocolis					0,081		0,19 0,118 e	
Choux, cuits et en salade					0,027			

Aliment	Al ¹ (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage		Cu ² (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage ^a		Ni ³ (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage		Cr ⁴ (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage	
Choux-fleurs, crus et cuits					0,069			
Haricots, crus et en conserve, cuits								
Carottes			0,4 et 0,61	0,26-0,95	0,056 0,006 l		0,08-1,15 0,004 e	
Pois					0,225 k		0,03	
Laitues			0,47 et 0,72	0,2-1,4	0,097		0,013-0,17	
Oignons					0,06 0,044 e			
Champignons					0,045 0,152 j			
Tomates	0,12	0,01	0,36 et 0,55	0,29-1,1	0,036			
05 GRAISSES ET HUILES								
Huile de maïs	0,02	0,01						
Huiles de cuisson et huiles de salade					0,045			
Beurre	0,25	0,04			0,017			
Beurre de cacahuète & cacahuètes					1,467			
Margarine	0,19	0,03			0,185			
06 PRODUITS D'ORIGINE ANIMALE ET ŒUFS								
Poisson	0,01	0,01					0,025-0,2 0,007 e	
Poisson de mer					0,211 e			
Poisson d'eau douce					0,047 e			

Aliment	Al ¹ (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage		Cu ² (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage ^a		Ni ³ (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage		Cr ⁴ (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage	
Poisson, en conserve					0,101			
Crustacés, frais ou congelés					0,118			
Morue			0,19	0,12-0,28				
Thon			0,64	0,48-0,8				
Bœuf	0,4	0,02	0,8 et 1,1	0,74-1,6	0,047 - 2,521			
Porc			0,9 et 1,4	0,44-7,22	0,702 e1,009			
Agneau			1,6	1,1-1,9				
Veau					0,067 e			
Salami	1,1	0,03						
Jambon	0,5	0,02						
Foie de veau			39	8,8-87				
Foie de porc			9	0,9-29				
Foie d'agneau			97	28-195				
Rognon de veau			3,7	2,8-4,2				
Rognon de porc			6,1	2,9-15				
Viande							0,02-0,169 0,024 e	0,022 e-0,026 e
Poulet	0,7	0,03			0,283 e		0,09-0,15 0,12e	
Dinde	0,1	0,01						
Sardines à la sauce tomate	0,7	0,2						

Aliment	Al ¹ (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage		Cu ² (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage ^a		Ni ³ (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage		Cr ⁴ (mg/kg poids humide) Moyenne ± plage	
Maquereaux à l'huile	0,4	0,2						
Œufs	0,1e	0,01e			0,007			
07 PRODUITS LAITIERS								
Lait	0,06	0,01	0,06	Trace-0,14	0,009			
Yaourt	1,1	0,1			0,014			
Fromage	0,2b	0,03			0,066 0,019 h			
Fromage, transformé	300	4			0,100 d			
08 DIVERS								
Levure chimique	2300							
Pickles	1,9	0,2						
Mayonnaise	0,08	0,01						
Sauce tomate	2,8	0,6						
Glace	2,1c	0,1			0,323			
Poivre	143							
Origan	600							
Basilic	3100							
Cannelle	82							

a : Plage = Minimum-Maximum

b : Cheddar

c : Chocolat

d : Cheddar transformé

e : Cuit ou bouilli

f : Riz cuit

g : Simples, cuites

h : Fromage blanc

i : Cuit, en conserve

j : En boîte

k : Crus et en conserve, cuits

1. Pennington, J.A.T.; Jones, J.W.; Dietary intake of Aluminium, in: Aluminium et Health. A Critical Review, ed. Hillel Gitelman, Marcel Dekker Inc., 1989, ISBN 0-8247-8026-4.p:67-100. Ministry of Agriculture, Fisheries et Food: Survey of Aluminium, Antimony, Chromium, Cobalt, Iridium, Nickel, Thallium et Tin in Food, Food Surveillance Paper No.15.

Grammiccioni, L. et al.; Aluminium levels in Italian diets et in selected foods from aluminium utensils, Food Additives et Contaminants, 1996, Vol.13, No. 7:767-774.
Greger, J.L.; Dietary et other sources of aluminium intake, 1992 Aluminium in biology et medicine, Ciba Foundation Symposium 169:26-49.

2. Adapted from Jorhem & Sundstrom (1993) for Sweden et NFA for Australia.
3. "The essentiality of Nickel", NIPERA, 1999.
Original source: Canadian Environmental Protection Act. Priority Substances List Assessment Report. Nickel et its compounds. (1994).
4. "The contribution made by stainless steels in contact with food." PJ Cunat, 1999. Original sources: Toepfer, 1973; Thomas, 1974; Zawadzka, 1978; Silva, 1979; Lindner et Szotyori, 1980; Stoddard-Gilbert, 1989; Anderson, 1992; Maggi, 1978; Ruthner, 1979; Madarena, 1982; Djuric, 1980; Tesei, 1984; Ministry of Agriculture, 1985; Schroeder, 1971.