

1^{re} Edition

Métaux et alliages constitutifs des matériaux et objets pour contact alimentaire

Guide pratique à l'intention des fabricants et
des autorités réglementaires,

préparé par le Comité d'experts sur les emballages alimentaires
et pharmaceutiques (P-SC-EMB)

Direction européenne de la qualité du médicament & soins de santé (EDQM)

Métaux et alliages constitutifs des matériaux et objets pour contact alimentaire est publié par la Direction européenne de la qualité du médicament & soins de santé (EDQM) du Conseil de l'Europe.

Tous les droits conférés en vertu de la Convention internationale sur les droits d'auteur sont expressément réservés au Conseil de l'Europe et toute reproduction ou traduction doit faire l'objet d'une autorisation écrite.

Directeur de la publication : Dr S. Keitel

Mise en page et couverture : EDQM

Direction européenne de la qualité du médicament & soins de santé (EDQM)

Conseil de l'Europe

7, allée Kastner

CS 30026

F-67081 STRASBOURG

FRANCE

Site web : www.edqm.eu

Pour commander : www.edqm.eu/store

E-mail : Consumer.Health@edqm.eu

ISBN: 978-92-871-7969-2

Édition anglaise : *Metals and alloys used in food contact materials and articles* (2013)

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Avant-propos..... | 6 |
| Remerciements | 7 |
| Résolution CM/Res(2013)9 du Conseil de l'Europe relative aux métaux et alliages constitutifs des matériaux ou objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires | 8 |
| Guide technique sur les métaux et alliages constitutifs des matériaux et objets pour contact alimentaire | 14 |
| Abréviations utilisées dans le guide technique..... | 16 |
| Chapitre 1 – Dispositions générales et limites de libération spécifique (LLS) pour les métaux..... | 19 |
| Introduction | 19 |
| Objectifs | 19 |
| Procédure d'élaboration et parties intéressées | 21 |
| Statut juridique de la résolution et lien avec l'Union européenne | 22 |
| Dispositions générales | 22 |
| Chapter 2 – Analyse de sécurité et recommandations..... | 33 |
| Métaux et composants d'alliage | 33 |
| Aluminium (Al)..... | 36 |
| Antimoine (Sb)..... | 46 |

| | |
|---|-----|
| Argent (Ag) | 51 |
| Chrome (Cr) | 57 |
| Cobalt (Co) | 65 |
| Cuivre (Cu) | 69 |
| Étain (Sn)..... | 75 |
| Fer (Fe)..... | 84 |
| Magnésium (Mg)..... | 90 |
| Manganèse (Mn)..... | 95 |
| Molybdène (Mo) | 101 |
| Nickel (Ni) | 106 |
| Titane (Ti)..... | 114 |
| Vanadium (V) | 119 |
| Zinc (Zn) | 125 |
| Contaminants et impuretés métalliques | 133 |
| Arsenic (As)..... | 135 |
| Baryum (Ba) | 142 |
| Béryllium (Be) | 148 |
| Cadmium (Cd) | 152 |
| Lithium (Li)..... | 160 |
| Mercure (Hg)..... | 165 |
| Plomb (Pb) | 172 |
| Thallium (Tl)..... | 180 |
| Acier inoxydable et autres alliages..... | 184 |
| Aciers inoxydables | 188 |

| | |
|---|------------|
| Chapitre 3 – Méthodes analytiques pour les essais de libération portant sur les matériaux et objets métalliques pour contact alimentaire | 196 |
| Exigences établies par les dispositions générales | 196 |
| Critères de choix de la procédure d’essai..... | 197 |
| Échantillonnage des matériaux et objets | 199 |
| Traitement préalable des matériaux et objets | 201 |
| Essais de libération dans des denrées alimentaires | 201 |

| | |
|--|------------|
| Essai de libération dans des simulants alimentaires | 205 |
| Méthodes d'analyse | 209 |
| Mesures et compte rendu des résultats..... | 213 |
| Calcul de la libération spécifique (LS)..... | 214 |
| Annexe I (informative) : protocole expérimental établi par une autorité nationale pour le dosage de l'aluminium dans les denrées et simulants alimentaires | 217 |
| Annexe II : Méthodes de mesure des objets non remplissables..... | 229 |
| Chapitre 4 – Déclaration de conformité relative aux métaux et alliages constitutifs des matériaux et objets pour contact alimentaire..... | 238 |

Avant-propos

Ce guide technique, qui vient en complément de la **Résolution CM/Res(2013)9 du Conseil de l'Europe**, est destiné à assurer la sécurité et la qualité **des matériaux et objets en métaux et alliages pour contact alimentaire**. L'édition actuelle dresse l'état des éléments chimiques qui entrent dans la constitution des objets métalliques pour contact alimentaire et qui sont susceptibles d'être présents dans certains alliages. Elle précise également, dans les cas appropriés, les limites de libération spécifique (LLS) fixées pour chaque élément. Ce nouvel ensemble de documents remplace les lignes directrices établies précédemment sur les métaux et alliages (initialement publiées le 9 mars 2001 et révisées le 13 février 2002 dans le cadre de l'ancien accord partiel du Conseil de l'Europe dans le domaine social et de la santé publique).

La révision des lignes directrices de 2002 fait suite à une série de remarques de la part des services officiels d'inspection et des laboratoires de contrôle analytique de plusieurs pays européens. Des essais portant sur des matériaux et objets pour contact alimentaire ont permis de détecter des concentrations en ions métalliques pouvant constituer un risque pour la santé des consommateurs s'ils sont libérés en quantité significative dans les aliments. Ces dernières années, un nombre croissant de notifications relatives à des ions métalliques issus des matériaux en contact avec des denrées alimentaires ont été transmises par le biais du système européen d'alerte rapide pour les denrées alimentaires et les aliments pour animaux (RASFF).

Informations présentées dans ce guide

- **Chapitre 1** : Dispositions générales et limites de libération spécifique (LLS) pour les métaux
- **Chapitre 2** : Analyse de sécurité et recommandations
- **Chapitre 3** : Méthodes analytiques pour les essais de libération portant sur les matériaux et objets métalliques pour contact alimentaire
- **Chapitre 4** : Déclaration de conformité relative aux métaux et alliages constitutifs des matériaux et objets pour contact alimentaire Les dispositions et recommandations générales sont destinées à aider les responsables politiques nationaux et à renforcer l’harmonisation des normes techniques entre les États parties à la Convention relative à l’élaboration d’une pharmacopée européenne.

Le cas échéant, elles doivent être lues en liaison avec l’article 3 (1) du règlement (CE) n° 1935/2004 du Parlement européen et du Conseil du 27 octobre 2004 concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

La documentation a été produite par le **Comité d’Experts sur les emballages alimentaires et pharmaceutiques (P-SC-EMB)**.

Remerciements

Nous remercions tout particulièrement les rapporteurs belges qui ont lancé le projet de travail, fourni les informations contextuelles et rédigé les projets de recommandations.

Les délégations du Comité d’Experts sur les emballages alimentaires et pharmaceutiques (P-SC-EMB) du Conseil de l’Europe et des experts nationaux du secteur public et privé ont examiné en détail la documentation et y ont apporté des modifications substantielles. Cette

contribution a été vivement appréciée et nous leur adressons notre profonde reconnaissance.

Ce travail a été finalisé avec le soutien des représentants nationaux du Comité de protection de la santé des consommateurs (CD-P-SC) et a conduit à l'adoption de la Résolution CM/Res(2013)9, présentée ci-dessous.

Nous tenons également à exprimer toute notre reconnaissance au secrétariat de l'EDQM pour avoir assuré la coordination des travaux, la traduction des contributions pertinentes et la rédaction finale du document.

Résolution CM/Res(2013)9 du Conseil de l'Europe relative aux métaux et alliages constitutifs des matériaux ou objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires

Adoptée par le Comité des Ministres le 11 juin 2013, lors de la 1173^e réunion des Délégués des Ministres

Le Comité des Ministres, dans sa composition restreinte aux représentants des États parties à la Convention relative à l'élaboration d'une pharmacopée européenne¹ (« la Convention »),

Rappelant la Déclaration et le Plan d'action adoptés lors du Troisième Sommet des Chefs d'Etat et Gouvernement du Conseil de l'Europe (Varsovie, 16-17 mai 2005), Chapitre III – « Construire une Europe plus humaine et plus inclusive », Article 1. « Garantir la cohésion sociale », instituant en particulier la protection de la santé en tant que droit de l'homme à caractère social et condition essentielle de la cohésion sociale et de la stabilité économique ;

Rappelant la Résolution Res (59) 23 du 16 novembre 1959 qui étend les activités du Conseil de l'Europe dans le domaine social et de la santé publique sur la base d'un Accord partiel, et les Résolutions Res (96) 34 et Res (96) 35 du 2 octobre 1996 révisant les règles de l'Accord partiel ;

Vu les décisions du Comité des Ministres du 2 juillet 2008 (CM/Del/Dec (2008) 1031) de dissoudre l'Accord partiel dans le domaine social et de santé publique et de transférer les activités relatives aux cosmétiques et aux emballages alimentaires à la Direction européenne de la qualité du médicament et des soins de santé (EDQM) à compter du 1^{er} janvier 2009, la EDQM devenant alors responsable de l'élaboration d'approches harmonisées en vue de garantir la qualité et la sécurité des produits dans les domaines des produits cosmétiques et des emballages alimentaires et pharmaceutiques ;

Vu le mandat du Comité de protection sanitaire du consommateur (Accord partiel) (CD P-SC), tel qu'approuvé par le Comité des Ministres le

¹ Autriche, Belgique, Bosnie-Herzégovine, Bulgarie, Croatie, Chypre, République tchèque, Danemark, Estonie, Finlande, France, Allemagne, Grèce, Hongrie, Islande, Irlande, Italie, Lettonie, Lituanie, Luxembourg, Malte, Monténégro, Pays-Bas, Norvège, Pologne, Portugal, Roumanie, Serbie, République slovaque, Slovénie, Espagne, Suède, Suisse, « l'exrépublique yougoslave de Macédoine », Turquie, Ukraine et Royaume-Uni.

11 mars 2009 (CM/Del/Dec (2009) 1050) et reconduit le 21 septembre 2011 (CM/Del/Dec (2011) 1121) ;

Considérant les efforts déployés pendant plusieurs années (sous l'ancien Accord partiel du Conseil de l'Europe dans le domaine social et de la santé publique) en vue d'harmoniser les dispositions nationales dans le domaine Métaux et alliages pour contact alimentaire

de la santé publique et, en particulier, dans le secteur des matériaux destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires ;

Considérant le risque pour la santé posé à l'homme par les métaux et alliages constitutifs des matériaux ou objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires du fait du relargage d'ions métalliques dans les aliments ;

Tenant compte du règlement (CE) n° 1935/2004 du Parlement européen et du Conseil du 27 octobre 2004 concernant les matériaux ou objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, du règlement (CE) n° 2023/2006 relatif aux bonnes pratiques de fabrication des matériaux ou objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires et du règlement (CE) n° 852/2004 relatif à l'hygiène des denrées alimentaires, qui, bien qu'ils ne soient pas contraignants pour tous les États parties de la Convention, devraient néanmoins être appliqués par ceux-ci ;

Considérant que les Lignes directrices sur les métaux et alliages initialement publiées par le Conseil de l'Europe le 3 février 2001 et révisées le 13 février 2002 ont fourni des informations utiles et une aide aux professionnels de l'industrie des matériaux destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, aux autorités nationales et aux autres parties prenantes impliqués dans la garantie du respect des dispositions du règlement susmentionné (CE) n° 1935/2004 et, en particulier, de ses exigences générales spécifiées à l'Article 3 (1) ;

Considérant que, en l'absence d'exigences spécifiques au niveau européen sur les métaux et alliages constitutifs des matériaux ou objets

destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, un Guide technique a été rédigé par le Comité d'experts sur les emballages alimentaires et pharmaceutiques (P-SC-EMB) en remplacement des Lignes directrices susmentionnées ;

Prenant acte du fait que ce Guide technique sera régulièrement mis à jour par le P-SC-EMB et approuvé par le Comité de protection sanitaire du consommateur (CD-P-SC, Comité directeur sous la responsabilité du Comité des Ministres) et sera publié sous l'égide de la Direction européenne de la qualité du médicament et des soins de santé (EDQM) ;

12

Estimant que chaque Etat membre, face à la nécessité de dispositions dans ce domaine, tirera profit de dispositions harmonisées au niveau européen,

Recommande aux gouvernements des États membres Parties à la Convention d'adopter des mesures législatives ou autres visant à réduire les risques pour la santé liés à l'exposition des consommateurs à certains ions métalliques relargués dans la nourriture par le contact avec les métaux et alliages lors de la fabrication, la conservation, la distribution et l'utilisation, selon les principes et lignes directrices énoncés dans le Guide technique sur les métaux et alliages constitutifs des matériaux ou objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires. Ces recommandations n'empêchent pas les gouvernements de maintenir ou d'adopter des mesures nationales qui mettent en oeuvre une réglementation plus stricte.

Guide technique sur les métaux et alliages constitutifs des matériaux et objets pour contact alimentaire

Abréviations utilisées dans le guide technique

| | |
|-------------|---|
| AFNOR | Association Française de Normalisation |
| AFSSAPS | Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé |
| AJR | Apport Journalier recommandé |
| ALARA | <i>As Low As Reasonably Achievable</i> ¹ Niveau le plus bas raisonnablement envisageable |
| Anses/AFSSA | Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (anciennement AFSSA, pour « Agence française de sécurité sanitaire des aliments ») |
| BMD | Benchmark dose ² |
| BPF | Bonnes Pratiques de Fabrication |
| CdE | Conseil de l'Europe |
| COT | <i>Committee on Toxicity of Chemicals in Food, Consumer Products and the Environment</i> (Royaume-Uni) |
| DGCCRF | Direction Générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des Fraudes (Ministère de l'Économie et des Finances, France) |

Métaux et alliages pour contact alimentaire

¹ On parle de « principe ALARA », en référence aux niveaux d'exposition à des produits chimiques ou des rayonnements, lorsque l'objectif est d'obtenir un niveau de risque non nul, mais acceptable, compte tenu des considérations sociales, techniques, économiques, pratiques, ou en rapport avec des politiques publiques.

² Dose de référence correspondant à un niveau de réponse fixé a priori.

| | |
|-------------|--|
| DHT | D ose Hebdomadaire Tolérable (<i>TWI : Tolerable Weekly Intake</i>) |
| DHTP | D ose Hebdomadaire Tolérable Provisoire (<i>PTWI : Provisional Tolerable Weekly Intake</i>) |
| DJA | Dose Journalière Admissible |
| DJT | D ose Journalière Tolérable (<i>TDI : Tolerable Daily Intake</i>) |
| DJTMP | Dose journalière tolérable maximale provisoire (<i>PMTDI : Provisional Maximum Tolerable Daily Intake</i>) |
| DMTP | D ose mensuelle tolérable provisoire (<i>PTMI : Provisional Tolerable Monthly Intake</i>) |
| EFSA | <i>European Food Safety Authority</i> Autorité européenne de sécurité des aliments |
| EJA | E xposition journalière admissible (<i>Permitted Daily Exposure : terme utilisé dans la note explicative EMEA/CHMP/SWP/4446/2000 relative aux produits pharmaceutiques</i>) |
| EMA /EMEA | A gence européenne du médicament (anciennement EMEA) |
| EPA | <i>Environmental Protection Agency</i> (Etats-Unis) |
| EVM | <i>Expert Group on Vitamins and Minerals</i> (Royaume-Uni) |
| FAO | <i>Food and Agriculture Organisation</i> Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture |
| FCM | <i>Food Contact Material(s)</i> Matériau(x) et objets(s) pour contact alimentaire |
| FSA | <i>Food Standards Agency</i> (Royaume-Uni) |
| IPCS INCHEM | <i>International Programme on Chemical Safety – Chemical Safety Information from Intergovernmental Organisations</i> Programme international sur la sécurité des substances |

chimiques – Information sur la sécurité des substances
chimiques des organisations intergouvernementales

| | |
|----------|---|
| JECFA | <i>Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives</i> Comité d'experts FAO-OMS sur les additifs alimentaires |
| LLS | Limite de libération spécifique |
| LMS | Limite de migration spécifique |
| LMS(T) | Limite de migration spécifique totale (exprimée comme la somme des entités chimiques ou substances considérées) |
| LOAEL | <i>Lowest Observed Adverse Effect Level</i> Dose minimale avec effet nocif observable (parfois appelée DMENO) |
| LS | Libération spécifique |
| NOAEL | <i>No Observed Adverse Effect Level</i> Dose (maximale) sans effet nocif observé (parfois appelée DSENO ou DMSENO) |
| OMS | Organisation mondiale de la Santé |
| P-SC-EMB | Comité d'experts sur les emballages alimentaires et pharmaceutiques |
| QM | Quantité maximale autorisée d'une substance dans un matériau pour contact alimentaire |
| RASFF | <i>Rapid Alert System for Food and Feed</i> Système d'alerte rapide pour les denrées alimentaires et les aliments pour animaux |
| RfD | <i>Reference Dose</i> Dose de référence définie par l'EPA – dose orale maximale admissible d'une substance toxique, déduite de la NOAEL) |

RIVM Institut National de la Santé Publique et de
l'Environnement (Pays-Bas)

SCF *Scientific Committee on Food*
Comité scientifique de l'alimentation de l'UE

Chapitre 1 – Dispositions générales et limites de libération spécifique (LLS) pour les métaux

Introduction

Des métaux et des alliages sont utilisés dans les matériaux et objets pour contact alimentaire tels que les équipements de transformation des denrées, les récipients et les ustensiles ménagers mais aussi les feuilles d'emballage alimentaire. Ces matériaux sont fréquemment utilisés comme barrière de sécurité entre les denrées alimentaires et l'environnement. Ils sont souvent recouverts d'un revêtement destiné à réduire la libération des ions dans les aliments.

Des ions métalliques peuvent être libérés dans les denrées alimentaires à partir de ces matériaux et, si la libération dépasse les valeurs toxicologiques de référence, elle peut mettre la vie du consommateur en danger, entraîner une modification inacceptable de la composition des aliments ou une altération de leurs caractéristiques organoleptiques. C'est pourquoi il a été décidé d'établir un guide technique dans ce domaine.

Objectifs

Le guide technique sur les métaux et alliages constitutifs des matériaux et objets pour contact alimentaire a pour objectif d'aider les responsables

politiques nationaux. De plus, les dispositions générales qui y sont mentionnées devraient être prises en considération dans les réglementations nationales et dans les mesures d'application relatives aux

matériaux constitués de métaux et d'alliages pour contact alimentaire, afin d'harmoniser les réglementations et leur application au niveau européen. Les dispositions générales définissent le champ d'application, les spécifications et les restrictions concernant les métaux et alliages constitutifs des matériaux et objets pour contact alimentaire.

L'évaluation de la sécurité et les recommandations sont destinées à fournir des orientations quant aux métaux et alliages constitutifs des matériaux et objets pour contact alimentaire. Elles seront régulièrement mises à jour afin de tenir compte des progrès scientifiques et techniques.

En raison de leur caractère technique, ces documents ne sont pas soumis à l'approbation du Comité des Ministres.

Procédure d'élaboration et parties intéressées

Les gouvernements des États membres du Conseil de l'Europe¹ ont activement participé à l'élaboration des documents. Leurs représentants auprès du Comité d'experts sur les emballages alimentaires et pharmaceutiques (P-SC-EMB) et du Comité de protection de la santé des consommateurs (Comité directeur CD-P-SC) sont experts dans le domaine des matériaux pour contact alimentaire et sont également responsables de la mise en oeuvre des politiques gouvernementales dans leurs ministères nationaux.

Le Comité d'experts sur les emballages alimentaires et pharmaceutiques (P-SC-EMB) a préparé la Résolution CM/Res(2013)9 relative aux métaux et alliages constitutifs des matériaux ou objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires ainsi que le Guide technique. Après avoir été approuvée par le Comité de protection de la santé des

¹ États concernés : Autriche, Belgique, Bosnie-Herzégovine, Bulgarie, Croatie, Chypre, République tchèque, Danemark, Estonie, Finlande, France, Allemagne, Grèce, Hongrie, Islande, Irlande, Italie, Lettonie, Lituanie, Luxembourg, Malte, Monténégro, PaysBas, Norvège, Pologne, Portugal, Roumanie, Serbie, République slovaque, Slovénie, Espagne, Suède, Suisse, « l'ex-république yougoslave de Macédoine », Turquie, Ukraine et Royaume-Uni.

consommateurs (CD-P-SC), la résolution a été adoptée par le Comité des Ministres.

La Commission européenne a participé au travail du Comité d'experts et du Comité directeur.

Un groupe *ad hoc* responsable des essais de libération a été créé pour assister le Comité d'experts. Les groupes *ad hoc* ne sont pas autorisés à prendre des décisions officielles.

Au cours de son élaboration, le Guide technique a fait l'objet de consultations auprès des associations professionnelles concernées et des représentants de l'industrie.

Statut juridique de la résolution et lien avec l'Union européenne

La résolution CM/Res(2013)9, fondée sur l'expérience et la participation des ministères nationaux, des autorités sanitaires et des services de contrôle, fournit une interprétation des dispositions relatives aux matériaux et objets dans les réglementations pertinentes de l'UE.

La résolution du Conseil de l'Europe n'est pas juridiquement contraignante pour les États membres, mais sert de référence pour l'application du paragraphe 1 de l'article 3 du règlement (CE) n° 1935/2004.

Dispositions générales

Article 1. Définitions

1.1. Métaux

Les métaux se caractérisent par leurs propriétés physico-chimiques à l'état solide :

- pouvoir réfléchissant responsable de l'éclat métallique caractéristique,
- conductivité électrique qui diminue avec l'élévation de la température,

- conductivité thermique,
- propriétés mécaniques telles que solidité et ductilité.

Les métaux correspondent à une catégorie de matériaux dont la cohésion est assurée, à l'échelle de l'atome, par des liaisons métalliques. Ils peuvent être assimilés à un ensemble d'ions métalliques positifs formant des réseaux cristallins étendus dans lesquels des électrons de valence sont partagés par l'ensemble de la structure.

1.2. Alliages

Un alliage est un matériau métallique composé d'au moins deux éléments. Les alliages sont homogènes à l'échelle macroscopique et leurs composants ne peuvent être séparés par des moyens mécaniques.

1.3. Libération

La *libération* est définie dans le présent guide comme le transfert non intentionnel d'ions métalliques vers des aliments à partir de matériaux ou objets constitués de métaux ou alliages.

1.4. Limite de libération spécifique

Une « limite de libération spécifique » (LLS) est, pour un ion métallique ou métalloïde donné, la quantité maximale (en milligrammes) dont la libération dans un aliment ou un simulant (en kilogrammes) est autorisée à partir d'un matériau ou objet de surface définie.

Article 2. Champ d'application

2.1. Inclus dans le champ d'application

Les dispositions de ce chapitre s'appliquent à la libération non intentionnelle de certains ions métalliques par des matériaux et objets lors de leur utilisation finale – qu'ils soient fabriqués ou importés en Europe, constitués totalement ou partiellement de métaux ou d'alliages, recouverts ou non d'un revêtement de surface – si, à l'état de produits finis :

- a. ils sont destinés à être mis au contact de denrées alimentaires ; ou
- b. ils sont déjà au contact de denrées alimentaires et étaient destinés à cet effet ; ou
- c. on peut raisonnablement s'attendre à ce qu'ils soient mis au contact de denrées alimentaires ou qu'ils transfèrent leurs constituants à des denrées alimentaires dans les conditions normales ou prévisibles d'emploi.

Exemples : *ustensiles ménagers et équipement de transformation des aliments tels que robots de cuisine, feuille d'emballage alimentaire, récipients, casseroles, mixeurs, couteaux, fourchettes, cuillères, etc.*

2.2. Exclus du champ d'application

Ces dispositions ne s'appliquent pas aux :

- a. métaux et alliages utilisés dans les matériaux et objets recouverts d'un revêtement de surface organique qui s'est avéré limiter la libération d'ions métalliques à une valeur inférieure à la limite de libération spécifique applicable (LLS) ;
- b. céramiques, cristal, encres d'impression, auxiliaires de polymérisation et autres types de matériaux pour contact alimentaire, qui sont couverts par une législation spécifique au niveau de l'UE ou au niveau national ou par les résolutions du Conseil de l'Europe ;
- c. matériaux conçus pour libérer certaines substances dans les denrées alimentaires (matériaux et objets dits « actifs ») ; ces matériaux sont couverts par la législation de l'UE sur les matériaux actifs destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires (règlement (CE) n° 1935/2004 et règlement (CE) n° 450/2009) ;
- d. canalisations d'eau potable, couvertes par une législation internationale distincte ;
- e. jouets, même s'ils sont souvent en contact direct avec des aliments (p. ex. céréales consommées au petit déjeuner).

Comme l'apport total en ions métalliques doit tenir compte de la contribution des sources d'exposition autres que les métaux et alliages

constitutifs des matériaux et objets destinés au contact alimentaire, un facteur d'allocation est appliqué, s'il y a lieu, pour le calcul des limites de libération spécifique (LLS).

Article 3. Exigences générales

3.1. Exigences en matière de qualité et de sécurité

Les métaux et alliages utilisés dans les matériaux et objets pour contact alimentaire sont fabriqués conformément au paragraphe 1 de l'article 3 du règlement (CE) n° 1935/2004 afin que, dans les conditions normales ou prévisibles d'emploi, ils ne transfèrent pas aux denrées des constituants en quantité susceptible :

- a. de présenter un danger pour la santé humaine ; ou
- b. d'entraîner une modification inacceptable de la composition de la denrée alimentaire ; ou
- c. d'altérer les propriétés organoleptiques de la denrée alimentaire.

La libération de substances doit être réduite autant que raisonnablement possible non seulement pour des raisons de santé, mais aussi pour préserver l'intégrité des denrées alimentaires avec lesquelles elles sont en contact.

Les matériaux et objets métalliques pour contact alimentaire sont fabriqués conformément au règlement (CE) n° 2023/2006 relatif aux bonnes pratiques de fabrication des matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

Ils doivent également être conformes au chapitre 5 de l'annexe II, § 1, du règlement (CE) n° 852/2004 relatif à l'hygiène des denrées alimentaires :

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

- (a) être correctement nettoyés et, le cas échéant, désinfectés. Le nettoyage et la désinfection doivent avoir lieu à une fréquence suffisante pour éviter tout risque de contamination ;*

- (b) être construits, réalisés et entretenus de manière à réduire au maximum les risques de contamination ;*
- (c) à l'exception des conteneurs et emballages perdus, être construits, réalisés et entretenus de manière à ce qu'ils soient tenus propres et, au besoin, désinfectés ; et*
- (d) être installés de manière à permettre un nettoyage convenable des équipements et de la zone environnante. »*

Les spécifications techniques des métaux et alliages, définies dans les normes européennes (EN ISO) doivent également être prises en considération, ainsi que la législation nationale relative à la composition des métaux et alliages.

3.2. Déclaration de conformité et documentation

Les matériaux et objets en métaux et alliages pour contact alimentaire sont accompagnés d'une déclaration de conformité aux dispositions de l'article 3 du règlement (CE) n° 1935/2004.

Une documentation appropriée doit être disponible pour démontrer leur conformité, compte tenu, le cas échéant, de l'article 16 du règlement (CE) n° 1935/2004 et du règlement (CE) n° 2023/2006, et peut être réclamée par les autorités compétentes.

Les informations à mentionner dans une déclaration de conformité concernant les matériaux et objets en métaux et alliages pour contact alimentaire sont présentées dans le Chapitre 4.

3.3. Étiquetage

Les matériaux et objets métalliques pour contact alimentaire doivent être accompagnés d'instructions particulières pour un emploi sûr et approprié, s'il y a lieu, comme l'exige l'article 15, paragraphe 1, point b, du règlement (CE) n° 1935/2004.

Lorsque nécessaire, les fabricants de matériaux et objets métalliques pour contact alimentaire doivent fournir des informations sur la composition et

l'utilisation de leurs produits afin de réduire le risque de libération non intentionnelle. La température et la durée de stockage sont des facteurs d'influence connus pour la libération de certains ions métalliques dans certains types de denrées alimentaires à partir des métaux et alliages constitutifs des matériaux et objets.

L'étiquetage peut ainsi comporter des mentions restrictives concernant le stockage et la transformation des denrées alimentaires fortement acides, alcalines ou salées afin de réduire le plus possible le phénomène de corrosion. L'étiquetage peut également inclure des conseils relatifs à la température de conservation des denrées alimentaires afin de limiter le plus possible la libération.

L'étiquetage peut, par exemple, comporter la mention suivante :

- « Information de l'utilisateur : cet appareil ne doit pas être utilisé avec des denrées alimentaires acides, alcalines ou salées » ; ou
- « L'appareil ne doit être utilisé qu'avec des denrées alimentaires non acides conservées au réfrigérateur » ; ou
- « Maintenir à une température inférieure à 5 °C si les denrées alimentaires doivent être conservées pendant plus de 24 h ».

Si l'utilisateur doit d'abord laver le matériel, l'étiquetage fournit des instructions sur le mode de nettoyage approprié.

Remarque : *l'usage industriel ou domestique des objets pour contact alimentaire peut être très divers.*

Le milieu industriel implique habituellement :

- *des contrôles en cours de processus,*
- *l'usage répété du même équipement selon des conditions standard,*
- *la sélection et la qualification du matériel destiné à entrer en contact avec des denrées alimentaires (équipement ou conditionnement) pour une certaine gamme d'aliments et un usage donné,*
- *la responsabilité éventuelle du fabricant en cas de dommage occasionné au consommateur.*

L'usage domestique implique habituellement :

- *une grande diversité de denrées alimentaires et de conditions de contact,*
- *une utilisation non contrôlée des ustensiles dont les limites ne sont définies que par des notions telles que « pratique courante » ou « conditions d'utilisation raisonnablement prévisibles ».*

Article 4. Limites de libération spécifique (LLS)

Les métaux et alliages constitutifs des matériaux et objets pour contact alimentaire doivent être conformes aux limites de libération spécifique (LLS) indiquées ci-après dans le tableau 1 et le tableau 2. Les LLS sont exprimées en milligrammes par kilogramme d'aliment ou de simulant alimentaire.

Tableau 1 – LLS applicables aux métaux et aux composants d'alliages

| Symbole | Nom | LLS [mg/kg] |
|---------|-----------|-------------|
| Al | Aluminium | 5 |
| Sb | Antimoine | 0,04 |
| Ag | Argent | 0,08 |
| Cr | Chrome | 0,250 |
| Co | Cobalt | 0,02 |
| Cu | Cuivre | 4 |
| Sn* | Étain | 100 |
| Fe | Fer | 40 |
| Mg | Magnésium | – |
| Mn | Manganèse | 1,8 |
| Mo | Molybdène | 0,12 |
| Ni | Nickel | 0,14 |
| Ti | Titane | – |
| V | Vanadium | 0,01 |
| Zn | Zinc | 5 |

*Sauf dans le champ d'application du règlement (CE) n° 1881/2006

Tableau 2 – *LLS applicables aux métaux sous forme de contaminants et d'impuretés*

| Symbole | Nom | LLS [mg/kg] |
|---------|-----------|-------------|
| As | Arsenic | 0,002 |
| Ba | Baryum | 1,2 |
| Be | Béryllium | 0,01 |
| Cd | Cadmium | 0,005 |
| Li | Lithium | 0,048 |
| Symbole | Nom | LLS [mg/kg] |
| Hg | Mercuré | 0,003 |
| Pb | Plomb | 0,010 |
| Tl | Thallium | 0,0001 |

Remarques :

Dans le cas de l'antimoine, du cobalt, du chrome, du molybdène, du nickel, du vanadium et des contaminants de type arsenic, béryllium, mercure et thallium, un écart par rapport à la LLS est toléré en raison des limites des techniques analytiques, sous réserve d'approbation de l'autorité compétente.

Dans le cas du cadmium et du plomb, un écart par rapport à la LLS peut être toléré pour certaines applications sous réserve d'approbation de l'autorité compétente. Toutefois, il convient d'appliquer le principe ALARA.

Détermination d'une LLS :

Le Comité d'experts sur les emballages alimentaires et pharmaceutiques (P-SC-EMB) a examiné les informations toxicologiques, le principe ALARA dans les cas appropriés ou la législation pertinente. Chaque ion métallique a exigé une approche spécifique pour l'établissement d'une LLS, en évitant toutefois des limites de libération spécifique excessivement prudentes ou impossibles à respecter.

Les critères suivants doivent être pris en considération dans la définition d'une limite de libération spécifique :

- les valeurs toxicologiques de référence appropriées (p. ex. JECFA, EFSA ou organismes nationaux d'évaluation des risques),
- les évaluations appropriées de l'exposition, tenant compte des données établies dans plusieurs pays européens, pour la dose orale absorbée via les aliments, l'eau de boisson et d'autres sources,
- facteur d'allocation représentant la contribution des matériaux pour contact alimentaire comme une des sources possibles d'exposition humaine (en plus des aliments et des compléments alimentaires) : exprimé en pourcentage de la valeur toxicologique de référence,
- données réelles de libération : au lieu de fixer une LLS basée sur des valeurs toxicologiques de référence, les données réelles de libération peuvent permettre de définir des concentrations en application du principe ALARA,
- toute réglementation relative à la présence d'ions métalliques dans les denrées alimentaires doit être prise en considération afin d'éviter des contradictions entre normes.

Sur la base de ces critères, le mode d'approche suivant a été utilisé pour fixer les LLS applicables aux métaux constitutifs des matériaux en contact avec des denrées alimentaires.

Critère 1 : il existe des valeurs toxicologiques de référence appropriées ainsi que des données de qualité suffisante sur l'apport oral.

Calcul de la LLS :

- (i) Pour des données de qualité suffisante sur un apport alimentaire ne dépassant pas la limite toxicologique : le calcul repose sur la valeur toxicologique de référence et une variable, à savoir un facteur d'allocation justifié en cas d'écart entre l'apport alimentaire survenant dans le cas le plus défavorable (95^e percentile) et la valeur toxicologique de référence.

Exemples dans ce guide : *Cu, Mo et Zn.*

- (ii) Pour des données de qualité suffisante sur un apport alimentaire dépassant la limite toxicologique : le calcul repose sur le principe ALARA.

Exemples dans ce guide : Al.

Critère 2 : il existe des valeurs toxicologiques de référence appropriées, mais les données sur l'apport alimentaire sont insuffisantes ou inexistantes.

Calcul de la LLS : le calcul repose sur la valeur toxicologique de référence et un facteur d'allocation fixé à 20 %, en accord avec les *Directives pour la qualité de l'eau de boisson* de l'OMS (1993, 2008 et 2011).

Exemples dans ce guide : Co, Mn et Ni.

Critère 3 : il n'existe pas de valeurs toxicologiques de référence appropriées mais des données sur l'apport alimentaire sont disponibles.

Calcul de la LLS :

- (i) Le calcul repose uniquement sur des données appropriées relatives à l'apport alimentaire ; en l'absence de limite toxicologique, aucun facteur d'allocation ne peut être appliqué.

Exemples dans ce guide : Ag, Cr et V.

- (ii) En cas de données variables sur l'apport alimentaire : en l'absence de limite toxicologique, le calcul repose sur le principe ALARA.

Exemples dans ce guide : Fe.

Critère 4 : métaux sans LLS.

Le P-SC-EMB a conclu que l'établissement d'une LLS n'était pas nécessaire pour Mg et Ti.

Critère 5 : métaux et métalloïdes considérés comme des impuretés.

Calcul de la LLS : le calcul repose sur un facteur d'allocation égal à 10 % des valeurs toxicologiques de référence, indépendamment des données concernant l'apport alimentaire, sauf pour le Cd (facteur d'allocation : 25 %) et le Pb (facteur d'allocation : 26 %).

Exemples dans ce guide : *As, Ba, Be, Cd, Hg, Li, Pb et Tl.*

Article 5. Conformité aux LLS et essais de libération

La conformité des matériaux et objets est contrôlée par des essais de libération.

- a. Les essais de libération à partir des matériaux et objets sont réalisés dans les conditions (raisonnablement envisageables) les plus défavorables – au sens où elles favorisent la libération du métal par contact en cours de fabrication, stockage, distribution et utilisation normale ou prévisible – en termes de durée de contact, de température et de composition des denrées alimentaires (en particulier, pH et nature des sels ou acides éventuellement présents).
- b. Lorsqu'il n'est pas possible de réaliser des essais de libération dans des denrées alimentaires, il convient d'utiliser des simulants alimentaires tels que ceux décrits dans le chapitre 3.

Article 6. Actualisation des dispositions générales

Ce guide technique sera régulièrement mis à jour en collaboration avec le Comité d'experts sur les emballages alimentaires et pharmaceutiques (P-SC-EMB), approuvé par le Comité de protection de la santé des consommateurs (CD-P-SC) du Conseil de l'Europe et publié sous l'égide de la Direction européenne de la qualité du médicament & soins de santé (EDQM) du Conseil de l'Europe.

Chapter 2 – Analyse de sécurité et recommandations

Métaux et composants d'alliage

Les métaux et composants d'alliages suivants sont ceux utilisés dans les matériaux et objets pour contact alimentaire.

| | |
|----|-----------|
| Al | Aluminium |
| Sb | Antimoine |
| Ag | Argent |
| Cr | Chrome |
| Co | Cobalt |
| Cu | Cuivre |
| Sn | Étain |
| Fe | Fer |
| Mg | Magnésium |
| Mn | Manganèse |
| Mo | Molybdène |
| Ni | Nickel |
| Ti | Titane |

V Vanadium

Zn Zinc

Aluminium (Al)

L'aluminium est le troisième élément le plus abondant de l'écorce terrestre. Il est présent dans de nombreux minéraux. En raison de sa réactivité, l'aluminium ne se trouve pas à l'état libre dans la nature (Beliles, 1994). Beaucoup de ses composés naturels sont insolubles à pH neutre. Les concentrations de cet élément dans l'eau douce et dans l'eau de mer sont donc généralement faibles, inférieures à 0,1 mg/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 ductilité, puisque sa résistance mécanique est faible. C'est la raison pour laquelle l'aluminium est fréquemment employé dans les alliages (Beliles, 1994).

Sources et niveaux d'apport

La principale source d'aluminium provient des éléments naturels présents dans les denrées alimentaires. Les concentrations d'aluminium mesurées dans les denrées alimentaires non transformées vont de moins de 0,1 mg/kg dans les œufs, les pommes, le chou cru, le maïs et le concombre à 4,5 mg/kg dans le thé (Pennington et Jones, 1989 ; Pennington et Schoen, 1995 ; MAFF, 1993). Des valeurs bien supérieures ont été relevées dans certaines denrées traitées industriellement et dans lesquels des sels d'aluminium ont été ajoutés comme additifs alimentaires. Toutefois, dans l'Union européenne, l'emploi de sels d'aluminium comme additifs alimentaires est limité à certains produits tels que les scones et

L'aluminium lui-même n'est autorisé qu'à des fins décoratives en confiserie (Directive 95/2/CE).

L'étude de l'exposition alimentaire moyenne à l'aluminium à partir de l'eau et des denrées alimentaires chez des adultes exposés hors du cadre professionnel, a révélé de grandes variations entre les différents pays et, pour un même pays, entre les différentes enquêtes. Elle varie de 0,2 mg à 1,5 mg par kilogramme de masse corporelle/semaine. Chez les enfants, l'exposition estimée varie de 0,7 mg à 1,7 mg par kilogramme de masse corporelle/semaine pour le 97,5^e percentile.

Les céréales et les produits à base de céréales, les légumes et les boissons semblent contribuer pour la plus grande part (> 10 %) à l'exposition alimentaire à l'aluminium dans la population générale (EFSA, 2008).

Les médicaments (p. ex. les anti-acides ou l'aspirine tamponnée) (Krewski, 2007) ainsi que les cosmétiques à application cutanée (p. ex. antitranspirants) (AFSSAPS, 2011) représentent des sources non alimentaires importantes d'exposition à l'aluminium.

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

L'utilisation de l'aluminium est très répandue dans les objets pour contact alimentaire. Il s'agit par exemple des casseroles, des ustensiles de cuisine recouverts d'aluminium, des cafetières et des produits d'emballage tels que les barquettes alimentaires, les boîtes de conserve et les couvercles (Elinder et Sjitigren, 1986). Les matériaux pour contact alimentaire sont souvent recouverts d'un revêtement à base de résine. Les alliages d'aluminium employés dans les matériaux pour contact alimentaire peuvent contenir des éléments tels que le magnésium, le silicium, le fer, le manganèse, le cuivre et le zinc (Norme européenne EN 601 ; Norme européenne EN 602).

Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

Certains composés d'aluminium sont utilisés dans les pigments (Elinder et Sjögren, 1986).

Libération

L'aluminium et ses divers alliages sont très résistants à la corrosion (Beliles, 1994). Lorsqu'il est exposé à l'air, le métal développe presque instantanément une fine pellicule d' Al_2O_3 . La réaction ralentit ensuite car cette pellicule imperméable à l'oxygène empêche toute oxydation ou réaction chimique ultérieure. La pellicule est incolore, résistante et ne s'écaille pas. Les produits chimiques qui peuvent la dissoudre sont peu nombreux (Beliles, 1994).

L'aluminium réagit avec les acides. L'aluminium pur est attaqué par la plupart des acides minéraux dilués. A pH neutre, l'hydroxyde d'aluminium présente une solubilité limitée. Cette solubilité augmente en revanche considérablement à pH inférieur à 4,5 ou supérieur à 8,5 (Elinder et Sjögren, 1986). Les produits alcalins attaquent rapidement l'aluminium pur et impur et dissolvent le métal (Hughes, 1992). L'aluminium est donc susceptible d'être libéré à partir des surfaces sans revêtement en contact avec des denrées alimentaires.

Par ailleurs, l'aluminium peut être libéré à partir des matériaux comportant un revêtement si ce dernier ne joue pas le rôle de barrière fonctionnelle. La libération de l'aluminium à partir des matériaux en contact avec des aliments dépend pour une grande part du pH de ces denrées alimentaires. Les fortes concentrations de sel (supérieures à 3,5 % de NaCl) peuvent également accroître la libération des ions. L'emploi de casseroles en aluminium et d'ustensiles de cuisine et de récipients recouverts d'aluminium est susceptible d'augmenter la teneur en aluminium dans certains types de denrées alimentaires, notamment s'il s'agit d'aliments très acides, alcalins ou salés, conservés pendant une longue durée. En général, la cuisson dans des récipients en aluminium augmente de moins de 1 mg/kg la teneur en aluminium de la moitié des aliments analysés et de moins de 10 mg/kg celle de 85 % des aliments analysés par Pennington et

Jones (1989). Bouillir de l'eau du robinet pendant 10 à 15 min dans une casserole en aluminium peut provoquer une libération de métal dont la concentration peut aller jusqu'à 1,5 mg/l en fonction du degré d'acidité de l'eau et de 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 a même fait état de valeurs pouvant atteindre 5 mg/L (Liukkonen-Lilja

et Piepponen, 1992). Les aliments acides comme les tomates, le chou, la rhubarbe et de nombreuses baies sont ceux qui entraînent le plus fréquemment une libération d'aluminium à partir des récipients (Hughes, 1992). Si les aliments acides sont responsables de chiffres très élevés, ceux qui sont alcalins (moins courants) et ceux additionnés de grandes quantités de sel augmentent également fortement le transfert d'aluminium (Hughes, 1992 ; Gramiccioni *et al.*, 1996).

La température et la durée de conservation sont des facteurs d'influence connus de la libération de l'aluminium dans les denrées alimentaires. Dans une étude sur la libération sous l'effet d'acide acétique à 3 %, la libération était approximativement 10 fois plus élevée à 40 °C qu'à 5 °C après 24 h (Gramiccioni *et al.*, 1989). Les valeurs habituelles de la libération de l'aluminium à partir d'une feuille d'aluminium étaient inférieures à 0,05 mg/dm² à 5 °C et atteignaient 6 mg/dm² à 40 °C. Cependant, après 10 jours, la libération était bien plus élevée : 0,5 mg/dm² à 5 °C et 96 mg/dm² à 40 °C (Gramiccioni *et al.*, 1989). La cuisson de différents types de viandes emballées dans une feuille d'aluminium a entraîné une augmentation de la libération d'aluminium par rapport à la viande crue : les valeurs relevées étaient jusqu'à 5 fois plus élevées suivant la température (jusqu'à 17,2 mg d'Al/kg de masse humide) (Turhan, 2006).

L'effet combiné de la température élevée pendant la cuisson ou la grillade et de la salinité et/ou d'un pH bas (addition de vinaigre) sur la libération de l'aluminium a été démontrée en cuisant du poisson dans une feuille d'aluminium. La cuisson du poisson sans adjonction de sel et de vinaigre a donné une teneur en aluminium jusqu'à 4 fois plus élevée (jusqu'à 0,4 mg Al/kg masse humide) qu'avec le poisson cru. En cas d'adjonction de sel et de vinaigre, la teneur en aluminium était jusqu'à 68 fois plus élevée (jusqu'à 5 mg Al/kg de masse humide) (Ranau *et al.*, 2001).

Sécurité

- En 1988, le JECFA a établi une DHTP de 7 mg/kg de masse corporelle/semaine pour l'apport total d'aluminium, en incluant les sels d'aluminium utilisés comme additifs alimentaires ; cette DHTP a ensuite été abaissée à 1 mg/kg de masse corporelle/semaine en 2006 (JECFA, 1989 & 2006). A la lumière des nouvelles données, le JECFA a réévalué l'aluminium en 2011 et introduit une nouvelle DHTP de 2 mg/kg de masse corporelle/semaine, en se basant sur une NOAEL de 30 mg/kg de masse corporelle/jour et un facteur d'incertitude de 100 (JECFA, 2011).
- Selon l'OMS, aucune valeur guide fondée sur des considérations sanitaires n'est recommandée pour l'eau de boisson (OMS, 1993, 2008 & 2011). Néanmoins, dans la dernière édition (4^e édition, 2011) des Directives pour la qualité de l'eau de boisson, l'OMS précise qu'une valeur sanitaire de 0,9 mg/L pourrait être déduite de la DHTP du JECFA (2006) mais que cette valeur dépasse les niveaux qu'il est possible d'atteindre par optimisation du processus de coagulation dans les stations de traitement d'eau potable qui utilisent des coagulants à base d'aluminium (OMS 2011).
- La Directive 98/83/CE relative à la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine fixe une valeur standard de 0,2 mg/L pour l'eau destinée à la consommation humaine à titre de compromis entre la nécessité pratique d'utiliser des sels d'aluminium dans le traitement de l'eau potable et la décoloration de l'eau distribuée.
- L'aluminium est excrété par les reins et seule une faible quantité est absorbée (JECFA, 1989). En revanche, les sels d'aluminium solubles sont plus facilement absorbés. Les patients insuffisants rénaux qui sont traités par dialyse pourraient présenter une concentration sanguine plus élevée en aluminium. Dans le passé, certains de ces patients dialysés ont présenté des symptômes neurologiques d'intoxication par l'aluminium due à un traitement inapproprié qui n'est désormais plus utilisé ; ces symptômes étaient parfois confondus avec ceux de la maladie d'Alzheimer. L'OMS (IPCS 1997) a conclu que l'aluminium n'est pas à l'origine de la maladie d'Alzheimer.

- En 2008, l'EFSA (2008) a confirmé la DHTP de 1 mg/kg de masse corporelle/semaine établie en 2006 par le JECFA.

Conclusions et recommandations

« la LLS de 5 mg/kg peut raisonnablement être atteinte »

Dans le cas de l'aluminium, l'exposition de certains groupes de la population est proche ou dépasse la DHTP de 2 mg/kg de masse corporelle/semaine (JECFA, 2011). Certains matériaux et objets pour contact alimentaire contribuent à l'apport alimentaire d'aluminium. C'est pourquoi le P-SC-EMB a décidé que la limite de libération spécifique pour l'aluminium devait être fixée au niveau le plus bas raisonnablement envisageable (principe ALARA). Une telle approche garantit que le fabricant appliquera des mesures pour empêcher ou réduire autant que possible la libération de l'aluminium à partir des matériaux et objets en contact avec des aliments afin de protéger la santé publique.

Des données fournies par l'industrie et les États membres indiquent qu'à l'heure actuelle la LLS de 5 mg/kg peut raisonnablement être atteinte.

Cette limite de libération spécifique doit être revue au plus tard trois ans après l'adoption de ce guide technique afin de tenir compte de l'évolution des connaissances scientifiques et techniques et des améliorations des bonnes pratiques de fabrication.

Il est à noter que les matériaux et objets en aluminium qui sont au contact des aliments doivent être conformes aux recommandations supplémentaires suivantes :

- La conservation des denrées alimentaires liquides acides (p. ex. jus de fruits), basiques (p. ex. produits à pâte basique) ou salées dans des ustensiles en aluminium sans revêtement doit être limitée afin de réduire au maximum la libération.
- Le producteur doit fournir un étiquetage spécifique indiquant aux utilisateurs que l'aluminium ne comporte pas de revêtement protecteur. En ce qui concerne les emballages pour vente au détail, les fournisseurs doivent s'assurer que ces conditionnements comportent un étiquetage mentionnant les informations appropriées au consommateur final.

Ces étiquettes pourraient par exemple porter la mention suivante :
« Information d'utilisation : ne pas utiliser cet ustensile pour conserver ou transformer des aliments acides, alcalins ou salés » ou « N'utiliser que pour conserver les aliments au réfrigérateur ».

- Les producteurs d'ustensiles en aluminium sans revêtement protecteur doivent fournir des conseils sur l'utilisation de leurs produits avec des denrées alimentaires fortement acides, alcalines ou salées.

Références

- AFNOR (2002). NF A36-712-2 Aciers hors emballage – Produits plats en acier avec revêtements métalliques destinés à entrer au contact des denrées, produits et boissons pour l'alimentation de l'homme et des animaux – Partie 2 : aciers (non inoxydables) revêtus d'aluminium ou d'un alliage d'aluminiumsilicium. Disponible sur <http://www.boutique.afnor.org/norme/nf-a36-712-2/aciers-hors-emballage-produits-plats-en-acier-avec-revetements-metalliquesdestines-a-entrer-au-contact-des-denrees-produits-/article/682036/fa120417#info>.
- AFNOR (2006). NF A36-7 12-6 Aciers hors emballage – Produits plats en acier avec revêtement métallique destinés à entrer au contact des denrées, produits et boissons pour l'alimentation de l'homme et des animaux – Partie 6 : aciers (non inoxydables) revêtus d'un alliage d'aluminium et de zinc. Disponible sur www.boutique.afnor.org/NEL5DetailNormeEnLigne.aspx?CLE_ART=FA141950&nivCtx=NELZNELZ1A10A101A107&ts=5919083.
- AFSSAPS (2011). Evaluation du risque lié à l'utilisation de l'aluminium dans les produits cosmétiques. Disponible sur http://ansm.sante.fr/var/ansm_site/storage/original/application/ad548a50ee74cc320c788ce8d11ba373.pdf.
- 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.
- COT (2008). COT Statement on the 2006 UK Total Diet Study of Metals and Other Elements. Disponible sur <http://cot.food.gov.uk/sites/default/files/cot/cotstatementtds200808.pdf>.
- Directive 95/2/CE du Parlement européen et du Conseil concernant les additifs alimentaires autres que les colorants et les édulcorants.
- DGCCRF (2004). Note d'information n°2004-64 relative aux matériaux au contact des denrées alimentaires. Fiche N°1 aluminium et alliages d'aluminium.

- Directive 98/83/CE du Conseil du 3 Novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.
- EFSA (2008). Safety of aluminium from dietary intake – Scientific Opinion of the Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Food Contact Materials (AFC). Disponible sur www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/754.pdf.
- Elinder, C.-G., Sjögren, B. (1986). Aluminium. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B.: Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
- European Standard CEN EN 601. Aluminium and aluminium alloys – Castings – Chemical composition of castings for use in contact with food.
- 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.
- Arrêté du 27 août 1987 relatif aux matériaux et objets en aluminium ou en alliages d'aluminium au contact des denrées, produits et boissons alimentaires.
- 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.
- Gramiccioni, L., Ingraio, 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.
- Hughes, J.T. (1992). Aluminium and your health. British Library Cataloguing in Publication Data, Rimes House.
- IPCS (1997). IPCS report no. 194: Environmental Health Criteria – aluminium. World Health Organization.
- JECFA (1989). Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants. WHO Food Additives Series, No. 24.
- JECFA (2006). Evaluation of certain food additives and contaminants. Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organisation. Disponible sur http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_940_eng.pdf.
- JECFA (2011). Evaluation of certain food contaminants. Seventy-fourth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. FAO/WHO, Rome. Disponible sur ftp://ftp.fao.org/ag/agn/jecfa/JECFA_74_Summary_Report_4July2011.pdf.
- Krewski, D., Yokel, R.A., Nieboer, E., Borchelt, D., Cohen, J., Harry, J., Kacew, S., Lindsay, J., Mahfouz, A.M., Rondeau, V. (2007). Human health risk assessment for aluminium, aluminium oxide, and aluminium hydroxide. *Journal of*

Toxicology and Environmental Health – Part B: Critical Reviews, 10 (SUPPL. 1), pp. 1-269.

- Liukkonen-Lilja, H. Piepponen, S. (1992). Leaching of aluminium from aluminium dishes and packages. *Food Additives and Contaminants*, Vol. 9 (3) p. 2 13-223.
- Mei, L., Yao, T. (1993). Aluminium contamination of food from using aluminium ware. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* Vol. 50p. 1-8.
- 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.
- Nagy, E., Jobst, K. (1994). Aluminium dissolved from kitchen utensils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* Vol. 52, 9. p. 396-399.
- OMS (1993). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. Volume 1, Recommandations.
- OMS (2008). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 3^e édition incorporant les 1^{er} et 2^e addendums. Volume 1, Recommandations. Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/fr/.
- OMS (2011). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 4^e édition, Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/
- Pennington, J.A.T., Jones, J.W. (1989). Dietary intake of aluminium. *Aluminium and Health – A critical review.* Gitelman, p. 67-70.
- 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.
- Ranau, R., Oehlenschläger, J., Steinhart, H. (2001). Aluminium levels of fish fillets baked and grilled in aluminium foil. *Food Chemistry*, Vol. 73 (1), p. 1-6.
- Turhan, S. (2006). Aluminium contents in baked meats wrapped in aluminium foil. *Meat Science*, Vol. 74 (4), p. 644-647.

Antimoine

(Sb)

L'antimoine est présent à l'état naturel dans l'écorce terrestre et les rejets dans l'air proviennent aussi bien des sources naturelles que des sources liées aux activités humaines.

41 % des émissions de Sb dans l'air proviennent de sources naturelles telles que les particules de sol transportées par le vent, les volcans, les aérosols marins, les feux de forêts, les sources biogéniques (ATSDR, 1992).

Les sources anthropiques de rejet dans l'atmosphère incluent l'industrie des métaux non ferreux (extraction minière, fonderies, raffineries) et la combustion du charbon et des ordures ménagères. Les rejets de Sb dans l'eau proviennent d'industries liées à la production et à l'utilisation d'antimoine et de ses composés (ATSDR, 1992).

Sources et niveaux d'apport

L'antimoine est détecté dans la plupart des aliments, sauf dans les huiles, les graisses, le lait et les œufs. Les concentrations les plus élevées ont été mesurées dans le sucre (8,8 µg/kg), le chocolat (4,2 µg/kg), les gâteaux (3,8

µg/kg), les produits à base de viande (9,9 µg/kg) et le poisson (2,6 µg/kg) (Anses, 2011 ; FSA, 2009).

Dans l'étude de l'alimentation totale britannique réalisée en 2006, les niveaux moyens d'exposition à l'antimoine étaient de 0,03 µg/kg de masse corporelle/jour et les niveaux élevés de 0,06 µg/kg de masse corporelle/jour (FSA, 2009). L'Anses (2011) a estimé que l'apport journalier moyen était de 0,03 µg/kg de masse corporelle/jour chez l'adulte et de 0,04 µg/kg de masse corporelle/jour chez l'enfant.

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

L'antimoine est utilisé dans la fabrication des alliages de plomb, d'étain et de cuivre (il durcit le plomb). Avec l'étain, il sert à fabriquer du « métal blanc ». Associé au plomb et à l'étain, il permet de traiter les surfaces métalliques et de noircir le fer.

La norme européenne EN 610/1995 s'applique aux objets en étain et en alliages d'étain, recouverts exclusivement d'étain ou d'alliage d'étain, ou aux matériaux partiellement plaqués d'étain qui, sous forme de produits finis, entrent régulièrement en contact direct avec des aliments. Cette norme définit également une limite de libération spécifique pour l'antimoine (0,01 mg/kg).

L'antimoine peut être trouvé sous forme d'impureté dans les alliages d'aluminium et dans l'étain.

En France, la note d'information n° 2004-64 relative aux matériaux au contact des denrées alimentaires spécifie une teneur maximale admissible d'antimoine de 2,5 %.

Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

Métaux et alliages pour contact alimentaire

L'antimoine est utilisé comme agent ignifugeant dans les matériaux textiles et plastiques, comme agent opacifiant dans le verre, les céramiques et les émaux, comme pigment dans les peintures et comme catalyseur chimique.

Libération

Lors du stockage de l'eau minérale dans des bouteilles en PET, le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3 , qui existe sous forme dimérisée) migre et se concentre, Chapitre 2 – Antimoine (Sb)

proportionnellement au temps passé au contact de l'eau minérale (Shotyk, 2006). Les concentrations (< 1 ppb) sont toujours en-dessous des taux maximum recommandés et il n'y aurait aucun danger immédiat pour la santé.

Sécurité

- L'OMS (2008, 2011) recommande une valeur de 0,02 mg/L, sur la base d'une DJT de 0,006 mg/kg de masse corporelle/jour (0,36 mg/jour). Cette valeur repose sur une NOAEL de 6 mg/kg de masse corporelle/ jour relevée dans une étude de l'administration sub-chronique d'eau potable réalisée chez des rats. Ces animaux ont présenté un ralentissement de la prise de poids et une réduction de leur consommation de nourriture et d'eau. Un facteur d'incertitude de 1000 (100 pour la variation intra-espèce et la variation inter-espèces et 10 pour l'utilisation d'une étude d'administration sub-chronique) a été appliqué à la NOAEL, ce qui a abouti à la DJT de 0,006 mg/kg de masse corporelle/jour (OMS, 2003).
- L'EFSA (2004) a fixé une LLS de 0,04 mg/kg pour l'antimoine en se basant sur la DJT établie par l'OMS. Cette valeur a également été adoptée par la directive 2002/72/CE.

Conclusions et recommandations

« la LLS de l'antimoine est fixée à 0,04 mg/kg »

La LLS a été établie à partir de la valeur de 0,36 mg/jour évaluée par l'OMS (2003). L'antimoine étant considéré comme une impureté dans les matériaux métalliques, le P-SC-EMB a conclu qu'un facteur d'allocation de 10 % de la valeur toxicologique de référence était raisonnable. En supposant qu'une personne de 60 kg consomme quotidiennement 1 kg de denrées alimentaires emballées et/ou préparées à l'aide de matériaux constitués de métaux ou alliages, la LLS pour l'antimoine est ainsi fixée à 0,04 mg/kg.

Références

- Anses (2011). Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2), Tome 1 : contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines et phytoestrogènes.
- ATSDR (1992). Toxicological profile for antimony. US Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- DGCCRF (2004). Note d'information n°2004-64 relative aux matériaux au contact des denrées alimentaires. Étain et alliages d'étain.
Disponible sur http://www.contactalimentaire.com/fileadmin/ImageFichier_Archive/contact_alimentaire/Fichiers_Documents/post_rieur_Brochure_JO/NI2004-64.pdf.
- EFSA (2004). Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related to a 2nd list of substances for food contact materials adopted on 7 January 2004, The EFSA Journal (2004) 24, 1-13. Disponible sur www.efsa.europa.eu/cs/BlobServer/Scientific_Opinion/opinion_afc_06_en1.pdf?ssbinary=true.
- European Standard EN 610/1995 of 01 July 1995 on tin and tin alloys.
- FSA (2009). Survey on measurement of the concentrations of metals and other elements from the 2006 UK total diet study. Food Survey Information Sheet 0 1/09 Disponible sur <http://tna.europarchive.org/20140306205048/http://multimedia.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsis0109metals.pdf>.
- OMS (2003). Background document for development of guidelines for drinking-water quality, WHO/SDE/WSH/03.04/74. Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antimony.pdf.
- OMS (2008). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 3^e édition incorporant les 1^{er} et 2^e addendums. Volume 1, Recommandations.
Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/fr/. OMS
- (2011). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 4^e édition,

Métaux et alliages pour contact alimentaire

Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

Shotyk, W.; Krachler, M.; Chen, B. (2006). Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers. *Journal of Environmental Monitoring*, 8, p.288-292.

Argent (Ag)

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).

Sources et niveaux d'apport

L'argent peut être ingéré via la consommation d'organismes marins, qui en contiennent de faibles concentrations, et de par sa libération en petite quantité par les produits d'obturation dentaire (Fowler et Nordberg, 1986). Dans certains pays, des sels d'argent sont utilisés pour désinfecter l'eau potable en raison de leurs propriétés germicides (Beliles, 1994 ; Fowler et Nordberg, 1986). L'argent est également utilisé comme colorant dans les confiseries et les boissons alcoolisées.

En s'appuyant sur les concentrations réelles d'argent dans l'eau de boisson, généralement inférieures à 0,005 mg/L (OMS, 1993), l'OMS a estimé les quantités ingérées à environ 0,007 mg/jour (0,12 µg/kg masse corporelle/jour). Selon les estimations de l'Anses (2011), l'apport journalier moyen est de 1,29-2,65 µg/kg de masse corporelle/jour (en fonction des hypothèses de liaison faible ou forte) chez l'adulte et de 1,60-3,47 µg/kg de masse corporelle/jour chez l'enfant.

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

L'argent est utilisé dans la fabrication de produits de coutellerie et d'orfèvrerie de table (Fowler et Nordberg, 1986).

Une attention particulière doit être portée à la norme européenne EN ISO 8442-2 (AFNOR, 1997) applicable à la coutellerie en maillechort ou en acier inoxydable revêtus d'argent et à la norme EN ISO 8442-3 applicable à l'orfèvrerie de table et leurs accessoires en laiton, cuivre, maillechort, étain et acier inoxydable revêtus d'argent.

Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

Aucune information n'est disponible.

Libération

Les informations sur la libération 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 au soufre ou au sulfure d'hydrogène (H_2S). Les acides nitrique et sulfurique peuvent oxyder l'argent en ions monovalents Ag^+ , la forme sous laquelle il se trouve dans la plupart de ses composés (Beliles, 1994).

Sécurité

- Le JECFA n'a pas évalué l'argent.
- Jusqu'à 10-20 % de sels d'argent peuvent être absorbés après ingestion (Fowler et Nordberg, 1986). La demi-vie biologique de l'argent s'étend de quelques jours chez l'animal, à environ 50 jours dans le foie humain (Fowler et Nordberg, 1986). Les composés hydrosolubles de l'argent, comme le nitrate d'argent, ont un effet corrosif local et peuvent provoquer un empoisonnement mortel s'ils sont ingérés accidentellement. Une exposition répétée à l'argent est susceptible de provoquer une anémie, une hypertrophie cardiaque, un retard de croissance et des modifications dégénératives du foie (Fowler et Nordberg, 1986).

- On ne connaît pas de toxicité aiguë de l'argent chez l'homme, mais certains composés de l'argent tels que l'oxyde et le nitrate d'argent sont irritants. Les expositions à ces composés s'accompagnent de saignements de nez et de crampes abdominales (Beliles, 1994).
- En 1980, l'EPA a analysé et décrit une série d'expériences permettant de conclure que des concentrations en ion argent supérieures à 0,2 mg/L dans l'eau de boisson n'avaient eu aucun effet nocif chez des animaux de laboratoire qui en avaient consommé de façon continue pendant 11 mois (EPA, 1980).
- Dans la 4^e édition des « Directives pour la qualité de l'eau de boisson », l'OMS n'a pas fixé de valeur pour l'argent, comme dans les éditions antérieures (OMS, 1993, 2008 & 2011). En utilisant l'argyrie (une affection due à une surcharge en argent) (Gaul, 1935) comme critère de référence, elle a estimé à 10 g d'argent (soit 0,39 mg/personne/jour) la dose orale totale qui ne devrait entraîner aucun effet durant la vie entière d'une personne.
- L'EFSA a défini une restriction de groupe pour les substances contenant 0,05 mg Ag/kg d'aliments. Dans sa décision, l'EFSA a pris en considération la limite de 0,39 mg/personne/jour établie dans les Directives pour la qualité de l'eau de boisson de l'OMS et a conclu qu'une restriction de 0,05 mg Ag/kg d'aliments contribuerait à environ 12,5 % de la NOAEL humaine (EFSA, 2005).

Remarque : *les matériaux pour contact alimentaire qui contiennent des nanoparticules d'argent n'ont pas été pris en considération et doivent être évalués séparément au cas par cas.*

Conclusions et recommandations

« la LLS pour l'argent est fixée à 0,08 mg/kg »

Étant donné l'absence de données et le manque de clarté de la dose orale totale durant une vie entière d'environ 10 g définie par l'OMS, le P-SC-EMB a décidé d'utiliser les données d'apport de l'Anses (2011). En appliquant la valeur inférieure de 1,29 µg/kg de masse corporelle/jour (0,08 mg/jour) et en supposant qu'une personne de 60 kg consomme quotidiennement 1 kg de denrées alimentaires emballées et/ou préparées à l'aide de matériaux constitués

de métaux ou alliages, la LLS est ainsi fixée à 0,08 mg/kg. Cette LLS ayant été déduite de données d'apport, aucun facteur d'allocation n'a été appliqué pour les matériaux métalliques en contact avec les aliments.

Références

- AFNOR (1997) EN ISO 8442-3. Norme européenne. Matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires - Coutellerie et orfèvrerie de table - Partie 3 : exigences relatives à l'orfèvrerie de table et décorative en métal argenté - (ISO/DIS 84423:1997).
Version finale, Mai 1997.
- AFNOR (1997) EN ISO 8442-2. Norme européenne. Matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires - Coutellerie et orfèvrerie de table - Partie 2 : exigences relatives à la coutellerie et aux couverts en acier inoxydable et en métal argenté - (ISO/DIS 8442-2:1997). Version finale, Mai 1997.
- Anses (2011). Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2), Tome 1 : contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines et phytoestrogènes.
- 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.
- EFSA (2004). Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related to a 7th list of substances for food contact materials. EFSA, Parma. Disponible sur www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/s201a.pdf.
- EFSA (2004). Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a 4th list of substances for food contact materials adopted on 26 May 2004, EFSA Journal (2004) 65, 1-17. Disponible sur <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/65a.pdf>.
- EPA (1980). Ambient water quality criteria: silver. NTIS Document No. PB 81-117882, US Environmental Protection Agency Environmental Criteria and Assessment Office, October 1980.
- EPA (1987). Integrated Risk Information System, Silver (CASRN 7440-22-4), doc n°0099. Disponible sur <http://www.epa.gov/iris/subst/0099.htm>.
- 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.

- Gaul, L.E., Staud, A.H. (1935). Clinical spectroscopy. Seventy cases of generalized argyrosis following organic and colloidal silver medication. J. Am. Med. Assoc. 104:1387-1390.
- OMS (1993). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. Volume 1, Recommandations.
- OMS (2003). Silver in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/14).
- OMS (2008). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 3^e édition incorporant les 1^{er} et 2^e addendums. Volume 1, Recommandations.
Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/fr/.
- OMS (2011). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 4^e édition. Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

Chrome (Cr)

Cr

Le chrome se trouve dans l'environnement principalement sous forme trivalente. Le chrome hexavalent, ou chromate, peut également être présent en très faible quantité dans l'environnement et provient habituellement de sources anthropogéniques (Beliles, 1994). Le Cr(III) a la capacité de former des complexes forts et inertes avec une grande variété de ligands organiques et inorganiques naturels (Florence et Batley, 1980). Dans la plupart des sols et des roches, le chrome est immobilisé à l'état trivalent (Florence et Batley, 1980). Le chrome est un élément indispensable à l'être humain. La plupart des matières biologiques contiennent du chrome à faible concentration.

Sources et niveaux d'apport

Les céréales, la viande, les légumes, le poisson blanc et l'huile végétale sont les principales sources de chrome dans l'alimentation, alors que les fruits n'en contiennent qu'en plus faible quantité (EVM, 2002). La majeure partie des denrées alimentaires présentent des teneurs inférieures à 0,1 mg Cr/kg (EVM, 2002 ; Nordic Council of Ministers, 1995). Dans les aliments, le chrome est principalement présent sous forme de chrome trivalent, Cr(III) (EVM, 2002). D'après l'EVM, la majeure partie du chrome alimentaire provient de la transformation des aliments à l'aide de robots de cuisine et de récipients en acier inoxydable (EVM, 2002).

Dans de nombreux pays européens, l'apport de chrome d'origine alimentaire varie entre 61 µg/jour et 160 µg/jour pour les adultes avec un maximum de 580 µg/personne/jour (EFSA, 2010).

L'Anses (2011) a estimé que l'apport alimentaire moyen en chrome total était de 277 µg/personne/jour chez les adultes et de 223 µg/personne/jour chez les enfants.

Cr

Matériaux métalliques 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 est utilisé dans la production de divers types d'acier inoxydable ainsi que dans des alliages avec le fer, le nickel et le cobalt. Les catégories de chrome les plus importantes employées dans l'industrie des alliages sont le ferrochrome et le chrome métal (Langaard et Norseth, 1986). Tous les aciers inoxydables contiennent du chrome, (10,5 % au minimum - voir le chapitre relatif à l'acier inoxydable) et sont importants en tant que matériaux destinés à être en contact avec des denrées alimentaires. Ils sont en effet utilisés pour le transport, par exemple dans les camions-citernes de lait ; dans les équipements de transformation (par exemple dans l'industrie des produits laitiers et du chocolat) ; au cours du traitement des fruits tels que les pommes, le raisin, les oranges et les tomates ; dans les conteneurs du type citernes de vin, pour les cuves de brasserie et les tonnelets de bière ; pour le traitement des aliments secs tels que les céréales, la farine et le sucre ; dans les ustensiles tels que les mixeurs et les pétrins de boulangerie, dans les abattoirs ; dans la transformation du poisson ; dans pratiquement tous les équipements de cuisine professionnels (par exemple, des restaurants ou hôpitaux) ; dans les bouilloires électriques, les batteries de cuisine et les équipements de tout genre comme les éviers et les égouttoirs ; dans les récipients, les couteaux, cuillères et fourchettes. Le chrome est également utilisé pour recouvrir d'autres métaux qui sont ainsi protégés de la corrosion grâce au film inerte qui se forme à la surface du chrome.

Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

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

Libération

Comme le chrome ne s'oxyde pas facilement en chrome hexavalent, sa libération à partir des matériaux et objets en contact avec les aliments s'effectue généralement à l'état de Cr(III) et non de Cr(VI) (Guglhofer et Bianchi, 1991).

Les informations sur la libération du chrome à partir des métaux et alliages constitutifs des matériaux et objets pour contact alimentaire sont limitées. Lors d'une étude comparative réalisée entre des repas préparés dans différentes casseroles en acier inoxydable et en verre, il est apparu que la quantité de chrome mesurée dans les aliments cuits dans certaines casseroles en acier inoxydable (mais pas dans toutes) était supérieure à celle mesurée dans les aliments cuisinés dans du verre (Accominotti, 1998).

Une autre étude a évalué la libération du chrome à partir de différentes casseroles en acier inoxydable en utilisant de l'acide acétique à 5 % froid et bouillant. Aucune trace de chrome n'a été détectée avec l'acide acétique froid sauf dans un cas. En revanche, avec l'acide acétique bouillant, la libération mesurée après 5 min atteignait 0,010-0,315 mg/kg (Kuligowski, 1992).

Par ailleurs, une étude de marché portant sur des couverts en acier inoxydable et réalisée par les autorités allemandes de surveillance a révélé des concentrations élevées de chrome, allant jusqu'à 43 mg/L. La libération a été étudiée avec de l'acide acétique à 3 % chauffé à 70 °C pendant 2 h. Les autorités ont noté que la libération était la plus forte pour les couverts de mauvaise qualité, de prix assez bas. (CVUA-OWL, 2009).

Les objets chromés doivent également faire l'objet d'études portant sur la libération du nickel.

Sécurité

- Le JECFA n'a pas évalué le chrome.
- Dans la 1^{re} édition des Directives pour la qualité de l'eau de boisson de l'OMS, la valeur guide fixée pour le chrome total était de 0,05 mg/L (OMS, 1984). La seconde édition des directives (1993) a toutefois remis en question cette valeur en raison des incertitudes existant dans la banque de données toxicologiques (OMS, 1993). La valeur guide de 0,05 mg/L de chrome total a donc été considérée comme « provisoire » et maintenue dans la troisième et la quatrième édition des directives (OMS, 2008 & 2011).
- La caractérisation de la forme chimique du chrome est très importante pour définir sa toxicité. La forme Cr(III), correspondant à l'état d'oxydation le plus stable dans les matières biologiques, est indispensable au métabolisme normal du glucose, alors que la forme Cr(VI) est hautement toxique (Beliles, 1994 ; Costa, 1997 ; Nordic Council of Ministers, 1995). Le Cr(III) présente une faible toxicité en raison de son absorption limitée (environ 0,5 %) (Nordic Council of Ministers, 1995). Les effets toxiques du chrome sont liés au Cr(VI) (Nordic Council of Ministers, 1995) en raison de son absorption élevée, de sa facilité à traverser les membranes cellulaires et de ses propriétés génotoxiques et oxydatives (Codex, 1995).
- Dans son avis sur la teneur maximale tolérable de chrome trivalent dans les aliments destinés à des usages nutritionnels particuliers et dans les compléments alimentaires, le SCF (2003) a conclu qu'il n'existait aucune preuve d'effets nocifs liés à l'apport supplémentaire de chrome jusqu'à une dose de 1 mg de chrome/jour.
- L'OMS (1996) considère qu'une supplémentation en chrome ne doit pas dépasser 250 µg/jour.
- L'EVM (COT EVM, 2003) a évalué le chrome mais n'a pas pu établir une limite supérieure de sécurité pour l'apport de chrome. Toutefois, une dose de 0,15 mg Cr(III)/kg de masse corporelle/jour ne paraît pas entraîner d'effets nocifs. Cette dose repose sur une étude ne montrant aucun effet délétère après une administration de chlorure de chrome, à raison de 15 mg Cr/kg de masse corporelle/jour à des rats. Le facteur

d'incertitude utilisé était de 100 (10 pour la variation inter-espèce et 10 pour la variation intra-espèce). Cette valeur guide s'applique uniquement aux composés du Cr(III) et exclut le picolinate de chrome (un composé synthétique du chrome qui est plus soluble et plus lipophile que les autres composés du Cr(III) et qui s'est révélé entraîner une altération de l'ADN *in vitro* dans des cellules de mammifères).

- En 2010, le groupe de l'EFSA qui étudie les additifs alimentaires et les sources de nutriments (ANS) ajoutés aux aliments, a déclaré qu'une limite supérieure tolérable n'était pas disponible pour le chrome. Le groupe a également souligné que la limite de 1 mg/jour de chrome proposée par le SCF et celle de 250 µg/jour de chrome proposée par l'OMS pour la supplémentation reposent sur des études qui n'ont pas été conçues pour évaluer l'innocuité du chrome. Le groupe a également noté qu'un apport de 250 µg/jour de chrome en supplémentation correspondrait à la dose fournie par une alimentation normale. Par conséquent, le groupe a conclu qu'en attendant d'en savoir plus sur le chrome, la valeur fixée par l'OMS semble la plus appropriée pour limiter l'apport de chrome provenant des aliments destinés à des usages nutritionnels particuliers ou des aliments destinés à la population générale (y compris des compléments alimentaires).
- Le chrome est utilisé dans la synthèse de substances pharmaceutiques et fait partie des substances mentionnées dans la note explicative de l'EMA relative aux limites de teneur en résidus de catalyseurs ou réactifs métalliques. D'après cette note explicative, les résidus de chrome présents dans les produits pharmaceutiques sont habituellement mesurés sous forme de chrome total. L'apport de chrome à partir des produits pharmaceutiques s'effectue plus probablement sous forme de Cr(III) que de Cr(VI). Cette note explicative classe le chrome dans la classe 1C, celle des métaux à risque toxique significatif, qui comprend également le molybdène, le nickel et le vanadium. Cette note explicative propose une approche prudente pour déduire une exposition journalière admissible (EJA) de la DJT de 0,005 mg/kg/jour établie pour le Cr (VI) par le RIVM (Pays-Bas). Une EJA de 0,250 mg/jour (voie orale) pour un sujet de 50 kg est donc proposée.

Conclusions et recommandations

« La LLS pour le chrome est fixée à 0,250 mg/kg »

Cr

L'apport de chrome (sous forme de chrome trivalent) ne doit pas dépasser 250 µg/jour. Comme cette limite n'a pas été déduite d'études toxicologiques, il n'est pas possible d'appliquer un facteur d'allocation pour l'exposition

au chrome due aux matériaux et objets en métaux et alliages pour contact alimentaire.

Le P-SC-EMB recommande d'établir une LLS reposant sur l'avis de l'EFSA. En supposant qu'une personne de 60 kg consomme quotidiennement 1 kg de denrées alimentaires emballées et/ou préparées à l'aide de matériaux constitués de métaux ou alliages, la LLS pour le chrome est donc fixée à 0,250 mg/kg.

Références

- Accominotti, M., Bost, M., Haudrechy, P., Mantout, B., Cunat, P.J., Comet, F., Mousterde, C., Plantard, F., Chambon, P., Vallon, J.J., (1998). Contribution to chromium and nickel enrichment during cooking of foods in stainless steel utensils. *Contact Dermatitis*, 38(6), pp. 305-3 10.
- AFNOR (2005). NF EN 10335 Acier pour emballage - Produits plats en acier destiné à entrer au contact des denrées, produits et boissons pour l'alimentation de l'homme et des animaux - Acier non allié revêtu de chrome.
Disponible sur <http://www.boutique.afnor.org/norme/nf-en-10335/acier-pour-emballage-produits-plats-en-acier-destine-a-entrer-au-contactdes-denrees-produits-et-boissons-pour-l-alimentation/article/731587/fa123028>.
- AFNOR (2003). NF A36-712-3 Aciers hors emballages - Produits plats en acier avec revêtements métalliques destinés à entrer au contact des denrées, produits et boissons pour l'alimentation de l'homme et des animaux - Partie 3 : aciers (non inoxydables) revêtus de chrome.
Disponible sur <http://www.boutique.afnor.org/norme/nf-a36-712-3/aciers-hors-emballages-produits-plats-en-acier-avec-revetements-metalliquesdestines-a-entrer-au-contact-des-denrees-produits/article/717509/fa120418>.

- Anses (2011). Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2), Tome 1 : contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines et phytoestrogènes.
- 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.
- Chemical and Veterinary Investigation Office Westphalia-Lippe (OWL CVUA), Annual Report 2009. Disponible sur http://www.cvua-owl.de/download/pdf/files/jahresbericht-2009/CVUA_JB_2009.pdf.
- Codex Standard 193-1995. Codex General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed ; Adopted 1995 ; Revised 1997, 2006, 2008, 2009 ; Amended 2009, 2010. Costa, M. (1997). Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans. *Critical Reviews in Toxicology*. 27(5) p. 431-442.
- COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Disponible sur <http://cot.food.gov.uk/sites/default/files/cot/vitmin2003.pdf>.
- EFSA (2010). Scientific Opinion on the safety of trivalent chromium as a nutrient added for nutritional purposes to foodstuffs for particular nutritional uses and foods intended for the general population (including food supplements). December 2010, Parma. Disponible sur www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/1882.pdf.
- EMEA/CHMP/SWP/4446/2000 (2008). Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents. Disponible sur www.ema.europa.eu. EVM (2002). Expert Group on Vitamins and Minerals. Review of Chromium www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/reviewofchrome.pdf.
- Florence, T.M., Batley, G.E. (1980). Chemical speciation in natural waters. *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*. p. 2 19-296.
- Guglhofer, J., Bianchi, V. (1991). Metals and their compounds in the environment. VCH Verlag, Weinheim, Germany.
- Kuligowski, J., Halperin, K.M., (1992). Stainless steel cookware as a significant source of nickel, chromium, and iron. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 23(2), pp. 211-215.
- 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.
- 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.

- OMS (1984). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 1^{re} édition. Volume 1. Recommandations.
- OMS (1993). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 2^e édition. Volume 1. Recommandations.
- OMS (1996). Trace elements in human nutrition and health (A report of a re-evaluation of the role of trace elements in human health and nutrition).
- OMS (2008). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 3^e édition incorporant les 1^{er} et 2^e addendums. Volume 1, Recommandations. Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/fr/.
- OMS (2011). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 4^e édition, Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/index.html
- RIVM (2001) report No. 711701025. National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, the Netherlands.
- SCF (1993). Report of the Scientific Committee for Food (31st series, 1993). Nutrient and Energy Intakes for the European Community. Commission of the European Communities.
- SCF (2003). Opinion of the Scientific Committee on Food on the Tolerable Upper Intake Level of Trivalent Chromium (expressed on 4 April 2003), SCF/CS/NUT UPPLEV/67 Final 23 April 2003.
Disponible sur http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out197_en.pdf
- Veien, N.K., Hattel, T., Laurberg, G. (1994). Chromate-allergic patients challenged orally with potassium dichromate. Contact Dermatitis. 31 p. 137-139.

Cobalt (Co)

Co

Le cobalt est un élément rare, composant environ 0,001% de l'écorce terrestre (Beliles, 1994). Il se trouve souvent en association avec les minerais 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).

Sources et niveaux d'apport

Le cobalt est normalement présent à très faible concentration dans les aliments (environ 0,01 mg/kg à 0,05 mg/kg) (Beliles, 1986), principalement les légumes à feuilles vertes. Les plantes communes telles que la laitue, les betteraves, les choux, les épinards et les patates douces sont des sources alimentaires de cobalt et les épinards en contiennent 0,1 mg à 0,7 mg par kilogramme de matière sèche (Beliles, 1994).

L'Anses (2011) a estimé l'apport journalier moyen à 0,18 µg/kg de masse corporelle/jour chez l'adulte et 0,31 µg/kg de masse corporelle/jour chez l'enfant.

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

Le cobalt est utilisé dans la production d'alliages de haute résistance (Elinder et Friberg, 1986). Il peut représenter 0,05 % à 0,10 % de la composition de certains aciers.



Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

Dans l'industrie du verre et de la céramique, 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 donner une couleur bleue à ces produits (Beliles, 1994).

L'oxyde de cobalt est utilisé dans les revêtements en émail sur l'acier, afin d'améliorer l'adhérence de l'émail au métal (Beliles, 1994).

Libération

Le cobalt est un métal relativement non réactif ; il ne s'oxyde pas à l'air sec ou humide (Beliles, 1994). Le cobalt réagit avec la plupart des acides, mais devient passif dans l'acide nitrique concentré. En solution ou sous forme liquide, il n'est pas attaqué par les produits alcalins, mais il se combine avec les produits halogénés lorsqu'il est chauffé (Beliles, 1994).

Sécurité

- Le cobalt est un élément essentiel. L'organisme a besoin de 5 mg de cobalt pour la vitamine B12 pour éviter une anémie pernicieuse, une maladie mortelle. En général, le cobalt a une faible toxicité. L'absorption gastro-intestinale de composés solubles du cobalt a été estimée à environ 25 % (Elinder et Friberg, 1986). Le cobalt est utilisé dans les fertilisants car une concentration trop faible du métal dans le sol peut entraîner une carence en cobalt chez le mouton et le bétail. Le cobalt est également utilisé en médecine humaine dans le traitement de certaines anémies ferriprives

résistant à un traitement par le fer (Elinder et Friberg, 1986). Bien que le cobalt soit essentiel à l'homme et à l'animal, quelques cas d'empoisonnement ont été relevés. Des effets sur le cœur et la pression artérielle, des douleurs abdominales, des difficultés respiratoires et même des décès ont été observés après une absorption de cobalt due à la consommation de grandes quantités de bière contaminée (le cobalt est utilisé pour empêcher la fermentation) (Elinder et Friberg, 1986).

Chapitre 2 – Cobalt (Co)

Co

- Selon l'avis scientifique du SCF (1993) concernant la vitamine B12, l'apport quotidien ne doit pas dépasser 0,2 mg/jour.
- L'EFSA (2003) a confirmé, dans son avis sur les sels de cobalt de l'acide oléique, la classification du cobalt en liste 3 par le SCF, avec une restriction à 0,05 mg/kg. Cette valeur a également été adoptée par la Directive 2002/72/CE et a été déduite en 1991 par le RIVM des Pays-Bas en se basant sur des estimations de la dose journalière totale.
- Le cobalt a été évalué par l'EVM en 2003. Bien que les données soient insuffisantes pour établir une limite supérieure de sécurité, l'EVM a suggéré qu'une dose de 0,023 mg/kg de masse corporelle/jour ne devrait pas provoquer d'effets nocifs. Cet avis reposait sur des études réalisées chez l'animal, montrant des effets testiculaires mineurs à une dose de cobalt de 23 mg/kg de masse corporelle/jour, avec un facteur d'incertitude de 1000 (10 pour l'extrapolation d'une LOAEL à une NOAEL, 10 pour la variation inter-espèces et 10 pour la variation intraespèce) (COT EVM, 2003).
- Le RIVM (2001) a déduit une DJT de 0,0014 mg/kg de masse corporelle/jour (0,08 mg/ personne/jour) à partir de données obtenues chez l'homme, qui indiquaient la possibilité d'un effet additionnel résultant de la consommation d'alcool dans la population étudiée.

Conclusions et recommandations

« la LLS pour le cobalt est fixée à 0,02 mg/kg »

Métaux et alliages pour contact alimentaire

La DJT établie par le RIVM en 2001 a été déduite de données obtenues chez l'homme. Comme les données européennes sur les apports sont rares, un facteur d'allocation égal à 20 % de la DJT de 0,0014 mg/kg de masse corporelle/jour a été appliqué par défaut pour l'exposition via des matériaux et objets en métaux et alliages pour contact alimentaire. En supposant qu'une personne de 60 kg consomme quotidiennement 1 kg de denrées alimentaires emballées et/ou préparées à l'aide de matériaux constitués de métaux ou alliages, la LLS pour le cobalt est ainsi fixée à 0,02 mg/kg.

Références

- Anses (2011). Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2), Tome 1 : contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines et phytoestrogènes.
- Beliles (1986). Cobalt. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B.: Handbook on the Toxicology of metals, vol. 2, cap. 9, p. 215.
- 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.
- COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Disponible sur <http://cot.food.gov.uk/sites/default/files/cot/vitmin2003.pdf>.
- EFSA (2003). Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related to a 1st list of substances for food contact materials. Disponible sur <http://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/doc/3.pdf>.
- 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.
- RIVM (1991). Proposal for the Human-Toxicological MPR-Levels for Derivation of C Values. RIVM, Bilthoven, RIVM Report 725201005 (in Dutch).
- RIVM (2001). Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. RIVM Report 711701025.
- SCF (1993). Reports of the Scientific Committee for Food. 31st series, Food Science and Techniques: Nutrient and Energy Intakes for the European Community. Commission of the European Communities, 1993.

Cuivre (Cu)

Le cuivre est retrouvé à une concentration de 70 mg/kg dans l'écorce terrestre (Beliles, 1994).

Le cuivre existe sous deux états d'oxydation : Cu(I) (cuivreux) et Cu(II) (cuivrique). Le cuivre peut également se trouver à l'état trivalent en raison de certaines réactions chimiques. Il est l'un des plus puissants oxydants biochimiques métalliques. Le cuivre est un élément essentiel à l'homme (Aaseth et Norseth, 1986). Il a également la propriété de limiter la croissance bactérienne, par exemple des légionelles, dans les systèmes d'eau potable (Rogers *et al.*, 1994).

Cu

Sources et niveaux d'apport

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

Dans le rapport technique lié à l'évaluation des risques de l'Union européenne (EU-RAR, 2008), l'exposition au cuivre à partir des aliments et boissons, estimée à partir d'une grande variété d'études doubles du régime alimentaire et de l'analyse du panier de la ménagère était invariablement inférieure à 2 mg/jour. Il en a été déduit une dose médiane globale de 1,25 mg de Cu/jour (EU-RAR, 2008).

L'Anses (2011) a estimé l'apport journalier moyen à 1,94 mg/personne/jour chez l'adulte et le 95^e percentile à 4,1 mg/personne/jour.

De plus, l'exposition au cuivre due aux compléments alimentaires peut contribuer à hauteur de 2 mg/jour à l'apport total (EU-RAR, 2008).

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

Cu

Les récipients en cuivre sont traditionnellement utilisés dans de nombreuses activités de transformation alimentaire spécialisée, comme dans les brasseries ou les distilleries, la fabrication du fromage, la production de chocolat, de légumes secs et de jambon et en confiserie. En général, le cuivre est utilisé sous forme non alliée dans les ustensiles de cuisine comme les casseroles, qui comportent souvent un revêtement intérieur en étain ou en acier inoxydable. Le cuivre est utilisé dans des alliages, en particulier le laiton, le bronze et le maillechort.

Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

Aucune information n'est disponible.

Libération

Le cuivre est lentement attaqué par l'acide chlorhydrique dilué ou l'acide sulfurique dilué ; il est soluble dans l'ammoniaque (ou solution d'hydroxyde d'ammonium) (Beliles, 1994). Les denrées alimentaires acides peuvent attaquer le cuivre des ustensiles. Les denrées alimentaires sont donc susceptibles de contenir du cuivre par suite de sa libération à partir des matériaux destinés au contact des aliments, tels que les ustensiles, les tuyauteries en cuivre etc., ou du fait de l'utilisation d'eau potable provenant de tuyauteries en cuivre pour la préparation des

aliments. Dans certains cas, une forte libération du cuivre peut entraîner une décoloration.

Sécurité

- Le JECFA (1982) a établi une DJTMP de 0,5 mg/kg de masse corporelle/jour.
- L'exigence journalière de 0,05 mg/kg de masse corporelle a été définie par le JECFA en 1982.
- L'OMS (1993), dans les Directives pour la qualité de l'eau de boisson, a fixé pour le cuivre, aux fins de la protection de la santé, une valeur guide provisoire de 2 mg/l dans l'eau, en raison des incertitudes existant au niveau de la relation dose-réponse entre le cuivre contenu dans l'eau potable et des effets gastro-intestinaux aigus chez l'homme. Cette valeur est également appliquée dans la 4^e édition (la plus récente) des directives (OMS, 2011).
- Le risque pour la santé est plus important en cas de carence en cuivre qu'en cas d'excès de cuivre. Une toxicité aiguë liée à l'ingestion de cuivre est peu fréquente chez l'homme. Toutefois, si elle intervient, elle est habituellement une conséquence de la libération du cuivre dans les boissons (y compris l'eau de boisson) ou de l'ingestion accidentelle ou volontaire d'importantes quantités de sels de cuivre. Les symptômes comprennent des vomissements, une léthargie, une anémie hémolytique aiguë, des troubles rénaux et hépatiques, une neurotoxicité, une augmentation de la pression artérielle et de la fréquence respiratoire. Dans certains cas, ces symptômes sont suivis d'un coma et du décès de la personne (Environmental Health Criteria for Copper, 1996). Aucune intoxication chronique au cuivre n'a été décrite dans la population générale (Aaseth et Norseth, 1986).
- Le SCF (2003) et l'EFSA (2006) ont établi pour l'adulte, une limite supérieure de 5 mg/personne/jour à partir d'une étude portant sur la supplémentation alimentaire. Cette valeur résulte d'une dose de cuivre de 10 mg/jour n'entraînant aucun effet nocif observable et d'un facteur d'incertitude de 2 pour tenir compte de la variabilité de la population. L'étude se caractérisait toutefois par un nombre limité de participants (n = 7) et n'a pas permis d'établir une relation dose-réponse. Pour les

enfants âgés de 1 à 3 ans, il a été fixé une limite supérieure de 1 mg/jour afin de tenir compte de leur faible masse corporelle.

- L'EVM a évalué le cuivre et a déduit une limite supérieure de sécurité de 0,16 mg/kg de masse corporelle/jour. Cette limite a été définie à partir d'une NOAEL de 16 mg/kg de masse corporelle/jour observée dans une étude de toxicité sub-chronique chez le rat et d'un facteur d'incertitude de 100 (COT EVM, 2003).
- Le cuivre est utilisé dans la synthèse de substances pharmaceutiques et fait partie des substances mentionnées dans la note explicative de l'EMA relative aux limites de teneur en résidus de catalyseurs ou réactifs métalliques. Cette note explicative classe le cuivre dans la classe 2, celle des métaux à faible risque toxique, qui comprend également le manganèse. Dans cette note explicative, une EJA orale de 2500 µg/jour ou de 50 µg Cu/kg/jour chez un sujet de 50 kg est jugée appropriée pour une ingestion chronique ou sub-chronique fondée sur une NOEL de 5 mg de Cu/kg/jour en cas d'administration orale sub-chronique à des rats et des chiens et un facteur de sécurité de 100 (2 x 10 x 5 x 1 x 1).
- En 2008, l'industrie du cuivre a soumis à la Commission européenne un rapport d'évaluation du risque qui a été évalué par le « Comité technique pour les substances nouvelles et existantes » (TCNES) et le « Comité scientifique sur les risques sanitaires et environnementaux » (SCHER). Une NOAEL de 16,3 mg/kg de masse corporelle/jour a été établie à partir d'une étude d'administration sub-chronique pendant 90 jours chez le rat. Cette valeur a également été confirmée par une étude de reprotoxicité sur deux générations chez le rat. Après application d'un facteur d'incertitude de 100, la valeur établie était de 0,16 mg/kg de masse corporelle/jour, soit 9,8 mg/jour (EU-RAR, 2008).

Conclusions et recommandations

« la LLS pour le cuivre est fixée à 4 mg/kg »

Comme la limite supérieure définie par le SCF (2003) et l'EFSA (2006) reposait sur une étude de supplémentation réalisée chez sept adultes seulement et qu'elle ne montrait aucun effet nocif, le P-SC-EMB a décidé d'établir une LLS qui s'appuie sur l'évaluation de l'EU-RAR avec une valeur de 9,8 mg/jour chez l'homme.

Les données concernant les apports ont été utilisées pour estimer le scénario le plus pessimiste d'exposition orale au cuivre. Dans ce cas, avec un apport via les aliments et/ou l'eau de boisson de 4 mg/jour pour le 95^e percentile et un apport additionnel par supplémentation en cuivre de 2 mg/jour, l'apport total calculé est de 6 mg/jour. Cet apport extrême est inférieur à la limite de 9,8 mg/jour définie à partir des études toxicologiques, et la différence peut être attribuée à l'exposition à des matériaux en métaux et alliages au contact des aliments.

En supposant qu'une personne de 60 kg consomme quotidiennement 1 kg de denrées alimentaires emballées et/ou préparées à l'aide de matériaux constitués de métaux ou alliages, la LLS pour le cuivre est donc fixée à 4 mg/kg.

Les enfants n'ont pas été considérés comme une sous-population vulnérable par le SCF (2003) et par l'EFSA (2006) en raison de leur exposition négligeable aux matériaux et objets en cuivre pour contact alimentaire (Foster, 2010).

La libération due à une utilisation traditionnelle, telle qu'elle est mentionnée dans le règlement CE n°1935/2004, n'entre pas dans le champ d'application de cette LLS.

Références

- 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
- Anses (2011). Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2), Tome 1 : contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines et phytoestrogènes

- 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.
- COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Disponible sur <http://cot.food.gov.uk/sites/default/files/cot/vitmin2003.pdf>
- EFSA (2006). Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. Scientific Committee on Food, Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies, February 2006
- EMEA/CHMP/SWP/4446/2000 (2008). Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents. Disponible sur www.ema.europa.eu/.
- Environmental Health Criteria for Copper (1996). PCS/EHC 96.28 unedited, page 9.
- European Risk Assessment Report. (2008) Copper Voluntary Risk Assessment Report. European Copper Institute. Disponible sur http://echa.europa.eu/chem_data/transit_measures/vrar_en.asp.
- Foster, E., Mathers, J.C., Adamson, A.J. (2010). Packaged food intake by British children aged 0 to 6 years. Food Additives and Contaminants – Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment, 27(3), 380-388.
- 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.
- OMS (1993). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 2^e édition. Volume 1. Recommandations.
- OMS (2011). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 4^e édition, Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en.
- 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.
- SCF (2003). Opinion of the Scientific Committee on Food on the Tolerable Upper Intake Level of Copper. European Commission. Disponible sur http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out176_en.pdf.

Étain (Sn)

L'étain est présent dans l'écorce terrestre à une quantité moyenne de 2 mg/kg. Il se concentre dans les zones minérales stannifères principalement sous forme de cassitérite ou de minerai d'étain (SnO_2), qui est la principale source de la production d'étain (Beliles, 1994). La combustion d'énergies fossiles libère de petites quantités d'étain dans l'air (CICAD, 2005). Les sources secondaires d'étain sont les alliages généraux à base d'étain, de plomb et de cuivre et, notamment, les soudures des dispositifs électriques et électroniques. L'étain est récupéré de la fabrication du fer-blanc et des boîtes de conserve (Magos, 1986).

Sn

Sources et niveaux d'apport

L'étain inorganique est présent dans la plupart des denrées alimentaires, dans lesquelles il peut se trouver sous forme cationique (composés stanneux ou stanniques) ou sous forme d'anions inorganiques (stannites ou stannates). Les teneurs sont généralement inférieures à 1 mg/kg dans les aliments non transformés. Les aliments en boîtes de conserve présentent des concentrations plus élevées en raison de la dissolution du fer-blanc en complexes ou composés d'étain inorganique (OMS, 2005).

Une alimentation normale sans denrées alimentaires ou boissons en boîtes métalliques contient approximativement 0,2 mg d'étain/jour (OMS, 2005). L'apport alimentaire total en étain est en moyenne de 4 mg/jour (Beliles, 1994). Plus récemment, une étude de l'alimentation totale britannique réalisée en 2006 a révélé des niveaux moyens d'exposition alimentaire à

l'étain de 1,4 mg/jour (23 µg/kg de masse corporelle/jour) et des niveaux élevés d'exposition de 4,9 mg/jour (82 µg/kg de masse corporelle/jour) (FSA, 2009).

L'Anses (2011) a estimé l'apport journalier moyen sous forme d'étain total à 3,9 µg/personne/jour chez l'adulte et 7,3 µg/personne/jour chez l'enfant. Les concentrations maximales ont été mesurées dans des compotes de fruits (8,55 mg/kg) et du fromage (1,94 mg/kg).

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

Sn

Actuellement, les matériaux au contact des denrées alimentaires représentent la principale source alimentaire d'étain, qui est notamment libéré par les boîtes de conserve en étain au contact des aliments acides (OMS, 2005). Les boîtes en étain sont en réalité des boîtes en acier recouvertes d'un mince revêtement d'étain métallique (fer-blanc) (Beliles, 1994). Ce revêtement est lui-même souvent enduit d'un vernis à base de résine. Le fer-blanc est principalement utilisé pour les boîtes de conserve ainsi que les couvercles et les systèmes de fermeture des bouteilles et des pots en verre. On trouve également de l'étain-métal dans les alliages d'étain. L'étain-métal est également utilisé dans des alliages, par exemple en association avec du cuivre pour obtenir du bronze, ou avec du zinc pour la galvanisation (Beliles, 1994). L'étain est aussi employé pour le revêtement des ustensiles de cuisine.

Si l'utilisation de l'étain dans les boîtes de conserve a quelque peu diminué ces dernières années aux Etats-Unis, dans l'UE, les quantités exploitées sont restées stables depuis plusieurs années et la fabrication du fer-blanc reste le plus vaste secteur d'utilisation de l'étain. Dans d'autres régions, l'utilisation du fer-blanc est en forte expansion.

Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

Les composés d'étain inorganique sont utilisés comme pigments dans l'industrie de la céramique (Magos, 1986).

L'oxyde d'étain (IV) est utilisé à la fois comme opacifiant et comme constituant des pigments colorés dans la vaisselle de haute qualité par exemple des produits en porcelaine ou en porcelaine en cendre d'os.

L'application d'une fine pellicule d'oxyde d'étain (IV) sur le verre permet également de renforcer les verres à bière, les bouteilles de lait, etc. et de les rendre plus résistants aux rayures.

Libération

L'étain est amphotère et réagit à la fois avec les acides forts et les bases, mais se révèle relativement non réactif avec les solutions sensiblement neutres (Beliles, 1994). La présence d'oxygène accélère fortement la réactivité en solution (Beliles, 1994).

Le fer-blanc utilisé dans les conteneurs destinés aux denrées alimentaires ne s'oxyde que lentement. La teneur en étain des aliments dépend des facteurs suivants :

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

L'oxydation du fer-blanc suivie par la libération des ions d'étain dans les denrées alimentaires est un mécanisme physicochimique, appelé « effet d'anode sacrificielle ». Cet effet protège l'acier sous-jacent de la corrosion. La dissolution de l'étain protège la boîte d'une éventuelle perforation et son contenu de toute dégradation (altération de la couleur ou du goût) durant la stérilisation à la chaleur et pendant la conservation.

La concentration d'étain dans les denrées alimentaires conservées dans des boîtes non laquées peut dépasser 100 mg/kg, alors que les mêmes denrées placées dans des boîtes laquées présentent en général des teneurs inférieures à 25 mg/kg (OMS, 2005). Toutefois, la conservation des denrées alimentaires dans des boîtes non laquées ouvertes entraîne une forte augmentation de la concentration d'étain dans les aliments (OMS, 2005). Les fruits et légumes en boîtes de conserve non laquées ne représentent qu'un faible pourcentage de l'apport alimentaire total (en termes de masse) mais leur contribution à l'apport alimentaire d'étain s'élève à 85 %. L'épaisseur de la couche de laque a une grande influence sur les performances des boîtes alimentaires laquées (OMS, 2005).

A l'air libre, il se forme un film d'oxyde sur l'étain métallique - présent sous la forme d'étain pur ou d'alliage - et pas uniquement sur les métaux étamés (dépôts par trempage ou électrolytique). Ce film est assez stable et constitue un écran à toute oxydation ultérieure. A pH compris entre 3 et 10 et en l'absence d'agents complexants, l'écran d'oxyde protège le métal des aliments. En revanche, en dehors de ces valeurs, l'étain subit une corrosion (Murphy et Amberg-Muller, 1996).

Les objets en étain (alliage d'étain) peuvent également libérer du plomb présent comme contaminant. Les objets antiques en étain peuvent avoir été fabriqués en utilisant des alliages contenant du plomb, mais ce n'est pas le cas avec les étains modernes. De nos jours, la teneur maximale en plomb est spécifiée pour les objets en étain contenant du plomb.

Sécurité

- Le JECFA (1989) a établi en 1988 une DHTP de 14 mg/kg de masse corporelle/semaine, en incluant l'étain provenant des additifs alimentaires. Le JECFA précise également que « les teneurs en étain doivent être aussi basses que possible en raison du risque d'irritation gastrique ». En 2005, le JECFA a maintenu la DHTP de 14 mg/kg de masse corporelle/semaine (JECFA 2005).
- L'OMS a estimé que, en raison de la faible toxicité de l'étain inorganique, une valeur guide provisoire pouvait être définie à un

niveau 3 fois supérieur à la concentration normale de l'étain dans l'eau de boisson (OMS, 1993 & 2011). C'est pourquoi il n'a pas été jugé nécessaire d'établir une valeur guide numérique pour l'étain inorganique.

- La norme 193-1995 du Codex a fixé une limite maximale de 250 mg/kg pour l'étain contenu dans les aliments en boîte et un taux maximum de 150 mg/kg pour les boissons en boîte.
- Selon la Directive 2003/114/CE concernant les additifs alimentaires autres que les colorants et les édulcorants, le chlorure stanneux (sous forme d'étain-métal) est autorisé à une concentration maximale de 25 mg/kg comme additif alimentaire pour les asperges en conserve ou en bocaux.
- Aucune toxicité chronique de l'étain n'est mentionnée chez l'homme (OMS, 2005). Les composés d'étain inorganique, en particulier les étains tétravalents prédominants dans l'environnement, sont faiblement absorbés par le tractus gastro-intestinal (Magos, 1986). Les composés d'étain sont irritants pour les muqueuses gastro-intestinales et provoquent des nausées, des vomissements, des diarrhées, une fatigue et des maux de tête (OMS, 2005). Il n'a été rapporté qu'un nombre de cas limité d'irritation gastro-intestinale éventuellement imputables à la consommation de jus de fruit, de tomates, de cerises, d'asperges, de harengs et d'abricots en boîte. Dans ces cas d'intoxication supposée à l'étain, même si les concentrations exactes d'étain n'étaient pas connues, elles étaient probablement comprises entre 300-500 mg/kg (OMS, 1980). Des études antérieures laissent penser que l'étain pourrait interférer avec l'absorption du fer et la formation de l'hémoglobine. L'étain présente également un effet inhibiteur sur l'absorption du cuivre, du zinc et du calcium (OMS, 2005). Une exposition chronique à de fortes concentrations d'étain peut entraîner un ralentissement de la croissance et altérer les fonctions immunitaires, probablement en raison d'interactions entre l'étain et le zinc ou le sélénium (OMS, 2005).
- L'EFSA (2006) a cité une étude faisant état d'une diminution de l'assimilation de zinc après l'absorption de 50 mg/jour de SnCl₂. L'EFSA a évalué l'étain en 2005, mais a jugé les données disponibles insuffisantes pour déduire un apport maximal tolérable (EFSA, 2005) et

a noté que, dans l'UE, les apports journaliers actuels, qui vont jusqu'à 6 mg/jour au Royaume-Uni, semblent être bien inférieurs aux concentrations s'accompagnant d'effets nocifs.

- Dans son évaluation, l'EVM n'a pas pu établir de limite supérieure de sécurité mais a considéré qu'une dose de 0,22 mg/kg de masse corporelle/jour (13,2 mg/jour) ne devrait pas entraîner d'effets nocifs chez l'homme (COT EVM, 2003). Cette valeur reposait sur une NOAEL de 22-33 mg/kg de masse corporelle/jour pour des modifications au niveau des hépatocytes et une anémie, sur la base d'une étude subchronique réalisée chez des rats, avec des facteurs d'incertitude de 10 pour la variation inter-espèces et de 10 pour la variation intra-espèce.
- Le COT, dans son avis de 2008, a considéré que la DHTP n'est pas directement applicable à l'exposition alimentaire à long terme car cette valeur semble s'appuyer sur la toxicité aiguë (COT, 2008). Le COT a donc utilisé l'évaluation de l'EVM comme valeur guide.
- En 2010, le « Consortium REACH sur le métal étain » a mené une étude chez le rat sur la toxicité orale d'une administration répétée d'étain en poudre pendant 28 jours. De nombreux paramètres ont été évalués et aucun effet nocif n'a été détecté même à la dose la plus élevée (1000 mg/kg de masse corporelle/jour). Néanmoins, le P-SC-EMB a ré-examiné l'étude et l'a jugée inadéquate car l'étain était administré sous forme de poudre, ce qui n'est pas représentatif de l'exposition alimentaire humaine.
- Conformément au règlement (CE) n° 1881/2006 fixant des teneurs maximales pour certains contaminants présents dans les denrées alimentaires, les doses maximales fixées pour l'étain (inorganique) sont les suivantes :
 - 50 mg/kg pour certains aliments en boîtes destinés aux bébés et aux enfants en bas âge,
 - 50 mg/kg pour les aliments diététiques en boîtes administrés aux nourrissons pour des raisons médicales particulières,

- 100 mg/kg pour les boissons en boîtes, y compris les jus de fruits et les jus de légumes,
- 200 mg/kg pour les aliments en boîtes autres que les boissons.

Conclusions et recommandations

« la LLS pour l'étain est fixée à 100 mg/kg pour s'aligner sur le règlement (CE) n° 1881/2006 »

Le contact des aliments avec des matériaux en étain exposés à l'air doit être évité aux pH bas et aux températures élevées car « l'effet sacrificiel » qu'exercent les boîtes scellées en fer-blanc est alors supprimé et l'acier sous-jacent n'est donc plus protégé.

Il est déconseillé aux consommateurs de conserver les aliments dans des boîtes en fer-blanc ouvertes.

Étant donné les effets aigus observés (irritation gastrique), la LLS pour l'étain est fixée à 100 mg/kg pour s'aligner sur le règlement (CE) n° 1881/2006.

La limite inférieure pour les bébés et les enfants en bas âge n'a pas été prise en considération car l'exposition des enfants à l'étain provenant d'objets en contact avec des aliments dans des cas non couverts par le règlement (CE) n° 1881/2006 est négligeable (Foster, 2010).

Références

- AFNOR (2005). NF EN 10333 Acier pour emballage - Produits plats en acier destiné à entrer au contact des denrées, produits et boissons pour l'alimentation de l'homme et des animaux - Acier revêtu d'étain (fer blanc ou fer étamé). Disponible sur www.boutique.afnor.org/NEL5DetailNormeEnLigne.aspx?CLE_ART=FA122914&nivCtx=NELZNELZ1A10A1_01A107&ts=2520611.
- Anses (2011). Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2), Tome 1 : contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines et phytoestrogènes

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.

Codex Standard 193-1995. Codex General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed ; Adopted 1995 ; Revised 1997, 2006, 2008, 2009 ; Amended 2009, 2010. COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Disponible sur <http://cot.food.gov.uk/sites/default/files/cot/vitmin2003.pdf>.

Directive 95/2/CE du Parlement européen et du Conseil concernant les additifs alimentaires autres que les colorants et les édulcorants

EFSA (2005). Opinion of the Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA) related to the tolerable upper intake level of tin. EFSA, Parma. Disponible sur www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/254.pdf.

EFSA (2006). Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. Scientific Committee on Food, Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies. February 2006.

Foster, E., Mathers, J.C., Adamson, A.J. (2010). Packaged food intake by British children aged 0 to 6 years. Food Additives and Contaminants – Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment, 27(3), 380-388.

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.

JECFA (2005). Evaluation of certain food contaminants: sixty-fourth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 930. Disponible sur http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_930_eng.pdf.

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.

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.

The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals and The Dutch Expert Committee on Occupational Standards (2002). 130. Tin and inorganic tin compounds. (2002:10).

OMS (1980). Tin and organotin compounds: a preliminary review.

OMS (1993). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. Volume 1, Recommandations.

OMS (2005). Concise International Chemical Assessment Document 65 ; Tin and Inorganic Tin Compounds. World Health Organisation 2005.

OMS (2011). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 4^e édition, Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

Fer (Fe)

Le fer est le quatrième élément le plus abondant (5 %) de l'écorce terrestre (Beliles, 1994). Il est utilisé dans la production de l'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. Dans les conditions normales, le corps contient environ 4 g de fer (Beliles, 1994). L'hémoglobine comporte la plus grande quantité de fer du corps humain (67 %), principalement dans les globules rouges (Beliles, 1994).

Fe

Sources et niveaux d'apport

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

L'apport alimentaire moyen dans divers pays européens est de 10-22 mg/jour et de 16-72 mg/jour pour le 97,5^e percentile (SCF, 2003 et EFSA, 2006).

L'Anses (2011) a estimé l'apport journalier moyen à 7,71 mg/personne chez l'adulte et 6,57 mg/personne chez l'enfant.

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

Le fer est utilisé dans une grande variété d'ustensiles de cuisine. On en trouve dans les boîtes de conserve en acier ainsi que dans les couvercles et les systèmes de fermeture des bouteilles et des pots en verre. Le fer sous forme de fonte est également 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).

Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

Plusieurs formes d'oxyde de fer sont utilisées comme pigments dans les peintures (Beliles, 1994), dont certains sont également autorisés comme colorants alimentaires. Les sels solubles sont utilisés de manière diverse comme pigments dans les matériaux au contact des denrées alimentaires (Beliles, 1994).

Libération

La contamination des denrées alimentaires par le fer peut provenir des équipements de transformation des aliments, des conteneurs et d'autres ustensiles utilisés avec des denrées alimentaires. Des essais réalisés sur diverses casseroles en acier inoxydable en utilisant de l'acide acétique à 5 % en ébullition comme simulant en contact pendant 5 min a entraîné une libération de fer de 0,22 mg/kg à 2,85 mg/kg (Kuligowski, 1992). De même, une enquête portant sur des théières a montré une libération de fer comprise entre 0,1 mg/L et 4,7 mg/L en utilisant une solution d'acide citrique (1 g/L) comme simulant en contact pendant 30 min (Bolle, 2011). Une libération de très grandes quantités de fer a été observée, dans de rares cas, à partir des matériaux tels que des ustensiles de cuisine en fer au contact des aliments. Par exemple, la libération de fer observée à partir d'un wok et d'un poêlon en fonte dans les conditions mentionnées ci-dessus était de 2500 mg/kg (Kuligowski, 1992).

Sécurité

- Le JECFA (1983) a établi une DJTMP de 0,8 mg/kg de masse corporelle/jour. Cette valeur s'applique au fer provenant de toutes les sources à l'exception des oxydes de fer utilisés comme colorants, du fer administré en supplémentation pendant la grossesse et l'allaitement ou dans des cas cliniques spécifiques. La valeur est huit fois plus faible que la dose toxique aiguë.
- Le SCF (1993) a estimé que le problème du fer se pose principalement en termes de carence.
- L'OMS, dans les Directives pour la qualité de l'eau de boisson (1993), proposait de ne pas définir de valeur guide fondée sur des considérations sanitaires pour le fer contenu dans l'eau de boisson. Cette décision a été maintenue dans la 4^e édition des directives (OMS, 2011).
- L'apport recommandé est de 10-15 mg/jour (Nordic Council of Ministers, 1995).
- Le fer est un oligo-élément essentiel (JECFA, 1983). Il pose principalement un problème de carence, non de toxicité. Le manque de fer est généralement connu pour être le déficit nutritionnel le plus courant, aussi bien dans les pays développés que ceux en voie de développement (Nordic Council of Ministers, 1995). Certains sels de fer, essentiellement les sulfates ferreux et les succinates ferreux, sont fréquemment utilisés dans le traitement et la prévention des carences en fer chez l'homme (Beliles, 1994). Dans les conditions normales, environ 5 à 15 % du fer sont absorbés (Elinder, 1986). L'ingestion de sels de fer solubles par les enfants, à des doses dépassant 0,5 g de fer, peut provoquer des lésions sévères de le tractus gastro-intestinal, suivies d'une acidose métabolique, d'un choc et d'une hépatite toxique (Elinder, 1986).
- Une supplémentation en fer de plus de 30 mg/jour peut être associée à des signes d'accumulation de fer chez les sujets âgés (Fleming, 2002).
- L'Arrêté Royal Belge du 3 mars 1992 sur la commercialisation des nutriments et des denrées alimentaires additionnées de nutriments fixe

l'apport maximal autorisé pour les compléments alimentaires à 28 mg/jour.

- En 2006, le groupe scientifique de l'EFSA sur les produits diététiques, la nutrition et les allergies n'a pas pu établir un apport maximal tolérable car les données disponibles étaient insuffisantes. Le risque d'effets nocifs résultant des apports alimentaires actuels en fer (en incluant les aliments enrichis dans certains pays, mais en excluant les compléments alimentaires) a été considéré comme faible pour la population générale, sauf chez les sujets homozygotes atteints d'une hémochromatose héréditaire. L'apport alimentaire moyen en fer dans l'UE est de l'ordre de 10-22 mg/personne/jour et de 16-72 mg/personne/jour pour le 97,5^e percentile (EFSA, 2006).
- L'EVM a jugé les données insuffisantes pour déduire une limite supérieure de sécurité pour l'apport en fer, mais a suggéré qu'une supplémentation de 0,28 mg/kg de masse corporelle/jour (17 mg/jour) ne devrait pas entraîner d'effets nocifs chez la majorité des personnes (COT EVM, 2003). Ces conclusions reposent sur des données montrant que des doses comprises entre 50 mg/jour et 220 mg/jour entraînent des effets chez l'homme, ainsi que sur l'utilisation de la valeur inférieure de cette fourchette et un facteur d'incertitude de 3 pour extrapoler une NOAEL à partir d'une LOAEL. Aucun facteur de variation inter-espèces n'était requis et, comme les données avaient été recueillies chez un grand nombre de personnes, il n'a pas été jugé nécessaire d'utiliser un facteur d'incertitude pour les variations inter-individuelles.
- Le fer (Fe) est utilisé dans la synthèse de substances pharmaceutiques et fait parti des substances mentionnées dans la note explicative de l'EMA relative aux limites de teneur en résidus de catalyseurs ou réactifs métalliques. Cette note explicative classe le fer dans la classe 3, celle des métaux à risque toxique minime, qui comprend également le zinc. Dans cette note explicative, l'EJA orale est fixée à 13 mg/jour (260 µg de Fe/kg/jour chez un patient de 50 kg) en se fondant sur l'ANR des Etats-Unis et la valeur guide britannique pour l'apport supplémentaire. Cela est également confirmé par le fait que l'apport alimentaire au Royaume-Uni est de 26 mg/jour pour le 97,5^e percentile. De plus, une

part importante du fer alimentaire se présente sous la forme de fer héminique qui est bien absorbé par rapport au fer non-héminique (la forme la plus probable en tant que résidu de catalyseur dans les substances pharmaceutiques).

Conclusions et recommandations

« une LLS de 40 mg/kg peut raisonnablement être atteinte »

Aucune limite supérieure n'ayant pu être fixée à partir des études toxicologiques, le P-SC-EMB a décidé qu'une limite de libération spécifique pour le fer devait être fixée au niveau le plus bas raisonnablement envisageable (principe ALARA). Une telle approche garantit que le fabricant appliquera des mesures pour empêcher ou réduire autant que possible la libération du fer à partir des matériaux et objets en contact avec des aliments afin de protéger la santé publique.

Des données fournies par l'industrie et les États membres indiquent qu'une LLS de 40 mg/kg peut être raisonnablement atteinte actuellement.

Cette limite de libération spécifique doit être revue au plus tard trois ans après l'adoption de ce guide technique afin de tenir compte de l'évolution des connaissances scientifiques et techniques et des améliorations des bonnes pratiques de fabrication.

Références

- Anses (2011). Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2), Tome 1 : contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines et phytoestrogènes.
- Arrêté Royal Belge du 3 Mars 1992 concernant la mise dans le commerce de nutriments et de denrées alimentaires auxquelles des nutriments ont été ajoutés (Moniteur belge du 15 avril 1992)
- 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.
- Bolle, F., Brian, W., Petit, D., Boutakhrif, K., Feraille, G., van Loco, J. (2011). Tea brewed

in traditional metallic teapots as a significant source of lead, nickel and other chemical elements. Food Additives and Contaminants – Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment, 28(9), pp. 1287-1293.

COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals.

Disponible sur <http://cot.food.gov.uk/sites/default/files/cot/vitmin2003.pdf>.

EFSA (2006). Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. Scientific Committee on Food, Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies. Février 2006, Parma.

Disponible sur <http://www.efsa.europa.eu/en/ndatopics/docs/ndatolerableuil.pdf>.

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.

EMEA/CHMP/SWP/4446/2000 (2008). Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents. Disponible sur www.ema.europa.eu.

Fleming, D.J., Tucker, K.L., Jaques, P.F., Dallal, G.E., Wilson, P.W.F., Wood, R.J. (2002). Dietary factors associated with risk of high iron stores in the elderly Framingham heart study cohort. *Am J Clin Nutr* 76: 1375-1384.

IPCS INCHEM (1983). WHO Food Additives Series, No. 18, Iron. Disponible sur www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v18je18.htm.

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.

Kuligowski, J., Halperin, K.M., (1992). Stainless steel cookware as a significant source of nickel, chromium, and iron. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 23(2), p. 211-215.

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.

OMS (1993). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 2^e édition. Volume 1. Recommandations.

OMS (2011). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 4^e édition, Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

SCF (1993). Reports of the Scientific Committee for Food (31st series, 1993). Nutrient and Energy Intakes for the European Community. Commission of the European Communities.

Magnésium

(Mg)

Le magnésium est un métal alcalino-terreux.

C'est le huitième élément le plus abondant dans l'écorce terrestre et le troisième métal le plus courant après l'aluminium et le fer. Il est aussi le troisième composant le plus important des sels dissous dans l'eau de mer.

Le magnésium est un métal qui a peu de caractéristiques mécaniques utiles mais il est très léger (il pèse un tiers de moins que l'aluminium) ; de couleur blanc argenté, il se ternit légèrement lorsqu'il est exposé à l'air.

Mg

Sources et niveaux d'apport

Le magnésium est largement utilisé en médecine et en pharmacologie. Il joue un rôle très important dans l'alimentation humaine. De nombreux troubles peuvent être dus à un déficit en magnésium : dépression et anxiété, diabète, spasmes musculaires, crampes, affections cardiovasculaires, hypertension artérielle et ostéoporose. Il joue un rôle actif dans la transmission des informations entre les neurones (Giannini, 1997 ; Giannini, 2000).

En cas de consommation excessive, le magnésium est éliminé par les voies naturelles. L'ingestion de grandes quantités de magnésium entraîne des

diarrhées. Il est filtré de manière efficace par les reins chez l'adulte mais une intoxication par excès de magnésium est possible chez l'enfant et en cas d'insuffisance rénale (Kontani, 2005).

L'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$) qui est obtenu par réaction entre l'hydroxyde de sodium et le sel de magnésium, est utilisé en médecine comme antiacide et comme laxatif (lait de magnésie) et dans l'industrie sucrière pour le raffinage du sucre.

Les fruits de mer (sauf les bigorneaux) en contiennent 410 mg/100 g et il ne fait aucun doute qu'il s'agit là de la source alimentaire la plus riche en magnésium devant les mélasses (197-242 mg/100 g), le cacao (150400 mg/100 g) et les céréales complètes (100-150 mg/100 g).

Toutefois, les polysaccharides et les acides phytiques contenus dans ces céréales empêchent l'absorption du magnésium, notamment dans le pain complet fabriqué avec de la levure. Les épinards contiennent entre 50 mg et 100 mg de magnésium pour 100 g, mais aussi de l'acide oxalique qui peut en inhiber l'assimilation. Le poisson, les abats et les céréales blutées contiennent entre 25 mg et 50 mg de magnésium pour 100 g. Quelques autres denrées alimentaires contiennent également du magnésium comme les salades, le sarrasin, les fèves, les amandes, le sel Nigari (chlorure de magnésium) et les bananes.

L'Anses (2011) a estimé l'apport journalier moyen en magnésium à 304 mg/personne/jour chez l'adulte et à 227 mg/personne/jour chez l'enfant. Dans l'étude de l'alimentation totale française (EAT), les plus fortes concentrations ont été mesurées dans le tofu (1340 mg/kg), le chocolat (1143 mg/kg), les mollusques et les crustacés (811 mg/kg) ainsi que dans les cookies (514 mg/kg).

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

Le magnésium est principalement utilisé dans les alliages aluminiummagnésium, mais aussi en sidérurgie pour éliminer le soufre. Il peut entrer dans la fabrication de la fonte à graphite sphéroïdal, dans laquelle le

Métaux et alliages pour contact alimentaire
graphite prend la forme de nodules (sphéroïdes), ou de la fonte (industrie sidérurgique).

Le magnésium est largement utilisé dans les alliages à base d'aluminium pour obtenir un rendement constant et faciliter ainsi la fabrication des Chapitre 2 – Magnésium (Mg)

profilés et des canettes, qui nécessitent de grandes quantités de métal (Luo, 2001).

Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

Aucune information n'est disponible.

Libération

Aucune information n'est disponible.

Mg

Sécurité

- Le SCF (2001) a établi une limite supérieure tolérable de 250 mg/jour pour les sels de magnésium facilement dissociables et les composés comme le MgO présent dans les compléments alimentaires et l'eau ou ajouté aux aliments et boissons. Cette limite supérieure n'inclut pas le Mg normalement présent dans les aliments et les boissons.
- Le magnésium est utilisé dans la production de nombreux alliages, en particulier les alliages d'aluminium. Il peut constituer 11 % de certains alliages. Le SCF (2001) et l'AFSSA (France) (2001) recommandent des apports alimentaires ne dépassant pas 700 mg/jour. L'Arrêté Royal Belge du 3 mars 1992 sur la commercialisation des nutriments et des denrées alimentaires additionnées de nutriments fixe l'apport maximal autorisé par compléments alimentaires à 450 mg/jour (apport journalier recommandé - AJR).

- L'EVM a évalué le magnésium et jugé les données insuffisantes pour déduire une limite supérieure de sécurité (COT EVM, 2003). Les données d'une étude qui n'avait montré qu'une diarrhée minime réversible chez un faible pourcentage de personnes sous supplémentation en magnésium de 400 mg/personne/jour environ permettent de considérer qu'une telle supplémentation en magnésium n'entraîne aucun effet nocif important. Cet apport correspond à 6,7 mg/kg de masse corporelle/jour pour un adulte de 60 kg.

Conclusions et recommandations

« il n'est pas nécessaire de définir une LLS »

Les considérations relatives à la sécurité (voir ci-dessus) permettent de penser qu'une libération de magnésium à des doses entraînant des effets nocifs est peu probable à partir des matériaux en métaux ou alliages entrant au contact des aliments. Le P-SC-EMB a donc conclu qu'il n'était pas nécessaire de définir une LLS.

Références

Mg

- AFSSA-CNERNA-CNRS (2001). Apports nutritionnels conseillés pour la population française, 3^e édition, Co-ord. A. Martin, Eds tech doc, 2001.
- Anses (2011). Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2), Tome 1 : contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines et phytoestrogènes.
- Arrêté Royal Belge du 3 Mars 1992 concernant la mise dans le commerce de nutriments et de denrées alimentaires auxquelles des nutriments ont été ajoutés (Moniteur belge du 15 avril 1992).
- COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Disponible sur <http://cot.food.gov.uk/sites/default/files/cot/vitmin2003.pdf>.
- Giannini, A.J. (1997). Drugs of Abuse. Second Edition. Los Angeles, Physicians Management Information Co.
- Giannini, A.J., Bowman, R.K., Melemis, S.M. (2000). Magnesium oxide enhances verapamil-maintenance therapy in chronic manic patients. *Psychiatry Research*. 93:83-87

Métaux et alliages pour contact alimentaire

- Kontani, M., Hara, A., Ohta, S., Ikeda, T. (2005). Hypermagnesemia induced by massive cathartic ingestion in an elderly woman without pre-existing renal dysfunction. *Intern. Med.* 44 (5): 448–52.
- Luo, A.A., Powell, B.R. (2001). Tensile and Compressive Creep of Magnesium-AluminiumCalcium Based Alloys. Materials & Processes Laboratory, General Motors Research & Development Center.
- SCF (2001). Opinion of the Scientific Committee on Food on the tolerable upper intake level of magnesium. (expressed on 26 September 2001), SCF/CS/NUT/UPPLEV/54 Final 11 October 2001. Disponible sur http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out105_en.pdf.

Manganèse (Mn)

Le manganèse est un élément essentiel largement présent dans l'environnement, représentant approximativement 0,1 % de l'écorce terrestre

(Florence et Batley, 1980). Environ de 90 % de la production totale de manganèse sont utilisés dans les aciéries en tant qu'additif désoxydant et désulfurant ou composant des alliages (Beliles, 1994 ; Saric, 1986).

Le manganèse existe couramment sous deux états d'oxydation, le manganèse (II) et le manganèse (IV) (Florence et Batley, 1980)

Mn

Sources et niveaux d'apport

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). Les noix peuvent également 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, une augmentation des concentrations de manganèse dans l'environnement et les denrées alimentaires.

L'apport moyen est de 2-3 mg/jour (SCF, 1993). Des données plus récentes issues d'une étude de l'alimentation totale britannique (2006) ont permis d'estimer l'apport moyen à 4,02 mg/personne/jour et l'apport maximal à 7,44 mg/personne/jour chez l'adulte (FSA, 2009).

L'Anses (2011) a estimé l'apport journalier moyen à 2,16 mg/personne/jour chez l'adulte et 1,46 mg/personne/jour chez l'enfant.

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

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

Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

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

Libération

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

Mn

Sécurité

- Le JECFA n'a pas évalué le manganèse.
- L'OMS (1993) recommande un apport journalier de 2-3 mg/jour.
- Le SCF (1993) recommande une quantité ingérée acceptable de 1-10 mg/jour.
- Le SCF (1996) recommande une limite maximale de 0,5 mg/L pour le manganèse présent dans les eaux minérales naturelles.
- Dans sa recommandation de 2001, l'AFSSA (France) a fixé une limite de sécurité de 10 mg/jour (AFSSA-CNERNA-CNRS, 2001).
- L'Arrêté Royal Belge du 3 mars 1992 fixe l'apport maximal autorisé par compléments alimentaires à 5,25 mg/jour (AJR).

- L’OMS, dans les Directives pour la qualité de l’eau de boisson (2003), définit une limite de 0,06 mg/kg de masse corporelle/jour (3,6 mg/jour). Cette limite a été établie à partir de l’apport alimentaire moyen de manganèse, qui est de 11 mg/jour pour un adulte, et d’un facteur d’incertitude de 3 (pour la plus forte biodisponibilité possible du manganèse dans l’eau) et donne une valeur guide de 0,4 mg/L. Néanmoins, dans 4^e édition des directives (2011), l’OMS déclare que la valeur fixée aux fins de la protection de la santé est bien supérieure aux concentrations de manganèse normalement trouvées dans l’eau potable et que, par conséquent, il n’est pas nécessaire d’établir une valeur guide formelle (OMS, 2011).
- Le SCF (2000) et l’EFSA (2006) ont tous deux conclu à l’impossibilité de fixer une limite supérieure pour le manganèse, en raison de l’insuffisance des données chez l’homme ainsi que de l’absence de valeurs NOAEL pour les paramètres d’évaluation critiques dans les études réalisées chez l’animal, et du très haut niveau d’incertitude qui en résulte. Actuellement, la dose minimale entraînant un effet nocif observable (LOAEL) après administration orale est de 0,28 mg/kg de masse corporelle/jour chez des rats mâles en période de croissance et de 0,36 mg/kg de masse corporelle/jour chez des rats femelles adultes (SCF, 2000 ; EFSA, 2006).
- Le manganèse est un oligo-élément essentiel qui intervient dans la minéralisation osseuse, le métabolisme protéique et énergétique, la régulation métabolique, la protection des cellules contre les dommages dus aux radicaux libres et la formation de glycosaminoglycanes (ATSDR, 2008). Bien que le manganèse soit un nutriment essentiel, une exposition à des doses élevées par inhalation ou ingestion peut entraîner des effets nocifs sur la santé (ATSDR, 2008). Un excès de manganèse affecte le système nerveux central et des effets neurologiques ont été observés dans le cadre d’une exposition professionnelle. Il n’a été rapporté aucun problème lié à un apport alimentaire de manganèse, puisque le manganèse est considéré comme l’un des métaux les moins toxiques. Etant un élément essentiel, le manganèse (de même que ses composés inorganiques) a logiquement un faible niveau de toxicité aiguë (Beliles, 1994). Toutefois,

l'absorption est plus élevée chez les sujets présentant une carence en fer (Beliles, 1994). Chez l'homme, le taux d'absorption du manganèse par le système gastro-intestinal est généralement faible, de l'ordre de 3 % (Beliles, 1994).

- L'EVM n'a pas pu déduire de dose limite supérieure (COT EVM, 2003). Des valeurs guides pour lesquelles n'est attendu aucun effet nocif ont toutefois été déduites à partir de deux études rétrospectives. Dans ces études, les cohortes avaient été exposées respectivement à deux et à trois concentrations différentes de manganèse dans l'eau de boisson. L'étude portant sur trois concentrations différentes de manganèse a permis de relever des effets et des symptômes neurologiques significatifs dans le groupe exposé à la plus forte dose. En tenant compte de la NOAEL relevée, l'EVM a déduit une valeur guide de 0,15 mg/kg de masse corporelle/jour pour les personnes âgées (9 mg/jour). Aucun effet significatif n'a été observé à l'une ou l'autre concentration dans la seconde étude. L'EVM a donc déduit une valeur guide pour la population générale de 0,2 mg/kg de masse corporelle/jour (12 mg/jour), en utilisant la concentration la plus élevée.
- Le manganèse est utilisé dans la synthèse des substances pharmaceutiques et fait partie des substances mentionnées dans la note explicative de l'EMA relative aux limites de teneur en résidus de catalyseurs ou réactifs métalliques. Cette note explicative classe le manganèse dans la classe 2, c'est-à-dire celle des métaux à faible risque toxique, qui comprend également le cuivre. Dans cette note explicative, une EJA orale de 2,5 mg de Mn/jour est jugée appropriée pour l'apport non alimentaire de manganèse.

Mn

Conclusions et recommandations

« la LLS pour le manganèse est fixée à 1,8 mg/kg »

La limite de l'OMS ayant été **déduite** des données concernant l'apport alimentaire, le P-SC-EMB a décidé d'utiliser l'évaluation de l'EVM. Par conséquent, pour respecter le principe de protection des sous-populations vulnérables, la valeur guide de 9 mg/jour pour les personnes âgées a été

utilisée comme point de départ. Dans le cas présent, des données sur l'apport alimentaire n'étant disponibles que dans peu de pays européens, il a été jugé approprié d'appliquer un facteur d'allocation de 20 % pour les matériaux en contact avec les aliments. En supposant qu'une personne de 60 kg consomme quotidiennement 1 kg de denrées alimentaires emballées et/ou préparées à l'aide de matériaux constitués de métaux ou alliages, la LLS pour le manganèse est ainsi fixée à 1,8 mg/kg.

Références

- AFSSA-CNERNA-CNRS (2001). Apports nutritionnels conseillés pour la population française, 3^e édition, Co-ord. A. Martin, Eds tech doc, 2001.
- Anses (2011). Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2), Tome 1 : contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines et phytoestrogènes.
- Arrêté Royal Belge du 3 Mars 1992 concernant la mise dans le commerce de nutriments et de denrées alimentaires auxquelles des nutriments ont été ajoutés (Moniteur belge du 15 avril 1992)
- ATSDR (2008). Draft Toxicological profile for manganese. US Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Disponible sur www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp151.pdf.
- 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.
- COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Disponible sur <http://cot.food.gov.uk/sites/default/files/cot/vitmin2003.pdf>.
- EFSA (2006). Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. Scientific Committee on Food, Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies. February 2006
- EMEA/CHMP/SWP/4446/2000 (2008). Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents. Disponible sur www.ema.europa.eu.
- Florence, T.M., Batley, G.E. (1980). Chemical speciation in natural waters. CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry. p. 2 19-296.
- FSA (2009). Survey on measurement of the concentrations of metals and other elements from the 2006 UK total diet study. Food Survey Information Sheet 01/09

Disponible sur <http://tna.europarchive.org/20140306205048/http://multimedia.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsis0109metals.pdf>.

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 proceedings.

OMS (2003). Manganese in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/ SDE/WSH/03.04/104).

OMS (2011). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 4^e édition, Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

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.

SCF (1993). Reports of the Scientific Committee for Food (31st series, 1993). Nutrient and Energy Intakes for the European Community. Commission of the European Communities.

SCF (1996). Scientific Committee for Food. Opinion on arsenic, barium, boron, fluoride and manganese in natural mineral waters. CS/CNTM/NMW/%. Rev. 13,

December 1996.

SCF (2000). Opinion of the Scientific Committee on Food on the tolerable upper intake level of manganese, European commission, 2000. SCF/CS/NUT/UPPLEV/21 Final
28 November 2000. Disponible sur http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out80f_en.pdf.

Molybdène (Mo)

Le molybdène est un métal blanc et dur ayant une densité de 10,2 g/cm³ (à température ambiante). Il est très répandu dans le règne animal et végétal. Le corps humain en contient approximativement 6 mg (Winter, 2007)

Sources et niveaux d'apport

Les principales sources naturelles de molybdène sont le foie, les petits pois, les haricots, les épinards, les germes de blé, les tomates et les citrons. L'EFSA a estimé que l'apport alimentaire peut atteindre jusqu'à 500 µg/jour chez l'adulte et jusqu'à 89 µg/jour chez l'enfant de 1 à 3 ans (EFSA, 2009). L'étude de l'alimentation totale britannique a permis d'estimer que l'apport moyen de molybdène chez l'adulte est de 96,6-98,4 µg/personne/jour et l'apport élevé de 181,8-184,8 µg/personne/jour (FSA, 2009).

L'Anses (2011) a estimé l'apport journalier moyen chez l'adulte à 93,9 µg/personne/jour et le 95^e percentile à 155 mg/personne/jour.

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

Mo

Métaux et alliages pour contact alimentaire

L'addition d'une faible quantité de molybdène à l'acier permet de durcir ce dernier. Plus des deux-tiers de la production totale de molybdène sont utilisés pour les alliages. Il est utilisé pour fabriquer de nombreux alliages du fer (certains aciers inoxydables contiennent plus de 4 % de Mo).

Le molybdène est employé dans les alliages de haute résistance et les aciers de haute température. Des alliages spéciaux contenant du molybdène, comme Hastelloy®, sont extrêmement résistants et ne se corrodent pas, même aux températures élevées.

Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

Des oxydes de molybdène sont contenus dans les pigments habituellement utilisés dans les céramiques.

Libération

Aucune information.

Mo

Sécurité

- Le SCF (2000) et l'EFSA (2006) ont défini une limite supérieure de 0,6 mg/jour pour le molybdène. Cette limite repose sur un facteur d'incertitude de 100 et une NOAEL de 0,9 mg/kg de masse corporelle/ jour résultant d'une étude de 9 semaines réalisée sur des rats (valeur définie en appliquant un facteur d'incertitude de 10 pour l'effet additif d'un déficit en cuivre au niveau métabolique et un facteur d'incertitude de 10 pour les effets sur la reproduction chez l'homme). Par ailleurs, pour les enfants de 1 à 3 ans, une limite supérieure de 0,1 mg/jour a été extrapolée à partir de la limite supérieure pour l'adulte en raison des effets nocifs observés sur la croissance des jeunes rats. L'EFSA (2009) a confirmé ces limites supérieures dans un avis du groupe de l'EFSA sur les produits diététiques, la nutrition et les allergies (ANS).

- L'EVM a évalué le molybdène et déterminé que les données étaient insuffisantes pour déduire une limite supérieure de sécurité (COT EVM, 2003). Des études avaient montré que des doses égales ou supérieures à 1 mg/personne/jour pouvaient s'accompagner de symptômes ressemblant à ceux de la goutte. Néanmoins, la dose de Chapitre 2 – Molybdène (Mo)

molybdène présente dans l'alimentation britannique (0,23 mg/personne/jour au maximum) ne devrait pas présenter de risque.

- Le molybdène est utilisé dans la synthèse de substances pharmaceutiques et fait partie des substances mentionnées dans la note explicative de l'EMA relative aux limites de teneur en résidus de catalyseurs ou réactifs métalliques. Cette note explicative classe le molybdène dans la classe 1C, celle des métaux à risque toxique significatif, qui comprend également le nickel, le chrome et le vanadium. Elle fixe une EJA orale de 300 µg/jour pour un sujet de 50 kg, en se basant sur l'approche du RIVM (dose journalière tolérable de 10 µg de Mo/kg/jour pour un sujet ayant une masse corporelle de 50 kg, et facteur de sécurité de 0,6).

Conclusions et recommandations

« la LLS pour le molybdène est fixée à 0,12 mg/kg »

Mo

Comme l'EVM n'a pas pu déduire de limite supérieure pour le molybdène mais uniquement une estimation de l'apport journalier alimentaire, le P-SC-EMB a décidé de suivre l'avis présenté par l'EFSA (2006, 2009) avec une limite supérieure déduite de 0,6 mg/jour.

Des données relatives aux apports dans de nombreux pays européens ont été fournies par l'EFSA (2009). Néanmoins, les données utilisées par l'EFSA en 2009 étaient tirées d'anciens avis du SCF fondés sur des données datant des années 1980. Des données plus récentes sur les apports n'étant disponibles que pour deux pays européens, il a été décidé d'appliquer par défaut un facteur d'allocation de 20 % à la limite supérieure de 0,6 mg/jour pour l'exposition via des matériaux et objets en métaux et alliages pour contact alimentaire. En supposant qu'une personne de 60 kg consomme

Métaux et alliages pour contact alimentaire
quotidiennement 1 kg de denrées alimentaires emballées et/ou préparées à
l'aide de matériaux constitués de métaux ou alliages, la LLS pour le
molybdène est ainsi fixée à 0,12 mg/kg.

Les enfants ne sont pas considérés comme une sous-population vulnérable en
raison de leur exposition négligeable aux matériaux et objets pour contact
alimentaire contenant du molybdène (Foster, 2010).

Références

- Anses (2011). Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2), Tome 1 : contaminants
inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines et phyto-
estrogènes.
- Considine, G.D. (2005). Molybdenum. Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry, New York :
Wylie-Interscience, pp. 1038-1040, 0-47 1-61525-0.
- COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins
and Minerals. Disponible sur [http://cot.food.gov.uk/sites/default/files/cot/
vitmin2003.pdf](http://cot.food.gov.uk/sites/default/files/cot/vitmin2003.pdf).
- EFSA (2006). Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. Scientific Committee on
Food, Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies.
- EFSA (2009). Scientific Opinion of the Panel on Food Additives and Nutrient Sources added
to Food on potassium molybdate as a source of molybdenum added for nutritional purposes
to food supplements following a request from the European Commission. The EFSA Journal
(2009) 1136, 1-21.
Disponible sur www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/1136.pdf.
- EMEA/CHMP/SWP/4446/2000 (2008). Guideline on the specification limits for residues of
metal catalysts or metal reagents. Disponible sur www.ema.europa.eu
- Emsley, J. (2001). Nature's Building Blocks. Oxford: Oxford University Press, 262-266. 0-19-
850341-5.
- Foster, E., Mathers, J.C., Adamson, A.J. (2010). Packaged food intake by British children aged 0
to 6 years. Food Additives and Contaminants – Part A Chemistry, Analysis, Control,
Exposure and Risk Assessment, 27(3), 380-388.
- FSA (2009). Survey on measurement of the concentrations of metals and other elements from
the 2006 UK total diet study. Food Survey Information Sheet 01/09 Disponible sur
[http://tna.europarchive.org/20140306205048/http://multimedia.
food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsis0109metals.pdf](http://tna.europarchive.org/20140306205048/http://multimedia.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsis0109metals.pdf).
- Lide, D.R. (1994). Molybdenum. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 4, Chemical
Rubber Publishing Company, pp. 18, 0-8493-0474-1.

Lide, D.R. (2006). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 11, CRC, pp. 87–88, 0-8493-0487-3

RIVM (2001) report No. 711701025. National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, the Netherlands.

SCF. (2000). Opinion of the Scientific Committee on Food on the tolerable upper intake levels of Molybdenum, European Commission.

Winter, M. (2007) “Chemistry”. Molybdenum. The University of Sheffield. Retrieved on 2007-06-10. Disponible sur www.webelements.com/molybdenum/.

Nickel (Ni)

Le nickel, associé à d'autres éléments, se trouve naturellement dans l'écorce terrestre, il est présent dans tous les sols et est également émis par les volcans. Le nickel est le 24^e élément le plus abondant. Dans l'environnement, le nickel se présente essentiellement sous forme d'oxydes ou de sulfures (ATSDR, 2005). Les effets possibles du nickel sur les denrées alimentaires ont suscité un intérêt croissant, par exemple en ce qui concerne l'aggravation éventuelle des dermatites liées au nickel. Le nickel est probablement un élément essentiel chez les animaux mais pas chez l'homme (ATSDR, 2005).

Sources et niveaux d'apport

Le nickel est présent en faible quantité dans beaucoup de denrées alimentaires (0,001-0,010 mg/kg) et à concentration plus élevée 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 d'ions Ni²⁺ complexés. Récemment, l'étude de l'alimentation totale britannique (2006) a permis d'estimer que l'apport moyen de nickel chez l'adulte était de 0,09-0,1 mg/jour (1,49-1,63 µg/kg de masse corporelle/jour) et que l'apport élevé atteignait 0,180,19 mg/jour (3,01-3,08 µg/kg de masse corporelle/jour) (FSA, 2009).

L'Anses (2011) a estimé l'apport journalier moyen à 2,33 µg/kg de masse corporelle/jour chez l'adulte et 3,83 µg/kg de masse corporelle/jour chez l'enfant.

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

85 % de la production mondiale de nickel sont destinés à la fabrication d'alliages, 9 % au placage et 6 % à d'autres applications (p. ex. des batteries) (Nickel Institute 2011). Il existe au moins 3000 alliages différents contenant du nickel. Le nickel est principalement utilisé dans la production d'alliages de haute qualité, résistants à la corrosion, en association avec le fer, le cuivre, l'aluminium, le chrome, le zinc et le molybdène.

L'acier inoxydable contenant du nickel est très résistant à la corrosion. La plupart des matériaux pour contact alimentaire qui contiennent du nickel sont des aciers inoxydables. Les aciers inoxydables contenant du nickel (voir le chapitre relatif à l'acier inoxydable) jouent un rôle important en tant que matériaux destinés à être en contact avec des denrées alimentaires. Ils sont en effet utilisés pour le transport (p. ex. les camions-citernes de lait) ; dans les équipements de transformation (p. ex. dans l'industrie des produits laitiers et du chocolat) ; au cours du traitement des fruits tels que les pommes, le raisin, les oranges et les tomates ; dans les conteneurs de vin de type citernes, cuves de brasserie et tonnelets de bière ; pour le traitement des denrées alimentaires sèches telles que les céréales, la farine ou le sucre ; dans les ustensiles tels que les mixeurs et les pétrins de boulangerie ; dans les abattoirs ; dans la transformation du poisson ; dans la quasi-totalité des équipements de cuisine professionnels (p. ex. dans les restaurants ou hôpitaux) ; dans les bouilloires électriques, batteries de cuisine et équipements en tout genre comme les éviers et les égouttoirs ; dans les récipients, les couteaux, cuillères et fourchettes.

Les matériaux plaqués de nickel sont moins durables, moins résistants à la corrosion que ceux en acier inoxydable et ne sont donc pas couramment utilisés pour les objets destinés à entrer en contact avec des aliments ou des boissons. Dans le cas des objets plaqués de chrome, les

matériaux sont successivement recouverts de cuivre, de nickel puis d'une couche de chrome. Les exemples caractéristiques de matériaux et objets destinés au contact alimentaire sont des ustensiles de cuisine et des serpents de chauffage plaqués de nickel dans les bouilloires électriques.

Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

L'oxyde de nickel, NiO, est utilisé dans la production de frites d'émail et des glaçures pour la céramique, ainsi que dans la fabrication du verre (Beliles, 1994). Le carbonate de nickel basique est employé dans la coloration des céramiques et des glaçures (Beliles, 1994).

Libération

Une étude comparant des aliments préparés dans différentes casseroles en acier inoxydable et en verre a mis en évidence une teneur en nickel plus élevée dans les aliments cuits dans l'acier inoxydable. La part supplémentaire provenant de l'acier inoxydable ne représente toutefois qu'une fraction minime de la teneur en nickel des aliments (Accominotti, 1998).

Une étude similaire a montré que, lors de la cuisson d'aliments acides (p. ex. la rhubarbe) dans des casseroles neuves en acier inoxydable, une quantité significative de nickel passait dans les aliments pendant la première opération de cuisson (Flint, 1997). En utilisant comme simulant alimentaire de l'acide acétique à 5 % bouillant, pendant 5 min, dans des casseroles en acier inoxydable, la libération du nickel était comprise entre 0,08 mg/kg et 0,21 mg/kg (Kuligowski, 1992). Une enquête portant sur des théières a montré une libération de nickel comprise entre 1,2 mg/L et 35 mg/L au contact d'une solution d'acide citrique (1 g/L) utilisée comme simulant pendant 30 min (Bolle, 2011). De plus, au cours des années 2009 à 2011, le RASFF a émis 17 notifications de libération de nickel allant jusqu'à 49 mg/kg à partir de produits en acier inoxydable (RASFF, 2011).

Sécurité

- Le JECFA n’a pas évalué le nickel.
- En 2008, l’AFSSA a fixé une dose journalière tolérable de 22 µg/kg de masse corporelle/jour conformément aux valeurs de l’OMS (2005) reposant sur une étude portant sur 2 générations de rats.
- L’EFSA (2005) n’a pas pu déduire d’apport maximal tolérable pour le nickel dans l’évaluation de la sécurité des aliments enrichis et des compléments alimentaires en raison de l’absence de données dose-réponse appropriées sur les réactions cutanées chez des sujets sensibilisés au nickel.
- L’absorption et la rétention du nickel dans le tractus gastro-intestinal sont influencées par la diète et la prise alimentaire. La consommation d’aliments et la vidange gastrique jouent un rôle important dans la biodisponibilité du nickel à partir des solutions aqueuses. L’absorption d’ions nickel libres, libérés dans le tractus gastro-intestinal peut être 40 fois plus élevée que celle du nickel complexé provenant des denrées alimentaires (Sunderman *et al.*, 1989). L’absorption du nickel issu de l’eau de boisson est augmentée par le jeûne (Nielsen *et al.*, 1999). Jusqu’à 10 % des composés inorganiques de nickel sont absorbés par le tractus gastro-intestinal (Norseth, 1986). L’ingestion de nickel via l’alimentation ne présente aucun risque pour la plupart des consommateurs. Un sous-groupe de la population (environ 10 %, essentiellement des femmes) présente une allergie de contact au nickel. L’allergie au nickel est uniquement due à l’absorption du métal à travers la peau. Néanmoins, quelques patients atteints de certains types de dermatites liées au nickel peuvent présenter une poussée d’eczéma due à une ingestion orale de nickel, même en très faibles quantités. C’est par exemple le cas avec des denrées alimentaires naturellement riches en nickel ou avec des boissons ou des aliments contaminés par des matériaux contenant du nickel (Veien, 1989 ; Veien et Menné, 1990).
- L’OMS (2008 et 2011) a déduit une DJT de 0,012 mg/kg de masse corporelle/jour (0,7 mg/jour) à partir de données humaines. Cette valeur a été établie à partir de la LOAEL de 0,012 mg/kg de masse corporelle/jour relevée dans une étude de provocation par voie orale

réalisée chez des sujets à jeun atteints d'une allergie au nickel (Nielsen, 1999).

Comme cette LOAEL reposait sur une population hautement sensible, l'OMS a considéré qu'aucun facteur d'incertitude supplémentaire n'était nécessaire.

- L'EVM a également évalué le nickel. Bien qu'il n'ait pas pu déduire de limite supérieure de sécurité, il a déterminé que l'ingestion de 0,0043 mg/kg de masse corporelle/jour ne devrait pas affecter des sujets non sensibilisés (COT EVM, 2003). Cette valeur cible a été calculée à partir d'une LOAEL de 1,3 mg/kg de masse corporelle/jour concernant une augmentation de la mortalité périnatale dans une étude portant sur plusieurs générations de rats, et en appliquant des facteurs d'incertitude de 10 pour la variation inter-espèces et de 3 pour l'extrapolation d'une LOAEL à une NOAEL.
- Dans son avis de 2008, le COT EVM a considéré que des expositions alimentaires britanniques supérieures à la valeur guide de l'EVM mais dans les limites de la DJT de 0,012 mg/kg de masse corporelle/jour ne devraient pas poser de problème toxicologique, même s'il avait constaté une aggravation de l'eczéma/dermatite de contact sous l'effet du nickel chez des sujets pré-sensibilisés (COT, 2008). Le COT avait antérieurement conclu que les enfants d'âge préscolaire (qui sont le plus exposés) présentent moins de risque que les adultes d'être sensibilisés et ne devraient donc pas être considérés comme un sous-groupe à risque.
- Le nickel est utilisé dans la synthèse de substances pharmaceutiques et fait partie des substances mentionnées dans la note explicative de l'EMA relative aux limites de teneur en résidus de catalyseurs ou réactifs métalliques. Cette note explicative classe le nickel dans la classe 1C, celle des métaux à risque toxique significatif, qui comprend également le molybdène, le chrome et le vanadium. Elle propose une EJA orale de 300 µg de Ni/jour (6 µg de Ni/kg/jour pour une personne de 50 kg), établie à partir d'une NOEL de 5 mg/kg/jour (d'après une étude de 2 ans chez le rat, Ambrose et al, 1976) et d'un facteur de sécurité bien supérieur à 800. Cette EJA est équivalente à

30 % de la dose de référence (RfD) applicable au nickel proposée par l'EPA.

Conclusions et recommandations

« la LLS pour le nickel est fixée à 0,14 mg/kg »

Le P-SC-EMB a décidé d'utiliser la DJT de 0,012 mg/kg de masse corporelle/jour (0,7 mg/jour) reposant sur des données humaines relevées chez des sujets sensibilisés au nickel plutôt que la valeur proposée par l'EVM déduite de données relevées chez l'animal.

Les données européennes récentes sur les apports étant rares, un facteur d'allocation de 20 % a été appliqué par défaut à la DJT pour l'exposition via des matériaux et objets en métaux et alliages pour contact alimentaire. En supposant qu'une personne de 60 kg consomme quotidiennement 1 kg de denrées alimentaires emballées et/ou préparées à l'aide de matériaux constitués de métaux ou alliages, la LLS pour le nickel est ainsi fixée à 0,014 mg/kg. Cette LLS protège également les sujets présentant une sensibilisation au nickel.

Indépendamment de la limite de libération, il est à noter que les objets plaqués de nickel ne conviennent pas au contact direct avec les denrées alimentaires.

Références

- Accominotti, M., Bost, M., Haudrechy, P., Mantout, B., Cunat, P.J., Comet, F., Mouterde, C., Plantard, F., Chambon, P., Vallon, J.J., (1998). Contribution to chromium and nickel enrichment during cooking of foods in stainless steel utensils. *Contact Dermatitis*, 38(6), pp. 305-3 10.
- AFSSA (2008). Avis de l'Afssa relatif à la demande d'informations générales sur la toxicité du Nickel dans la chaîne alimentaire.
- Ambrose, A.M., D.S. Larson, J.R. Borzelleca and G.R. Hennigar, Jr. 1976. Long-term toxicologic assessment of nickel in rats and dogs. *J. Food Sci. Technol.* 13: 181- 187.
- Anses (2011). Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2), Tome 1 : contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines et phyto-estrogènes.

- ATSDR (2005). Toxicological profile for nickel. US Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Disponible sur www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf.
- 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.
- Bolle, F., Brian, W., Petit, D., Boutakhrit, K., Feraille, G., van Looco, J. (2011). Tea brewed in traditional metallic teapots as a significant source of lead, nickel and other chemical elements. Food Additives and Contaminants – Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment, 28(9), pp. 1287-1293.
- COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Disponible sur <http://cot.food.gov.uk/sites/default/files/cot/vitmin2003.pdf>.
- COT (2008). COT Statement on the 2006 UK Total Diet Study of metals and Other Elements. Disponible sur <http://cot.food.gov.uk/sites/default/files/cot/cotstatementttds200808.pdf>.
- EFSA. (2006). Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. Scientific Committee on Food, Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies. February 2006.
- EFSA (2005) Opinion of the Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA) on a request from the Commission related to the Tolerable Upper Intake Level of Nickel. EFSA, Parma. Disponible sur www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/146.pdf.
- EMA/CHMP/SWP/4446/2000 (2008). Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents. Disponible sur www.ema.europa.eu.
- Flint, G.N., Packirisamy, S. (1997). Purity of food cooked in stainless steel utensils, Food Additives and Contaminants, 14 (2), p. 115-126.
- FSA (2009). Survey on measurement of the concentrations of metals and other elements from the 2006 UK total diet study. Food Survey Information Sheet 01/09 Disponible sur <http://tna.europarchive.org/20140306205048/http://multimedia.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsis0109metals.pdf>.
- Kuligowski, J., Halperin, K.M., (1992). Stainless steel cookware as a significant source of nickel, chromium, and iron. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 23(2), p. 211-215.
- National Food Agency of Denmark (1995): Food monitoring 1988-1992.
- Nickel Institute (2011) Where & Why Nickel is Used.

Disponible sur <http://www.nickelinstitute.org/en/NickelUseInSociety/AboutNickel/WhereWhyNickelIsUsed.aspx>.

- 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.
- 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
- OMS (2008). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 3^e édition incorporant les 1^{er} et 2^e addendums. Volume 1, Recommandations. Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/fr/.
- OMS (2011). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. Forth edition, Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/. RASFF (2011). Notification detail –2011. CKW.
Disponible sur https://webgate.ec.europa.eu/rasff-window/portal/index.cfm?event=notificationDetail&NOTIF_REFERENCE=2011.CKW.
- SCF (2003). Reports of the Scientific Committee for Food (31st series, 1993). Nutrient and Energy Intakes for the European Community. Commission of the European Communities.
- 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.
- 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.
- Veien, N.K., Menné, T. (1990). Nickel contact allergy and a nickel-restricted diet. *Seminars in Dermatology*, vol. 9, no. 3 9. 197-205.

Titane (Ti)

Le titane occupe la neuvième position dans le classement des éléments les plus courants de l'écorce terrestre. On le trouve dans un grand 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).

Sources et niveaux d'apport

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/CE). Le titane sert également d'additifs dans les encres alimentaires, le dentifrice et les produits pharmaceutiques (Whitehead, 1991).

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

Le titane est souvent utilisé sous forme d'alliages, ces derniers étant plus solides et plus résistants à la corrosion que le métal lui-même (Nordman et Berlin, 1986). On ne connaît toutefois aucune utilisation du titane dans des matériaux pour contact alimentaire. L'utilisation du titane a été proposée pour les matériaux au contact des liquides corrosifs ou délicats comme 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'acier inoxydable, qui contiennent en général moins de 1% de titane.

Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

L'extrême blancheur et brillance du dioxyde de titane a conduit à son utilisation intensive comme pigment blanc dans les peintures, les laques, les émaux (ou glaçure), les surfaçages de papier et les matières plastiques (Beliles, 1994 ; Nordman et Berlin, 1986). Les composés du titane sont également utilisés comme catalyseurs dans la fabrication des matières plastiques.

Libération

Le titane semble être pratiquement inerte, en raison du phénomène de passivation de surface 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 % V/V saturée avec 18-20 % de chlorure de sodium (Feliciani *et al.*, 1998).

Sécurité

- Le JECFA a évalué le dioxyde de titane en 1969 et a établi une DJA non limitée (JECFA, 1970).
- L'ingestion journalière de titane a été estimée à 0,3-1 mg/jour (Beliles, 1994 ; Whitehead, 1991).
- Les composés du titane sont généralement considérés comme faiblement absorbés par ingestion (Nordman et Berlin, 1986). Des études portant sur des alliages de titane utilisés dans des implants et sur des composés du titane employés en cosmétique et en pharmacie n'indiquent aucun effet local sur les tissus (Nordman et Berlin, 1986). Il existe une dichotomie toxicologique distincte entre le TiO_2 , la forme insoluble, non réactive et non métabolisée du titane, dénuée de toxicité, et les sels solubles, inorganiques, qui subissent un métabolisme normal avec absorption, diffusion et

Métaux et alliages pour contact alimentaire

excrétion (Beliles, 1994). Il existe toutefois peu d'informations sur le mode d'action du titane comme agent toxique Chapitre 2 – Titane (Ti)

et les données disponibles n'ont que peu ou pas d'intérêt pour la compréhension des actions toxiques du titane (Beliles, 1994).

- L'EFSA (2005) a approuvé l'évaluation du JECFA (1970) sur le titane et considéré qu'elle était confirmée par des études plus récentes portant sur la toxicité chronique et la carcinogénicité.

Conclusions et recommandations

« il convient de ne pas fixer de LLS pour le titane »

Le titane n'exerce aucun rôle biologique connu. Il existe une quantité détectable de titane dans le corps humain et si la majorité traverse l'organisme humain, la part absorbée est estimée à environ 0,8 mg/jour. Le corps humain peut tolérer de fortes doses de titane. Le titane (dioxyde de titane) a fait l'objet d'une évaluation en tant qu'additif alimentaire. Par conséquent, il convient de ne pas fixer de LLS pour le titane.

Références

- 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.
- Directive 95/2/CE du Parlement européen et du Conseil concernant les additifs alimentaires autres que les colorants et les édulcorants.
- EFSA (2005) Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on titanium dioxide. EFSA, Parma. Disponible sur www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/163.pdf.
- 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.
- JECFA (1970). Thirteenth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (Rome, 27 May-4 June 1969). World Health Organization, Geneva. 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.

Whitehead, J. (1991). Titanium. In.: Metals and their compounds in the environment. Occurrence, analysis and biological relevance. Ed.: Merian, E. VCH.

Vanadium (V)

Le vanadium est un métal blanc, brillant, mou ductile. Il possède une grande résistance à la corrosion par les composés alcalins ainsi les acides chlorhydrique et sulfurique. Ce métal, que l'on trouve dans certains minerais, est principalement utilisé dans les alliages. **et**

Sources et niveaux d'apport

Le vanadium se trouve principalement dans les fruits de mer et les champignons mais aussi dans de nombreux fruits et légumes même si ce n'est qu'en très faible quantité.

Aux Etats-Unis, l'apport alimentaire a été estimé à 6-18 µg/jour chez l'adulte (Pennington et Jones, 1987). Les résultats d'une étude double de l'alimentation espagnole a permis d'estimer l'apport alimentaire en vanadium à 156 µg/jour (Domingo, 2011).

L'Anses (2011) a estimé l'apport journalier moyen à 52 µg/jour (0,86 µg/kg de masse corporelle/jour) chez l'adulte et 1,06 µg/kg de masse corporelle/ jour chez l'enfant.

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

Le vanadium peut être utilisé dans les alliages pour la production d'outils tels que des lames de couteaux. L'acier de vanadium convient parfaitement bien à la



fabrication d'outils, d'axes et de couteaux ainsi qu'aux pièces Métaux et alliages pour contact alimentaire

détachées des machines rotatives. L'addition d'environ 1 % de vanadium à l'acier produit un alliage très résistant aux chocs.

La note d'information française n° 2004-64 sur les matériaux au contact des denrées alimentaires spécifie les limites suivantes pour le vanadium :

- acier (hors emballages) en % de la masse : 0,30,
- acier non revêtu pour emballage (fer noir) en % de la masse : 0,10.

Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

L'oxyde de vanadium est utilisé dans les pigments pour céramiques.

Libération

Aucune information n'est disponible.

Sécurité

- L'EVM (COT EVM, 2003) a évalué le vanadium mais n'a pas pu déduire de limite supérieure.
- L'American Food and Nutrition Board (FNB, 2001) a déduit une limite supérieure (LS) de 1,8 mg/jour pour le vanadium. Cette valeur est déduite d'une LOAEL de 7,7 mg/kg masse corporelle/jour (460 mg/jour), établie sur la base d'une étude chez le rat, pour une masse corporelle moyenne de 68,5 kg et avec application d'un facteur d'incertitude de 300. Cette limite supérieure a également été adoptée par Santé Canada (Ministère fédéral) qui a toutefois précisé que : « Bien qu'il n'ait pas été démontré que le vanadium présent dans les aliments puisse provoquer des effets indésirables chez les

humains, rien ne justifie l'ajout de vanadium aux aliments. Les suppléments de vanadium doivent être pris avec précaution. [La LS] a été fixé[e] à partir des effets indésirables observés chez des animaux de laboratoire. Ces données peuvent être utilisées pour fixer [la LS] chez les adultes, mais non chez les adolescents et les enfants. » (Santé Canada, 2004).

114

- L'EFSA (2004 ; 2009) a examiné les résultats du FNB (2001). L'absence de NOAEL et les données limitées concernant l'effet dose-réponse ont empêché l'EFSA de déduire une limite supérieure. Par ailleurs, l'EFSA a noté que des effets nocifs du vanadium avaient été observés sur les reins, la rate, les poumons et la pression artérielle des animaux. En outre, une toxicité sur le développement a également été constatée chez la progéniture des rats. En revanche, il a été noté qu'une dose d'exposition de 0,01-0,02 mg/jour est au moins 3 fois plus faible que la dose responsable d'effets gastro-intestinaux chez les sujets qui pratiquent le bodybuilding et prennent du vanadium comme complément alimentaire (EFSA, 2004 ; 2009).
- Le vanadium est utilisé dans la synthèse de substances pharmaceutiques et fait partie des substances mentionnées dans la note explicative de l'EMA relative aux limites de teneur en résidus de catalyseurs ou réactifs métalliques. Cette note explicative classe le vanadium dans la classe 1C, celle des métaux à risque toxique significatif, qui comprend également le molybdène, le nickel et le chrome. Elle propose une EJA orale de 300 µg/jour (6 µg de V/kg/jour pour une personne de 50 kg), en s'appuyant sur une NOEL de 0,5 mg/kg/jour (d'après une étude de 6 semaines chez l'homme, Dimond *et al.*, 1963) et en appliquant un facteur de sécurité de 80. Cette EJA recommandée est équivalente à 50 % de la RfD pour le NaVO₃ en administration sub-chronique, proposée par l'EPA et à 20 % de la RfD pour le VOSO₄ en administration chronique.



Conclusions et recommandations

« la LLS pour le vanadium est fixée à 0,01 mg/kg »

Le P-SC-EMB a décidé de suivre l'avis publié par l'EFSA. Les données de toxicité et le potentiel d'effets nocifs sur la santé ne permettent pas de confirmer une LLS déterminée sur la base de la limite supérieure du FNB/Santé Canada. C'est la raison pour laquelle le P-SC-EMB a décidé de s'appuyer sur les données d'exposition de l'EFSA pour établir la LLS. En utilisant la dose inférieure estimée à 0,01 mg/jour et en supposant qu'une personne de 60 kg consomme quotidiennement 1 kg de denrées alimentaires emballées et/ou préparées à l'aide de matériaux constitués de Métaux et alliages pour contact alimentaire

métaux ou alliages, la LLS pour le vanadium est ainsi fixée à 0,01 mg/kg. Cette LLS ayant été déduite de données d'exposition, l'application d'un facteur d'allocation n'est pas jugée nécessaire.

Références

- Anses (2011). Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2), Tome 1 : contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines et phytoestrogènes.
- COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Disponible sur <http://cot.food.gov.uk/sites/default/files/cot/vitmin2003.pdf>.
- Dimond, E.G., Caravaca J., Benchimol A. (1963). Vanadium: excretion, toxicity, lipid effect in man. *American Journal of Clinical Nutrition*, 12:49-53.
- Domingo, J.L., Perelló, G., Giné Bordonaba, J. (2011). Dietary Intake of Metals by the Population of Tarragona County (Catalonia, Spain): Results from a Duplicate Diet Study. *Biological Trace Element Research*, pp. 1-6.
- EFSA (2004) Opinion of the Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA) related to the Tolerable Upper Intake Level of Vanadium. EFSA, Parma. Disponible sur www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/33.pdf.
- EFSA (2006). Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. Scientific Committee on Food, Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies. February 2006.
- EFSA (2009). Vanadium citrate, bismaltolato oxo vanadium and bisglycinato oxo vanadium added for nutritional purposes to foods for particular nutritional uses and foods (including food supplements) intended for the general population and vanadyl sulphate, vanadium

pentoxide and ammonium monovanadate added for nutritional purposes to food supplements – Scientific Opinion of the Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food. Disponible sur www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/634.pdf.

EMEA/CHMP/SWP/4446/2000 (2008). Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents. Disponible sur www.ema.europa.eu.

Evans, W.W.H., Read, J.L., Caughlin, D. (1985). Quantification of results for estimating elemental dietary intakes of lithium, rubidium, strontium, molybdenum, vanadium and silver. *Analyst*, 110, 873-877.

116

FNB (2001). American Food and Nutrition Board, Institute of Medicine. Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc. (FNB). Note d'information No. 2004-64 du 6 mai 2004 relative aux matériaux au contact des denrées alimentaires.

Pennington, J.A.T., Jones, J.W. (1987). Molybdenum, nickel, cobalt, vanadium, and strontium in total diets. *Journal of the American Dietetic Association*, 87(12), p. 1644-1650.

Santé Canada (2004). Enquête sur la santé dans les collectivités canadiennes, cycle 2.2, Nutrition (2004) : Guide d'accès et d'interprétation des données. Apports nutritionnels de référence – Valeurs de référence relatives aux éléments (partie 3). Disponible sur http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/alt_formats/hpfb-dgpsa/pdf/surveill/cchs-guide-escc-fra.pdf.

Zinc (Zn)

Le zinc est un oligo-élément essentiel (Elinder, 1986). Il s'agit du 25^e élément le plus abondant et il est largement présent dans la nature (Beliles, 1994).

Le zinc existe sous forme d'ions zinc ou de sels de zinc. Ce métal est principalement utilisé pour la galvanisation, un procédé consistant à recouvrir le fer et l'acier de zinc afin d'empêcher la corrosion (Beliles, 1994). Le zinc protège le fer de la rouille car il est un agent réducteur plus puissant (Beliles, 1994). Il entre également dans la composition des engrais.

Sources et niveaux d'apport

Le zinc est présent dans la plupart des aliments et des boissons (ATSDR, 1992). Les principales sources alimentaires de zinc sont les viandes (en particulier les abats), les céréales complètes et les produits laitiers, notamment le fromage. Les huîtres et les cacahuètes peuvent en contenir respectivement jusqu'à 100 mg/kg et 30 mg/kg.

L'étude de l'alimentation totale britannique de 2006 a permis de déterminer, pour l'adulte, un niveau moyen d'exposition au zinc de 8,5 mg/jour (141 µg/kg de masse corporelle/jour) et un niveau élevé d'exposition de 16,1 mg/jour (268 µg/kg de masse corporelle/jour) (FSA, 2009). Plus récemment, les résultats d'une étude double de l'alimentation espagnole a permis d'estimer l'apport alimentaire en zinc à 6,8 mg/jour (Domingo, 2011). En Irlande, le niveau moyen et le 95^e percentile de l'apport de toutes origines, compléments alimentaires compris, étaient respectivement de 10,4 mg/jour et de 19,4 mg/jour

(IUNA, 2011). L'Anses (2011) a estimé l'apport journalier moyen pour les adultes à 7,9 mg/jour et le 95^e percentile à 13,3 mg/jour.

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

Le zinc est principalement utilisé dans la fabrication d'alliages non corrosifs, de laiton et de produits en fer ou en acier galvanisé (Elinder, 1986). Le zinc métallique sert couramment de revêtement antirouille et anticorrosion sur le fer ou les autres métaux (ATSDR, 2005). Le zinc métallique est également mélangé à d'autres métaux pour former des alliages tels que le laiton ou le bronze (ATSDR, 2005). Les produits galvanisés sont largement utilisés dans les appareils ménagers (Elinder, 1986). Le zinc peut contenir, comme impuretés, de faibles quantités de métaux plus toxiques tels que le cadmium (0,01-0,04 %) et le plomb (Elinder, 1986). L'emploi de zinc, d'alliages de zinc ou de zinc galvanisé dans les matériaux pour contact alimentaire est très limité.

Les aciers comportant un revêtement de zinc sont utilisés dans les silos servant à stocker les denrées alimentaires.

Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

Le sulfure de zinc est blanc-gris ou blanc-jaune, alors que l'oxyde de zinc est blanc. Ces deux sels sont utilisés pour fabriquer des peintures blanches, des céramiques et divers autres produits (ATSDR, 2005).

Zn

Libération

Le zinc est un métal relativement mou, présentant une forte tendance à réagir avec des composés inorganiques, par exemple pour former des oxydes, ainsi qu'avec des composés organiques (Elinder, 1986). Un certain nombre d'intoxications liées à des récipients en fer galvanisé

contenant des boissons acides telles que du jus d'orange ou des boissons alcoolisées ont été rapportées. Le zinc se dissout facilement dans les acides dilués et les bases (Beliles, 1994). Les ustensiles galvanisés peuvent libérer du zinc et du cadmium. Ils peuvent également libérer de l'hydrocarbonate de zinc dans les espaces confinés lorsqu'ils sont exposés à l'air et à l'humidité.

Les données relatives à la libération du zinc à partir de matériaux et objets pour contact alimentaire sont rares. Une étude, à savoir une enquête concernant des théières, a montré une libération de zinc comprise entre 0,9 mg/L et 40 mg/L sous l'effet d'une solution d'acide citrique (1 g/L) utilisée comme simulant de denrée alimentaire pendant une durée de contact de 30 min (Bolle, 2011).

Sécurité

- Le JECFA (1982) a établi une DJTMP de 0,3 à 1 mg/kg de masse corporelle/jour.
- La dose journalière nécessaire chez l'adulte est d'environ 15 mg/jour. Toutefois les besoins varient avec l'âge (JECFA, 1982).
- L'OMS (1993, 2008, 2011) considère que, pour l'eau de boisson, il n'est pas nécessaire d'établir une valeur guide reposant sur des critères de santé. Néanmoins, une eau de boisson contenant des concentrations supérieures à 3 mg/L peut ne pas être acceptable pour les consommateurs.
- Le zinc est l'un des oligo-éléments essentiels les plus répandus (Florence et Batley, 1980). L'absorption du zinc ingéré est très variable (10-90 %) (Elinder, 1986). Le zinc est un élément essentiel indispensable au bon fonctionnement d'un grand nombre de métallo-enzymes (ATSDR, 2005 ; Beliles, 1994). Il permet de réduire la toxicité du cadmium et du cuivre (Florence et Batley, 1980). Le zinc peut jouer le rôle de modificateur de la réponse carcinogène : une carence en zinc ou des concentrations excessivement élevées de zinc peuvent augmenter la prédisposition à une carcinogénèse (Beliles, 1994).

- Dans son évaluation, l'EVM (COT EVM, 2003) a déduit une limite supérieure de sécurité de 0,42 mg/kg de masse corporelle/jour (25 mg/jour) pour une supplémentation en zinc. Cette valeur repose sur une LOAEL de 50 mg/personne/jour pour l'inhibition, par le zinc de la superoxyde dismutase érythrocytaire (SODe), associée à un léger déficit de cuivre. Un facteur d'incertitude de 2 a été appliqué pour l'extrapolation d'une LOAEL à une NOAEL car l'effet correspond à une variation inconstante et minime d'un paramètre biochimique. Avec un apport alimentaire maximal supposé de 17 mg/personne/jour, une dose totale de 0,7 mg/kg de masse corporelle/jour ne devrait pas entraîner d'effet nocif.
- D'après des études plus récentes, le SCF (2003) et l'EFSA (2006) ont considéré que, pour le même paramètre d'évaluation (inhibition de la SODe), la valeur de 50 mg/jour représentait la NOAEL. En utilisant un facteur d'incertitude de 2 pour tenir compte du faible nombre de sujets étudiés, la limite supérieure a été fixée à 25 mg/jour. Par ailleurs, pour les enfants de 1 à 3 ans, une limite supérieure de 7 mg/jour a été extrapolée à partir de la limite supérieure établie pour l'adulte.
- Dans le rapport technique lié à l'évaluation des risques de l'Union européenne de 2008, la NOAEL orale globale de 50 mg/jour a été confirmée sur la base des mêmes études que celles utilisées par le SCF (2003). Aucun facteur d'incertitude supplémentaire n'a néanmoins été utilisé (JRC, 2008).
- Le zinc est utilisé dans la synthèse de substances pharmaceutiques et fait partie des substances mentionnées dans la note explicative de l'EMA relative aux limites de teneur en résidus de catalyseurs ou réactifs métalliques. Le zinc forme une série de composés organométalliques covalents comme les alkyles de Zn(O) qui servent de réactifs lors de la synthèse organique. Cette note explicative classe le zinc dans la classe 3, celle des métaux à risque toxique minime, qui comprend également le fer. Dans cette note explicative, l'EJA orale pour le zinc est fixée à 130 000 µg/jour (260 µg de Zn/kg/jour chez un patient de 50 kg) sur la base de la LOAEL humaine (US EPA, 2001) de 50 mg/jour, soit 1 mg/kg/jour, et des données sur les apports alimentaires (jusqu'à 0,2 mg Zn/kg/jour), avec une supplémentation en

Zn. On peut ainsi appliquer un facteur d'incertitude de 4, plus que suffisant pour passer de la LOAEL à la NOAEL par extrapolation. Cette EJA recommandée équivaut à 87 % de la RfD proposée par l'EPA pour le Zn.

Conclusions et recommandations

« la LLS pour le zinc est fixée à 5 mg/kg »

Le P-SC-EMB a décidé de suivre les avis publiés par le SCF (2003) et l'EFSA (2006) avec une limite supérieure déduite de 25 mg/jour.

Par ailleurs, des données sur les apports ont été fournies par de nombreux pays européens pour estimer l'exposition orale au zinc dans le cas le plus défavorable. Le calcul de l'apport provenant des denrées alimentaires et des compléments nutritionnels dans le cas le plus défavorable (95^e percentile) a abouti à un apport journalier de 20 mg/jour. Cette valeur étant inférieure à la limite de 25 mg/jour déduite des données toxicologiques, la différence de 5 mg/jour peut être attribuée à l'exposition aux matériaux et objets en métal et alliages pour contact alimentaire.

En supposant qu'une personne de 60 kg consomme quotidiennement 1 kg de denrées alimentaires emballées et/ou préparées à l'aide de matériaux constitués de métaux ou alliages, la LLS pour le zinc est donc fixée à 5 mg/kg.

Références

- AFNOR (2002). NF A36-712-1 Aciers hors emballage - Produits plats en acier avec revêtements métalliques destinés à entrer au contact des denrées, produits et boissons pour l'alimentation de l'homme et des animaux - Partie 1 : aciers (non inoxydables) revêtus de zinc ou d'un alliage de zinc. Disponible sur <http://www.boutique.afnor.org/norme/nf-a36-712-1/aciers-hors-emballage-produits-plats-en-acier-avec-revetements-metalliquesdestines-a-entrer-au-contact-des-denrees-produits-/article/633693/fa120416>.
- AFNOR (2006). NF A36-712-6 Aciers hors emballage - Produits plats en acier avec revêtement métallique destinés à entrer au contact des denrées, produits et

boissons pour l'alimentation de l'homme et des animaux - Partie 6 : aciers (non inoxydables) revêtus d'un alliage d'aluminium et de zinc. Disponible sur <http://www.boutique.afnor.org/norme/nf-a36-712-6/aciers-hors-emballage-produits-plats-en-acier-avec-revetement-metalliquedestines-a-entrer-au-contact-des-denrees-produits-et/article/692656/fa141950>.

Anses (2011). Anses (2011). Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2), Tome 1 : contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines et phyto-estrogènes.

ATSDR (2005). Toxicological profile for zinc. US Department of Health & Human Services.

Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Disponible sur www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60.pdf.

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.

Bolle, F., Brian, W., Petit, D., Boutakhrif, K., Feraille, G., van Loco, J. (2011). Tea brewed in traditional metallic teapots as a significant source of lead, nickel and other chemical elements. Food Additives and Contaminants – Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment, 28(9), pp. 1287-1293.

COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Disponible sur <http://cot.food.gov.uk/sites/default/files/cot/vitmin2003.pdf>.

Domingo, J.L., Perelló, G., Giné Bordonaba, J. (2011). Dietary Intake of metals by the Population of Tarragona County (Catalonia, Spain): Results from a Duplicate Diet Study. Biological Trace Element Research, pp. 1-6.

EFSA (2006). Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. Scientific Committee on Food, Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies.

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.

EMEA/CHMP/SWP/4446/2000 (2008). Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents. Disponible sur www.ema.europa.eu.

Florence, T.M., Batley, G.E. (1980). Chemical speciation in natural waters. CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry. p. 2 19-296.

FSA (2009). Survey on measurement of the concentrations of metals and other elements from the 2006 UK total diet study. Food Survey Information Sheet 01/09 Disponible sur <http://tna.europarchive.org/20140306205048/http://multimedia>.

food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsis0109metals.pdf.

IUNA (2011). National Adult Nutrition Survey. Irish Universities Nutrition Alliance. Disponible sur <http://www.iuna.net/wp-content/uploads/2010/12/National-AdultNutrition-Survey-Summary-Report-March-2011.pdf>.

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.

JRC (2008). European Union risk assessment report: Zinc oxide. Disponible sur <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/15064/1/lbna24587enn.pdf>.

OMS (1993). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. Volume 1, Recommandations. OMS (2008). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 3e édition incorporant les 1^{er} et 2^e addendums. Volume 1, Recommandations. Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/fr/.

OMS (2011). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 4^e édition, Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

SCF (2003). Opinion of the Scientific Committee on Food on the tolerable upper intake level of Zinc, European Commission, 2003. Disponible sur http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out177_en.pdf.

Contaminants et impuretés métalliques

Les métaux suivants sont des contaminants et impuretés pouvant être présents dans les matériaux et objets pour contact alimentaire.

| | |
|----|-----------|
| As | Arsenic |
| Ba | Baryum |
| Be | Béryllium |
| Cd | Cadmium |
| Li | Lithium |
| Hg | Mercure |
| Pb | Plomb |
| Tl | Thallium |

Arsenic (As)

L'arsenic est le 54^e élément le plus abondant de l'écorce terrestre, qui en contient 1,8 mg/kg jusqu'à une profondeur de 16 km. Il s'agit d'un

métalloïde notoirement toxique présentant de nombreuses formes allotropes :
- jaune (allotrope non métallique) - plusieurs formes noires et grises (métalloïdes).

On connaît plusieurs centaines de minéraux de ce type.
L'arsenic et ses composés sont utilisés comme leur pesticides, herbicides et insecticides. La teneur en arsenic de certains minerais de fer est similaire à leur teneur en phosphore. Ces deux substances se retrouvent dans la production de l'acier sous forme d'impuretés provenant des matières premières et/ou sous forme de contaminants et peuvent altérer la qualité de l'acier. La présence d'arsenic réduit en effet la résistance de l'acier aux chocs.

Sources et niveaux d'apport

Les fruits de mer et le poisson sont des denrées alimentaires riches en arsenic. De nombreux types de légumes contiennent également de l'arsenic (par exemple le chou et les épinards) (Schoof, 1999 ; Guéguen, 2011 ; Arnich, 2012). On en trouve également dans certaines sources d'eau potable.

L'étude d'un certain nombre d'hypothèses sur la part de l'arsenic inorganique dans l'arsenic total a permis d'estimer l'exposition à l'arsenic inorganique à partir des aliments et boissons dans 19 pays européens, en considérant les limites

supérieure et inférieure de concentrations. Cette Métaux et alliages pour contact alimentaire

exposition estimée était de 0,13-0,56 µg/kg de masse corporelle/jour pour la moyenne des consommateurs et de 0,37-1,22 µg/kg de masse corporelle/jour pour le 95^e percentile.

On estime généralement que l'exposition alimentaire à l'arsenic inorganique chez les enfants de moins de 3 ans représente 2 à 3 fois celle de l'adulte (EFSA, 2009). L'Anses (2011) a estimé la dose journalière moyenne d'arsenic inorganique à 0,28 µg/kg de masse corporelle/jour chez l'adulte et 0,39 µg/kg de masse corporelle/jour chez l'enfant (en fonction des limites supérieures de concentration).

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

Certains alliages peu courants destinés au contact alimentaire peuvent contenir de l'arsenic. Des types de laiton spéciaux sont obtenus en incorporant un ou plusieurs éléments supplémentaires comme l'étain, l'aluminium, le manganèse, le nickel, le fer, le silicium ou même l'arsenic. Ces éléments permettent d'améliorer les propriétés, en particulier les caractéristiques mécaniques, et surtout de renforcer la résistance à la corrosion.

En France, l'étain et les alliages d'étain ainsi que les objets revêtus exclusivement d'étain ou d'alliage d'étain ou partiellement étamés qui, à l'état de produits finis, sont destinés à entrer en contact direct, répété, avec des denrées alimentaires, ne doivent pas avoir une teneur d'arsenic supérieure à 0,030 % (Arrêté français du 28 juin 1912).

Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

L'arsenic entre dans la fabrication des produits suivants : verre, pigments, textiles, papier, adhésifs pour les métaux, céramiques et agents de protection du bois.

L'orpiment est un minéral de sulfure d'arsenic existant à l'état naturel ou produit artificiellement. En France, il est également connu sous le nom **130**

de jaune d'arsenic. Il a une belle couleur jaune d'or et est connu depuis 2000 ans avant J.C. Son utilisation comme pigment a été abandonnée à l'arrivée des pigments de cadmium au XIX^e siècle.

Libération

Aucune information n'est disponible.

Sécurité

- L'OMS, dans les Directives pour la qualité de l'eau de boisson (1993), a établi une valeur guide de 0,01 mg/L pour l'arsenic dans l'eau potable. Cette valeur a été appliquée dans les éditions suivantes des directives (2008 et 2011).
- En 1988, le JECFA a fixé une DHTP de 15 µg/kg de masse corporelle/semaine (2,1 µg/kg de masse corporelle/jour) pour l'arsenic (JECFA, 1989). En 2010, lors de la 72^e réunion du JECFA, l'arsenic a été réexaminé et l'approche BMD (benchmark dose) a été appliquée pour évaluer les données épidémiologiques disponibles. La limite inférieure de l'intervalle de confiance de la dose correspondant à une augmentation de 0,5 % de l'incidence du cancer du poumon (BMDL_{0,5}) a été déterminée pour l'arsenic inorganique à partir de ces données épidémiologiques, en appliquant une série d'hypothèses pour estimer l'exposition alimentaire totale à l'arsenic inorganique via l'eau de boisson et des aliments. La dose de référence ainsi obtenue était de 3,0 µg/kg de masse corporelle/jour (2-7 µg/kg de masse corporelle/jour selon les valeurs de l'exposition alimentaire totale estimée). Comme la DHTP établie antérieurement (JECFA 1989) se trouvait dans cet intervalle de valeurs, elle n'a plus été jugée appropriée et a été supprimée (JECFA, 2010).

- Dans son avis de 2008, le COT a considéré l'arsenic inorganique comme un agent génotoxique et carcinogène connu chez l'homme et a donc estimé que l'exposition devait être aussi basse que raisonnablement possible (COT 2008).
Métaux et alliages pour contact alimentaire
- L'EFSA (2009) a eu recours à une approche BMD pour évaluer l'arsenic, en utilisant les données des principales études épidémiologiques et en relevant d'autres résultats de modélisation. Une « réponse de référence » égale à 1 % de risque supplémentaire a été choisie, et les différentes valeurs de la limite inférieure de l'intervalle de confiance à 95 % de la dose correspondant à cette réponse (BMDL01) ont été considérées. Le cancer du poumon avait la plus faible BMDL01, avec un intervalle de 0,3-8,0 µg/kg de masse corporelle/jour. La marge entre l'exposition alimentaire estimée et cet intervalle est faible voire inexistante et par conséquent, la possibilité d'un risque pour les consommateurs ne peut être exclue.

Conclusions et recommandations

« la LLS pour l'arsenic est fixée à 0,002 mg/kg »

L'arsenic peut être présent sous forme d'impureté dans de nombreux métaux et alliages. Des efforts sont donc nécessaires pour éviter son éventuelle libération.

A la lumière des récentes évaluations du COT, de l'EFSA et du JECFA (COT, 2008 ; EFSA, 2009 ; JECFA, 2010), l'utilisation de la DHTP du JECFA (1989) comme base pour déduire une limite de libération spécifique n'a pas été jugée appropriée. Il a été décidé d'utiliser plutôt la valeur inférieure de la BMDL01 issue de l'évaluation de l'EFSA (2009), ce qui a donné une limite de 0,0003 mg/kg de masse corporelle/jour (0,018 mg/jour). L'arsenic étant considéré comme une impureté dans les matériaux métalliques, le P-SC-EMB a conclu que l'application d'un facteur d'allocation de 10 % aux valeurs toxicologiques de référence était raisonnable. En supposant qu'une personne

de 60 kg consomme quotidiennement 1 kg de denrées alimentaires emballées et/ou préparées à l'aide de matériaux constitués de métaux ou alliages, la LLS pour l'arsenic est ainsi fixée à 0,002 mg/kg.

132

Références

- Anses (2011). Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2), Tome 1 : contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines et phyto-estrogènes
- Arnich (2012). Dietary exposure to trace elements and health risk assessment in the 2nd French Total Diet Study, N. Arnich, V. Sirot, G. Rivière, J. Jean, L. Noël, T. Guérin, J.C. Leblanc, *Food and Chemical Toxicology* 50 (2012) 2432–2449.
- COT (2008). COT Statement on the 2006 UK Total Diet Study of Metals and Other Elements. Disponible sur <http://cot.food.gov.uk/sites/default/files/cot/cotstatementtds200808.pdf>.
- EFSA (2009). Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM) on Arsenic in Food. EFSA, Parma. Disponible sur www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/1351.pdf.
- Arrêté du 28 juin 1912 relatif à la coloration, à la conservation et à l'emballage des denrées alimentaires et des boissons. Disponible sur www.contactalimentaire.com/fileadmin/ImageFichier_Archive/contact_alimentaire/Fichiers_Documents/Brochure_JO/Arr_t_du_28_juin_1912.pdf.
- Guéguen (2011). Shellfish and Residual Chemical Contaminants Hazards, Monitoring, and Health Risk Assessment Along French Coasts, M. Guéguen, J.C. Amiard, N. Arnich, P.M. Badot, D. Claisse, T. Guérin, J.P. Vernoux, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, Volume 213, Pages 55-111.
- 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. Geneva. Disponible sur http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_776.pdf.
- JECFA (2010). Evaluation of certain food contaminants. Seventy-second meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. FAO/WHO, Rome. Disponible sur http://whqlibdoc.who.int/trs/who_trs_959_eng.pdf.
- OMS (1993). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. Volume 1, Recommandations.
- OMS (2008). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 3^e édition incorporant les 1^{er} et 2^e addendums. Volume 1, Recommandations. Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/fr/.

OMS (2011). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 4^e édition, Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

Schoof, R.A., Yost, L.J., Eickoff, J., Crecelius, E.A., Cragin. W., Meacher, D.M., Menzel, D.B. (1999). A market basket survey of inorganic food. *Food and Chemical Technology*, 37, 839-846.

Baryum (Ba)

Le minerai barytine est la matière première de laquelle sont dérivés pratiquement tous les composés du baryum.

En 1985, la production mondiale de barytine a été estimée à 5,7 millions de tonnes (OMS, 1990). Le baryum et ses composés sont utilisés dans une grande variété de produits industriels allant des céramiques lubrifiants. Il est également utilisé dans la fabrication d'alliages, comme agent de charge pour le papier, le savon, le caoutchouc et le linoléum et dans la fabrication de vannes (OMS, 1990).

aux

Sources et niveaux d'apport

Les principales sources de baryum dans l'alimentation humaine sont le lait, les pommes de terre et la farine. Certains produits céréaliers et certaines noix ont tendance à avoir une teneur élevée en baryum (p. ex. arachides, flocons de son et noix du Brésil) (OMS, 1990). Certaines espèces végétales accumulent le baryum lorsqu'elles poussent dans un sol riche en cet élément (OMS, 1990).

L'étude de l'alimentation totale britannique de 2006 a permis d'établir que les niveaux moyen et élevé d'exposition au baryum chez l'adulte étaient respectivement de 0,56 mg/jour (9,4 µg/kg de masse corporelle/jour) et de 2,72 mg/jour (45,3 µg/kg de masse corporelle/jour) (FSA, 2009).

L'Anses (2011) a estimé l'apport journalier moyen à 0,38 mg/jour (6,4 µg/kg de masse corporelle/jour) chez l'adulte et 10,2 µg/kg de masse corporelle/jour chez l'enfant.

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

Le baryum est présent sous forme d'impureté dans certains métaux et alliages. Il réagit fortement avec les métaux pour former des alliages métalliques. Le fer est le métal le plus résistant au baryum. Celui-ci forme des composés intermétalliques et des alliages avec le plomb, le potassium, le platine, le magnésium, le silicium, le zinc, l'aluminium et le mercure (Hansen, 1958). Le baryum métallique réduit les oxydes, les halogénures, les sulfures et la plupart des métaux moins réactifs, entraînant leur transformation à l'état élémentaire. C'est la raison pour laquelle il est utilisé dans des bains de sel fondu pour le traitement thermique des métaux. Les bromates métalliques $[\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2]$ sont utilisés pour préparer des bromates de terres rares et inhiber la corrosion dans les aciers à faible teneur en carbone. Il est utilisé dans le raffinage de l'aluminium et le tannage du cuir. Le chromate de baryum (BaCrO_4) est un pigment anticorrosion pour les métaux. Il est employé dans les alliages d'aluminium, de magnésium et de nickel pour des applications spécifiques.

Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

Le baryum et les composés du baryum sont employés dans les céramiques et comme agent de charge dans la fabrication du papier, du caoutchouc et des vannes.

Le chlorure de baryum (BaCl_2) trouve des applications dans différentes industries : pigments, laques, verre. Dans l'industrie de la teinture, il sert de mordant de coloration et d'agent de charge. Le chromate de baryum (BaCrO_4) est utilisé pour colorer le verre, la céramique et la porcelaine.

Libération

Aucune information n'est disponible.

136

Sécurité

- L'EPA (1985) a déduit une RfD de 0,2 mg/kg de masse corporelle / jour. En 2005, l'EPA a réévalué le baryum et a confirmé cette valeur de la RfD, en prenant toutefois en considération de nouvelles études et en appliquant une approche BMD fondée sur la limite inférieure de l'intervalle de confiance (BMDL). La RfD a ainsi été déduite de la BMDL5 de 63 mg/kg de masse corporelle/jour correspondant à une augmentation de 5 % du risque de néphropathie chez la souris, avec un facteur d'incertitude de 300 (100 pour la variabilité inter-espèces et 3 pour les déficiences de la banque de données).
- D'après les recommandations sur l'eau potable de Santé Canada (Ministère fédéral) (1990), l'apport moyen de baryum est estimé à 1 mg/jour.
- L'OMS (2001) a défini une DJT de 0,02 mg/kg de masse corporelle/ jour (1,2 mg/jour) à partir d'une étude épidémiologique. Cette étude a été menée auprès des populations de deux villes présentant de fortes différences au niveau des concentrations de baryum dans l'eau potable, cette concentration étant 70 fois plus élevée dans une ville que dans l'autre. Il n'a cependant pas été détecté de différence significative au niveau des effets cardiovasculaires. De la plus forte concentration de baryum dans l'eau potable des deux villes comparées a été déduite une DJT de 0,21 mg/kg de masse corporelle/jour, qui a ensuite été divisée par un facteur d'incertitude de 10 afin de tenir compte des déficiences de la banque de données et des éventuelles différences entre adultes et enfants.
- A partir d'une étude épidémiologique qui n'a mis en évidence aucun effet observable, l'OMS a établi dans les Directives pour la qualité de l'eau de boisson (1993) une valeur guide de 0,7 mg/L pour la concentration de baryum dans l'eau potable. Cette valeur a été maintenue dans les éditions suivantes (OMS, 2008 et 2011).
- Dans son avis de 2008, le COT a considéré que, la DJT de l'OMS s'appuyant sur des études ne montrant pas d'effets statistiquement significatifs, il était possible que la LOAEL soit beaucoup plus élevée que la NOAEL et que, par

conséquent, la DJT soit trop prudente (COT, Métaux et alliages pour contact alimentaire

2008). Le COT a conclu que des expositions jusqu'à 4 fois supérieures à la DJT ne présentaient pas obligatoirement de problème toxicologique.

Ba

Ba

Conclusions et recommandations

« la LLS pour le baryum est fixée à 1,2 mg/kg »

Le P-SC-EMB a décidé d'utiliser la RfD de l'EPA, à savoir 0,2 mg/kg de masse corporelle/jour (12 mg/kg/jour) pour déduire la LLS. Le baryum étant considéré comme une impureté dans les matériaux métalliques, le P-SC-EMB a conclu que l'application d'un facteur d'allocation de 10 % à la valeur toxicologique de référence était raisonnable. En supposant qu'une personne de 60 kg consomme quotidiennement 1 kg de denrées alimentaires emballées et/ou préparées à l'aide de matériaux constitués de métaux ou alliages, la LLS pour le baryum est ainsi fixée à 1,2 mg/kg.

Références

- Anses (2011). Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2), Tome 1 : contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines et phytoestrogènes.
- COT (2008). COT Statement on the 2006 UK Total Diet Study of Metals and Other Elements. Disponible sur <http://cot.food.gov.uk/sites/default/files/cot/cotstatementtds200808.pdf>.
- EPA (1985). US Environmental Protection Agency Health advisory – Barium. Office of Drinking Water.
- EPA (2005). Toxicological Review of Barium and Compounds. In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). US Environmental Protection Agency. Washington, DC. EPA/635/R-05/001. Disponible sur www.epa.gov/IRIS/toxreviews/0010tr.pdf.
- FSA (2009). Survey on measurement of the concentrations of metals and other elements from the 2006 UK total diet study. Food Survey Information Sheet 01/09 Disponible sur

<http://tna.europarchive.org/20140306205048/http://multimedia.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsis0109metals.pdf>.

Hansen, M. (1958). Constitution of binary alloys. New York, McGraw-Hill Book Company, Inc.

138

OMS (1990). World Health Organization Geneva Environmental Health Criteria 107– Barium. Disponible sur www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc107.htm.

OMS (1993). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. Volume 1, Recommandations.

OMS (2001). Concise International Chemical Assessment Document 33 – Barium and Barium Compounds. World Health Organization, Geneva. Disponible sur <http://whqlibdoc.who.int/publications/2001/9241530332.pdf>.

OMS (2008). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 3^e édition incorporant les 1^{er} et 2^e addendums. Volume 1, Recommandations. Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/fr/.

OMS (2011). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 4^e édition, Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/. Santé Canada (1990). Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : Documents techniques, Baryum. Disponible sur http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/barium-baryum/bariumbaryum-fra.pdf.

Béryllium (Be)

Le béryllium a le point de fusion le plus élevé de tous les métaux légers. Il est plus léger et six fois plus résistant que l'aluminium. Sa ductilité est supérieure d'un tiers à celle de l'acier. Il présente une excellente conductivité thermique, n'est pas magnétique et résiste à l'acide nitrique concentré. Dans les conditions normales de température et de pression, le béryllium résiste à l'oxydation lorsqu'il est exposé à l'air. Il se forme une fine couche d'oxyde qui le rend assez dur pour lui permettre de rayer le verre. Dans la nature, on le trouve principalement sous forme d'oxydes ou d'aluminosilicates de béryllium complexes appelés béryls, dont les représentants les plus connus sont des pierres précieuses telles que l'émeraude et l'aigue-marine.

En raison de sa rareté dans la nature (3 mg/kg), le béryllium ne pose pas de problème environnemental particulier. En revanche, son utilisation industrielle dans les mines de charbon, l'industrie aéronautique et celle des armes nucléaires a contribué à sa dispersion dans l'air et dans l'environnement et ainsi à la contamination de l'eau, du sol, de l'air et du corps humain (Mroz, 2001).

Son emploi en dentisterie dans les prothèses dentaires a également suscité des controverses (Mroz, 2001). Il est principalement employé comme agent durcissant dans certains alliages, comme le moldamax, un alliage de cuivre-béryllium utilisé pour la fabrication de moules pour matières plastiques.

Ses alliages sont légers, rigides, résistants à la chaleur, et possèdent un faible coefficient de dilatation. Il est incorporé dans certains alliages spéciaux, par exemple des matériaux utilisables pour le frottement.

Sources et niveaux d'apport

Aux Etats-Unis, l'EPA (1998) a estimé l'apport de béryllium via l'eau et les aliments à 0,42 µg/jour (0,12 µg/jour pour les aliments et 0,3 µg/jour pour l'eau). Une part importante proviendrait donc de l'eau de boisson. En revanche, l'OMS (2008 et 2011) indique qu'il est peu probable de trouver du béryllium dans l'eau de boisson, et il a par conséquent été exclu de la détermination des valeurs guides. Les résultats d'une étude double de l'alimentation espagnole a permis d'estimer l'apport alimentaire en béryllium à 19 µg/jour (Domingo, 2011).

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

Le béryllium peut être présent sous forme d'impureté dans certains métaux et alliages, même s'il est rarement utilisé comme composant d'alliage. En théorie, il est très improbable que du béryllium entre au contact des aliments, mais son utilisation en plomberie, en chaudronnerie et en tuyauterie ne peut être exclue.

Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

L'oxyde de béryllium peut éventuellement être utilisé dans l'industrie des céramiques, mais aucun élément n'indique qu'il est employé dans des céramiques en contact avec des aliments.

Libération

Aucune information n'est disponible.

Sécurité

- L'EPA (EPA, 1998) a recommandé pour le béryllium une RfD de 0,002 mg/kg de masse corporelle/jour (soit 0,12 mg/jour pour une personne de 60 kg). L'EPA (1987) avait estimé les apports en béryllium via l'eau et les aliments aux Etats-Unis à 0,423 µg/jour, c'est-à-dire une dose négligeable par rapport à la RfD.
- Les documents Environmental Health Criteria (OMS, 1990) et, plus récemment, Concise International Chemical Assessment (IPCS INCHEM, 2001) montrent qu'il n'existe que peu de données sur la toxicité orale du béryllium, et que l'essentiel des informations disponibles concerne la toxicité par inhalation, notamment les effets de l'inhalation chez les travailleurs soumis à une exposition professionnelle. Le CICAD a établi une dose tolérable par voie orale de 0,002 mg/kg de masse corporelle/jour (CICAD, 2001). Cette valeur, considérée comme égale à la NOAEL, a été estimée en utilisant la BMD10 de 0,46 mg/kg de masse corporelle/jour à la limite inférieure de l'intervalle de confiance à 95 % correspondant à une incidence de 10 % de lésions de l'intestin grêle chez des chiens soumis à une exposition chronique au sulfate de béryllium tétrahydraté. Il a également été appliqué un facteur d'incertitude de 300 (10 pour la variation interspèces, 10 pour la variation intra-espèce et 3 pour les déficiences de la banque de données en raison du manque de données relatives aux effets sur le développement ou au mode d'action, ce qui laisse supposer un éventuel problème).

Conclusions et recommandations

« la LLS pour le béryllium est fixée à 0,01 mg/kg »

Les preuves de toxicité élevée du béryllium impliquent de limiter toute libération potentielle de cet élément.

La LLS du béryllium a été déterminée en s'appuyant sur l'apport oral tolérable de 0,002 mg/kg de masse corporelle/jour (0,12 mg/jour) établie dans le CICAD de 2001 (IPCS INCHEM, 2001). Le béryllium étant considéré comme une impureté dans les matériaux métalliques, le P-SC-EMB a conclu que

l'application d'un facteur d'allocation de 10 % à la valeur toxicologique de référence était raisonnable. En supposant qu'une personne de 60 kg consomme quotidiennement 1 kg de denrées alimentaires emballées et/ou préparées à l'aide de matériaux constitués de métaux ou alliages, la LLS pour le béryllium est ainsi fixée à 0,01 mg/kg.

Références

- Domingo, J.L., Perelló, G., Giné Bordonaba, J. (2011). Dietary Intake of Metals by the Population of Tarragona County (Catalonia, Spain): Results from a Duplicate Diet Study. *Biological Trace Element Research*, pp. 1-6.
- EPA (1987). Health Assessment Document for Beryllium. EPA/600/8-84/026F
- EPA (1998). Toxicological review of Beryllium and compounds. EPA/635/R-98/008. Disponible sur www.epa.gov/iris/toxreviews/0012tr.pdf.
- IPCS INCHEM (2001). Beryllium and beryllium compounds. Disponible sur www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad32.htm.
- Mroz, M.M., Balkissoon, R., Newman, L.S. (2001). Beryllium. In: Bingham E., Cohns B., Powell C. (eds.). *Patty's Toxicology, Fifth Edition*. New York: John Wiley & Sons 2001, 177-220.
- OMS (1990). Environmental Health Criteria 106. Beryllium. Disponible sur www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc106.htm.
- OMS (2008). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 3^e édition incorporant les 1^{er} et 2^e addendums. Volume 1, Recommandations. Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/fr/.
- OMS (2011). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 4^e édition, Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

Cadmium (Cd)

Le cadmium est un des éléments métalliques les plus préoccupants présents dans l'alimentation et l'environnement de l'homme. Le cadmium est largement répandu. On le trouve en effet dans tous les sols et toutes les roches, y compris dans le charbon, à de très faibles concentrations ($< 0,1$ mg/kg) (ATSDR, 2008, 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 (Codex Standard 193 – 1995) et les procédures analytiques actuelles permettent de mesurer des concentrations beaucoup plus faibles de ce métal dans les milieux 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 constituer des sources significatives de cadmium (Friberg *et al.*, 1986). Le cadmium métallique était autrefois utilisé comme agent d'anticorrosion déposé par bain électrolytique sur l'acier (Friberg *et al.*, 1986). Le cadmium peut être remplacé par d'autres matériaux moins toxiques, par exemple dans les batteries.

Sources et niveaux d'apport

Le cadmium se trouve dans la plupart des denrées alimentaires, à une concentration de $0,005$ - $0,1$ mg/kg (Friberg *et al.*, 1986). Certains aliments, par exemple les champignons, les rognons et les huîtres peuvent en contenir des concentrations beaucoup plus élevées (Friberg *et al.*, 1986).

Les teneurs les plus faibles en cadmium sont relevés dans les produits laitiers et les boissons (Commission européenne, 2004). Les légumes, les céréales et les produits céréaliers sont les principales sources d'ingestion de cadmium.

L'exposition alimentaire moyenne établie dans les pays européens est de 2,3 µg/kg de masse corporelle/semaine et l'exposition élevée est de 3,0 µg/kg de masse corporelle/semaine. En raison de leur importante consommation de céréales, de noix, de graines oléagineuses et de légumes secs, les végétariens ont une exposition alimentaire beaucoup plus élevée, pouvant atteindre 5,4 µg/kg de masse corporelle/semaine. Les consommateurs réguliers de mollusques bivalves et de champignons sauvages présentent également des expositions alimentaires plus importantes respectivement égales à 4,6 µg/kg de masse corporelle/semaine et à 4,3 µg/kg de masse corporelle/semaine. L'Anses (2011) a estimé l'apport journalier moyen à 1,12 µg/kg de masse corporelle/semaine chez l'adulte et 1,68 µg/kg de masse corporelle/semaine chez l'enfant.

La cigarette peut contribuer à une exposition interne similaire à celle de l'alimentation. La poussière de maison peut également constituer une source d'exposition importante pour les enfants (EFSA, 2009).

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

Le règlement (CE) n° 1907/2006 interdit l'utilisation d'ustensiles cadmiés lors de la transformation et de la préparation des aliments. Le cadmium peut être présent sous forme d'impureté dans les tuyaux galvanisés par le zinc et les soudures (Friberg *et al.*, 1986).

Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

Le sulfure de cadmium et le sélénure de cadmium ont été utilisés comme pigments de couleur rouge, jaune et orange dans les matières plastiques et divers types de peintures (Friberg *et al.*, 1986). Le stéarate de cadmium servait dans le passé de stabilisant dans les matières plastiques (Friberg *et al.*, 1986). Le cadmium peut aussi être employé comme pigment dans certains types d'émail appliqué sur les matériaux pour contact alimentaire. Le cadmium lixiviable dans les poteries émaillées et les glaçures peut être une source de contamination.

Libération

Les informations relatives à la libération du cadmium sont limitées. Comme le zinc, le cadmium perd son lustre à l'air humide, et il est rapidement corrodé par le NH_3 et le SO_2 aqueux. Il est facilement attaqué par la plupart des acides, mais plus lentement que le zinc (Beliles, 1994). Une étude évaluant le cadmium libéré par des coupes en étain a pu être identifiée. Des mesures réalisées avec différentes boissons (p. ex. vin, bière) et simulants (p. ex. vinaigre, acide acétique à 3 %) ont montré que la quantité de cadmium libérée variait d'une valeur inférieure au seuil de détection (bière) à 8,2 $\mu\text{g/L}$ (acide acétique à 3 %) (Dessuy, 2011).

Sécurité

- Le JECFA (1993) a établi une DHTP de 0,007 mg/kg de masse corporelle/ semaine, en précisant que « la DHTP ne prend pas en compte de facteur de sécurité » et que « la marge de sécurité est relativement faible entre l'exposition due à l'alimentation standard et une exposition entraînant des effets nocifs ». Cette valeur a été confirmée par le JECFA en 2003. Au cours de sa 73^e réunion en 2010, le JECFA a retiré la DHTP de 0,007 mg/kg de masse corporelle/semaine pour la remplacer par une dose mensuelle tolérable provisoire (DMTP) de 0,025 mg/kg de masse corporelle/mois en raison de la demi-vie exceptionnellement longue du cadmium (JECFA, 2010).
- L'OMS, dans les Directives pour la qualité de l'eau de boisson (1993), a établi une valeur guide de 0,003 mg/L pour le cadmium dans l'eau

potable. Cette valeur a été maintenue dans les éditions suivantes (OMS, 2008 et 2011).

- Dans l'UE, la limite fixée pour le cadmium dans l'eau de boisson est de 0,005 mg/L (Directive du Conseil 98/83/CE).
- Le cadmium occupe une place unique parmi les métaux car il combine une toxicité à faible dose, une longue demi-vie biologique (environ 30 ans chez l'homme), un faible taux d'élimination par l'organisme et un stockage prédominant dans les tissus mous (foie et reins) (Beliles, 1994). La DHTP est basée sur les lésions rénales et la longue demi-vie du cadmium. Les effets du cadmium chez l'homme sont multiples : néphrotoxicité, toxicité osseuse, toxicité cardiovasculaire, génotoxicité et effets sur la reproduction et le développement (Communauté européenne, 1996). L'exposition au cadmium peut également provoquer des lésions rénales (Beliles, 1994). Des pics occasionnels d'ingestion de cadmium peuvent engendrer une augmentation considérable de sa fraction absorbée (Lind, 1997). L'ingestion d'aliments ou de boissons fortement contaminés entraîne des effets gastro-intestinaux aigus se traduisant par une diarrhée et des vomissements (Friberg *et al.*, 1986). Environ 5 % du cadmium ingéré sont absorbés (Friberg *et al.*, 1986). La spéciation du cadmium dans les aliments peut être importante pour l'évaluation des risques sanitaires associés à des zones contaminées par le cadmium ou à une forte ingestion de cadmium (OMS, 1992). La biodisponibilité du cadmium varie en fonction de la forme sous laquelle il se présente. Chez la souris, par exemple, il a été démontré que la biodisponibilité du cadmium d'origine animale était plus faible que celle du cadmium d'origine végétale (Lind, 1997). La cuisson ne semble pas altérer la biodisponibilité du cadmium d'origine animale.
- L'EFSA (2009) a établi pour le cadmium une dose hebdomadaire tolérable (DHT) de 0,0025 mg/kg de masse corporelle/semaine. Cette DHT a été déduite des données dose-réponse relevées entre les concentrations urinaires de cadmium et la bêta-2-microglobuline (B2M) urinaire, un marqueur des effets au niveau des tubules rénaux. L'utilisation de la limite inférieure de l'intervalle de confiance de la dose correspondant à une augmentation de 5 % de la prévalence d'une

élévation de la B2M a donné une limite de 1 µg de Cd par gramme de créatinine. L'apport alimentaire de cadmium correspondant à une concentration inférieure à 1 µg de Cd par gramme de créatinine urinaire a ensuite été estimé à partir des données d'exposition et a finalement abouti à la DHT indiquée ci-dessus.

Conclusions et recommandations

« le P-SC-EMB a décidé de fixer la LLS à 0,005 mg/kg »

L'emploi du cadmium dans les métaux et les alliages des matériaux pour contact alimentaire est inacceptable en raison de sa très longue demi-vie (environ 30 ans chez l'homme) et de sa haute toxicité.

Les équipements cadmiés doivent comporter un revêtement.

La LLS a été déduite de l'évaluation de l'EFSA (2009), plutôt que de celle du JECFA (2010), car la première conduisait à une limite plus prudente. L'utilisation de la DHT de 0,0025 mg/kg de masse corporelle/semaine de l'EFSA (2009) comme point de départ a abouti à une DJT de 0,00036 mg/kg de masse corporelle/jour (0,02 mg/personne/jour).

En appliquant un facteur d'allocation de 10 % à la valeur toxicologique de référence et en supposant qu'une personne de 60 kg consomme quotidiennement 1 kg de denrées alimentaires emballées et/ou préparées à l'aide de matériaux constitués de métaux ou alliages, la LLS calculée pour le cadmium serait de 0,002 mg/kg. Néanmoins, le P-SC-EMB a décidé de fixer la LLS à 0,005 mg/kg, en accord avec la limite fixée pour le cadmium dans la Directive du Conseil 98/83/CE (Commission européenne, 1998).

Cette valeur correspond à un facteur d'allocation de 25 %.

Références

Anses (2011). Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2), Tome 1 : contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines et phytoestrogènes

ATSDR (2008). Draft Toxicological profile for cadmium. US department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Disponible sur www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf.

Codex Standard 193-1995. Codex General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed ; Adopted 1995 ; Revised 1997, 2006, 2008, 2009 ; Amended 2009, 2010.

Commission Européenne (1998). Directive 98/83/CE du Conseil du 3 Novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

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.

Dessuy, M.B., Vale, M.G.R., Welz, B., Borges, A.R., Silva, M.M., Martelli, P.B. (2011). Determination of cadmium and lead in beverages after leaching from pewter cups using graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 85(1), p. 681-686. EFSA (2009). Cadmium in food – Scientific opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). EFSA, Parma.

Disponible sur <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/980.pdf>.

European Commission (2004). Directorate-General Health and Consumer Protection. Assessment of the dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of EU Member States. March 2004. Disponible sur http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/scoop_3-2-11_heavy_metals_report_en.pdf.

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.

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.

JECFA (2003). Evaluation of certain food additives and contaminants: sixty-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO technical report series ; 922.

JECFA (2010). Joint FAO/WHO expert committee on food additives. Seventy-third meeting. JECFA/73/SC.

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.

OMS (1992). World Health Organization Environmental Health Criteria 134. Cadmium. Ed.: Friberg, L., Elinder, C.G., Kjellström, T. IPCS, Geneva.

Métaux et alliages pour contact alimentaire

OMS (1993). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. Volume 1, Recommandations.

OMS (2008). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 3^e édition incorporant les 1^{er} et 2^e addendums. Volume 1, Recommandations.

Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/fr/

OMS (2011). Directives pour la qualité de l'eau de boisson. 4^e édition, Disponible sur www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/. Règlement (CE) n° 1907/2006 (REACH).

Lithium (Li)

Le lithium est un métal mou, de couleur blanc argenté, qui se ternit et s'oxyde très rapidement au contact de l'air et de l'eau (Winter, 2007).

Le lithium est largement répandu sur la planète, mais ne se trouve pas sous forme métallique en raison de sa grande réactivité (Beliles, 1994). On le trouve essentiellement sous forme d'impureté dans les sels d'autres métaux alcalins. Le lithium est l'élément solide le plus léger. Il est principalement utilisé dans la fabrication de certains alliages de haute performance destinés à l'aéronautique. Le lithium est le métal ayant la plus faible masse moléculaire, ainsi que le métal le plus léger puisque sa masse volumique ne représente que la moitié de celle de l'eau.

Conformément à loi de

Dulong et Petit, il s'agit du solide possédant la plus grande capacité thermique massique (Winter, 2007).

Les sels de lithium tels que le carbonate, le citrate et l'orotate de lithium sont utilisés comme régulateurs de l'humeur dans le traitement des troubles bipolaires et celui des troubles du sommeil (Winter, 2007).

Sources et niveaux d'apport

Certaines denrées alimentaires contiennent du lithium à des concentrations de 0,012-3,4 mg/kg. Les principales sources alimentaires identifiées sont les graines et les légumes (Schrauzer, 2002).

Dans de nombreux pays, l'apport journalier moyen estimé est de 350-1500 µg/jour (Schrauzer, 2002). L'Anses (2011) a estimé l'apport

Métaux et alliages pour contact alimentaire



journalier moyen à 48,2 µg/personne /jour chez l'adulte et 19,8 µg/personne/jour chez l'enfant. Chez l'adulte, les principales sources alimentaires de lithium sont l'eau (35 %), le café et d'autres boissons chaudes.

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

Les alliages de haute performance associant le lithium à l'aluminium, au cadmium, au cuivre et au manganèse sont utilisés dans la fabrication de pièces mécaniques de haute qualité mais aucun élément n'indique que de tels alliages entrent au contact des aliments.

Autres matériaux en contact avec des denrées alimentaires

Le lithium est parfois utilisé dans les verres et les céramiques à faible dilatation thermique.

Libération

Aucune information n'est disponible.

Sécurité

- Le RIVM (1991) a défini une DJT de 0,008 mg/kg de masse corporelle/ jour (0,48 mg/jour). Cette limite a été déduite d'études d'exposition orale sur 90 jours chez le rat, de données de mutagénicité et de l'utilisation thérapeutique des sels de lithium.



Conclusions et recommandations

« la LLS pour le lithium est fixée à 0,048 mg/kg »

D'après les rares informations disponibles, la LLS a été déduite de la DJT de 0,008 mg/kg de masse corporelle/jour (0,48 mg/jour) établie par le RIVM (1991). Le lithium étant considéré comme une impureté dans les matériaux métalliques, le P-SC-EMB a conclu que l'application d'un facteur d'allocation de 10 % à la valeur toxicologique de référence était raisonnable. En supposant qu'une personne de 60 kg consomme quotidiennement 1 kg de denrées alimentaires emballées et/ou préparées à l'aide de matériaux constitués de métaux ou alliages, la LLS pour le lithium est ainsi fixée à 0,048 mg/kg.

Références

Anses (2011). Etude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2), Tome 1 : contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines et phytoestrogènes.

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. RIVM (1991). Summary based on the report RIVM Nr. 105/76 Tox, prepared for EEC SC-Food Working Group Packaging Materials, Sept. 1991.

Schrauzer, G.N. (2002). Lithium: Occurrence, dietary intakes, nutritional essentiality. *Journal of the American College of Nutrition*, 21(1), p. 14-21.

Winter, M.J. (2007) Chemistry: Periodic Table: lithium: historical information. Disponible sur www.webelements.com/lithium/history.html.

Mercure (Hg)

Le mercure, en particulier le mercure organique, fait partie des métaux les plus dangereux pour la santé humaine.

Le mercure présent dans l'air ambiant provient principalement de l'activité volcanique et industrielle (Norme Codex, 193-1995). Près de 100 tonnes de mercure sont libérées chaque année dans l'atmosphère par combustion d'énergies fossiles, fusion des minerais sulfurés, fabrication de ciment et chauffage d'autres matériaux contenant du mercure (Florence et Batley, 1980). Le méthylmercure est biosynthétisé par les microorganismes à partir du mercure inorganique

(ATSDR, 1999). Ce méthylmercure se retrouve dans les aliments et en particulier dans le poisson et les fruits de mer. D'importants efforts ont été déployés au cours des dix dernières années pour supprimer ou réduire la contamination des denrées alimentaires par le mercure.

Hg

Sources et niveaux d'apport

Les denrées alimentaires contiennent du mercure à des concentrations de 0,005-0,050 mg/kg. La principale source alimentaire de méthylmercure est le poisson, qui en contient 2-4 mg/kg. Le teneur moyenne en 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 méthylmercure (Beliles, 1994 ; Berlin, 1986). Le règlement (CE)

n°1881/2006 spécifie les teneurs maximales de mercure tolérables dans le poisson et les compléments alimentaires.

La Commission européenne, DG-SANCO (2004), a estimé que l'apport alimentaire moyen de mercure dans 13 états européens était de 0,006 mg/jour (0,1 µg/kg de masse corporelle/jour). Dans l'étude de l'alimentation totale britannique de 2006, les niveaux moyen et élevé d'exposition au mercure chez l'adulte étaient respectivement de 0,02-0,05 µg/kg de masse corporelle/jour et de 0,1-0,13 µg/kg de masse corporelle/jour (FSA, 2009).

Hg

L'Anses (2011) a estimé que l'apport journalier moyen de mercure inorganique était de 0,006-0,180 µg/kg de masse corporelle/jour chez l'adulte et de 0,014-0,260 µg/kg de masse corporelle/jour chez l'enfant (d'après les limites inférieures ou supérieures de concentration). L'apport journalier moyen de mercure organique via le poisson ou les fruits de mer a été estimé à 0,017 µg/kg de masse corporelle/jour chez l'adulte et 0,022 µg/kg de masse corporelle/jour chez l'enfant.

Les autres sources de mercure peuvent être les procédés industriels chlore-alcali, l'industrie électrique, la fabrication de peintures, les instruments, les produits de l'agrochimie et d'autres objets spécialisés.

Le mercure tend à former des alliages (amalgames) avec pratiquement tous les autres métaux, sauf le fer (Beliles, 1994). Les amalgames dentaires contiennent de l'étain et de l'argent (et parfois de l'or) dissous dans du mercure (Beliles, 1994).

La sécurité d'emploi des amalgames dentaires et de leurs substituts fait l'objet d'une évaluation spécifique du risque par le Comité scientifique des risques sanitaires émergents et nouveaux (CSRSEN). L'emploi des amalgames dentaires a été interdit au Danemark, en Norvège et en Suède et a également été déconseillé dans les autres pays de l'Union européenne (Ministère norvégien de l'environnement, 2007 ; Ministère suédois de l'environnement, 2009 ; Commission européenne, 2008).

Matériaux métalliques en contact avec les denrées alimentaires

En raison de ses propriétés physico-chimiques et, en particulier, de sa toxicité connue, le mercure n'est pas utilisé dans les matériaux pour contact alimentaire.

Libération

Aucune information n'est disponible.

Sécurité

- Le JECFA (1978/1988) a établi une DHTP de 0,005 mg/kg de masse corporelle/semaine pour le mercure, mais avec un maximum de 0,0033 mg/kg de masse corporelle/semaine pour le méthylmercure. Il était toutefois noté que cette DHTP ne protégeait peut-être pas le fœtus de manière appropriée. En 2010, une nouvelle DHTP de 0,004 mg/kg de masse corporelle/semaine a été établie pour le mercure inorganique dans les aliments autres que le poisson et les fruits de mer (JECFA, 2010). La DHTP antérieure fixée pour le mercure total a été retirée. La nouvelle DHTP de 0,004 mg/kg de masse corporelle/semaine repose sur la limite inférieure de l'intervalle de confiance de la dose correspondant à une augmentation de 10 % du poids relatif du rein chez le rat mâle (BMDL10 = 0,06 mg/kg de masse corporelle/jour), l'application d'un facteur d'incertitude de 100 et l'extrapolation à une limite hebdomadaire.
- L'OMS, dans les Directives pour la qualité de l'eau de boisson (1993), a fixé une valeur guide de 0,001 mg/L pour le mercure total dans l'eau potable. Néanmoins, la 3^e édition des directives définit une valeur guide de 0,006 mg/L uniquement pour le mercure inorganique dans l'eau potable (OMS, 2008). Cette valeur a été retenue pour la 4^e édition (OMS, 2011).
- Le mercure, sous sa forme métallique, a peu de risque de provoquer une intoxication par ingestion. En revanche, ses vapeurs exposent à un risque toxique. Le méthylmercure est la forme la plus toxique de