

RECOMMANDATION DE LA COMMISSION

du 3 mars 1999

concernant un programme communautaire coordonné de contrôle pour 1999 pour garantir le respect des teneurs maximales en résidus de pesticides dans et sur les céréales et certains produits d'origine végétale, y compris les fruits et légumes

[notifiée sous le numéro C(1999) 478]

(Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)

(1999/333/CE)

LA COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES,

vu le traité instituant la Communauté européenne,

vu la directive 86/362/CEE du Conseil du 24 juillet 1986 concernant la fixation de teneurs maximales pour les résidus de pesticides sur et dans les céréales⁽¹⁾, modifiée en dernier lieu par la directive 97/71/CE⁽²⁾, et notamment son article 7, paragraphe 2, point b),

vu la directive 90/642/CEE du 27 novembre 1990 concernant la fixation de teneurs maximales pour les résidus de pesticides sur ou dans certains produits d'origine végétale, y compris les fruits et légumes⁽³⁾, modifiée en dernier lieu par la directive 97/71/CE, et notamment son article 4, paragraphe 2, point b),

considérant que l'article 7, paragraphe 2, point b), de la directive 86/362/CEE et l'article 4, paragraphe 2, point b), de la directive 90/642/CEE prévoient que, pour le 30 septembre de chaque année, la Commission soumet au comité phytosanitaire permanent une recommandation exposant un programme communautaire coordonné de contrôle, afin de garantir le respect des teneurs maximales en résidus de pesticides fixées aux annexes II desdites directives;

considérant qu'il convient que la Commission recommande un programme de contrôle chaque année; que l'expérience acquise par la Commission et les États membres en matière d'établissement, d'exécution et de notification des trois derniers programmes annuels coordonnés de contrôle indique que les programmes pluriannuels sont apparemment les plus efficaces et les plus pratiques; qu'il semble approprié d'indiquer dans la présente recommandation le cadre des futurs programmes;

considérant qu'il convient que la Commission s'efforce de parvenir progressivement à un système qui permette d'évaluer l'exposition diététique effective aux pesticides, comme prévu au deuxième alinéa de l'article 7, paragraphe 3, de la directive 86/362/CEE et au deuxième alinéa de l'article 4, paragraphe 3, de la directive 90/642/CEE; que, pour faciliter l'examen de la possibilité d'effectuer de telles évaluations, il convient que des données soient disponibles sur le contrôle des résidus de pesticides dans un certain nombre de produits alimentaires constituant de grands composants des régimes alimentaires européens; que, compte tenu des ressources disponibles à l'échelle nationale pour le contrôle des résidus de pesticides, les États membres ne sont en mesure d'analyser que des échantillons de quatre produits par an dans le cadre d'un programme coordonné de contrôle; qu'il convient que chaque pesticide soit contrôlé en règle générale dans vingt produits alimentaires au cours d'une série de cycles quinquennaux

⁽¹⁾ JO L 221 du 7.8.1986, p. 37.

⁽²⁾ JO L 347 du 18.12.1997, p. 97.

⁽³⁾ JO L 350 du 14.12.1990, p. 71.

considérant que les résidus dont le contrôle est recommandé au cours de la période allant de 1999 à 2002 permettront d'examiner la possibilité d'utiliser les données concernant les pesticides acéphate, groupe bénomyl, chlorpyrifos, iprodione et méthamidophos, étant donné que ces composants (définis comme relevant du groupe A à l'annexe I A) ont déjà été soumis à un contrôle de 1996 à 1998, en vue de l'évaluation de l'exposition diététique effective;

considérant que les résidus dont le contrôle est recommandé en 1999, 2000 et 2001 permettront d'examiner la possibilité d'utiliser les données concernant les pesticides diazinon, métalaxyl, méthidathion, thiabendazole et triazophos, étant donné que ces composants (définis comme relevant du groupe B à l'annexe I A) ont déjà été soumis à un contrôle de 1997 à 1998, en vue de l'évaluation de l'exposition diététique effective;

considérant que les résidus dont le contrôle est recommandé en 1999, 2000, 2001 et 2002 permettront d'examiner la possibilité d'utiliser les données concernant les pesticides chlorpyrifos-méthyl, deltaméthrine, endosulfan, imazalil, lambda-cyhalothrine, groupe manèbe, mecarbam, perméthrine, primiphos-méthyl et vinclozoline, étant donné que ces composants (définis comme relevant du groupe C à l'annexe I A) ont déjà été soumis à un contrôle en 1998, en vue de l'évaluation de l'exposition diététique effective;

considérant qu'une approche statistique systématique s'impose pour les nombres d'échantillons à prélever au cours de l'exercice coordonné spécifique; qu'une telle approche a été établie par la commission du *Codex Alimentarius*⁽¹⁾. Sur la base d'une distribution de probabilité binomiale, il peut être calculé que l'analyse d'un nombre total de 459 échantillons permet de détecter, avec un taux de fiabilité de 99 %, un échantillon contenant des résidus de pesticides dépassant la limite de détection si l'on suppose que 1 % de produits d'origine végétale contiennent des résidus dépassant la limite de détection; qu'il convient que le nombre total d'échantillons à prélever par chaque État membre soit calculé sur la base de la population et du nombre de consommateurs, avec un minimum de douze échantillons par produit et par an, et indiqué à l'annexe I B;

considérant que le projet de lignes directrices concernant les procédures de contrôle de la qualité applicables aux analyses de résidus de pesticides, publié à l'annexe II⁽²⁾, a été débattu par les experts des États membres à Oeiras, au Portugal, les 15 et 16 septembre 1997, et par le sous-groupe «Résidus de pesticides» du groupe de travail «Législation phytosanitaire», qui en a pris acte, les 20 et 21 novembre 1997; qu'il est convenu que ce projet de lignes directrices devrait être mis en œuvre dans la mesure du possible par les laboratoires d'analyses des États membres et réexaminé à la lumière de cette expérience;

considérant que l'article 4, paragraphe 2, point a), de la directive 90/642/CEE prévoit que les États membres précisent les critères appliqués à l'élaboration de leurs programmes d'inspection nationaux lorsqu'ils transmettent à la Commission les informations relatives à l'exécution de ces programmes au cours de l'année précédente; que ces informations doivent inclure les critères appliqués pour déterminer les nombres d'échantillons à prélever et d'analyses à effectuer, les seuils à partir desquels les résidus sont notifiés et les critères sur la base desquels ces seuils ont été fixés; qu'il convient que des précisions soient fournies concernant l'agrément au sens des dispositions de la directive 93/99/CE du 29 octobre 1993 relative à des mesures additionnelles concernant le contrôle officiel des denrées alimentaires⁽³⁾, des laboratoires effectuant les analyses;

considérant que les informations relatives aux résultats des programmes de contrôle sont particulièrement appropriées au traitement, au stockage et à la transmission électronique et/ou informatique des données; que la Commission a mis au point des formats pour la transmission des données sur disquettes aux États membres; que les États membres devraient donc être en mesure de transmettre leurs rapports à la Commission dans le format standard; que c'est par l'élaboration de lignes directrices par la Commission que ce format standard peut être le mieux développé;

⁽¹⁾ *Codex Alimentarius*, «Résidus de pesticides dans les denrées alimentaires», Rome 1994, ISBN 92-5-203271-1; vol. 2; p. 372.

⁽²⁾ Publié antérieurement comme document VI/7826/97 de la Commission.

⁽³⁾ JO L 290 du 24.11.1993, p. 14.

considérant que les mesures prévues par la présente recommandation sont conformes à l'avis du comité phytosanitaire permanent,

RECOMMANDE AUX ÉTATS MEMBRES:

- 1) de prélever et d'analyser les combinaisons de produits et de résidus de pesticides établies à l'annexe I A, sur la base du nombre d'échantillons de chaque produit prévue pour chaque État membre à l'annexe I B, en veillant, les cas échéant, à refléter la part nationale, communautaire et des pays tiers sur le marché de l'État membre; pour un pesticide au moins, présentant éventuellement un risque aigu, un des produits sera soumis à une analyse individuelle des éléments de l'échantillon composite: deux échantillons d'un nombre approprié d'éléments seront prélevés, provenant si possible d'un seul producteur; si le premier échantillon composite révèle un niveau décelable de pesticide, les éléments du deuxième échantillon seront analysés individuellement; en 1999, cette analyse portera notamment sur la combinaison de poivrons et de méthamidophos;
- 2) pour le 31 août 2000, de notifier les résultats de la partie de l'exercice spécifique prévue pour 1999 à l'annexe I A, avec les méthodes d'analyse appliquées et les seuils de notification atteints, conformément aux procédures de contrôle de la qualité établies à l'annexe II, dans un format établi à l'annexe III ⁽¹⁾;
- 3) pour le 31 août 1999, de transmettre à la Commission et aux États membres toutes les informations visées à l'article 7, paragraphe 3, de la directive 86/362/CEE et à l'article 4, paragraphe 3, de la directive 90/642/CEE concernant l'exercice de contrôle de 1998, afin de garantir, au moins par une vérification par sondage, le respect des teneurs maximales en résidus de pesticides, et notamment:
 - 1) les résultats de leurs programmes nationaux concernant les pesticides énumérés à l'annexe II des directives 86/362/CEE et 90/642/CEE, relativement aux teneurs harmonisées et, si ces dernières n'ont pas encore été fixées à l'échelle communautaire, relativement aux teneurs nationales en vigueur;
 - 2) des informations sur les procédures de contrôle de la qualité de leurs laboratoires, et notamment des informations concernant certains aspects des lignes directrices relatives aux procédures de contrôle de la qualité applicables aux analyses de résidus de pesticides (annexe II) qu'ils n'ont pas été en mesure d'appliquer ou qu'ils ont eu des difficultés à appliquer;
 - 3) des informations sur l'agrément, conformément aux dispositions de l'article 3 de la directive 93/99/CE (notamment sur le type d'agrément, l'organisme d'agrément et une copie du certificat d'agrément), des laboratoires effectuant les analyses.

Les États membres sont destinataires de la présente recommandation.

Fait à Bruxelles, le 3 mars 1999.

Par la Commission

Franz FISCHLER

Membre de la Commission

⁽¹⁾ Publié antérieurement comme document VI/1609/97 de la Commission.

ANNEXE I A

Combinaisons de pesticides et de produits à contrôler au cours de l'exercice spécifique prévu au point 1 de la recommandation

Résidus de pesticides à analyser	Années ⁽¹⁾			
	1999	2000	2001 ⁽²⁾	2002 ⁽³⁾
GROUPE A				
Acéphate	(a)	(b)		
Groupe bénomyl	(a)	(b)		
Chlorpyrifos	(a)	(b)		
Iprodione	(a)	(b)		
Méthamidophos	(a)	(b)		
GROUPE B				
Diazinon	(a)	(b)	(c)	
Métalaxyl	(a)	(b)	(c)	
Méthidathion	(a)	(b)	(c)	
Thiabendazole	(a)	(b)	(c)	
Triazophos	(a)	(b)	(c)	
GROUPE C				
Chlorpyrifos-méthyl	(a)	(b)	(c)	(d)
Deltaméthrine	(a)	(b)	(c)	(d)
Endosulfan	(a)	(b)	(c)	(d)
Imazalil	(a)	(b)	(c)	(d)
Lambda-cyhalothrine	(a)	(b)	(c)	(d)
Groupe manèbe	(a)	(b)	(c)	(d)
Mecarbam	(a)	(b)	(c)	(d)
Perméthrine	(a)	(b)	(c)	(d)
Pirimiphos-méthyl	(a)	(b)	(c)	(d)
Vinclozoline	(a)	(b)	(c)	(d)

⁽¹⁾ Données indicatives pour 2000, 2001 et 2002, sous réserve des programmes qui seront recommandés pour ces années.

⁽²⁾ Le groupe D sera spécifié ultérieurement.

⁽³⁾ Les groupes D et E seront spécifiés ultérieurement.

(a) Choux-fleurs (frais ou congelés), poivrons, blé (grain), melons (à l'exclusion des courges et des pastèques).

(b) Riz (décortiqué ou poli), concombres, choux pommés, pois (congelés ou frais, analysés écossés).

(c) Pommes, orge, tomates, laitues.

(d) Poires, bananes, haricots (frais ou congelés), pommes de terre.

ANNEXE I B

Nombre d'échantillons de chaque produit à prélever par chaque État membre dans le cadre du
programme communautaire coordonné de contrôle pour 1999

B	DK	D	EL	E	F	IRL	I	L	NL	A	P	FIN	S	UK	Total
12	12	93	12	45	66	12	65	12	17	12	12	12	12	66	460

ANNEXE II

Procédures de contrôle de la qualité applicables aux analyses de résidus de pesticides — Lignes directrices

Introduction

1. Les données relatives aux résidus de pesticides peuvent être utilisées pour vérifier le respect des limites maximales de résidus (LMR), prendre si nécessaire les mesures coercitives appropriées ou évaluer le niveau d'exposition des consommateurs aux pesticides. L'analyse des résidus est un exercice difficile. Il est donc essentiel de mettre en œuvre des procédures de contrôle de la qualité appropriées afin de démontrer la validité des résultats sans engendrer de coûts inutiles. Les résidus de pesticides doivent être identifiés correctement afin de pouvoir être quantifiés. Lorsqu'il est important de connaître la quantité de résidus détectés, les exigences les plus strictes du présent document sont applicables. Des dispositions moins sévères sont également prévues pour les cas où la teneur en résidus exacte est relativement peu importante, par exemple lorsqu'il suffit de savoir qu'elle ne dépasse pas la LMR. Un glossaire est joint en annexe.

Principes opératoires

2. Les opérations de laboratoire devraient répondre aux exigences d'un système d'accréditation reconnu, conforme aux principes énoncés dans la norme EN 45001 ou aux bonnes pratiques de laboratoire (BPL).
3. Le laboratoire doit participer à des programmes d'essais d'aptitude appropriés, tels que les programmes organisés par la Commission européenne, le programme FAPAS ou le programme CHEK. Lorsque les scores «z» obtenus sont inacceptables, le ou les problèmes devraient être résolus avant de procéder à d'autres analyses sur les pesticides considérés.
4. Pour les résultats quantitatifs, il faut mesurer les poids et volumes critiques à l'aide d'un équipement d'une exactitude de l'ordre de $\pm 2\%$ (de préférence $\pm 1\%$). Les instruments de mesure en poids et en volume doivent être étalonnés, entretenus et utilisés conformément aux instructions du fabricant. Il convient d'adopter une approche similaire pour les appareils de spectrométrie nécessitant un étalonnage du point de vue de la longueur d'onde, du rapport entre la masse et la charge, etc. Les analyses devraient dans la mesure du possible couvrir les substances faisant l'objet de LMR.

Échantillonnage, transport, traitement et stockage des échantillons

Échantillonnage

5. Les échantillons devraient être prélevés conformément à la directive 79/700/CEE du Conseil⁽¹⁾ ou à la réglementation qui la remplace. Dans les cas où il est impossible d'effectuer un prélèvement aléatoire d'échantillons primaires dans un lot, la méthode d'échantillonnage doit être notée.

Transport des échantillons

6. Les échantillons doivent être transportés à destination du laboratoire dans des récipients propres et des emballages solides. L'utilisation de sacs en polythène (laissant passer l'air le cas échéant) est acceptable dans la plupart des cas, mais les échantillons devant être soumis à une recherche de résidus du fumigants doivent être placés dans des sacs peu perméables (film de nylon par exemple). Les échantillons de produits alimentaires préemballés pour la vente au détail ne devraient pas être retirés de leur emballage avant le transport. Il peut être nécessaire de congeler les pro-

⁽¹⁾ JO L 207 du 15.8.1979, p. 26.

duits particulièrement fragiles ou périssables (framboises mûres, etc.) pour éviter toute dégradation, puis de les transporter dans de la «glace sèche» ou une matière similaire, pour empêcher toute décongélation au cours du transport. De même, les échantillons congelés au moment de leur collecte doivent le rester tout au long de leur transport. Les échantillons susceptibles d'être endommagés par une réfrigération (bananes, etc.) ne doivent pas être soumis à des températures élevées ou à des températures basses. Les échantillons doivent être clairement identifiés grâce à des étiquettes au marquage indélébile, impossibles à retirer par inadvertance. L'utilisation de marqueurs contenant des solvants organiques devrait être évitée pour l'étiquetage des sacs destinés aux échantillons devant faire l'objet d'une recherche de résidus de fumigants. Il est essentiel dans la plupart des cas que les échantillons soient transmis rapidement au laboratoire, de préférence en l'espace d'une journée. L'emballage des échantillons périssables, fragiles ou lourds, susceptibles de se détériorer et/ou d'être endommagés au cours du transport, nécessite un soin particulier. Les échantillons devraient être livrés au laboratoire dans un état similaire à celui qu'un acheteur avisé estimerait acceptable. Dans le cas contraire, ils devraient normalement être considérés comme impropres à l'analyse.

Traitement des échantillons pour analyse

7. Le laboratoire doit attribuer un code de référence unique aux différents échantillons dès leur arrivée.
8. Le traitement des échantillons et le sous-échantillonnage doivent être réalisés avant toute détérioration visible des échantillons. Les échantillons en conserve, séchés ou ayant subi un traitement similaire doivent être analysés avant la fin de leur durée de conservation, à moins qu'ils ne soient stockés à l'état surgelé.
9. Il convient de démontrer que les procédures de traitement et de stockage des échantillons n'ont pas d'impact significatif sur les résidus mesurés. Les échantillons devraient être homogénéisés, broyés et/ou mélangés avant de retirer les fractions qui seront analysées. Pour éviter toute perte éventuelle de résidus labiles au cours de ce processus, les échantillons peuvent être broyés à l'état congelé (c'est-à-dire en présence de «glace sèche» ou d'une matière similaire). Lorsqu'il est connu que le broyage (etc.) a un effet sur les résidus (de dithiocarbamates ou de fumigants par exemple) et qu'aucune autre procédure ne peut être utilisée, la fraction à analyser peut consister en des unités entières de produit ou des segments extraits d'unités entières. Si la fraction destinée à l'analyse ne comprend donc que quelques unités ou segments, elle ne sera probablement pas représentative de l'échantillon. Des fractions dédoublées devront être analysées dès le départ pour fournir une meilleure indication de la valeur moyenne. Toutes les analyses devraient être pratiquées dans les plus brefs délais afin de réduire au minimum le stockage des échantillons. Les analyses de résidus de pesticides très labiles ou volatils doivent parfois être réalisées le jour de la livraison des échantillons.

Étalons de pesticides, solutions d'étalonnage, etc.

Identité et pureté des étalons

10. La pureté des étalons de référence (y compris les pesticides, leurs métabolites, leurs dérivés ou les produits issus de leur dégradation) et des étalons internes devrait si possible être connue. Dès leur arrivée, les étalons doivent être datés et se voir attribuer une référence unique ainsi qu'une date limite de conservation. La date limite de conservation attribuée peut être différente de celle indiquée par le fournisseur de l'étalon de référence, si elle est reconnue comme étant appropriée pour le pesticide considéré dans les conditions de stockage mises en œuvre. Les étalons certifiés devraient et les étalons non certifiés doivent faire l'objet, en ce qui concerne leur identité et leur pureté (approximative), d'un contrôle par chromatographie, spectrophotométrie infrarouge, spectrométrie de masse (SM) ou spectrométrie à résonance magnétique nucléaire. Dans la mesure du possible, le spectre de référence utilisé à cet effet devrait avoir été ou devrait être rendu compatible avec la structure chimique de l'analyte. Les étalons de référence peuvent être conservés après la date limite de conservation attribuée s'il est démontré que leur pureté reste acceptable, mais une nouvelle date limite de conservation doit être fixée. Dans le cas contraire, ils doivent être remplacés. La pureté relative des nouveaux et des anciens étalons du même pesticide peut être déterminée en comparant les réponses du détecteur obtenues pour des dilutions fraîches et simultanées des nouveaux et anciens matériaux (voir également le point 15). Les différences entre les anciens et les nouveaux étalons de référence non imputables à des différences concernant la pureté annoncée devraient être étudiées et la durée et/ou les conditions de stockage réexaminées le cas échéant.

11. Il doit être démontré que la réponse chromatographique (etc.) obtenue pour l'étalon est attribuable à l'analyte avant l'analyse des échantillons et de préférence par SM. Lorsque la substance détectée est un produit de pyrolyse qui est également un métabolite du pesticide⁽¹⁾, un autre système de détection doit être utilisé si le métabolite ne figure pas dans la définition de la LMR.

Stockage des étalons

12. Les étalons de référence peuvent être stockés dans leur récipient d'origine, mais les bouchons ne doivent pas être en caoutchouc. Si un étalon subit des modifications visibles au cours de son stockage, il ne doit pas être utilisé sans que sa pureté ait été préalablement contrôlée, à moins que ces changements ne soient dus à une simple congélation ou à une simple fonte. Les étalons de pesticides devraient être stockés conformément aux instructions du fabricant (lorsqu'elles sont indiquées) afin de minimiser les risques de dégradation. En règle générale, un stockage à basse température (réfrigérateur ou congélateur) dans l'obscurité est satisfaisant. Les récipients doivent être hermétiquement clos pour éviter les infiltrations d'eau, notamment lorsqu'ils sont amenés à température ambiante.

Préparation, utilisation et stockage des étalons de l'analyse (solutions, suspensions, etc.)

13. La préparation de solutions de pesticide (ou dilutions en phase solide) nécessite une attention particulière en ce qui concerne les détails. L'identité et la masse (ou le volume pour les substances hautement volatiles) de l'étalon de référence, l'identité du solvant (ou d'un autre diluant) employé et la contenance des flacons et pipettes utilisés doivent être notées. Les corps solides amorphes devraient être homogénéisés avant d'en retirer une fraction en vue du pesage. Les dilutions initiales (mères) et les dilutions suivantes (de travail) devraient se voir attribuer une identification unique, un étiquetage permanent et les concentrations devraient être corrigées en fonction de la pureté de l'étalon de référence (lorsque celle-ci est connue avec certitude). Il n'est pas nécessaire d'attribuer une identification unique aux différentes aliquotes de solutions utilisées pour l'étalonnage, mais leur origine et la méthode appliquée pour leur préparation doivent être notées.
14. Le pesticide ne doit pas entrer en réaction avec le ou les solvants utilisés pour préparer les solutions et devrait présenter une solubilité adéquate dans ce solvant. Le solvant doit être adapté à la méthode d'analyse et être compatible avec le système de détermination utilisé. Pour éviter les phénomènes d'adsorption sur les récipients, notamment pour les pesticides ioniques, il est possible d'ajouter de l'acide, de «silaniser» la verrerie ou d'utiliser des récipients en plastique, selon le cas, à condition toutefois que ces mesures de précaution ne perturbent pas la détection ultérieure du pesticide. Il convient de peser au moins 10 mg environ d'étalon de référence du pesticide, de préférence directement dans un flacon jaugé. Il est également possible de peser le pesticide dans un récipient taré, puis de le transférer quantitativement par rinçage avec un solvant dans un flacon jaugé. Les pesticides liquides volatils, mesurés en poids ou en volume (si la densité est connue), devraient être dilués directement dans un flacon jaugé en utilisant un solvant moins volatil. Les solutions de fumigants gazeux peuvent être préparées par barbotage du produit dans un solvant et par pesage de la masse transférée. Il est aussi possible de réaliser des dilutions gazeuses (par exemple à l'aide d'une seringue étanche au gaz). Dans ce dernier cas, le mélange ne doit pas entrer en contact avec des métaux réactifs.
15. Il faut attribuer aux solutions de pesticide (ou dilutions en phase solide) une date limite de conservation, après laquelle elles devraient normalement être éliminées. Pour ce faire, des solutions mères fraîches devraient être diluées (dans un extrait de matrice le cas échéant) et comparées aux solutions à éliminer. Si la réponse moyenne du détecteur à la nouvelle solution diffère de plus de $\pm 5\%$ par rapport à l'ancienne solution⁽²⁾, l'exactitude de la nouvelle solution devrait être vérifiée par rapport à celle d'une autre solution fraîche. Le nombre de déterminations nécessaires pour cette comparaison dépend de la précision du système de détection utilisé. S'il est confirmé que la réponse du détecteur à l'ancien étalon mère est inférieure de plus de 5 % à celle obtenue pour le nouvel étalon, la période de stockage des solutions doit être écourtée ou les conditions de stockage améliorées. Si les réponses constatées pour l'ancien et pour le nouvel étalon mère ne diffèrent pas de manière significative, une période de stockage plus longue peut être envisagée. Les suspensions aqueuses de dithiocarbamates et les solutions (ou dilutions gazeuses) de produits fumigants hautement volatils doivent être renouvelées. Il n'y a donc pas lieu de comparer les nou-

⁽¹⁾ Par exemple, 4,4'-dichlorobenzophénone issue du dicofol, tétrahydrophthalimide issue du captane et du captafol, phthalimide issu du folpet, 2-chlorobenzonitrile issue de la clofentézine.

⁽²⁾ Ou bien un test «t» de la moyenne ne devrait pas révéler une différence significative au niveau de 5 %.

veaux et les anciens étalons. La validité de ces étalons peut être vérifiée par comparaison avec des étalons préparés fraîchement et indépendamment.

16. Pour certains pesticides, la réponse de certains systèmes de détection (par exemple CPG, CPL-SM, ELISA) peut être affectée par la présence de produits coextraits de l'échantillon. Ces «effets de matrice» peuvent correspondre à une augmentation ou à une diminution de la réponse par rapport à celle qui est produite dans le cas d'une simple solution de l'analyte préparée à l'aide d'un solvant. Les substances présentes dans les échantillons influent aussi fréquemment sur la séparation dans les techniques d'espace de tête et l'extraction SPME. Les effets de suppression ou d'accentuation en CPG peuvent correspondre à une augmentation ou à une diminution de l'efficacité de transmission du pesticide à travers l'injecteur par rapport à celle d'une injection dans un simple solvant. Des effets sur la réponse du SM peuvent être produits par coélution des constituants de la matrice influant sur l'efficacité d'ionisation ou de collection ionique. L'existence (ou l'absence) de tels effets peut être démontrée en comparant la réponse du détecteur à l'analyte dans une simple solution préparée à l'aide d'un solvant à celle obtenue pour l'équivalent adapté du point de vue matriciel. Les effets de matrice sont variables et imprévisibles et la mise en évidence d'un effet mesurable ou de l'absence d'effet n'indique pas forcément que cette situation ne changera pas ultérieurement. Un étalonnage plus fiable peut être réalisé dans de tels cas si des solutions d'étalonnage avec adaptation matricielle sont utilisées. La «concentration matricielle» employée devrait être homogène pour toutes les analyses effectuées dans une séquence. Les échantillons dont il est connu qu'ils ne contiennent pas de résidus détectables ou de composés interférents (c'est-à-dire des «blancs») peuvent servir à préparer des extraits pour les solutions d'étalonnage avec adaptation matricielle, etc. Le mieux est de préparer ces extraits de blanc lors de l'extraction des séquences d'échantillons. Ces extraits peuvent également être analysés sans ajout de pesticides afin de déterminer si une contamination a eu lieu lors de l'extraction et de la purification et de la réponse du détecteur aux constituants de la matrice interfèrent avec la détermination de l'analyte. Les solutions d'étalonnage avec adaptation matricielle et/ou se composant d'un mélange de pesticides peuvent s'avérer moins stables que les solutions de pesticides individuels dans un solvant pur.
17. Les solutions ne devraient pas être exposées à la lumière directe du soleil et devraient être stockées dans l'obscurité à basse température, dans un réfrigérateur ou un congélateur hermétiquement clos afin d'éviter toute perte de solvant ou toute infiltration d'eau. Les solutions retirées du stockage à basse température devraient être amenées à température ambiante et de nouveau mélangées avant utilisation.
18. À moins que les solutions d'étalonnage et les extraits ne soient étalonnés en interne, les pertes non mesurées de solvant par évaporation sont inacceptables. Les pertes de solvant sont difficiles à contrôler pour les petits volumes et, en l'absence d'étalon interne, la prudence est de rigueur pour éviter toute évaporation. Dans les cas où un étalon interne est utilisé, les pertes par évaporation devraient également être minimisées pour éviter d'influencer les effets de matrice (voir point 16). Les fermetures avec septum sont fréquemment à l'origine de telles pertes (et constituent en outre une source de contamination) et devraient être remplacées dès que possible après avoir été percées pour que les extraits ne s'échappent pas des flacons.

Extraction et concentration

Conditions et efficacité d'extraction

19. Les fractions à analyser devraient être désintégrées complètement avant ou au cours de l'extraction afin d'optimiser l'efficacité d'extraction, sauf lorsqu'il a été démontré que la nature du procédé (par exemple SFE de certains types d'échantillons) rend la désintégration inutile. Toute surchauffe au cours de l'extraction doit être évitée afin de minimiser les pertes de solvant ou de pesticide. La température, le pH (etc.) doivent être contrôlés s'il est connu qu'ils influent sur l'efficacité d'extraction et/ou la stabilité des pesticides.
20. Lorsque l'objectif n'est pas d'extraire entièrement le résidu de la fraction à analyser, une seule aliquote de l'extrait étant retirée du mélange d'extraction, le volume de solvant ajouté initialement devrait être mesuré à $\pm 1\%$ près. Il faut éviter ou mesurer (par contrôle de la masse ou par ajout d'un étalon interne) l'évaporation du solvant avant le retrait de l'aliquote. Dans les cas où ce type d'extraction peut donner lieu à une perte de solvant supérieure à 1% , celle-ci devrait être mesurée de façon routinière.

Concentration et dilution au volume des extraits

21. L'évaporation à sec des extraits nécessite un soin particulier, dans la mesure où elle peut entraîner la perte de traces de nombreux pesticides au niveau des surfaces. Une petite quantité de solvant à point d'ébullition élevé peut être utilisée comme «garde-fou» et la température d'évaporation devrait être aussi basse que possible. Il faut éviter toute formation de mousse et toute ébullition importante des extraits, ou toute dispersion de gouttelettes. Un courant d'azote sec ou une évaporation centrifuge sont généralement préférables à l'utilisation d'un courant d'air pour une évaporation à petite échelle, étant donné que l'air est davantage susceptible de provoquer une oxydation ou l'introduction d'eau ou d'autres contaminants.
22. Lorsque le volume des extraits est spécifié, des flacons précisément jaugés d'une capacité d'au moins 1 ml devraient être utilisés. Dans les cas où des extraits secs sont dissous dans un volume fixe de solvant injecté à l'aide d'une seringue ou d'un instrument similaire, le solvant devrait présenter un point d'ébullition suffisamment élevé pour éviter toute évaporation. Lorsque le volume de solvant final n'est pas mesuré directement, une masse fixe d'étalon interne devrait être ajoutée pour permettre le mesurage du volume, notamment pour les volumes inférieurs à 1 ml.
23. La stabilité des pesticides dans les extraits peut varier considérablement en fonction du pesticide et de la nature de l'extrait. Bien qu'il puisse être utile de stocker les extraits dans un réfrigérateur ou un congélateur, les pertes survenant au cours d'une journée à la température d'une baie d'échantillonneur automatique montée sur un chromatographe en phase gazeuse peuvent être égales à celles que l'on constate après un mois de stockage à l'état congelé. La stabilité des pesticides dans les extraits devrait être étudiée lors de la validation de la méthode utilisée.

Contamination et interférence*Contamination*

24. Les échantillons doivent être tenus à l'écart les uns des autres ainsi que des autres sources de contamination potentielles lors de leur transport à destination du laboratoire et tout au long du stockage. Il est particulièrement important d'observer ces règles pour les résidus localisés sur la surface ou dans les poussières ainsi que pour les pesticides volatils. Les échantillons qui pourraient contenir de tels résidus devraient être enveloppés dans une double couche de polythène ou de nylon, puis transportés et traités séparément. Les éventuelles mesures de lutte contre les nuisibles mises en œuvre dans le laboratoire ou dans ses environs doivent se limiter à l'utilisation de produits qui ne feront pas l'objet d'une recherche de résidus.
25. Les solvants (y compris l'eau), les réactifs, les adjuvants de filtration, etc., devraient être contrôlés en vue de détecter tout problème d'interférence éventuel. Les solvants utilisés dans les analyses de résidus de fumigants peuvent poser des problèmes importants car leurs impuretés et le pesticide peuvent présenter des volatilités similaires et être chimiquement identiques aux résidus.
26. L'équipement et les récipients utilisés pour les analyses de résidus doivent être exempts de contaminants interférents importants. Les instruments jaugés réutilisables, tels que les flacons, les pipettes et les seringues, doivent être nettoyés scrupuleusement. Une verrerie (etc.) distincte devrait être utilisée pour les étalons et les extraits d'échantillon. Les articles en caoutchouc et en plastique (membranes étanches, gants de protection, bouteilles de lavage, etc.), les cires et les lubrifiants sont des sources potentielles d'interférence. Les cas de contamination par les dithiocarbamates, l'éthylénethiourée et la diphénylamine liés à l'utilisation d'articles en caoutchouc ou de certaines huiles lubrifiantes sont particulièrement problématiques car il est impossible de différencier ces contaminants des résidus de pesticides.
27. Les membranes de fermeture des flacons devraient être garnies de PTFE. Il convient de ne pas faire entrer les extraits en contact avec ces membranes, notamment après les avoir percées, en veillant à maintenir les flacons droits. Les membranes de fermeture des flacons doivent être remplacées rapidement après le percement s'il est nécessaire de procéder à une autre analyse des extraits. Les flacons jetables ne devraient pas être réutilisés.

28. Dans les cas où un étalon interne est utilisé, il faut éviter toute contamination involontaire des extraits ou des solutions de pesticide avec l'étalon interne (et *vice versa*).

Interférence

29. Les interférences dues aux constituants naturels des échantillons, coextraits au cours de l'analyse des résidus, sont fréquentes et doivent être prises en compte. Dans les cas où l'analyte est présent naturellement dans l'échantillon ou est produit à partir de celui-ci (bromure inorganique dans toutes les denrées alimentaires, soufre dans le sol, sulfure de carbone produit par les crucifères), il est impossible de distinguer les petites quantités de résidus de pesticides des teneurs naturelles. La présence naturelle de ces analytes doit être prise en compte dans la planification des analyses et l'interprétation des résultats. Le système de détection ne donne pas de réponse simple et positive à toutes les interférences. Des effets de suppression ou d'accentuation sur la transmission CPG ou sur l'efficacité de génération/collection ionique en SM peuvent être produits par coélution des pesticides ou des constituants de la matrice de l'échantillon. Dans tous les cas où ces effets sont possibles, la réponse du système de détection aux pesticides devrait être évaluée, individuellement et avec d'autres pesticides, dans un solvant pur et dans des extraits «de blanc» pertinents. Les essais à blanc (essais témoins) devraient être analysés lors de la validation de la méthode utilisée et ultérieurement à chaque fois qu'il est nécessaire de distinguer les interférences dues à la matrice de celles qui pourraient être générées au cours de l'analyse.

Étalonnage analytique et intégration chromatographique

Exigences fondamentales en matière d'étalonnage

30. Dans une séquence de déterminations, l'étalonnage devrait être réalisé au moyen de deux ou plusieurs mesurages en double de la réponse du détecteur à chaque niveau. Dans tous les cas, les réponses du détecteur utilisées pour quantifier les teneurs en résidus doivent se situer dans la gamme dynamique du système de détection.
31. Lors de la détermination de la présence ou de l'absence de résidus mesurables dans les échantillons, les résidus dont la teneur est inférieure au niveau étalonné le plus bas (LCL, correspondant à la limite de notification souhaitée) devraient être notés comme étant «< [LCL] mg/kg», qu'une réponse à l'analyse soit évidente ou non. Dans les cas où il est jugé nécessaire d'indiquer les résidus mesurables qui se situent au-dessous du LCL initialement utilisé, des déterminations complémentaires doivent être réalisées à l'aide d'un nouveau LCL plus bas.
32. Lorsqu'une séquence d'analyse inclut des échantillons contenant des résidus dont la teneur est proche ou inférieure au LCL, la réponse du détecteur à l'analyte doit pouvoir être distinguée qualitativement et être mesurable au LCL. Si la réponse n'est pas adéquate au LCL souhaité, un nouveau LCL plus élevé répondant aux critères doit être adopté. En général, un rapport signal/bruit (S/B) minimal de 3:1 est acceptable pour le LCL, bien que ceci puisse s'appliquer à la somme des signaux, par exemple dans le cas des données SM. Bien que le S/B soit fréquemment exprimé en termes de «bruit électronique» ou de «bruit du détecteur», le «bruit chimique» dû à la coélution des composés interférents doit également être pris en compte.
33. L'étalonnage par interpolation entre deux niveaux est acceptable lorsque les facteurs de réponse moyenne pour chaque niveau indiquent une linéarité de la réponse (le plus bas est au moins égal à 90 % du plus élevé). Si trois niveaux ou plus sont utilisés, il est possible d'établir une droite d'étalonnage appropriée. Celle-ci ne doit pas forcément passer par l'origine. Lorsque les calculs sont informatisés, la qualité de l'étalonnage doit être contrôlée visuellement, indépendamment des coefficients de corrélation, afin de s'assurer qu'elle est satisfaisante dans la zone où se trouvent les résidus détectés. Lorsque la différence entre les niveaux d'étalonnage est importante et que l'interpolation est contestable, les différents niveaux peuvent être utilisés comme points uniques d'étalonnage.
34. Le calcul des résidus ou des données de récupération par extrapolation à partir du ou des niveaux étalonnés peut générer des inexactitudes liées au degré d'extrapolation. Les calculs réalisés à partir d'un point d'étalonnage unique font le plus souvent appel à l'extrapolation et supposent une

réponse linéaire avec un point d'intersection situé à l'origine. Le recours à l'extrapolation est acceptable pour le calcul des résultats dépassant le LCL si la réponse de l'échantillon se situe dans une fourchette de $\pm 10\%$ par rapport à la réponse d'étalonnage lorsque le LCL est dépassé ou dans une fourchette de $\pm 50\%$ dans le cas contraire. Si l'ajout effectué pour la récupération correspond au LCL, une récupération $< 100\%$ peut être calculée par extrapolation, bien que l'estimation puisse être inexacte.

35. L'étalonnage à deux ou plusieurs niveaux, avec par exemple un étalonnage supplémentaire à un niveau deux fois supérieur au LCL cible, fournit un LCL de secours lorsque le niveau cible n'est pas mesurable et permet habituellement une estimation plus exacte d'une gamme plus étendue de teneurs en résidus. L'étalonnage à un niveau peut être utilisé dans la recherche par balayage afin de déterminer si les résidus dépassent ou non le niveau d'étalonnage ou pour quantifier les résidus dont la teneur est égale à la valeur d'étalonnage ou s'approche de cette valeur. Cette dernière méthode peut donner des résultats plus exacts que l'étalonnage à plusieurs niveaux dans les cas où la réponse du détecteur est variable.
36. Il est possible de diluer les extraits contenant de grandes quantités de résidus pour les amener dans la gamme d'étalonnage, mais il peut s'avérer nécessaire d'ajuster la «concentration matricielle» des solutions d'étalonnage, car les effets de matrice sur la réponse peuvent être atténués par dilution des constituants de la matrice présents dans les extraits d'échantillon (etc.).

Étalonnage dans les séquences de déterminations

37. Dans une séquence de déterminations (chromatographie par exemple), les déterminations d'étalonnage doivent «encadrer» les échantillons. Autrement dit, chaque séquence doit commencer et se terminer par un étalonnage. Des étalonnages intermédiaires peuvent être nécessaires si la réponse du système de détection présente une variabilité trop importante. En ce qui concerne les déterminations parallèles (méthode ELISA faisant appel à des plateaux de 96 puits), les étalonnages devraient être répartis afin de détecter les différences de réponse dues à la position.
38. En règle générale, la taille des séquences de déterminations doit être adaptée de sorte que les réponses du détecteur aux étalonnages d'encadrement réalisés en double ne diffèrent pas de plus de 20 %. Lorsque la réponse diffère de plus de 20 %, les déterminations devraient être répétées avec des séquences de plus petite taille. Il n'est pas nécessaire de répéter les déterminations pour les échantillons dont la teneur en résidus est $< \text{LCL}$ si la réponse au LCL reste mesurable sur l'ensemble de la séquence.
39. Un étalonnage approprié doit avoir été réalisé pour tous les résidus à quantifier précisément. Dans la mesure du possible, le système de détection devrait être étalonné pour tous les analytes recherchés, dans chaque séquence d'analyse. Dans les cas où, pour une recherche multirésidu, l'opération nécessiterait un nombre disproportionné de déterminations d'étalonnage dans chaque séquence (par exemple lorsque plusieurs analytes doivent être déterminés dans des solutions séparées pour empêcher qu'ils n'interfèrent les uns avec les autres), le système de détection doit être étalonné pour les pesticides «de référence», au minimum, dans chaque séquence d'analyse. Les pesticides «de référence» sont définis aux points 39.1 et 39.2 ci-dessous. Ils peuvent être combinés dans une seule et même solution. Le tableau 1 indique la fréquence d'étalonnage minimale acceptable lors des analyses par balayage. Si un pesticide donné n'est pas étalonné dans une séquence de déterminations, les résultats concernant ce pesticide doivent être considérés comme provisoires.

39.1. **Tous** les analytes recherchés doivent être considérés comme des analytes « de référence»:

- i) lorsqu'une LMR a été dépassée;
- ii) lorsque, pour toute autre raison, les analytes recherchés doivent être quantifiés avec une exactitude démontrable;
- iii) lorsque des méthodes monorésidus sont utilisées.

39.2. Dans tous les autres cas, les analytes «de référence» doivent inclure:

- i) les pesticides dont il est probable qu'ils seront détectés dans les échantillons analysés
- et

- ii) deux ou plusieurs pesticides dont il est très probable qu'ils produiront une réponse ou une récupération faible ou variable

et

- iii) un pesticide dont on suppose qu'il produira une réponse ou une récupération répétable satisfaisante.

Les exigences des catégories ii) et iii) peuvent s'appliquer à la catégorie i).

Tableau 1

Fréquences minimales des déterminations d'étalonnage et de récupération

	Pesticides de référence	Pesticides rarement détectés dans les denrées analysées	Pesticides qui n'ont jamais été détectés ou qui ne sont plus détectés dans les denrées analysées
<i>Étalonnage</i>	Deux niveaux, deux injections d'encadrement (etc.) de tous les analytes, dans chaque séquence de déterminations. La taille des séquences devrait être ajustée de sorte que les réponses d'étalonnage d'encadrement ne diffèrent pas de > 20 %.	Programme continu, incluant tous les pesticides de ce type une fois toutes les dix séquences de déterminations ou tous les trois mois. Deux niveaux, deux injections de chaque, encadrant la séquence de déterminations.	Une fois par an ou par étude. Deux niveaux, deux injections de chaque, encadrant la séquence de déterminations.
<i>Récupération</i>	Une pour chaque pesticide de chaque séquence d'analyse et/ou d'extraction.	Une pour chaque pesticide, synchronisée avec la série d'étalonnage correspondante, comme indiqué ci-dessus.	Une pour chaque pesticide, synchronisée avec la série d'étalonnage correspondante, comme indiqué ci-dessus.

Remarques:

- Les pesticides de référence sont définis aux points 39.1 et 39.2.
- Lorsqu'il est prévu d'incorporer d'autres pesticides dans les analyses, les pesticides de référence doivent être choisis avec précaution afin de garantir que les réponses du détecteur aux pesticides de référence montreront que les résidus des autres pesticides seront détectés avec la sensibilité annoncée.
- Lorsque l'étalonnage et la récupération d'un pesticide donné ne sont pas réalisés dans la ou les séquences, les mesures suivantes risquent de révéler que les résultats concernant ce pesticide ne sont pas valables pour la ou les séquences.

Étalonnage avec adaptation matricielle

- La transmission chromatographique, la réponse du détecteur ou la séparation dans les analyses d'espace de tête peuvent être altérées par les constituants de la matrice de l'échantillon ou par les solvants (etc., voir point 16). Les étalons de pesticides devraient être fraîchement préparés dans un extrait de matrice, ce qui permet un étalonnage exact avec adaptation matricielle. La denrée témoin utilisée pour l'adaptation matricielle ne doit pas forcément être identique aux échantillons mais, en raison de la nature variable et imprévisible des effets de matrice, l'utilisation d'une matrice non identique devrait être validée régulièrement. Pour tout pesticide et tout échantillon donnés, la validité de la matrice utilisée pour la préparation des solutions d'étalonnage peut être contrôlée en ajoutant une quantité connue du pesticide dans l'extrait de l'échantillon (etc.) et en comparant l'augmentation de la réponse produite pour l'analyte avec la réponse produite pour l'étalon adapté du point de vue matriciel, supposé équivalent.
- La prudence est de mise lorsque le matériau utilisé pour préparer les étalonnages avec adaptation matricielle contient l'analyte ou produit un signal qui interfère avec la détermination de l'analyte. Plusieurs cas peuvent être rencontrés et chacun d'entre eux est susceptible de créer des incertitudes supplémentaires quant au résultat final.

- 41.1. L'analyte est naturellement présent dans tous les échantillons et seuls les niveaux beaucoup plus élevés que ceux qui existent naturellement sont importants. C'est le cas pour le brome inorganique dans le céleri. Un niveau «zéro» doit être inclus dans l'étalonnage et le blanc devrait être choisi pour sa faible teneur en analyte. La concentration de l'analyte dans le blanc est déterminée à partir de la pente et de l'intersection (niveau «zéro») de la courbe d'étalonnage et cette valeur doit être ajoutée aux niveaux d'étalonnage nominaux. La valeur de blanc ne doit pas être soustraite du niveau constaté dans les échantillons. Le niveau «zéro» devient équivalent au niveau du blanc et il correspond donc au LCL. Le blanc devrait être rendu homogène afin que le LCL reste similaire d'une séquence à l'autre. Les résultats situés au-dessous du niveau «zéro» devraient être exprimés comme indiqué au point 31.
- 41.2. L'analyte est d'origine naturelle et est détectable dans tous les échantillons ou dans la plupart d'entre eux, mais le niveau est proche ou supérieur au LCL cible. Le sulfure de carbone produit par les choux en est un exemple. Une méthode plus spécifique (pour les dithiocarbamates dans ce cas) peut être utilisée. Il est également possible de fixer le LCL cible à un niveau beaucoup plus élevé; il faut alors interpréter les résultats avec prudence.
- 41.3. L'analyte est détectable dans tous les échantillons mais n'est pas naturellement présent. C'est le cas de l'imazalil dans certains agrumes. Après avoir confirmé par méthode rigoureuse que les résidus mesurables sont effectivement très souvent présents, un échantillon contenant de très faibles quantités de l'analyte devrait être utilisé pour l'étalonnage, comme indiqué au point 41.1.
- 41.4. Le «bruit de fond» n'est pas dû à l'analyte mais à une substance chimique naturelle ou synthétique interférente, présente dans certains ou dans tous les échantillons. Une purification plus efficace ou un système de détection plus spécifique devraient être mis en œuvre. Lorsque cela est impossible et que le niveau maximal constaté dans le «blanc» est inférieur au LCL cible, une approche similaire à celle décrite au point 41.1 peut être adoptée. Dans ce cas, les résultats doivent être interprétés avec prudence et les résidus >NED devraient être confirmés avec rigueur.
42. Les analyses de CPG nécessitent normalement une adaptation matricielle des solutions d'étalonnage et un amorçage de la colonne et/ou de l'injecteur. L'effet d'amorçage ressemble à un effet de matrice de longue durée, mais est rarement permanent et supprime rarement les effets de matrice. Si nécessaire, l'amorçage devrait être réalisé immédiatement avant la première série de déterminations d'étalonnage dans une séquence d'analyses.

Effets des mélanges de pesticides sur l'étalonnage

43. L'utilisation de mélanges d'étalons de pesticides pour l'étalonnage et la récupération est acceptable, mais il convient de procéder à un contrôle de la similarité des réponses du système de détection pour les pesticides à matrice adaptée, individuellement et dans des mélanges. Dans les (rares) cas où ces réponses diffèrent de manière significative, les résidus des différents pesticides doivent être quantifiés à l'aide de l'étalon correspondant. Exceptionnellement, il peut être nécessaire de préparer un étalon spécialement pour les résidus multiples.

Étalonnage des mélanges d'isomères, etc.

44. Lorsqu'un étalon de pesticide est un mélange d'isomères (etc.), on peut en général supposer que la réponse du détecteur est similaire, du point de vue molaire, pour chaque substance. Toutefois, les essais enzymatiques (cholinestérase par exemple) et les immuno-essais peuvent donner des erreurs d'étalonnage si le rapport substance/étalon diffère de manière significative du rapport substance/résidu mesuré. Un autre système de détection devrait être utilisé pour quantifier ces résidus.

Étalonnage à l'aide de dérivés ou de produits de dégradation

45. Lorsque le pesticide est détecté sous forme de produit de dégradation ou de dérivé, les solutions d'étalonnage devraient être préparées à partir d'un étalon de référence de ce produit de dégradation ou de ce dérivé, si un tel étalon est disponible.

46. La détermination des pesticides sous forme de dérivés instables (certaines bases de Schiff par exemple), dont il est impossible de préparer des étalons purs, devrait être évitée.

Intégration chromatographique

47. L'analyse doit examiner tous les chromatogrammes, vérifier la ligne de base et l'ajuster le cas échéant. Si les chromatogrammes présentent des pics d'interférence, une approche homogène au positionnement de la ligne de base doit être adoptée pour toutes les analyses, bien que ces pics ne puissent être intégrés «correctement». Une approche également homogène doit être adoptée pour l'intégration des pics «traînants». Des données relatives à la hauteur ou à l'aire des pics peuvent être exploitées; il convient de choisir celles qui donnent les résultats les plus exacts et les plus répétables (d'après les données de récupération et d'étalonnage).
48. Pour réaliser un étalonnage avec des étalons de mélanges d'isomères (ou de substances similaires), on peut utiliser la somme des aires de pic, la somme des hauteurs de pic ou les mesurages d'un seul constituant, la méthode la plus précise étant à retenir.

Méthodes d'analyse

Acceptabilité des méthodes d'analyse

49. La bonne validation d'une méthode d'analyse fournit des informations concernant son adéquation à l'objectif recherché, bien que, en pratique, le résultat dépende habituellement de l'analyste. Les données de validation utilisées en faveur de l'adoption de telle ou telle méthode devraient porter sur une gamme suffisante de pesticides et de matrices d'échantillon et peuvent concerner: i) l'exactitude et la précision (reproductibilité et répétabilité) obtenues, de préférence pour une fourchette suffisante de concentrations; ii) la sensibilité obtenue; iii) les indications de la spécificité; iv) un test de robustesse.
50. Pour les pesticides ajoutés à des niveaux supérieurs à environ cinq fois leurs limites de détermination, la méthode d'analyse utilisée devrait normalement permettre une récupération répétable de 70 à 110 % pour toutes les substances recherchées; idéalement, la récupération moyenne pour chaque substance devrait se situer entre 80 et 100 %. Lorsque les difficultés posées par l'analyse ne permettent pas ce degré d'exactitude et de précision et qu'aucune autre méthode satisfaisante n'est disponible, la question doit être examinée avant que des mesures coercitives ne soient prises. Il convient tout d'abord, avant d'adopter une méthode aux fins de surveillance, d'évaluer la maîtrise de cette méthode par l'analyste. Celui-ci doit pour cela effectuer deux ou plusieurs déterminations de récupération pour chaque matrice d'échantillon appropriée. Lorsqu'un résidu doit être déterminé en tant que fraction dérivée de deux ou plusieurs constituants du résidu, la performance de la méthode devrait être évaluée pour tous les constituants.

Méthodes de détermination de la teneur en matières grasses ou du poids sec

51. Lorsque les résultats sont exprimés sur la base du poids sec ou de la teneur en matières grasses, la méthode utilisée pour déterminer ces grandeurs doit être cohérente. Idéalement, elle devrait être validée à la lumière d'une méthode normalisée reconnue.

Déterminations de récupération

Échantillons, niveaux de fortification, inclusion dans les séquences d'analyse

52. Des déterminations de récupération parallèles sont nécessaires pour les résidus à quantifier avec exactitude. Dans la mesure du possible, la récupération de tous les analytes recherchés devrait être déterminée lors de chaque séquence d'analyse. Toutefois, lorsque l'opération nécessite un

nombre disproportionné d'analyses de récupération, par exemple lorsqu'un très grand nombre d'analytes est recherché à l'aide de détecteurs sélectifs (ECD, NPD), la fréquence minimale acceptable des déterminations de récupération pour différentes catégories de pesticides est indiquée dans le tableau 1. L'analyse d'un matériau de référence peut constituer une solution de remplacement, à condition que le matériau contienne les analytes pertinents à des niveaux appropriés et que les résidus restent stables au cours du stockage.

53. La récupération d'un pesticide devrait être déterminée par l'ajout (fortification) du ou des analytes à un échantillon de matrice «de blanc» similaire à celui étudié. Le niveau de fortification peut être une à dix fois plus élevé que le LCL, à la LMR ou à tout autre niveau pertinent pour les échantillons concernés. Le blanc choisi devrait de préférence ne pas contenir de quantités mesurables du ou des analytes. S'il contient des quantités détectables de l'analyte (bromure inorganique par exemple) ou une substance interférente, le niveau de fortification pour la récupération devrait être cinq fois supérieur au niveau présent dans le blanc. La concentration de l'analyte (ou de l'analyte apparent) dans ce type de matrice de blanc devrait être déterminée au moyen de plusieurs analyses. Il convient de confirmer que le signal du blanc est dû à l'analyte, ou à un autre facteur, selon le cas.
54. Dans la mesure du possible, la récupération de toutes les substances couvertes par la LMR devrait être déterminée. Lorsqu'un résidu est déterminé en tant que fraction commune, la récupération de routine (voir tableau 1) peut être déterminée pour la substance qui prédomine normalement dans les résidus ou qui fournira probablement la récupération la plus faible.

Acceptabilité des performances analytiques

55. Indépendamment des niveaux d'ajout, les données de récupération de routine peuvent être plus variables que ne l'indiquent les données de répétabilité obtenues lors de la validation de la méthode. La récupération devrait être contrôlée et des mesures correctives doivent être prises lorsqu'une dérive importante de la récupération moyenne est observée ou lorsque les résultats sont inacceptables. L'évaluation de la récupération au LCL à cet effet nécessite un soin particulier. Les récupérations qui diffèrent de la moyenne de routine de plus de deux écarts types devraient, et celles qui diffèrent de la moyenne de routine de plus de trois écarts types doivent faire l'objet d'une étude. Bien que cela ne signifie pas automatiquement que ces récupérations sont inacceptables, la séquence devrait normalement être soumise à une nouvelle analyse. En règle générale, une récupération de routine de 60 à 140 % peut être considérée comme acceptable (l'interprétation de la récupération peut nécessiter une très grande prudence lorsque le niveau de fortification est proche ou équivalent à la LOD ou au LCL). Lorsque la valeur moyenne de la récupération de routine se rapproche d'une valeur extrême de cette fourchette et qu'un résultat se situe bien au-dessus, les résultats concernant la séquence d'échantillons doivent être considérés avec prudence. Exceptionnellement, lorsque la récupération est faible mais homogène et que les raisons en sont connues (distribution des pesticides dans le partage par exemple), une récupération moyenne inférieure à 60 % est acceptable. Toutefois, dans la mesure du possible, une méthode plus exacte devrait être utilisée. Lorsque la récupération est inacceptable, il convient de rétablir une récupération acceptable et d'analyser de nouveau tous les échantillons de la séquence ou bien de considérer les résultats comme semi-quantitatifs.
56. Lorsque la récupération d'un pesticide se situe hors de la fourchette 70-110 % pour la séquence, les échantillons contenant des résidus non conformes de ce pesticide devraient être de nouveau analysés afin que des résultats exacts soient obtenus sur la base de données de récupération situées dans la fourchette 70-110 %. Si cela n'est pas possible, les décisions relatives aux mesures à prendre doivent tenir compte du fait que la teneur en résidus n'est peut-être pas connue de manière suffisamment exacte.
57. Dans certains cas, il peut s'avérer impossible de déterminer la récupération, par exemple pour l'analyse directe d'échantillons liquides et diverses analyses d'espace de tête ou SPME. En ce qui concerne l'analyse directe de liquides, l'exactitude et la précision sont déterminées par l'étalonnage, en supposant qu'aucune perte de pesticide (par adsorption, etc.) n'a lieu entre l'échantillonnage et l'analyse. Pour ce qui est des analyses d'espace de tête et SMPE, l'exactitude et la précision peuvent dépendre de la mesure dans laquelle l'analyte des équilibres pendant et entre les phases. Ceci devrait être si possible démontré.

Essais d'aptitude et analyse des matériaux de référence

58. Comme indiqué au point 3, une participation régulière aux essais d'aptitude pertinents est essentielle pour que des mesures appropriées soient prises afin de résoudre les problèmes qui se font jour. De plus, des matériaux de référence internes homogènes déjà caractérisés peuvent être analysés pour confirmer régulièrement la qualité des analyses si les résidus présents restent stables durant le stockage.

Confirmation des résultats

Principes

59. Il est impossible de démontrer l'absence totale de résidus, mais les résultats qui se situent au-dessous du LCL et qui, pour cette raison, ne doivent pas être indiqués comme valeurs absolues, sont considérés comme étant confirmés dès lors que les données de récupération et les données LCL sont acceptables pour la séquence. L'adoption d'une «limite de notification» au LCL permet d'éviter les coûts élevés et inutiles qu'engendre la recherche de résidus à des niveaux si faibles que les données ne sont pas significatives. Lorsqu'une séquence d'analyses ne comporte pas d'étalonnage ou de récupération pour le pesticide en cause, les données correspondantes pour les pesticides de référence ne prouvent qu'indirectement que l'analyse est satisfaisante. De tels résultats ne peuvent être considérés comme étant confirmés, bien que les données puissent être exploitables à d'autres fins.
60. D'autres éléments sont nécessaires pour pouvoir considérer les résultats situés au LCL ou supérieurs au LCL comme confirmés. Si la séquence d'analyses a été réalisée sans étalonnage pour le pesticide concerné, les résultats doivent être considérés comme provisoires et une confirmation est absolument nécessaire. Dans ce cas, il faut au minimum procéder à une nouvelle analyse des extraits avec un étalonnage approprié du ou des pesticides détectés. Étant donné que le ou les pesticides en question devraient être rarement détectés (voir tableau 1) et peuvent donc être inhabituels, une nouvelle analyse de l'échantillon avec détermination parallèle de la récupération doit être préférée.
61. Lorsque des mesures coercitives sont prises ou d'autres décisions importantes arrêtées sur la base de résultats dépassant le LCL, des données d'étalonnage et de récupération parallèles acceptables sont essentielles et doivent être confirmées. La nature et l'ampleur du travail de confirmation nécessaire dépendent de l'importance relative du résultat en question et de la fréquence à laquelle des résidus similaires sont détectés. Les procédures de contrôle de la qualité des analyses confirmatives doivent être rigoureuses.

Approches concernant la confirmation

62. La confirmation de l'analyte décelé devrait être quantitative et qualitative.
63. Les essais fondés sur l'immunochimie, la colorimétrie, la chromatographie sur couche mince ou les détecteurs à capture d'électrons nécessitent en général une confirmation très poussée en raison de leur manque de spécificité. Lorsque des détecteurs «sélectifs» sont utilisés en CPG ou en CPL, une deuxième colonne chromatographique de polarité sensiblement différente (ou un deuxième système de détection «spécifique») ne fournit que des éléments de confirmation limités. Cela peut être acceptable pour les résidus fréquemment décelés, présents en faibles quantités, dans les cas où une partie des résidus est également confirmée par une technique plus définitive. Toutefois, l'utilisation de bout en bout d'une technique plus définitive est préférable.
64. Lorsqu'un résidu dépasse la LMR ou qu'il ne devrait pas être présent dans l'échantillon, le résultat doit être confirmé par recours à la méthode la moins équivoque possible et par l'analyse d'au moins une fraction supplémentaire. Dans les fractions dédoublées, les résidus peuvent être quanti-

fiés en utilisant la méthode de recherche par balayage ou la méthode confirmative. Le nombre de fractions dédoublées à analyser devrait dépendre de la variation des résultats obtenus.

Confirmation par spectrométrie de masse

65. La SM permet de confirmer de manière quasi univoque la présence de résidus pour la plupart des pesticides, mais les données de confirmation doivent répondre à certaines exigences minimales. Les étalons dont la matrice a été adaptée devraient normalement être utilisés pour confirmer la quantité, mais le spectre de masse de référence devrait découler de l'étalon de référence ou d'une solution de cet étalon dans un solvant pur. Pour éviter toute distorsion des rapports ioniques, la quantité de matériau utilisée pour le spectre de référence ne doit pas surcharger le détecteur. La confirmation des résidus présents en grandes quantités peut être facile, mais les résultats proches de la limite de la détermination par SM doivent être considérés cas par cas.
66. Les chromatogrammes des ions correspondants devraient faire apparaître des pics (trois balayages de la gamme de masse par pic avec un S/B supérieur à 3) présentant un temps de rétention, une forme de pic et un taux de réponse similaires à ceux obtenus pour un étalon analysé dans la même séquence. Lorsque les chromatogrammes d'ions non communément connus présentent des pics ayant un temps de rétention et une forme similaires ou que cette information n'est pas disponible (par exemple dans le cas d'un «balayage limité» ou du balayage d'ions sélectionnés), des éléments de confirmation supplémentaires peuvent s'avérer nécessaires. Si le chromatogramme d'un ion révèle des interférences chromatographiques significatives, cet ion ne doit pas être pris en compte pour quantifier ou identifier les résidus.
67. En ce qui concerne les spectres, il convient de réaliser une soustraction du bruit de fond dans les cas où cela est approprié, mais celui-ci doit être sélectionné avec précaution pour éviter toute distorsion des données. Lorsque des ions non liés à l'analyte dans un spectre «à balayage complet» basé sur la moyenne des pics (c'est-à-dire plus grands que «l'ion moléculaire» de m/Z 50 à 50 unités de masse) ne dépassent pas un quart de l'intensité du pic de base dans des spectres d'ionisation par impact électronique (ou un dixième pour toutes les autres méthodes d'ionisation), le spectre peut être considéré comme une preuve suffisante de l'identité des résidus. Lorsque ces limites sont dépassées et que les ions non liés proviennent de substances se chevauchant chromatographiquement, un autre fond de bruit peut être soustrait et/ou des éléments de preuves supplémentaires peuvent être recherchés. Les rapports d'intensité pour les principaux ions devraient être compris entre 80 et 120 % des rapports obtenus pour l'étalon. Lorsque le chromatogramme d'un ion fait apparaître des interférences chromatographiques significatives, cet ion ne devrait pas être utilisé pour déterminer la rapport d'intensité et des éléments de confirmation supplémentaires peuvent être nécessaires. L'ion le plus abondant ne révélant aucun signe d'interférence chromatographique devrait être employé pour quantifier le résidu. Avec l'ionisation par impact électronique notamment, l'absence d'ions interférents peut être utilisée pour l'identification lorsque le spectre de l'analyte est très simple.
68. L'ionisation par impact électronique ou par fragmentation supplémentaire d'ions sélectionnés (SM/SM), couplée avec l'acquisition de spectres à balayage complet, fournit en général la preuve la plus définitive de l'identité et de la quantité des résidus. Les spectres de masse produits par des procédés moins énergétiques (ionisation chimique, ionisation sous pression atmosphérique, etc.) peuvent s'avérer trop simples pour confirmer l'identité des résidus sans que d'autres éléments de confirmation ne soient nécessaires. À moins que le rapport isotopique des ions ou le profil chromatographique des isomères de l'analyte ne soit très caractéristique, il est probable que d'autres preuves seront nécessaires. Ces preuves peuvent être apportées grâce à: i) un système de séparation chromatographique différent; ii) une technique d'ionisation différente; iii) la SM/SM; iv) la SM moyenne/haute résolution ou v) l'altération de la fragmentation par modification de la «tension des cônes» en CPL-SM. Dans les cas où la SM moyenne/haute résolution ou la SM/SM est utilisée, les ions sélectionnés devraient dans la mesure du possible être caractéristiques du pesticide plutôt que communs à de nombreux composés organiques.
69. Les spectres à balayage complet constituent l'outil d'identification le plus convaincant, mais la sensibilité peut être améliorée en balayant une gamme de masse limitée ou des ions sélectionnés. L'exigence minimale associée à ces techniques est d'obtenir des données concernant deux ions de $m/z > 200$ ou trois ions de $m/z > 100$. Des éléments de preuve supplémentaires (voir point 68) peuvent être nécessaires dans certains cas et doivent être fournis lorsque le spectre de l'analyte ne permet pas de respecter ces exigences.

Confirmation dans un laboratoire indépendant

70. Lorsque des résidus importants ne peuvent être confirmés sur place, il est possible de faire appel à un autre laboratoire.

Présentation des résultats*Expression des résultats*

71. Les résultats devraient normalement être exprimés comme indiqué dans la définition de la LMR et en mg/kg. Pour les échantillons dont la teneur en résidus est inférieure au LCL, ils devraient être notés comme suit: <(LCL) mg/kg.

Calcul des résultats

72. En règle générale, les données relatives aux résidus ne devraient pas être corrigées pour tenir compte de la récupération. La récupération de routine permet de contrôler la performance d'analyse et donne des indications générales quant à l'exactitude des résultats. Elle n'établit pas nécessairement l'exactitude et l'incertitude (voir point 77) obtenus pour un échantillon donné. Les résultats ne doivent pas être corrigés pour tenir compte des valeurs de blanc lorsque celles-ci sont dues à l'analyte (voir point 41).
73. Lorsque des données confirmées découlent de l'analyse d'une seule fraction (le résidu ne dépasse pas la LMR et n'est pas inhabituel), le résultat indiqué devrait être celui qui a été obtenu au moyen de la technique de détection considérée la plus exacte. Il s'agit généralement de la technique fournissant la meilleure spécificité. Lorsque les résultats sont obtenus au moyen de deux ou plusieurs techniques offrant une exactitude égale, la valeur moyenne peut être indiquée.
74. Lorsque deux fractions ou plus ont été analysées, la moyenne arithmétique des résultats les plus exacts obtenus pour chaque fraction devrait être indiquée. Dans les cas où un broyage et/ou un mélange satisfaisants des échantillons sont réalisés, le RSD des résultats pour les différentes fractions analysées ne devrait pas dépasser 30 % si le résidu mesuré est sensiblement supérieur à la LOD. S'il en est proche, les résultats peuvent varier bien davantage et ce facteur devrait être pris en compte lorsque les mesures à mettre en œuvre sont arrêtées.
75. Lorsque la définition d'une LMR couvre deux substances ou plus, une de ces substances prédomine souvent dans les résidus. Lorsque les substances sont décelées séparément (plutôt que comme fraction commune), la limite de notification globale pour le pesticide devrait être le LCL de la substance produisant la réponse la plus faible du point de vue molaire. Par exemple, si le LCL des isomères de l'endosulfan est de 0,05 mg/kg et celui du métabolite du sulfate de 0,1 mg/kg, la limite de notification globale pour l'endosulfan devrait être établie à 0,1 mg/kg. Lorsque l'étalon de référence contient deux ou plusieurs substances produisant des réponses molaires similaires, mais dont la concentration est différente, par exemple un mélange d'isomères du chlorfenvinphos, la limite de notification peut s'appliquer à la substance produisant la réponse absolue la plus grande. Si cette approche est adoptée, l'inexistence d'un profil caractéristique de la substance permettant l'identification des résidus à un niveau correspondant à la limite de notification ou proche de celle-ci peut nécessiter l'utilisation d'une méthode de confirmation plus rigoureuse.

Arrondissement des données

76. Si les résultats à indiquer sont <0,1 mg/kg, les données devraient être arrondies à un chiffre significatif; les résultats $\geq 0,1$ mais <10 mg/kg devraient être arrondis à deux chiffres significatifs; les

résultats ≥ 10 mg/kg peuvent être arrondis à trois chiffres significatifs ou à un nombre entier. Ces exigences ne reflètent pas nécessairement l'incertitude liée aux données.

Quantification de l'incertitude des résultats

77. L'incertitude de mesure est un indicateur quantitatif utile de la fiabilité des résultats. Les données relatives à l'incertitude ne font pas obstacle à la nécessité de confirmer les résultats et sont nécessaires avant tout pour étayer des résultats très importants. Les règles de l'ISO régissant l'évaluation et l'expression de l'incertitude de mesure⁽¹⁾ requièrent l'identification des sources potentielles d'incertitude qui influent sur le résultat. Cette approche formelle peut être adoptée si nécessaire, mais il est également possible de faire appel à une méthode plus simple, telle que l'utilisation de l'écart-type de répétabilité ou de reproductibilité interne. Ces valeurs peuvent provenir des données de récupération ou de l'analyse des matériaux de référence. Toutefois, les données relatives à l'incertitude doivent concerner le pesticide en cause et devraient avoir été générées à partir de la matrice pertinente, à un niveau proche de celui de l'échantillon. Il peut donc être nécessaire d'obtenir des données d'incertitude à partir de récupérations effectuées pour une gamme complète de concentrations. Idéalement, les données d'incertitude devraient provenir d'une analyse en double de cinq à dix fractions de l'échantillon et donc couvrir les incertitudes concernant à la fois le sous-échantillonnage et l'analyse. On peut dire que l'incertitude est l'intervalle de confiance de 95 % du résultat.

Décisions de conformité

78. Pour décider si des résultats indiquent ou non qu'un résidu dépasse une LMR, il convient de prendre en compte la concentration détectée et la validité de la mesure indiquée par les données de contrôle de la qualité correspondantes. Les décisions concernant les mesures à prendre devraient être arrêtées cas par cas.
79. Lorsque les résidus mesurés dans les échantillons d'un lot ne dépassent pas les LMR, le lot est conforme aux LMR.
80. Dans les cas où les résultats relatifs aux échantillons de laboratoire extraits d'un lot dépassent la LMR, toute décision déclarant le lot non conforme doit prendre en compte: i) la gamme des résultats obtenus pour des échantillons de laboratoire dédoublés et/ou des fragments d'analyse dédoublés, selon le cas; ii) l'exactitude et l'incertitude de l'analyse. En général, une décision de non-conformité suppose un étalonnage acceptable, une détermination parallèle de la récupération et des données de confirmation. Lorsque la présence d'un pesticide est inacceptable indépendamment de la teneur, le lot est non conforme si la quantité de résidus est égale ou supérieure au LCL et que son identité est confirmée.
81. Lorsque la présence en faibles quantités d'un pesticide appelle la mise en œuvre de mesures coercitives, la possibilité d'une contamination croisée avant, pendant ou après l'échantillonnage doit être prise en compte.

Conservation des données

82. Les relevés relatifs aux échantillons, les carnets de laboratoire, les chromatogrammes, les tableaux de résultats, les disques ou bandes contenant des données chromatographiques ou spectrales (etc.) doivent être conservés pour pouvoir être examinés. Après présentation du rapport, les données devraient être conservées pendant cinq ans pour les échantillons non conformes et deux ans pour les autres échantillons.

⁽¹⁾ Anonyme (1993), *Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure* (ISBN 92-67-10188-9). ISO, Genève, Suisse.

Glossaire

Amorçage	Désactivation préliminaire d'une colonne et/ou d'un injecteur de CPG par injection d'une solution ou d'un extrait approprié immédiatement avant le début d'une séquence de déterminations. L'augmentation de la réponse à l'analyte, qui se produit habituellement, est due à l'augmentation de la transmission. Les extraits utilisés pour l'amorçage n'ont normalement pas besoin de provenir d'une matrice identique à celle des échantillons à analyser. Pour éviter tout effet d'entraînement, il est généralement préférable que les extraits d'amorçage contiennent de faibles quantités ou des quantités non décelables de pesticides.
Blanc	i) Échantillon dont on est certain qu'il ne contient pas de quantités décelables de l'analyte recherché. Un extrait (ou équivalent) de ce type d'échantillon peut être qualifié de blanc de matrice. ii) Analyse complète conduite à l'aide de solvants et de réactifs uniquement, en l'absence de tout échantillon (dans certains cas, il peut être nécessaire de remplacer l'échantillon par de l'eau afin de rendre l'analyse réaliste). Également appelé «essai à blanc» ou «essai témoin».
Blanc de matrice	Voir «Blanc».
CPG	Chromatographie en phase gazeuse (chromatographie de partage gaz-liquide).
CPL	Chromatographie en phase liquide (principalement chromatographie liquide à haute performance, CLHP).
Dilution en phase solide	Dilution d'un pesticide par distribution dans un solide finement divisé, tel que la poudre d'amidon. Normalement utilisée pour les analytes insolubles exclusivement, tels que les dithiocarbamates.
ECD	Détecteur à capture d'électrons.
ELISA	Essai immunoenzymologique.
Encadrement	Organisation d'une séquence de déterminations de telle sorte que le système de détection soit étalonné immédiatement avant et après l'analyse des échantillons. Par exemple: calibrant 1, calibrant 2, échantillon 1 ..., échantillon <i>n</i> , calibrant 1, calibrant 2.
Essai à blanc	Voir «blanc».
Essai témoin	Voir «blanc».
Étalon de référence	Échantillon relativement pur d'un analyte (ou d'un étalon interne), dont la pureté est connue. Pureté habituellement >90 %, excepté pour les concentrés techniques de certains pesticides.

Étalonnage	Détermination de la réponse du système de détection à l'analyte, pour la gamme de concentrations à indiquer et au moment où les échantillons sont analysés. Les solutions (etc.) utilisées à cet effet peuvent être qualifiées de solutions d'étalonnage, d'étalons ou d'extraits d'étalonnage. L'étalonnage de la réponse du détecteur est totalement distinct de l'étalonnage des appareils de mesure en poids et en volume, de l'étalonnage de masse des spectromètres de masse, etc.
Étalonnage avec adaptation matricielle	Voir également «Étalonnage». Utilisation de solutions d'étalonnage, de séparations d'espace de tête ou de fibres SPME (etc.) où tous les constituants (autres que l'analyte) sont similaires aux solutions équivalentes (etc.) produites à partir des échantillons à analyser ou produisent le même effet sur la réponse que ces solutions. Le blanc de matrice (voir «Blanc» ci-dessus) devrait être préparé à l'aide de solvants, réactifs, etc., similaires à ceux qui sont utilisés pour l'analyse des échantillons correspondants. En pratique, le pesticide est ajouté à un extrait de blanc (ou à un échantillon de blanc pour les analyses d'espace de tête) dont la matrice est similaire à celle qui est analysée. L'objectif est: i) de compenser les effets de suppression ou d'accentuation de la réponse à l'analyte induits par les éléments coextraits de l'échantillon; ii) de fournir un chromatogramme d'intégration dont les interférences sous-jacentes sont comparables à celles de l'échantillon. La matrice utilisée peut être différente de celle des échantillons s'il est montré qu'elle permet d'atteindre ces objectifs.
FAPAS	<i>Food Analysis Performance Assessment Scheme</i> , programme d'essais d'aptitude organisé par le ministère de l'agriculture, de la pêche et de l'alimentation, Norwich (Royaume-Uni).
FPD	Détecteur photométrique à flamme. Peut servir spécifiquement à la détection du soufre ou du phosphore.
LCL	Niveau étalonné le plus bas. La plus faible concentration de l'analyte avec laquelle le système de détection est étalonné pour déterminer la présence ou l'absence de résidus mesurables. Il constitue normalement la limite de notification.
Limite de notification	Niveau le plus bas auquel les résidus seront indiqués sous forme de chiffres absolus. Il peut représenter la limite pratique de détermination ou être supérieur pour limiter les coûts d'analyse. Il devrait être égal au niveau étalonné le plus bas (LCL), niveau en deçà duquel aucune analyse n'apporte la preuve que les résidus ont été décelés et étalonnés de manière satisfaisante.
LMR	Limite maximale de résidus.
LOD	Limite de détermination (ou limite de quantification).
Matériau de référence	Échantillon caractérisé en ce qui concerne sa teneur en pesticide. Les matériaux de référence certifiés sont normalement caractérisés dans plusieurs laboratoires en ce qui concerne la concentration et l'homogénéité de distribution du pesticide. Les matériaux de référence internes sont caractérisés dans un seul laboratoire et leur homogénéité et stabilité devraient être démontrées dans la mesure du possible.
Niveau	Se réfère en général à la concentration (par exemple mg/kg, µg/ml) mais peut aussi se référer à la quantité (ng, pg par exemple).
NPD	Détecteur d'azote et de phosphore.

Pesticide de référence	Pesticide devant être intégré dans les déterminations de récupération et d'étalonnage pour chaque séquences d'analyse (points 33 à 35).
Reproductibilité interne	Répétabilité de la récupération d'un analyte, obtenue dans un laboratoire utilisant la même méthode à plusieurs reprises.
RSD	Écart-type relatif, coefficient de variation.
S/B	Rapport signal/bruit.
Séquence	En ce qui concerne l'extraction, la purification et des procédés similaires, une séquence est une série d'échantillons analysés par un analyste (ou une équipe d'analystes) en parallèle, habituellement dans la même journée. Il convient de réaliser au moins une détermination de récupération. En ce qui concerne la procédure de détection, une séquence est une série de déterminations effectuées sans interruption importante et qui inclut toutes les déterminations d'étalonnage pertinentes. Les séquences de déterminations peuvent également être qualifiées de «fonctions d'analyse», «séquences d'analyse», «fonctions chromatographiques» (etc.), mais lorsque des plateaux de 96 puits sont utilisés, un plateau constitue une séquence. Une séquence de déterminations peut comprendre plusieurs séquences d'extraction.
SFE	Extraction en phase supercritique.
SM	Spectrométrie de masse.
SM/SM	Spectrométrie de masse tandem, inclut ici SM ⁿ . Procédure de SM où un ion donné issu du processus d'ionisation primaire est isolé, fragmenté par collision ou par un autre procédé et les ions ainsi produits séparés (SM/SM ou SM ²). La procédure peut être exécutée plusieurs fois sur une série d'ions (SM ⁿ), bien que cela soit en général difficile pour les résidus présents en faibles quantités.
Spectre de référence	Spectre d'absorption (par exemple UV, IR), de fluorescence, de produits d'ionisation (SM) (etc.) issu de l'analyte et pouvant être caractéristique de celui-ci. Le spectre de masse de référence devrait de préférence être produit à partir de l'étalon de référence (ou d'une solution de l'étalon de référence) par l'appareil utilisé pour l'analyse des échantillons. Les conditions d'ionisation doivent de plus être similaires.
SPME	Microextraction en phase solide.
UE	Union européenne.

ANNEXE III

DOCUMENT DE TRAVAIL

comportant des indications destinées aux États membres en ce qui concerne la mise en œuvre des recommandations de la Commission relatives aux programmes coordonnés de contrôle de la Communauté visant à garantir le respect des limites maximales de résidus de pesticides sur ou dans certains produits d'origine végétale, y compris les fruits et légumes, et la présentation des rapports des États membres sur les contrôles nationaux

INTRODUCTION

1. La Commission adopte et publie depuis 1995 des recommandations sur le contrôle des fruits et légumes (énumérées à l'annexe 3).
- 1.2. L'Autorité de surveillance AELE fait parallèlement des recommandations, et, en pratique, la Norvège participe à toutes les discussions concernant les contrôles, autres que celles du comité phytosanitaire permanent, et adresse des rapports à la Commission.
- 1.3. Le présent document de travail a pour objet d'apporter des solutions aux questions et aux situations confuses ayant surgi. On espère que tous les États membres pourront intégrer les diverses modifications de la présente version dans la présentation de leurs rapports sur les contrôles de 1997 (au plus tard le 31 août 1998) et pourront les appliquer définitivement dans leur rapport sur les contrôles de 1998.

DISTRIBUTION

2. Les États membres sont priés de faire parvenir leur rapport de contrôle à la Commission (DG VI, DG XXIV et Centre commun de recherche) et à chacun des autres États membres (liste de points de contact — annexe 1).
- 2.1. Les États membres sont priés en particulier de faire parvenir à la Commission leur rapport directement par courrier électronique ou sur disquette, conformément aux indications de la présente note afin de faciliter la compilation et l'établissement des rapports à l'échelon communautaire.

FORMAT DES RAPPORTS

3. Les rapports devraient être établis selon le format figurant dans les tableaux A, B, C et D de l'annexe du document de travail 1609/VI/97-rev.5 (disponible sur demande — voir informations détaillées ci-après).
- 3.1. Les rapports des États membres devraient également parvenir sous forme de texte. En particulier, les États membres sont priés de rédiger, avec si possible une version en langue anglaise, un résumé d'une page (400 à 500 mots) des activités de contrôle conduites au cours de l'année qui pourra être inséré dans un rapport européen établi par la Commission. Le rapport de synthèse devrait établir une distinction entre les programmes coordonnés de contrôle de la CEE et les contrôles nationaux et devrait comporter en particulier les informations suivantes:
 - 3.1.1. une synthèse de la situation statistique, mentionnant notamment:
 - le nombre total des échantillons (et non pas des analyses) de tous les produits alimentaires (à ne pas détailler) examinés,
 - le nombre total des échantillons (et non pas des analyses) pour lesquels les résidus de pesticides recherchés n'ont pas été décelés,

- le nombre total des échantillons (et non pas des analyses) où un ou plus d'un résidu au-dessous de la LMR ont été décelés,
 - le nombre total des échantillons (et non pas des analyses) où un ou plus d'un résidu excédant la MRL ont été décelés (indiquer séparément l'excès total et l'excès par rapport à la LMR communautaire).
- 3.1.2. Une déclaration succincte du nombre total des résidus analysés ou une estimation, le cas échéant.
- 3.1.3. Une liste de dix résidus de pesticides les plus fréquemment relevés, par ordre décroissant des résultats.
- 3.1.4. Un résumé des informations détaillées concernant les nombres d'échantillons et les garanties de qualité (voir point 12).

FORMAT DU RAPPORT — TRANSMISSION INFORMATIQUE/DISQUETTE

- 4.1. Pour les résultats des contrôles communautaires coordonnés, il conviendrait de présenter les informations sous forme de tableaux Excel.
- 4.1.1. Les pesticides devraient être énumérés par ordre alphabétique anglais/ou dans l'ordre figurant dans la recommandation.

RAPPORTS SOUS FORME DE TABLEAU

5. En plus du rapport sommaire décrit au point 3.1, les rapports sont établis sous forme de tableaux, selon les modèles figurant en annexe:
- tableau A: rapport statistique sommaire (portant sur le contrôle de tous les pesticides),
 - tableau B: notification du programme coordonné (exercice spécifique) à la Commission européenne,
 - tableau C: notification de prélèvements d'échantillons et contrôles à la Commission européenne,
 - tableau D: informations détaillées concernant les résidus confirmés excédant la LMR (ne s'applique pas aux LMR nationales en position ouverte),
 - tableau E: informations détaillées sur les échantillons à résidus multiples (≥ 2 ou plus) dans des échantillons individuels.

LMR COMMUNAUTAIRES ET NATIONALES

6. Les recommandations de la Commission concernant les programmes coordonnés de contrôle allant jusqu'à celui de 1998 ne portent que sur les LMR énumérées à l'annexe II de la directive 90/642/CEE. ; partir de 1999, les recommandations s'étendront aux LMR fixées à l'annexe II de la directive 86/362/CEE. Les États membres peuvent fixer des LMR nationales applicables aux pesticides ou aux produits non couverts par lesdites directives et peuvent, bien entendu, fixer des LMR nationales pour les pesticides et les produits qui sont couverts mais pour lesquels la position est actuellement «ouverte».

SEUILS

Le Conseil a fixé, lors de l'établissement des LMR, des seuils applicables à chaque résidu de pesticide. En principe, le seuil est la limite habituelle de quantification que peuvent atteindre les laboratoires de contrôle.

7. Les États membres devraient établir des rapports spécifiques comportant des informations sur les problèmes liés aux seuils et/ou mettre en exergue de tels cas afin de dégager des solutions.

CONTRÔLE DE ROUTINE — PRÉLÈVEMENT D'ÉCHANTILLONS — SURVEILLANCE

8. Par le passé, les programmes de contrôle nationaux n'étaient pas de nature aléatoire étant donné que leur objectif était de maximaliser l'utilisation de ressources limitées en axant les contrôles sur des problèmes connus ou suspectés. Fréquemment, les programmes multiannuels nationaux seront axés sur certains produits, sur une base continue, et tendront toujours à se focaliser selon des critères précis.

CONTRÔLE DE CONFORMITÉ — MISE EN ŒUVRE — CIBLAGE

9. L'article 4 de la directive 89/397/CEE couvre également les inspections réalisées en cas de soupçon de non-conformité. Il est clair que les contrôles de conformité sont plus que des contrôles de routine ciblés et sont normalement réalisés dans les cas de constatation préalable de résidus excédant une LMR: ils peuvent intervenir dans les jours ou semaines qui suivent une telle constatation et/ou durant la saison de production/d'importation suivante et peuvent entraîner la saisie des lots concernés jusqu'à l'achèvement des analyses.
 - 9.1. On soutient de manière générale que les contrôles de conformité aboutissent probablement à la détection d'un nombre plus élevé de cas de dépassement de LMR. En revanche, la nature dissuasive des contrôles de conformité annoncés peut donner lieu à une réduction des cas de dépassement de LMR décelés.
 - 9.2. Les États membres devraient déterminer quelle partie de leur programme de contrôle constitue des contrôles de conformité clairement identifiables et devraient en faire mention dans les tableaux C et D séparés figurant en annexe.

DÉPASSEMENT DE LMR

10. Le tableau D de l'annexe exige certaines informations concernant chaque échantillon dépassant les LMR. Dans le rapport annuel, les États membres devraient indiquer clairement quels cas constituent un dépassement de LMR. Il s'agit notamment:
 - des cas où le laboratoire d'analyse a établi un dépassement dans le cadre de l'application de la garantie de qualité,
 - des cas où un avertissement officiel a été adressé aux détenteurs des produits ayant fait l'objet de contrôles et d'échantillonnages,
 - les cas ayant donné lieu à une procédure légale ou administrative: par exemple, poursuites, application de sanction ou d'amendes.

RÉSIDUS MULTIPLES

11. Le tableau E de l'annexe concerne les échantillons comportant plus de deux résidus de pesticides dans des échantillons individuels. Ce tableau répond aux préoccupations actuelles concernant les effets des résidus multiples en fournissant des données sur de tels cas, qui seront communiqués aux experts à des fins d'évaluation (tant du point de vue toxicologique qu'en liaison avec les dispositions en matière d'autorisation). Les États membres sont priés d'adresser un rapport sur les pesticides exprimés en niveaux harmonisés ou nationaux si possible. L'objectif poursuivi est de transmettre un dossier global de données relatives aux résidus multiples au comité scientifique, qui disposera ainsi d'orientations sur les actions éventuelles à adopter.

GARANTIE DE QUALITÉ

12. Les informations concernant les garanties de qualité liées aux données fournies à la Commission constituent un point essentiel du travail de contrôle des résidus de pesticides et seront insérées dans les rapports annuels européens.
- 12.1. Les États membres sont invités à présenter un rapport sur les actions nationales assurant la qualité des informations fournies à la Commission; celui-ci devrait comporter, en particulier, des actions venant s'ajouter à celles liées aux trois facteurs, lorsque les actions visant à garantir la qualité sont mises en œuvre à l'échelon CE/EEA, l'agrément de laboratoire, les tests de compétence communautaires et les procédures de contrôle qualitatif concernant les analyses de résidus de pesticides — les lignes directrices concernant le contrôle des résidus dans l'Union européenne.
 - 12.1.1. Agrément, selon les dispositions de l'article 3 de la directive 93/99/CEE, quant aux mesures complémentaires concernant le contrôle officiel des aliments: les laboratoires entreprenant des analyses d'aliments pour la recherche de résidus de pesticides sont priés d'obtenir l'agrément au plus tard le 1^{er} novembre 1998. Les recommandations de la Commission pour 1997 et les années ultérieures exigent la communication de données détaillées sur l'agrément; selon les recommandations de la Commission pour 1999 et les années ultérieures, les données détaillées englobent le type d'agrément, l'organisme d'agrément et une copie du certificat d'agrément. ; partir de 1999, la Commission ne pourra pas accepter des informations des laboratoires des États membres qui n'ont pas fait l'objet de l'agrément.
 - 12.1.2. Les tests de compétence communautaires ont été exécutés pour la première fois en 1997, l'objectif est de réaliser ces tests sur une base annuelle. La participation de laboratoires aux tests de compétence les aidera à obtenir l'agrément; la participation d'un laboratoire donné à de tels tests et l'obtention de l'agrément (voir point 12.1.1) devraient être une condition d'acceptation par les États membres des données à soumettre à la Commission.
 - 12.1.3. Procédures de contrôle de qualité pour les analyses de résidus de pesticides — lignes directrices concernant le contrôle de résidus dans l'Union européenne. Ces lignes directrices (document VI/7826/97) ont été mises au point et débattues lors de l'atelier pour les contrôles de qualité qui s'est tenu à Oeiras (Portugal) en septembre 1997. Il a été convenu, au sein du groupe de travail du comité phytosanitaire permanent (20/21 novembre 1997), que les États membres et la Norvège s'efforceraient de mettre en œuvre les lignes directrices à partir de 1998 et adresseraient à la Commission un rapport sur leur mise en œuvre, notamment en cas de difficultés. Il est prévu d'organiser d'autres ateliers, dans les limites des disponibilités budgétaires, en principe tous les deux ans.

ANNEXE 1

Autorités nationales et points de contact pour le contrôle de résidus de pesticides

(voir rapport CE pour 1996)

ANNEXE 2

Pesticides pour lesquels des LMR ont été établies aux annexes II des directives 86/362/CEE, 86/363/CEE et 90/642/CEE

LMR établies par les directives 93/57/CEE et 93/58/CEE (trente-cinq composés applicables au 31 décembre 1993)

Acéphate
Chlorothalonil
Chloropyriphos
Chloropyriphos-méthyl
Cyperméthrine
Deltaméthrine
Fenvalérate
Glyphosate
Imazalil
Iprodione
Permethrine
Carbendazime (*bénomyl*, carbendazime, thiophanate-méthyl)
CS₂ (*manèbe*, mancozèbe, métirame, propinèbe, zinèbe)
Méthamidophos
Procymidone
Vinclozoline
DDT
Amitrole
Atrazine
Binpacryl
Bromophos-éthyl
Captafol
Dichlorprop
Dinosèbe
Dioxathion
Endrine
Dibromure d'éthylène
Fenchlorphos
Heptachlore
Hydrazide maléique
Bromure de méthyle
Paraquat
TEPP
Camphechlore (toxaphène)
2,4,5-T

LMR établies par les directives 94/29/CE et 94/30/CE (douze composés applicables au 30 juin 1995)

Daminozide
Lambda-cyhalothrine
Propiconazole
Carbofuran
Carbosulfan
Benfurocarbe
Furathiocarbe
Cyfluthrine
Métalaxyl
Bénalaxyl
Fénarimol
Étéphon

LMR établies par les directives 95/38/CE et 95/39/CE (six composés applicables au 1^{er} juillet 1996)

Méthidathion
Méthomyl (Thiodicarbe)
Amitraz
Pirimiphos-méthyl
Aldicarbe
Thiabendazole

LMR établies par les directives 96/32/CE et 96/33/CE (treize composés applicables au 30 avril 1997)

Triforine
Endosulfan
Fentine
Phorate
Dicofol
Chlormequat
Propyzamide
Propoxur
Disulfoton
Oxyde de fenbutatine
Triazaphos
Diazinon
Mécarbam

ANNEXE 3

Recommandations de la Commission sur le contrôle de résidus de pesticides

Recommandation 95/156/CE de la Commission du 8 mars 1995 concernant un programme coordonné de contrôles en 1995, destiné à garantir le respect des teneurs maximales pour les résidus de pesticides sur ou dans certains produits d'origine végétale, y compris les fruits et légumes.

(JO L 103 du 6.5.1995, p. 38)

Recommandation 96/199/CE de la Commission du 1^{er} mars 1996 concernant un programme coordonné de contrôles en 1996, destiné à garantir le respect des teneurs maximales pour les résidus de pesticides sur ou dans certains produits d'origine végétale, y compris les fruits et légumes.

(JO L 64 du 14.3.1996, p. 18)

Recommandation 96/738/CE de la Commission du 2 décembre 1996 concernant un programme coordonné de contrôles en 1996, destiné à garantir le respect des teneurs maximales pour les résidus de pesticides sur ou dans certains produits d'origine végétale, y compris les fruits et légumes.

(JO L 355 du 24.12.1996, p. 54)

Recommandation 97/822/CE de la Commission du 3 novembre 1997 concernant un programme coordonné de contrôles en 1997, destiné à garantir le respect des teneurs maximales pour les résidus de pesticides sur ou dans certains produits d'origine végétale, y compris les fruits et légumes.

(JO L 337 du 9.12.1997, p. 14)
