



Analyses de résidus de pesticides et de contaminants organiques dans les denrées alimentaires destinées à l'homme ou aux animaux et les matrices biologiques d'origine animale

LAB GTA 26 - Révision 04

LA VERSION ELECTRONIQUE FAIT FOI





## SOMMAIRE

<b>1. OBJET .....</b>	<b>3</b>
<b>2. REFERENCES ET DEFINITIONS .....</b>	<b>3</b>
2.1. REFERENCES.....	3
2.2. ABREVIATIONS ET DEFINITIONS.....	3
<b>3. DOMAINE D'APPLICATION .....</b>	<b>5</b>
<b>4. MODALITES D'APPLICATION .....</b>	<b>5</b>
<b>5. MODIFICATIONS APORTEES A L'EDITION PRECEDENTE .....</b>	<b>5</b>
<b>6. EXPRESSION DES PORTEES .....</b>	<b>5</b>
<b>7. GUIDE DE LECTURE DES EXIGENCES NORMATIVES ET RECOMMANDATIONS.....</b>	<b>6</b>
7.1. INSTALLATIONS ET CONDITIONS AMBIANTES .....	6
7.2. EQUIPEMENTS ET TRAÇABILITE METROLOGIQUE .....	6
7.3. PRODUITS ET SERVICES FOURNIS PAR DES PRESTATAIRES EXTERNES .....	7
7.4. REVUE DES DEMANDES, APPELS D'OFFRES ET CONTRATS.....	7
7.5. SELECTION, VERIFICATION ET VALIDATION DES METHODES.....	8
7.5.1. <i>Vérification des méthodes reconnues</i> .....	8
7.5.2. <i>Validation des méthodes non reconnues</i> .....	8
7.5.3. <i>Recommandations à suivre dans le cadre de vérification / validation de méthode</i> .....	9
7.6. MANUTENTION DES OBJETS D'ESSAI .....	11
7.6.1. <i>Réception des échantillons</i> .....	11
7.6.2. <i>Préparation des échantillons</i> .....	11
7.7. EVALUATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE .....	12
7.8. ASSURER LA VALIDITE DES RESULTATS .....	12
7.8.1. <i>Paramètres et critères d'identification des analytes</i> .....	12
7.8.2. <i>Contrôles qualités internes</i> .....	13
7.8.3. <i>Contrôles qualités externes</i> .....	13
7.9. RAPPORT SUR LES RESULTATS.....	14
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>15</b>
<b>ANNEXE I : GROUPES DE MATRICES.....</b>	<b>16</b>
<b>ANNEXE II : CARACTERISTIQUES MESUREE OU RECHERCHEE .....</b>	<b>19</b>
<b>ANNEXE III : PRINCIPE DE LA METHODE.....</b>	<b>20</b>



## 1. OBJET

La norme NF EN ISO/IEC 17025 définit les exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais.

Au regard de certains documents internationaux (par exemple, EA-4/02, ILAC P9 etc.) le Cofrac s'attache à développer dans des guides techniques d'accréditation (GTA) qu'il publie, des recommandations spécifiques au(x) domaine(s) technique(s) considéré(s), en vue de guider les organismes dans la mise en œuvre des exigences du référentiel d'accréditation et en vue d'harmoniser les approches.

Ce document vise à établir des recommandations issues des bonnes pratiques admises dans le domaine et de la normalisation en vigueur. Il constitue un guide de lecture des exigences de ladite norme pour les analyses de résidus de pesticides et de contaminants organiques (type dioxines, HAP, mélamine, anisoles, acrylamide, etc.) dans les denrées alimentaires destinées à l'homme ou aux animaux et dans les matrices biologiques d'origine animale.

Ce guide ne se substitue pas aux exigences réglementaires et/ou aux normes applicables au sein du laboratoire. Les recommandations qu'il contient et que le laboratoire est libre d'appliquer sont celles reconnues comme étant les plus appropriées par le Cofrac pour répondre aux exigences de la norme NF EN ISO/IEC 17025 et notamment du document LAB REF 02. Dans tous les cas, il appartient au laboratoire de démontrer que les dispositions qu'il prend permettent de satisfaire pleinement les exigences de la norme citée ci-dessus.

## 2. REFERENCES ET DEFINITIONS

La liste des documents ci-dessous constitue une base de données non exhaustive. Il appartient au laboratoire d'assurer la veille documentaire.

### 2.1. Références

Ce document s'applique en complément des documents suivants :

- NF EN ISO/IEC 17025 : Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais.
- LAB REF 02 : Exigences pour l'accréditation des laboratoires selon la norme NF EN ISO/IEC 17025 : 2017 ;
- LAB REF 05 : Règlement d'accréditation ;
- LAB REF 08 : Expression et évaluation des portées d'accréditation ;
- GEN REF 10 : Traçabilité des résultats de mesure – Politique du Cofrac et modalités d'évaluation
- GEN REF 11 : Règles générales pour la référence à l'accréditation et aux accords de reconnaissance internationaux ;
- EA 4/22 : EA Guidance on Accreditation of Pesticide Residues Analysis in Food and Feed.

### 2.2. Abréviations et définitions

Les abréviations suivantes sont utilisées :

- CIPM : Comité International des Poids et Mesures
- COFRAC : COmité FRançais d'ACcréditation [www.cofrac.fr](http://www.cofrac.fr)



- EA : European Co-operation for Accreditation [www.european-accreditation.org](http://www.european-accreditation.org)
- FT-ICR-MS : Spectrométrie de Masse à Résonance Cyclotronique Ionique par Transformée de Fourier
- FULL SCAN : Balayage complet
- GC : Chromatographie en Phase Gazeuse
- HRMS : Spectrométrie de Masse Haute Résolution
- ILAC : International Laboratory Accreditation Cooperation [www.ilac.org](http://www.ilac.org)
- ISO : International Standardization Organization [www.iso.org](http://www.iso.org)
- LC : Chromatographie en Phase Liquide
- LD : Limite de Détection
- LMR : Limites Maximales de Résidus
- LQ : Limite de Quantification
- MRC : Matériau de Référence Certifié
- MRE : Matériau de Référence Externe
- MRI : Matériau de Référence Interne
- MRM : Suivi de réaction multiple
- MS : Spectrométrie de Masse
- MS/MS : Spectrométrie de Masse tandem
- Q-TOF : Quadripôle – Temps de vol
- SI : Système International d'unités
- SIM : Suivi d'ion sélectionné
- SRM : Suivi de réaction sélectionnée

Des définitions supplémentaires propres au domaine sont utilisées dans ce guide :

**Traceur d'extraction** : composé ajouté à l'échantillon dès le début du protocole et dont l'analyse recouvre toute la procédure, qui sert à vérifier les effets matrices globaux (rendements d'extraction et effet d'ionisation par exemple) sans être un correcteur de quantification. Il est également ajouté à la solution d'étalonnage.

**Définition de l'encart :**

#### **Pistes de réflexion**

Certains paragraphes du présent document sont accompagnés de questions pratiques ou pistes de réflexion pour aider le laboratoire dans sa démarche de mise en œuvre des exigences d'accréditation, en s'appuyant notamment sur une approche basée sur l'analyse de risques.

Ces pistes ne sont pas exhaustives, elles sont données à titre informatif pour guider les laboratoires afin de se mettre en conformité vis-à-vis de l'ensemble des exigences du référentiel.



### 3. DOMAINE D'APPLICATION

Ce guide technique d'accréditation s'adresse aux :

- Laboratoires d'essais accrédités ou candidats à l'accréditation selon la norme NF EN ISO/IEC 17025 pour le domaine cité en objet ;
- Évaluateurs du Cofrac, pour lesquels il constitue une base d'harmonisation pour l'évaluation ;
- Membres des instances décisionnelles du Cofrac : Comité de Section Laboratoires, Commission d'Accréditation Biologie Agro – Alimentaire, Structure permanente ;
- Clients des laboratoires d'essais accrédités sur ce domaine ;
- Instances officielles concernées par ce domaine.

### 4. MODALITES D'APPLICATION

Ce document est applicable à compter du **2 décembre 2019**.

Ce document contient à la fois des exigences et des recommandations.

Le terme « **doit** » est utilisé pour exprimer une exigence. Les exigences correspondent à la retranscription des exigences de la norme d'accréditation, du prescripteur ou de la réglementation, ou relèvent des règles d'évaluation et d'accréditation du Cofrac. Ainsi, dès lors que le texte reprend des exigences, elles sont surlignées en gris.

### 5. MODIFICATIONS APPORTEES A L'EDITION PRECEDENTE

Du fait de la refonte du document et par souci de lisibilité, les modifications n'y sont pas repérées.

Les principaux changements concernent :

- l'alignement du contenu de ce guide aux exigences de la nouvelle version 2017 de la norme NF EN ISO/IEC 17025 ;
- la reformulation des recommandations en pistes de réflexion ;
- la suppression des exemples d'expression de portées d'accréditation décrits dans le document LAB REF 08.

### 6. EXPRESSION DES PORTEES

La portée d'accréditation demandée est définie par le laboratoire suivant les principes du document LAB REF 08.

Pour établir sa portée, le laboratoire se reportera aux annexes I, II et III qui listent les matrices, les caractéristiques mesurées et les principes de méthode.



## 7. GUIDE DE LECTURE DES EXIGENCES NORMATIVES ET RECOMMANDATIONS

### 7.1. Installations et conditions ambiantes

NF EN ISO/IEC 17025 § 6.3

La disposition des locaux et l'organisation des flux doivent permettre d'éviter toutes les contaminations croisées.

#### Pistes de réflexion

Pour maîtriser les risques de contaminations croisées des échantillons et des standards analytiques liés à l'organisation des flux, le laboratoire tient-il compte des éléments suivants ?

- L'organisation des zones affectant les activités de laboratoire :
  - Salle de réception et de stockage des échantillons,
  - Salle de préparation des échantillons et de réalisation des analyses,
  - Salle de décontamination et de nettoyage des matériels (autoclave -four) et laverie,
- La séparation effective, spatiale ou temporelle, entre les zones où sont exercées des activités incompatibles ou pouvant interférer ou influencer les résultats (exemple : cas des analyses autres que les pesticides et contaminants organiques réalisées dans la même zone),
- Les plans de nettoyage / désinfection,
- Le programme de contrôle des conditions ambiantes (adaptation de la fréquence, formalisation des dispositions relatives à la désinfection en cas de contamination accidentelle, etc.).

### 7.2. Equipements et traçabilité métrologique

NF EN ISO/IEC 17025 § 6.4 et 6.5  
LAB REF 02 et GEN REF 10

La vérification des appareils listés ci-dessous (liste non exhaustive) peut se faire par l'utilisation de matériaux de référence (MRC, MRE, MRI, supplémentation) :

- Chaines chromatographiques (liquide ou gazeuse) couplées ou non à la spectrométrie de masse ;
- Spectrophotomètre UV/Visible (dans le cadre de mesure relative, le raccordement par des filtres certifiés n'est pas exigé. Par contre, les méthodes reposant sur des mesures absolues d'absorbance nécessitent l'étalonnage du spectrophotomètre en longueur d'onde et en absorbance par des matériaux raccordés) ;
- Automates d'extraction et de purification.

Par ailleurs, le laboratoire suivra certaines préconisations pour :

- La verrerie jaugée de classe A ( fioles, pipettes ) : un contrôle métrologique n'est pas nécessaire mais peut être envisagé en cas de dérive analytique.
- Les enceintes thermostatiques : le contrôle de la température des enceintes de stockage des échantillons, des étalons et des consommables est nécessaire. Même si l'enregistrement en continu des températures reste une solution optimale, la stratégie consistant en un suivi mini/maxi peut toutefois être considérée comme acceptable. A chaque laboratoire de définir la criticité des produits contenus dans ses enceintes et d'adapter les contrôles à mettre en place



pour assurer la qualité des résultats. Dans tous les cas, le dispositif de mesure de température utilisé pour le suivi est nécessairement raccordé au SI.

### 7.3. Produits et services fournis par des prestataires externes

NF EN ISO/IEC 17025 § 6.6  
LAB REF 02

Les matériaux et les colonnes de purification font l'objet avant toute utilisation, d'une vérification de leur capacité selon une disposition définie. Cette vérification peut être envisageable au cours du passage des contrôles qualités internes (§ 7.8.2).

#### Pistes de réflexion

Pour définir et argumenter la fréquence de contrôle des consommables et réactifs avant utilisation, le laboratoire peut s'appuyer sur une analyse de risque en s'interrogeant sur :

- L'historique des fournisseurs ;
- La conformité des certificats aux exigences établies par l'organisme (cas des solutions de standard analytiques, etc.) ;
- Les dispositions relatives aux contrôles internes ;
- Le lot des colonnes de purification ;
- Le contrôle des nouvelles solutions de standard analytique

Par exemple : comparaison des anciennes et des nouvelles solutions de standard par la répétition d'injections de chaque solution (minimum d'injection à définir, par exemple entre 3 et 5 injections). La nouvelle solution est considérée comme référence (100 %) pour le calcul de la différence des moyennes. La moyenne des valeurs obtenues pour l'ancienne solution ne doit normalement pas différer de  $\pm 15\%$  par rapport à la moyenne des valeurs obtenues pour la nouvelle. En cas de dépassement, son origine est évaluée. Si la concentration de l'ancienne solution est remise en cause, une étude d'impact est requise.

### 7.4. Revue des demandes, appels d'offres et contrats

NF EN ISO/IEC 17025 § 7.1  
LAB REF 02

Si les teneurs en matière sèche ou en matière grasse entrent dans le calcul des résultats analytiques et que leur protocole de détermination n'est pas inclus dans la méthode, ces paramètres doivent être réalisés sous accréditation pour que le résultat final soit couvert par l'accréditation et le client en est informé.



## 7.5. Sélection, vérification et validation des méthodes

NF EN ISO/IEC 17025 § 7.2

LAB REF 02

LAB REF 08

### 7.5.1. Vérification des méthodes reconnues

La **vérification** de méthode consiste à s'assurer de la capacité du laboratoire à appliquer la méthode retenue avant de la mettre en œuvre.

#### Pistes de réflexion

Le laboratoire possède-t-il une procédure de vérification de la mise en œuvre d'une méthode ?

Le laboratoire a-t-il identifié les critères de performances associés à la méthode (réglementaire, client, etc.) ?

Quels sont les moyens mis en œuvre pour les atteindre ?

- La linéarité, si applicable ;
- La limite de détection (LD) ;
- La limite de quantification (LQ) ;
- Les données de fidélité (répétabilité et reproductibilité) ;
- Les données de justesse (exemple : essais d'aptitude, MRC, MRE, MRI, taux de récupération). En l'absence d'essai d'aptitude et de matériau de référence externe, l'étude des taux de récupération est effectuée par des solutions de standards indépendantes pour un même analyte ;
- L'évaluation de l'incertitude de mesure.

Le laboratoire vérifie périodiquement les critères de performances initialement établis.

### 7.5.2. Validation des méthodes non reconnues

Pour toute méthode reconnue ayant fait l'objet d'une adaptation et toute méthode développée en interne, le laboratoire doit être à même de présenter à l'appui un dossier de **validation** conformément aux exigences de la norme NF EN ISO/IEC 17025 et du document LAB REF 08.

#### Pistes de réflexion

Le laboratoire possède-t-il une procédure relative à la conception et la validation des méthodes ?

Le laboratoire a-t-il défini les critères de performances de la méthode revendiquée (réglementaire, client, etc.) ?

Quels sont les moyens mis en œuvre pour les atteindre ?

- La linéarité, si applicable ;
- La limite de détection (LD) ;
- La limite de quantification (LQ) ;
- Les données de fidélité (répétabilité et reproductibilité) ;
- Les données de justesse (exemple : essais d'aptitude, MRC, MRE, MRI, taux de récupération). En l'absence d'essai d'aptitude et de matériau de référence externe, l'étude des taux de récupération est effectuée par des solutions de standards indépendantes pour





un même analyte ;

- La spécificité ;
- L'évaluation de l'incertitude de mesure ;
- L'effet de matrice (si nécessaire).

Le laboratoire vérifie périodiquement les critères de performances initialement établis.

### 7.5.3. Recommandations à suivre dans le cadre de vérification / validation de méthode

Afin de limiter les vérifications / validations, les principaux objets soumis à analyse ont été regroupés en fonction de leurs spécificités analytiques. Une liste des groupes de matrices retenus est donnée en annexe I.

Une matrice vérifie / valide la catégorie à laquelle elle appartient sauf pour les produits divers, les matrices biologiques d'origine animale (cf. annexe I) pour lesquels une vérification / validation spécifique est nécessaire pour chaque matrice.

Pour vérifier / valider un groupe, le bon fonctionnement du processus analytique doit être démontré pour toutes les catégories du groupe. Pour cela, le laboratoire réalise au moins :

- une vérification / validation complète pour une matrice d'une catégorie (Cf. Pistes de réflexion),
- un complément de vérification / validation sur une des matrices de chaque autre catégorie du groupe par une vérification du taux de récupération à la LQ et d'un taux de récupération à la LMR (à défaut à 10LQ) ou par l'exploitation de contrôles qualités externes (Essai d'aptitude avec un z-score  $\leq |2|$ ).

Exemple : validation du groupe des produits riches en eau

Exemple de matrice testée	Exemple de paramètres de validation	Validation obtenue
Pomme	Validation complète	Fruits à pépins, Fruits à noyau, Légumes fruits, Champignon frais
Poireau	Essai aptitude	Fruits à pépins, Fruits à noyau, Légumes fruits, Champignon frais Bulbes, Brassicées, Légumes tiges
Salade	Taux de récupération à la LQ et LMR ou 10LQ	Fruits à pépins, Fruits à noyau, Légumes fruits, Champignon frais Bulbes, Brassicées, Légumes tiges, Légumes feuilles et herbes fraîches, Légumineuses, Feuilles des légumes-racines et légumes-tubercules
Carotte	Taux de récupération à la LQ et LMR ou 10LQ et/ou essai d'aptitude	Totalité des catégories = groupe des produits riches en eau

La validation est effectuée pour chaque molécule.

Pour toutes modifications apportées à une méthode sans modification de principe (changement de détecteur, de colonne de purification ou de chromatographie, etc.), une étude d'impact sur les performances de la méthode est à réaliser afin de statuer sur la nécessité de révéifier / revalider la méthode.

Note 1 : Pour les approches analytiques de type dilution isotopique (Dioxines, PCB, HAP, etc), une validation par catégorie comme indiqué précédemment n'est pas nécessaire. Une validation basée sur la nature de la matrice (liquide, solide, gras, non gras, ...) convient.



Les critères retenus seront justifiés par le laboratoire. Une vérification au moins à la LQ est effectuée pour chaque nouvelle matrice de même nature initialement validée.

**Note 2 :** Dans le cas de différents processus analytiques (ex : étapes de purification) associés à une même méthode, il convient que ceux-ci soient vérifiés / validés.

**Exemple :** une laitue et une mâche appartiennent au même groupe de matrices (produits riches en eau) mais peuvent requérir un processus analytique différent (étape de purification différente pour éliminer les pigments de la mâche).

**Note 3 :** Pour la validation, procéder par exemple au moins à 3 séries de 2 essais à la LQ et à la LMR (ou à défaut à 10 LQ).

Pour chaque niveau d'ajout, la moyenne des taux de récupération est comprise entre 70 et 120 % (rendement relatif) avec un coefficient de variation inférieur ou égal à 20% en conditions de reproductibilité intralaboratoires (critère d'acceptabilité de la méthode) ou satisfaire les critères de performance qui auraient pu être fixés par voie réglementaire.

Le laboratoire définit sa politique en termes de correction des résultats par les taux de récupération (correction ou non). Il appartient au laboratoire de prendre en compte dans le calcul d'incertitude le biais introduit par l'absence de prise en compte de correction des résultats par les taux de récupération.

Pour une approche par des étalons internes marqués ou non, la moyenne des taux de récupération (rendement absolu) est comprise entre 30 et 140 % avec un coefficient de variation inférieur ou égal à 20% en conditions de reproductibilité intralaboratoires ou satisfaire les critères de performance qui auraient pu être fixés par voie réglementaire.

Dans le cas d'une approche par dilution isotopique (Dioxines, PCB, HAP), le taux de récupération de chaque étalon interne marqué est compris entre 60 et 120% avec un coefficient de variation inférieur ou égal à 20% en conditions de reproductibilité intralaboratoires.

**Note 4 :** Pour les produits transformés et selon leur complexité, le laboratoire peut :

- soit se rapprocher des groupes définis dans l'Annexe II,
- soit créer des groupes de validation tenant compte des caractéristiques majoritaires de ses produits (riches en huile, eau, sucre, fibres, ...).

**Exemples :**

- Le produit « purée de légumes » est à rapprocher des groupes produits végétaux riches en eau,
- Les produits « pizza, sandwich, burger » peuvent constituer un même groupe de validation,
- Les produits cuisinés « cassoulet, saucisses lentilles » peuvent constituer un groupe de validation produits carnés/féculents.



## 7.6. Manutention des objets d'essai

NF EN ISO/IEC 17025 § 7.4

### 7.6.1. Réception des échantillons

Les conditions de transport et de conservation doivent maintenir l'intégrité de l'échantillon et ne pas porter préjudice aux résultats.

Le laboratoire doit définir des critères d'acceptabilité des échantillons à réception (au moins la masse d'échantillon et/ou le nombre d'unités). Le contrôle de la conformité de l'échantillon à réception vis-à-vis des critères définis par le laboratoire est tracé. Une estimation de la masse d'échantillon et/ou du nombre d'unités réceptionnés est enregistrée.

### 7.6.2. Préparation des échantillons

Des précautions doivent être prises pour éviter la détérioration, la contamination des échantillons lors de leur préparation.

Pour les contaminants organiques dans les denrées alimentaires, il faut veiller à ce que les contaminants à doser ne soient pas adsorbés sur la vaisselle utilisée.

Pour les HAP, les Phtalates et les Dioxines en particulier, les matériaux plastiques sont à éviter et les récipients utilisés sont préalablement rincés avec un solvant adapté ou passés au four à 400°C.

La totalité de l'échantillon reçu par le laboratoire est utilisée pour la préparation de l'échantillon de laboratoire. Seuls des échantillons bien homogénéisés permettent d'obtenir des résultats reproductibles.

Pour l'évaluation de la conformité d'un échantillon aux limites maximales réglementaires, le laboratoire doit suivre les dispositions prévues dans la réglementation quand celles-ci existent (exemple : annexe I du règlement CE n°396/2005 pour les résidus de pesticides).

Quand le broyage d'un échantillon à température ambiante a une influence significative sur la dégradation de certaines molécules, il est recommandé d'homogénéiser l'échantillon à basse température.

#### Pistes de réflexion

Le laboratoire a-t-il identifié les éléments à prendre en compte pour maîtriser les étapes de broyage et d'homogénéisation ?

Exemples d'éléments à considérer :

- Le type de matrice ;
- Les modalités de sous-échantillonnage et quantité d'échantillon traité ;
- La technique d'homogénéisation retenue ;
- La thermolabilité des analytes recherchés ;
- Le type d'équipement utilisé ;
- La procédure de nettoyage des équipements et vérification de l'efficacité du nettoyage.



## 7.7. Evaluation de l'incertitude de mesure

NF EN ISO/IEC 17025 § 7.6  
LAB REF 02

L'incertitude de mesure doit obligatoirement être évaluée par le laboratoire pour chaque essai de sa portée d'accréditation.

## 7.8. Assurer la validité des résultats

NF EN ISO/IEC 17025 §. 7.7  
LAB REF 02

Tels que précisés dans les chapitres 7.7.1 et 7.7.2 de la norme NF EN ISO/IEC 17025, le laboratoire doit surveiller d'une part, la validité de ses résultats par l'intermédiaire des contrôles « internes » qu'il a mis en place et d'autre part sa performance via des contrôles « externes ».

La mise en œuvre de ces contrôles « internes et externes » doit être planifiée et revue par le laboratoire.

### 7.8.1. Paramètres et critères d'identification des analytes

Les tolérances affectées aux temps de rétention recommandées en fonction des systèmes chromatographiques sont *au maximum*  $\pm 0,2$  minutes en GC et en LC. Une tolérance plus large sur le temps de rétention peut être acceptée lorsque les temps de rétention et la forme des pics de l'analyte correspondent à ceux du standard marqué ou à une mise en évidence au cours de la validation.

En matière de détection par spectrométrie de masse, celle-ci peut être effectuée à l'aide de techniques telles que l'enregistrement de spectres de masse complets (balayage complet ou FULL SCAN) ou la mesure d'ions sélectionnés (Selected Ion Monitoring, SIM), la mesure de réactions sélectionnées (Selected Reaction Monitoring, SRM), ou d'autres techniques adaptées, associées aux modes d'ionisation appropriés.

Les critères d'identification sont regroupés dans le tableau 1 ci-dessous. Ils sont à considérer comme une aide à l'identification mais ils ne constituent pas un critère absolu pour confirmer ou infirmer la présence d'un analyte.

Tableau 1 : Critères d'identification des analytes

DéTECTEUR SM / caractéristiques	Système analytique	Acquisition	Exigences d'identification	
			Nombre minimum d'ions	Autre
Unité de résolution de masse	Quadripôle, Trappe ionique, TOF	Full Scan, rapport m/z, SIM	3 ions	Rapport signal / bruit $\geq 3^{(e)}$ Les pics chromatographiques des ions extraits pour chaque analyte doivent se superposer entièrement.
MS/MS	Triple quadripôle, trappe ionique, Q-Trappe, Q-TOF, Q-Orbitrap	Suivi de réaction spécifique ou multiple (SRM, MRM), résolution de l'ion précurseur supérieure ou égale à l'unité de masse	2 ions fils	Intensité relative des ions détectés : $\pm 30\%$



DéTECTEUR SM / caractéristiques	Système analytique	Acquisition	Exigences d'identification	
			Nombre minimum d'ions	Autre
Mesure de masse exacte (haute résolution)	HRMS : Q-TOF, Q-Orbitrap, FT-ICR-MS, secteur magnétique MS	Full Scan, rapport m/z, SIM, fragmentation avec ou sans ion précurseur sélectionné ou autres combinaisons	2 ions avec précision de masse $\leq 5$ ppm <sup>(a, b, c)</sup>	de la moyenne de l'intensité relative des solutions étalons mesurées dans la même séquence.
Mesure de masse exacte (haute résolution)	HRMS : Q-TOF, Q-Orbitrap, FT-ICR-MS, secteur magnétique MS	Combinaison entre MS et MS/MS pour l'ion précurseur avec une résolution supérieure ou égale à l'unité de masse	2 ions : 1 ion moléculaire, molécule (dé)protonée ou 1 ion adduit avec une précision en masse $\leq 5$ ppm <sup>(c)</sup> plus 1 ion fils MS/MS <sup>(d)</sup>	

a : comprenant de préférence un ion moléculaire, une molécule (de)protonée ou un ion adduit.

b : comprenant au moins un ion précurseur.

c :  $< 1$  mDa pour  $m/z < 200$ .

d : aucune exigence spécifique pour la précision en masse.

e : dans le cas où le bruit est absent, un signal doit être présent dans au moins 5 analyses ultérieures.

Pour une meilleure confiance dans l'identification des composés, des preuves d'identifications supplémentaires peuvent être apportées par des massifs isotopiques, des spectres SCAN, des ions fils supplémentaires en MS/MS, des suppléments d'extraits, l'utilisation de colonnes et de sources d'ionisation différentes, les profils chromatographiques des isomères, etc.

### 7.8.2. Contrôles qualités internes

Pour les contrôles internes, le laboratoire peut recourir à des échantillons supplémentés à des niveaux qu'il peut faire varier de la LQ à 2-10 LQ et /ou LMR ou tous autres niveaux pertinents. Le laboratoire documente le protocole de supplémentation des échantillons retenu.

Des matériaux de référence (MRE, MRI, MRC) peuvent également être utilisés. La réalisation de cartes de contrôle est fortement recommandée.

Pour chaque groupe de matrices, de préférence chaque catégorie de matrice, un suivi du taux de récupération est réalisé à une fréquence permettant de surveiller l'ensemble des analytes et des groupes de matrices de la portée d'accréditation sur une période maximale d'une année. Toutefois, au sein d'une même catégorie, lorsqu'une matrice particulière engendre une réponse atypique (exemple d'une matrice fortement pigmentée), il peut être pertinent de réaliser ce suivi du taux de récupération spécifiquement sur la dite matrice.

Pour les méthodes utilisant les principes analytiques de spectrométrie de masse (MS et MS/MS), le recours aux traceurs est indispensable sauf si le laboratoire a recourt à des étalons internes.

### 7.8.3. Contrôles qualités externes

Le laboratoire doit de participer à des essais d'aptitude pour les paramètres objets de l'accréditation quand de tels circuits existent et sont appropriés. L'exploitation de ces résultats doit être réalisée conformément aux exigences de la NF EN ISO/IEC 17025.



## 7.9. Rapport sur les résultats

NF EN ISO/IEC 17025 § 7.8  
LAB REF 02

Les résultats doivent être exprimés dans les mêmes unités que les teneurs maximales fixées par la réglementation.

Le nombre de chiffres significatifs est défini par le laboratoire sauf si des dispositions réglementaires l'imposent.

Pour chaque molécule recherchée, lorsque la teneur dans l'échantillon est inférieure à la LQ, la limite de quantification doit être mentionnée sur le rapport d'essai.

Selon les dispositions réglementaires, le laboratoire doit :

- Reporter le résultat sous forme corrigée ou non du taux de récupération et de le mentionner dans le rapport d'essai ;
- Reporter le résultat analytique conformément à la définition du résidu (Cf annexes II et III du règlement CE 396/2005) ;
- Dans le cas de définitions complexes, reporter toutes les molécules individuellement ;
- Mentionner clairement sur le rapport d'analyse si le laboratoire n'est pas en mesure d'analyser la somme complète des composés inclus dans la définition du résidu.

Exemple pour résidus de pesticides : lorsque la définition du résidu (cf. annexes II et III du règlement CE 396/2005) correspond à la somme de plusieurs composés, et que le laboratoire en a recherché la totalité, le résultat analytique est la somme uniquement des valeurs quantifiées après application (si nécessaire) d'un facteur de correction du métabolite en produit parent. Dans le cas contraire, si les capacités analytiques du laboratoire ne permettent pas l'analyse de tous les composés, comme prévu dans la définition, une partie de somme peut être calculée et le laboratoire l'indique sur le rapport d'essai.

Dans le cadre des contrôles officiels, tous les composés sont < LQ :

- Définition du résidu C avec 3 composés :
  - LQ C1 = 0.01 mg/kg FC1 = 1
  - LQ C2 = 0.01 mg/kg FC2 = 1.5
  - LQ C3 = 0.02 mg/kg FC3 = 0.8
- Rapport d'analyse :
  - Reporter les LQ<sub>indiv</sub> des composés C1, C2 et C3
  - Optionnel, reporter la somme des LQ<sub>indiv</sub> avec les facteurs de correction

Dans le cadre des contrôles officiels, un composé < LQ et deux résultats quantitatifs :

- Définition du résidu C avec 3 composés :
  - LQ C1 = 0.01 mg/kg FC1 = 1
  - Valeur C2 = 0.120 mg/kg FC2 = 1.5
  - Valeur C3 = 0.050 mg/kg FC3 = 0.8
- Rapport d'analyse :
  - Reporter la LQ indiv du composé C1
  - Reporter les résultats quantitatifs individuels des composés C2 et C3
  - Reporter la somme valeurs quantifiées uniquement avec les facteurs de correction
  - Valeur C =  $0.120 \times 1.5 + 0.050 \times 0.8 = 0.220$  mg/kg



## BIBLIOGRAPHIE

Directive 2002/63/CE de la Commission du 11 juillet 2002 fixant des méthodes communautaires de prélèvement d'échantillons pour le contrôle officiel des résidus de pesticides sur et dans les produits d'origine végétale et animale et abrogeant la directive 79/700/CEE.

Décision 2002/657/CE de la Commission du 12 août 2002 portant modalités d'application de la directive 96/23/CE du Conseil en ce qui concerne les performances des méthodes d'analyse et l'interprétation des résultats.

Document SANTE

NF V03-110 : Analyse des produits agricoles et alimentaires – Protocole de caractérisation en vue de la validation d'une méthode d'analyse quantitative par construction du profil d'exactitude.

XP V03-111 : Analyse des produits agricoles et alimentaires – Protocole d'évaluation intra-laboratoire d'une méthode alternative d'analyse qualitative par rapport à une méthode de référence.

NF T 90-210 : Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire.

Règlement (CE) N° 152/2009 de la Commission du 27 janvier 2009 portant fixation des méthodes d'échantillonnage et d'analyse destinées au contrôle officiel des aliments pour animaux.

Règlement (CE) N° 396/2005 du Parlement européen et du Conseil du 23 février 2005 concernant les limites maximales applicables aux résidus de pesticides présents dans ou sur les denrées alimentaires et les aliments pour animaux d'origine végétale et animale et modifiant la directive 91/414/CEE du Conseil.

Règlement (CE) N° 1881/2006 de la Commission du 19 décembre 2006 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires.

Règlement (CE) N° 1882/2006 de la Commission du 19 décembre 2006 portant fixation des méthodes de prélèvement et d'analyse d'échantillons utilisées pour le contrôle officiel des teneurs en nitrates de certaines denrées alimentaires.

Règlement (CE) N° 333/2007 de la Commission du 28 mars 2007 portant fixation des modes de prélèvement d'échantillons et des méthodes d'analyse pour le contrôle officiel des teneurs en plomb, en cadmium, en mercure, en étain inorganique, en 3-MCPD et en benzo(a)pyrène dans les denrées alimentaires.

Règlement (CE) N° 1883/2006 de la Commission du 19 décembre 2006 portant fixation des méthodes de prélèvement et d'analyse d'échantillons utilisées pour le contrôle officiel des teneurs en dioxines et en PCB de type dioxine de certaines denrées alimentaires.



## ANNEXE I : GROUPES DE MATRICES

### A - ALIMENTATION HUMAINE

#### I-1 Produits d'origine végétale

Groupes	Catégories*	Matrices*
<b>Produits riches en eau</b> (Teneur en eau $\geq$ 60%)	Fruits à pépins Fruits à noyau Légumes fruits Champignon frais	Pomme, poire Pêche, cerise, abricot Tomate, poivron, concombre melon Chanterelle
	Bulbes Brassicées Légumes tiges	Oignon, ail, échalote Choux fleur, choux de Bruxelles brocolis, Poireau, céleri, asperge
	Légumes feuilles et fines herbes Légumineuses Feuilles des légumes-racines et légumes-tubercules	Salade, épinard, basilic Petits pois, haricot vert Feuille de betterave à sucre et fourragère, feuille de vigne fraîche
	Racines et Tubercules	Racine de betterave fourragère et sucrière, carotte, pomme de terre, patate douce
	Autres produits (à préciser)	
<b>Produits riches en huile</b>	Noix	Noix, noisettes
	Graines oléagineuses	Colza, tournesol, graine de coton, soja, arachide, sésame, huiles et préparations à base de corps gras d'origine végétale (ex : beurre de cacahuètes)
	Autres produits gras	Olive, avocat et produits dérivés
	Autres produits (à préciser)	
<b>Produits acides et riches en eau</b>	Agrumes	Citron, mandarine, orange
	Fruits rouges	Fraise, myrtille, framboise, cassis, groseille, raisin
	Autres fruits acides	Kiwi, ananas, rhubarbe
<b>Produits riches en sucre et faible en eau</b>	Fruits secs	Raisin sec, abricot sec, confiture
	Autres produits (à préciser)	
<b>Produits pauvres en eau et en matière grasse</b> (Teneur en eau $<$ 60%)	Céréales et produits dérivés	Blé, seigle, orge, avoine, maïs, riz, farine, son, semoule
	Légumes secs	Lentille, haricot sec, féverole, fève
	Autres produits (à préciser)	
<b>Epices</b>	Graines, Fruits	Fenouil, poivre, vanille, piment séché, noix de muscade
	Ecorces et Racines	Cannelle, gingembre
	Boutons, Fleurs, Arilles	Clous de girofle, safran
	Autres produits (à préciser)	





Groupes	Catégories*	Matrices*
<b>Plantes aromatiques et médicinales</b>	Thés	Thé noir, thé rouge, thé vert
	Graines	Café vert, café torréfié, kola
	Fleurs	Camomille, jasmin, lavande, verveine, thym
	Feuilles	Fraise, maté, feuille de vigne séchée, basilic, romarin
	Racines	Ginseng
	Autres produits (à préciser)	
<b>Produits divers</b>	Tabac, houblon, cacao	
<b>Boissons alcoolisées</b>	Vins	
	Spiritueux	
	Bières	
	Cidres	
	Autres produits (à préciser)	
<b>Jus de fruits et de légumes</b>		
<b>Sodas</b>	Cola, limonade, tonic	
	Autres produits (à préciser)	

\* Liste non exhaustive

## I-2 Produits d'origine animale

Groupes	Catégories*	Matrices*
<b>Produits de la ruche</b>	Miel	Miel
	Gelée royale	Gelée royale
	Pollen	Pollen
	Autres produits (à préciser)	
<b>Produits laitiers</b>	Lait, yaourt,	Lait de vache, de chèvre de bufflesse et de brebis, yaourt, lait fermenté
	Fromages, pâtes molles et pâtes dures	Fromage de vache, chèvre, brebis
	Produit très gras	Beurre, crème
	Autres produits (à préciser)	
<b>Produits carnés</b>	Viandes rouges, viande blanches abats	Bœuf, porc, agneau, cheval, poulet, canard, dinde, rein, foie
	Autres produits (à préciser)	
<b>Matières grasses</b>	Graisses	Saindoux, tissu gras (périrénal, sous-cutané), huile de poisson
<b>Produits de la pêche</b>	Poisson	Morue, saumon, truite
	Mollusques, crustacés	Huître, moule, crabe, homard, crevette
	Autres produits (à préciser)	



Groupes	Catégories*	Matrices*
Ovoproduits	Œufs	Œufs de poules, de canards et de cailles
	Autres produits (à préciser)	

\* Liste non exhaustive

#### B - ALIMENTATION ANIMALE

Groupes	Catégories*	Matrices*
Aliments pour animaux	Composés minéraux	Argile, sulfate, composés minéraux vitaminés
	Farines d'origine animale	Farine de poissons, farine de viandes
	Aliments composés	Aliments bovins, aliments poissons, aliments pour animaux de compagnie, aliments d'allaitement
	Matières premières d'origine végétale	Fourrage, ensilage, tourteaux oléagineux, céréales, protéagineux, sous-produits céréaliers
	Matières grasses	Huile de poissons, huile végétale, graisse animale
	Autres produits (à préciser)	

\* Liste non exhaustive

#### C - MATRICES BIOLOGIQUES D'ORIGINE ANIMALE

Groupes	Catégories*	Matrices
Sang et produits dérivés	Plasma	
	Sérum	
	Autres produits (à préciser)	
Poil		
Urine		

\* Liste non exhaustive



## ANNEXE II : CARACTERISTIQUES MESUREE OU RECHERCHEE

<b>Pesticides*</b>
Organochlorés
Organophosphorés
Pyréthroïdes
Carbamates
Triazoles
Sulfonylurées
Autres pesticides (à préciser)

<b>Contaminants organiques*</b>
Dioxines
Furanes
PCB
PBDE
HAP
PFC
Mélatamine
Acrylamide
3-MCPD
Phtalates
Anisoles
Autres contaminants (à préciser)

\* Liste non exhaustive. Pour chaque famille, il conviendra (le cas échéant) de préciser la liste des molécules concernées.



## ANNEXE III : PRINCIPE DE LA METHODE

Préparation / Extraction*	Purification*
Solide / liquide à froid	Partage liquide / liquide
Liquide / liquide	Immunoaffinité
Solide/liquide à chaud	Chromatographie par perméation de gel (CPG)
Sous pression à chaud (PFE)	Précipitation
Espace de tête (Headspace)	Cryogénie
Micro extraction en phase solide (SPME)	SPE et SPE dispersive
Lyophilisation	Dérivation
Hydrolyse	Autre technique (à préciser)
Autre principe (à préciser)	

\* Liste non exhaustive

Détection et quantification*	
Technique	Abréviations
Chromatographie en phase gazeuse (détection ionisation de flamme, capture d'électrons, thermoionique, photométrie de flamme, conductivité électrochimique)	GC-FID, GC-ECD, GC-TSD, GC-FPD, GC-PFPD, GC-ELCD
Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	GC-MS GC-MS/MS
Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse de haute résolution	GC-HRMS LC-HRMS
Chromatographie liquide à haute performance (détection UV-Visible, fluorimétrie)	LC-UV, LC-VIS, LC-DAD LC-FLUO
Chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse	LC-MS LC-MS/MS
Chromatographie ionique (détection par conductimétrie)	IC-Conductimetry
Chromatographie ionique couplée à la spectrométrie de masse	IC-MS/MS
Spectrophotométrie (UV-Visible)	
Autre technique (à préciser)	

\* Liste non exhaustive