

Informe

Hidrocarburs aromàtics policíclics en els aliments



HIDROCARBURS AROMÀTICS POLICÍCLICS EN ELS ALIMENTS

Agència de Salut Pública de Barcelona

Febrer 2006

Josep Arqués i Boté, Mireia Fontcuberta i Famadas

Aquest informe forma part d'un projecte de recerca sobre contaminants orgànics persistents en la dieta que ha estat possible gràcies al finançament parcial del **Fondo de Investigación Sanitaria** (PI 03/1627). Complementa l'informe sobre plaguicides en aliments publicat per l'Agència de Salut Pública de Barcelona a principis del 2006 i accessible al seu web (www.aspb.es/quefem/docs/plaguicides_aliments.pdf).

Hidrocarburs aromàtics policíclics en els aliments

1a edició: febrer de 2006

Publica: Agència de Salut Pública de Barcelona

Producció gràfica: Primer Segona

Índex

| | |
|---|----|
| Índex de taules | 4 |
| 1. Introducció | 7 |
| 2. Caracterització | 9 |
| Propietats físico-químiques | 9 |
| Usos i procedència | 10 |
| 3. Vies d'exposició | 11 |
| Exposició ambiental | 11 |
| Dieta | 12 |
| 4. Efectes sobre la salut | 13 |
| Efectes aguts | 13 |
| Efectes crònics (no cancerígens) | 13 |
| Efectes cancerígens | 13 |
| 5. Marcadors de contaminació per HAPs i equivalències tòxiques | 15 |
| 6. Regulació legal | 17 |
| Legislació Espanyola i Comunitària | 17 |
| 7. Algunes dades sobre nivells de HAPS en els aliments | 19 |
| 8. Bibliografia | 20 |

Índex de taules

| | |
|--|----|
| Taula 1: Estructures químiques d'alguns hidrocarburs aromàtics policíclics..... | 9 |
| Taula 2: Activitat cancerígena en humans dels HAPs segons diverses organitzacions..... | 13 |
| Taula 3: Factors d'equivalència tòxica per HAPs segons diferents autors..... | 15 |
| Taula 4: Nivells d'hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP) per a grups d'aliments segons el Reglament 208/2005CE..... | 18 |
| Taula 5: Concentracions de HAPs en els aliments segons diversos estudis..... | 19 |

1. Introducció

Els hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs) han estat presents com a contaminants des del començament de la vida de l'home, però el creixement industrial ha suposat un increment de la concentració i distribució d'aquestes substàncies en l'entorn natural. En els últims anys, han estat protagonistes d'alertes alimentaries com el d'oli de sansa d'oliva (2001); i de desastres naturals com l'ocorregut amb el petrolier Prestige a les costes de Galícia el novembre de 2002.

Els HAPs apareixen durant els processos de piròlisi a altes temperatures de la matèria orgànica, i durant els processos de diagènesi a temperatura baixa o moderada (100-150°C) del material sedimentari, formant així els combustibles fòssils. Els HAPs són doncs, components del petroli i també es troben presents a la majoria de productes refinats. D'altra banda, encara no es té la certitud de si existeix o no la biosíntesi de HAPs a la vegetació, als fongs i als bacteris¹.

La combustió incompleta de la matèria orgànica a altes temperatures pot succeir espontàniament a la natura, com és el cas dels incendis forestals o els volcans. No obstant, les activitats antropogèniques han estat les principals responsables de l'increment de HAPs en el medi, sobretot a causa de la crema de combustibles fòssils en els motors de vehicles, en les calefaccions, la producció de metalls o la incineració. L'augment de la seva presència al medi, juntament amb el seu possible potencial carcinogènic atorguen gran rellevància a aquesta família de compostos dins el marc de la salut pública. S'han detectat en molts

tipus d'aliments diferents en més o menys concentració, i tenint en compte el fet que no s'ha pogut establir un nivell d'ingesta segur², es fa palesa la necessitat d'incorporar-los en programes de control analític dels aliments.

Pràcticament no es troba cap exemple de seguiment regular de HAPs en la població, o en aliments. Molt recentment, el *Centre for Disease Control and Prevention* ha publicat el tercer Informe Nacional d'Exposició Humana als Contaminants Ambientals³, en el qual es realitza una biomonitorització dels nivells de diverses famílies de compostos (també de HAPs) en la població. La Food Standards Agency (FSA) del Regne Unit, ha incorporat els HAPs en alguns dels seus estudis generals de la dieta total, però de forma no contínua, essent les últimes dades de l'any 2000, i les anteriors de l'any 1979.⁴ A Catalunya, i dins del programa d'investigació de la qualitat sanitària dels aliments (IQSA), que persegueix com a objectiu bàsic conèixer els perills microbiològics i químics que presenten els aliments d'establiments alimentaris de la ciutat de Barcelona, es va incorporar l'any 2001 el control de HAPs. En un inici, es centrà l'anàlisi en mostres de peix fumats, però progressivament es va anar ampliant els grups d'aliments fins a l'actualitat en que es considera des de productes de xarcuteria fins a olis i infusions.

Així, doncs, aquesta memòria pretén aportar una millor visió de l'estat actual de coneixement dels HAPs en la dieta i de la seva importància sanitària per la població en general, junt amb dades recopilades d'informes d'administracions de diferent nivell i d'estudis individuals.

2. Caracterització

Propietats físico-químiques

Dins de la nominació d'hidrocarburs aromàtics policíclics, s'inclou un grup ampli de substàncies amb estructures orgàniques de dos o més anells benzoics fusionats, organitzats de diferents formes, i eventualment amb substituïts metil o cadenes més llargues de tipus alquil. La majoria solament contenen carboni i hidrogen, si bé alguns compostos aromàtics contenen nitrogen, sofre o oxigen. Dels milers d'hipotètics HAPs possibles, se n'han identificat i estudiat un centenar. Comparteixen característiques com:

- Són sòlids a temperatura ambient
- Un punt d'ebullició superior o igual a (100°C), tot i que hi ha alguna excepció: el fenantrè, amb un punt d'ebullició de 214°F (101°C), o el benzo[c]fenantrè, de 154°F (68°C).
- Una pressió de vapor baixa
- Baixa solubilitat en aigua, la qual tendeix a disminuir amb l'augment de la massa molecular
- Solubles en molts dissolvents orgànics: lipofílic
- Químicament força inerts
- Algunes reaccions interessants són la fotodescomposició, les reaccions amb NOx, àcid nítric, SOx, àcid sulfúric, ozó, o amb radicals hidroxils.

Taula 1: Estructures químiques d'alguns hidrocarburs aromàtics policíclics

| Acenaftè C ₁₂ H ₁₀ | Acenaftilè C ₁₂ H ₆ | Antracè C ₁₂ H ₁₀ |
|---|---|---|
| | | |
| Benzo(a)antracè C ₁₈ H ₁₂ | Benzo(a)pirè C ₂₀ H ₁₂ | Benzo(b)fluorantè C ₂₀ H ₁₂ |
| | | |
| Benzo(e)pirè C ₂₀ H ₁₂ | Benzo(k)fluorantè C ₂₀ H ₁₂ | Benzo(g,h,i)perilè C ₂₂ H ₁₂ |
| | | |
| Benzo(j)fluorantè C ₂₀ H ₁₂ | Crisè C ₁₈ H ₁₂ | Dibenzo(a,h)antracè C ₂₂ H ₁₄ |
| | | |

Font: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)⁵

Usos i procedència

Pocs compostos es produeixen per usos comercials (naftalè, fluorè, antracè, fenantrè, fluorantrè o pirè)⁶ i de fet, les emissions relacionades amb aquesta producció no són massa rellevants. El naftalè, utilitzat com a repel·lent d'arnes, degut a la seva alta pressió de vapor, és l'únic HAP que es pot alliberar directament a l'atmosfera durant el seu ús. Altres HAPs formen part de solucions per tractar lesions a la pell, com a teràpia per la psoriasi. La gran majoria però es produeixen com a productes secundaris de diversos processos:

- Emissions naturals: incendis forestals o volcans.
- Emissions antropogèniques derivades de la combustió incompleta de materials orgànics.⁷
 - Processament del carbó, del petroli i del gas natural; o la producció de quitrà i derivats,
 - Producció d'alumini, ferro i acer
 - Calefaccions en centrals energètiques, habitatges i cuines
 - Incineració
 - Motor de vehicles
 - Fum del tabac
 - Cocció i conservació d'aliments (fumat, assecat, rostit, etc.)

3. Vies d'exposició

D'una banda, existeix una forta exposició laboral en treballadors d'indústries amb crema de productes derivats del petroli (producció de metalls, gasificació del carbó, aplicadors d'asfalt, neteja de xemeneies, incineració de residus, refineries de gas o la fosa d'alumini). Al voltant d'una bateria de forn de coc per exemple, els nivells de benzo(a)pirè (BaP) són de 0.1 a 100-200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre que la concentració de HAPs en els sistemes moderns de gasificació de carbó és normalment de nivells de 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. D'altra banda, hi ha una exposició individual important pels fumadors: alguns autors han estimat una dosi mitjana de HAPs a través de la inhalació de 0.02-3 μg /dia, la qual augmenta en els fumadors d'un paquet sense filtre al dia, en un 2-5 $\mu\text{g}/\text{dia}$ i més de 15 $\mu\text{g}/\text{dia}$ pels fumadors de tres paquets al dia.⁸

Fora de l'exposició laboral i l'exposició individual al tabac, podem dividir l'exposició entre ambiental i dietètica:

Exposició ambiental

A causa del perfil complex dels HAPs en el medi, l'exposició humana a compostos individuals es limita als experiments científics de laboratori i al cas del naftalè. L'exposició majoritària és a través de barreges complexes que pateixen variacions estacionals en la seva concentració (més gran durant l'hivern). La ubicïtat dels HAPs fa que els trobem en els diferents compartiments de la natura:⁷

Atmosfera: Abans, la font principal de HAPs a l'atmosfera durant l'hivern era la calefacció. Al nostre país la principal font són els motors del trànsit urbà i especialment els diesels. S'han detectat concentracions de 1-30 ng/m^3 de HAPs individuals en diferents zones urbanes, però amb gran diversitat segons la concentració de trànsit de la ciutat (ex. Calcuta, 200 ng/m^3). Prop de zones industrials els valors trobats varien entre 1 i 10 ng/m^3 . La normativa actual a nivell europeu es basa amb la Directiva 2004/107/CE, la qual estableix, entre altres coses, que a partir de la determinació de la fracció de partícules PM10, el nivell mitjà anual de benzo(a)pirè no pot superar 1 ng/m^3 (a partir del 2013).

Les concentracions de HAPs a l'aire (tant d'ambients exteriors com interiors) es veuen localment afectades per activitats com la crema de llenya, el fum del tabac o certes

condicions de trànsit. En ambients tancats, s'assumeix que aproximadament el 50% de la concentració de BaP exterior penetra a l'interior.⁹ El fum del tabac pot ser una font de HAPs important en ambients interiors: la concentració mitjana de HAPs en llars sense fum de tabac varia sobre els 8 ng/m^3 , mentre que el fum ambiental pot augmentar aquesta mitjana fins a 13 ng/m^3 .⁸

Aigua superficial i precipitació: La majoria dels HAPs de l'aigua provenen de les aigües superficials, de la deposició atmosfèrica (partícules petites), i de l'abrasió d'asfalt (partícules més grans). En general, la majoria de mostres d'aigües superficials contenen nivells de HAPs individuals superiors als 50 ng/litre , i rius molt contaminats poden arribar a nivells de 6.000 ng/litre . També es detecten HAPs a aigües freàtiques com a resultat de la migració directa de les aigües superficials contaminades o com a conseqüència dels sòls contaminats, amb nivells entre 0.02-1.8 ng/litre , valors que d'altra banda són similars als que es troben en mostres d'aigua potable. Els nivells en l'aigua de pluja van des de 10 a 200 ng/litre , mentre que a la neu o a la boira s'han detectat nivells superiors al 1.000 ng/litre .

Sòl i sediments: La principal font de HAPs en els sòls és la deposició atmosfèrica, la carbonització de plantes, i la deposició d'aigua residual i de residus en partícules. L'extensió de la contaminació dels sòls depèn de diversos factors com si està o no cultivat, la seva porositat, el seu contingut d'humus, etc. En zones industrials o urbanes, els nivells augmenten, però en zones no especialment contaminades es troben nivells de 5-100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de sòl.

Animals: Els organismes marins adsorbeixen i acumulen els HAPs de l'aigua. En organismes propers a afluents industrials s'han detectat nivells superiors a 7 mg/kg . Hi ha una gran variació en la capacitat de metabolització dels HAPs entre els organismes marins. Algunes espècies poc metabolitzadores són les algues, els anèlids oligaquets o els mol·luscs, mentre que els invertebrats més primitius (protozous, porífers o esponges, i els cnidaris) acumulen altes concentracions de HAPs. Exemples d'organismes bons metabolitzadors són els peixos i els grans invertebrats com els artròpodes o els equinoderms. En sistemes aquàtics, la toxicitat dels HAPs creix segons incrementa

el seu pes molecular. Els mamífers poden absorbir-los per inhalació, contacte dèrmic, o per ingestió. En general, els HAPs de menor pes molecular s'absorbeixen i volatilitzen més ràpidament que els de major pes molecular.

Dieta

L'estudi nord-americà *Total Human Environmental Exposure Study* (THEES) realitzat el 1986-87, comparava l'exposició a benzo(a)pirè (BaP) per la via inhalatòria i digestiva per 13 llars i estimà que la dieta representava més del 70% de l'exposició total de BaP en les llars sense cap fumador⁹. Els aliments poden contaminar-se o bé a través de l'entorn contaminat, o bé a través d'alguns processos de tractament:

Contaminació ambiental: Les hortalisses i fruites poden estar contaminades per la deposició de les partícules de l'aire o pel sòl i l'aigua contaminats. De la mateixa manera, els animals marins poden incorporar HAPs del mar, introduint-los així a la cadena tròfica. Els peixos i el marisc es troben exposats a un ample ventall de HAPs a causa, per exemple, de la neteja de petrolers. No obstant, el peix és capaç de metabolitzar-los més fàcilment, essent la contaminació per HAPs més comú en el marisc, especi-

alment en els mol·luscs bivalves.¹⁰ Malgrat això, el menjar cru no sol tenir nivells massa alts de HAPs.

Contaminació tecnològica: Els HAPs poden aparèixer durant alguns processos de tractament tèrmics dels aliments, com l'assecat o el fumat, l'addició d'additius alimentaris com els aromes de fum, o alguns mètodes de cocció (a la brasa, fregits, etc.)¹¹. Kazerouni et al.¹² analitzen els nivells de BaP en 200 mostres d'aliments diferenciant el mètode i el nivell de cocció de les carns (poc fet, fet i molt fet) i els resultats mostren que la major concentració (més de 4 ng/g) es troba en les mostres més fetes a la barbacoa. Diversos autors han senyalat que la formació de HAPs en el moment de cuinar pot ser minimitzada evitant el contacte directe del menjar amb les flames, cuinant la carn a baixes temperatures més prolongadament, i consumint carn amb poc greix, ja que la font principal de HAPs prové de la grassa desfeta que goteja sobre la font de calor fent una piròlisi.

S'han trobat traces de HAPs a nivells de ppb o $\mu\text{g}/\text{kg}$ en tot tipus de menjars i beuratges, incloent en te¹⁰, fruites¹³, cereals, olis¹⁴, carn fumada¹¹ i peix fumat.¹⁵ La literatura mostra com les concentracions de HAPs individuals en els aliments varien de pocs ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$) a un centenar ppb en carn o peix fumats, o bé, en cereals assecats.

4. Efectes sobre la salut

Efectes aguts

- No hi ha estudis dels efectes aguts en humans via oral.
- Estudis amb rates mostren que el benzo[a]pirè té una toxicitat aguda alta per exposició oral.

Efectes crònics (no cancerígens)

- Exposició cutània de mesclades de HAPs provoquen desordres a la pell en humans i animals.
- Estudis epidemiològics en treballadors exposats per inhalació al benzo[a]pirè mostren alguns efectes respiratoris.
- Estudis en animals i exposició oral de benzo[a]pirè mostren efectes en la sang i en el fetge.
- Estudis en animals indiquen que el benzo[a]pirè, via oral, indueix toxicitat reproductiva, incloent una disminució de la fertilitat (no hi ha informació per humans).

Efectes cancerígens

- Estudis epidemiològics mostren un augment del càncer de pulmó en humans exposats a emissions de forns de carbó de coc, material de construcció derivats del quitrà, i fum de tabac.
- Estudis en animals mostren tumors en el tracte respiratori a través de la inhalació de BaP i, leucèmia, i tumors de pulmons i gàstrics, per exposició oral de BaP.
- En general els compostos amb major pes molecular (3-5 anells benzoics) són els més cancerígens pels organismes.¹⁶
- Diferents organitzacions han dut a terme avaluacions de la genotoxicitat i carcinogenitat dels HAPs en experiments in vitro i in vivo amb animals de laboratori. (taula 2)

Taula 2: Activitat cancerígena en humans dels HAPs segons diverses organitzacions

| Nom | Acronim | IARC (1) | IPCS G/C(2) | EU (3) | EPA (4) | UK (5) |
|---------------------------|---------|----------|-------------|--------|---------|--------|
| Acenaftè | AC | | (?)/(?) | | | D |
| Acenaftilè | ACL | | (?)/ | | | D |
| Antracè | AN | 3 | -/- | - | | E |
| Antantrè | ATR | 3 | | | | B |
| Benzo[a]antracè | BaA | 2A | +/+ | + | 2B | A |
| Benzo(a)fluorè | BaF | | (?)/(?) | | | |
| Benzo[a]pirè | BaP | 2A | +/+ | + | 2B | A |
| Benzo(b)fluorè | BbF | | (?)/(?) | | | |
| Benzo[b]fluorantè | BbFA | 2B | +/+ | + | 2B | B |
| Benzo(c)fenantrè | BcPH | | (+)/+ | | | |
| Benzo[e]pirè | BeP | 3 | +/? | | | D |
| Benzo[g,h,i]fluorantè | BghiFA | | (+)/(-) | | | |
| Benzo[ghi]perilè | BghiP | 3 | +/- | + | | B |
| Benzo[j]fluorantè | BjFA | 2B | +/+ | + | | |
| Benzo[k]fluorantè | BkFA | 2B | +/+ | + | 2B | B |
| Benzo(b)nafto(2,1-d)tiofè | BNT | | | | | B |
| Crisè | CHR | 3 | +/+ | + | 2B | B |
| Coronè | Co | | (+)/(?) | | | |
| Ciclopenta[cd]pirè | CPP | 3 | +/+ | + | | B |
| Dibenzo[a,e]pirè | DBaeP | 2B | +/+ | + | | |
| Dibenzo[a,h]antracè | DBahA | 2A | +/+ | + | 2B | A |
| Dibenzo[a,h]pirè | DBahP | 2B | (+)/+ | + | | |
| Dibenzo[a,i]pirè | DBaiP | 2B | +/+ | + | | |
| Dibenzo[a,l]pirè | DBalP | 2B | (+)/+ | + | | |
| Fenantrè | PHE | 3 | (?)/(?) | | | E |
| Fluorantè | FA | | +/(+) | | | E |
| Fluorè | FL | 3 | -/- | | | D |
| Indeno[1,2,3-cd]pirè | IP | 2B | +/+ | + | 2B | B |
| 5-Metilcrisè | MCHR | | +/+ | + | | |
| 1-Mfenantrè | MPH | | +/- | | | |
| Naftalè | NA | | /? | | | |
| Perilè | PE | 3 | +/- | | | |
| Pirè | PY | 3 | (?)/- | - | | E |
| Trifenilè | TRI | 3 | +/- | | | |

(1) IARC, 1987: 2A probable carcinogen en humans; 2B possible carcinogen en humans; 3 no classificable com a carcinogen en humans

(2) IPCS, 1998: G: genotoxicitat; C: carcinogenicitat; +: positiu; -: negatiu; ?: dubtós; (parèntesi): resultat derivat d'un nombre reduït de dades⁷

(3) Opinió del Comitè Científic de l'Alimentació Humana de la UE: +: genotòxics i carcinogens¹⁷

(4) EPA, 1994: mateixa classificació que la IARC¹⁸

(5) UK, 1998¹⁹: A: alta preocupació pel potencial cancerígen per humans, B: preocupació pel perill cancerígen per humans, però les dades són incompletes; C: no és genotòxic-carcinògen; D: no hi ha prou dades; E: no hi ha preocupació pel seu potencial cancerígen

5. Marcadors de contaminació per HAPs i equivalències tòxiques

Benzo(a)pirè: Les seves concentracions en atmosfera urbana són aproximadament el doble que en l'atmosfera d'àrees rural (ex., 0.6 ng/m³ versus 0.3 ng/m³).

Diversos autors proposen d'usar el benzo(a)pirè com a marcador de la contaminació de HAPs, ja que és un dels compostos més ben estudiats, un dels més potents com a agent cancerígen i a més a més, és relativament fàcil de separar i analitzar per fluorescència d'ona llarga¹².

La Recomanació Europea del 4 de febrer del 2005 també conclou que el BaP pot utilitzar-se com a marcador de la presència de HAPs en els aliments, però que és necessari investigar les proporcions relatives dels altres HAPs en relació al BaP.

D'altra banda, existeixen factors d'equivalència de HAPs respecte el benzo(a)pirè, que alguns autors fan servir per calcular la ingesta total (taula 3).

Taula 3: Factors d'equivalència tòxica per HAPs segons diferents autors

| Substància | Nisbet & LaGoy (1992) | US EPA (1993) | OMS IPCS (98) | INERIS 2003 |
|------------|-----------------------|---------------|---------------|-------------|
| AC | 0.001 | 0 | | 0.001 |
| ACL | 0.001 | / | | 0.001 |
| ATR | / | / | 0.28-0.32 | |
| AN | 0.01 | / | / | 0.01 |
| BaA | 0.1 | 0.1 | 0.014-0.145 | 0.1 |
| BaP | 1 | 1 | 1 | 1 |
| BbFA | 0.1 | 0.1 | 0.1-0.14 | 0.1 |
| BghiP | 0.01 | / | / | 0.01 |
| BjFA | / | / | 0.045-0.1 | |
| BkFA | 0.1 | 0.01 | 0.01-0.1 | 0.1 |
| CHR | 0.01 | 0.001 | 0.001-0.1 | 0.01 |
| CO | 0.001 | / | / | 0.001 |
| CPP | 0.1 | / | 0.12-0.1 | 0.1 |
| DBaeP | / | / | 1 | / |
| DBacAN | 0.1 | / | 0.1 | 0.1 |
| DbahAN | 5 | 1 | 0.89-5 | 1 |
| DbalP | / | / | 100 | / |
| DbaeFA | / | / | 1 | / |
| DbahP | / | / | 1-1.2 | / |
| DbaiP | / | / | 0.1 | / |
| FA | 0.001 | / | 0.001-0.01 | 0.001 |
| FL | 0.001 | / | / | 0.001 |
| IP | 0.1 | 0.1 | 0.067-0.232 | 0.1 |
| NA | 0.001 | / | / | 0.001 |
| PE | / | / | / | |
| PH | 0.001 | / | / | 0.001 |
| PY | 0.001 | / | / | 0.001 |

(1) **Nisbet I.C.T. and LaGoy P.K.** (1992) - Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Reg Toxicol Pharmacol*, 16, 290-300.

(2) **US EPA** (1993) - Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati. EPA/600/R-93/089.

(3) **OMS IPCS** (1998) - Environmental Health Criteria n°202: Polycyclic aromatic hydrocarbons. World Health Organisation, International Programme on chemical Safety. <http://www.inchem.org/fullist.htm>.

(4) **INERIS** (2003) - Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) Évaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes: Approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique - FET) et approche par mélanges <http://www-old.ineris.fr/hap.pdf>

6. Regulació legal

Legislació espanyola i comunitària

La legislació alimentària ha fixat uns valors límits per a HAPs en alguns productes alimentaris:

- L'Ordre del 12 de novembre de 1980, per la que s'aprova la norma de qualitat per a l'arròs envasat amb destí al consum en el mercat interior, assenyala que els olis minerals emprats en l'elaboració dels arrossos tractats han de contenir menys de 0'01 mg/kg d'HAPs expressats en benzopirè.
- L'Ordre del 29 de novembre de 1985, que aprova les Normes de Qualitat per als formatges i formatges fosos destinats al mercat interior, regula per als formatges curats que del fum aplicat directament a la crosta en el procés del fumat, no resulti una concentració superior a 0'01 mg/kg de 3,4 benzopirè.
- El RD 1477/1990 de 2 de novembre, pel que s'aprova la RTS dels aromes que s'utilitzen en els productes alimentaris i dels materials de base per a la seva producció, estableix en 0'03 µg/kg el contingut màxim en els productes alimentaris de 3,4 benzopirè, degut a l'utilització d'aromes.
- A partir de la crisi alimentària de la presència de benzo(a)piré en l'oli de sànsa d'oliva, es publica l'Ordre Ministerial de 25 de juliol de 2001, per la que s'estableixen límits de determinats hidrocarburs aromàtics policíclics en oli de sànsa d'oliva, concretament per al benzo(a)piré, benzo(e)piré, benzo(a)antracé, benzo(b)fluoranté, benzo(k)fluoranté, dibenzo(a,h)antracé, benzo (g,h,i)piré i per al indé(1,2,3-c,d)piré). Així, fixa un nivell igual o inferior a 2 µg/kg per cadascú dels vuit HAPs, i que la suma total dels HAPs analitzats no excedeixi de 5 µg/kg. Com a límit de determinació per a les tècniques analítiques s'estableix la concentració d'1µg/kg.
- Amb motiu dels abocaments marins de l'Erika, a partir dels coneixements toxicològics i les dades de consum disponibles, l'Agència Francesa de Seguretat Sanitària dels Aliments i el Consell Superior d'Higiene Pública de França, en base a les recomanacions de l'OMS, van fixar uns valors indicatius, que l'Agència Espanyola de Seguretat Alimentària ha adoptat arran de l'accident del Prestige, que permeten establir mesures de vigilància. Així s'han establert uns valors guia indicatius de 0,2 mg/Kg de pes sec per als mol·luscos, crustacis i cefalòpodes, i de 0'02 mg/kg de pes sec per al peix, pel que fa a la suma de sis HAPs [benzo(a)piré, benzo(b)fluoranté, benzo(k)fluoranté, benzo(a)antracé, dibenzo(a,h)antracé, i indé(1,2,3-c,d)piré].
- El Reglament (CE) 2065/2003 del Parlament Europeu i del Consell, de 10 de novembre de 2003, sobre els aromes de fum utilitzats o destinats a ser utilitzats en els productes alimentaris o la seva superfície, assenyala uns nivells màxims de 10 µg/kg pel benzo a piré i de 20 µg/kg pel benzo a antracé en els aromes de fum a emprar.
- Reglament CE/208/2005 de la Comissió, de 4 de febrer, pel que es modifica el Reglament CE/406/2001 relatiu als hidrocarburs aromàtics policíclics, aplicable a partir de l'1 d'abril de 2005. Basant-se en l'opinió del comitè científic de l'alimentació humana del 4 de desembre de 2002, en la que es conclou que 15 compostos HAPs són cancerígens genotòxics, i que no hi ha valors llindar dels efectes d'aquestes substàncies, es recomana:
 - Reduir en la mesura que sigui raonable els nivells de HAP en els aliments.
 - Investigar els aliments enumerats al Reglament 208/2005CE, així com d'altres susceptibles de contenir nivells elevats de HAP, com són els fruits secs o els complementos alimentaris.
 - Investigar els mètodes de producció i transformació en els olis i grasses alimentaries.
 - Investigar els mètodes de producció i transformació per fumar i assecat aliments.
 - Investigar la presència i prevalença de HAP en la mantega de cacau.
 - Proporcionar informació de qualsevol altra investigació sobre fonts ambientals de contaminació de HAPs en els aliments.
- Recomanació 2005/108/CE de la Comissió, de 4 de febrer, relativa a les investigacions complementaries sobre nivells de HAPs en determinats aliments. Data límit per comunicar el resultat de les investigacions: 31 octubre 2006
- Directiva 2005/10/CE de la Comissió del 4 de febrer de 2005, per la que s'estableix els mètodes de mostreig i anàlisi pel control oficial del contingut de Benzo(a)piré en els productes alimentaris (transposició amb el Real Decret 1089/2005 de 16 de setembre).

Taula 4: Nivells màxims d'hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP) per grups d'aliments segons el Reglament 208/2005CE

| Benzo(a)pirè⁽¹⁾ | Nivell màxim (µg/kg pes fresc) | Criteris de realització del mostreig | Criteris de realització dels mètodes d'anàlisi |
|--|---------------------------------------|---|---|
| Olis i greixos destinats al consum humà directament o com a ingredient de productes alimentaris | 2,0 | Directiva 2005/10/CE | Directiva 2005/10/CE |
| Productes alimentaris destinats a lactants Aliments infantils i aliments elaborats a base de cereals per a lactants i nens petits Preparats per a lactants i de continuació, incloses la llet per a lactants i la llet de continuació Aliments dietètics destinats a usos mèdics especials dirigits específicament a lactants | 1,0 | Directiva 2005/10/CE | Directiva 2005/10/CE |
| Carns i derivats fumats | 5,0 | Directiva 2005/10/CE | Directiva 2005/10/CE |
| Peix fumat i productes de la pesca fumats, exclosos els mol·luscs bivalves | 5,0 | Directiva 2005/10/CE | Directiva 2005/10/CE |
| Carn de peix, no fumada | 2 | Directiva 2005/10/CE | Directiva 2005/10/CE |
| Crustacis i cefalòpodes, no fumats | 5 | Directiva 2005/10/CE | Directiva 2005/10/CE |
| Mol·luscs bivalves | 10 | Directiva 2005/10/CE | Directiva 2005/10/CE |

Cita textual:

(1) *El benzo(a)pireno, en relació con el cual se recogen en una lista los niveles máximos, se utiliza como marcador de la presencia y el efecto de HAP cancerígenos. En consecuencia, estas medidas facilitan la total armonización de los HAP en los alimentos de la lista en todos los Estados miembros. Antes del 1 de abril de 2007, la Comisión revisará los niveles máximos de HAP en las categorías de alimentos registrados, teniendo en cuenta la evolución de los conocimientos científicos y tecnológicos relativos a la presencia de benzo(a)pireno y otros HAP cancerígenos en los alimentos.*

7. Algunes dades sobre nivells de HAPs en els aliments

A la taula 5 es mostren algunes dades dels nivells de HAPs en aliments segons diversos estudis realitzats en el nostre medi. D'aquests estudis veiem que el rang de valors es mouen des de "no detectats" fins a 60 ppb

(essent els valors de desenes molt anormals) i que dins la gran heterogeneïtat de compostos analitzats, el BaP és l'únic que sembla que majoritàriament s'analitza en tots els estudis.

Taula 5: Concentracions de HAPs en els aliments segons diversos estudis

| Referència | País | Mostres | Aliment | HAPs totals (ng/g) |
|--|-----------|---------|-------------------------|---------------------|
| Vazquez Troche et al. 2000 ²⁰ | Espanya | 2 | Oli oliva verge | 0.56 (només BaP) |
| | | 4 | Oli oliva | 0.58 (només BaP) |
| | | 12 | Oli vegetal peix llauna | 0.68 (només BaP) |
| IQSA, 2003 ²¹ | Catalunya | 25 | Xarcuteria | 1.53 |
| | | 20/20 | Peix fresc/peix fumat | 0/0 |
| | | 20 | Crustacis | 1.28 |
| | | 20 | Cefalòpodes | 0 |
| | | 19 | Bivalves | 3.06 |
| | | 20 | Olis | 0 |
| Falcó et al, 2003 ²² | Catalunya | 8 | Cereals | 14.4 |
| | | 30 | Carn i derivats | 13.4 |
| | | 16 | Peix i marisc | 7.8 |
| | | 4 | Làctics | 6.63 |
| | | 16 | Hortalisses | 0.8 |
| Barranco et al. 2004 ²³ | Espanya | 13 | Oli oliva verge | 25.9 |
| | | 18 | Oli oliva | 19.8 |
| | | 5 | Oli girasol | 1.7 |
| | | 6 | Margarina | 10.3 |
| | | 2 | Maionesa | 2.95 |
| | | 12 | Oli oliva a llauna peix | 23.7 |
| Bordajandi et al., 2004 ¹⁶ | Espanya | | Llenguado | 71.4 pes fresc (PF) |
| | | | Sard | 65.7 PF |
| | | | Bivalves | 52.3 PF |
| | | | Sèpia | 21.8 PF |
| | | | Llagosta | 8.22 PF |

8. Bibliografia

- 1 Phillips DH. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. 15/7/1999; 443 (1-2): 139-147.
- 2 WHO Technical Report Series. Evaluation of certain food additives and contaminants (monografia d'internet). Gènova: 1991 (consultat el: 2/2005). Disponible a: http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_806.pdf
- 3 National Center for Environmental Health. Second national report on human exposure to environmental chemicals. Atlanta, Georgia: 2003. Report No.: 02-0716. Disponible a: <http://www.cdc.gov/exposurereport/2nd/>
- 4 Food Standards Agency (FSA). PAHs in the UK diet: 2000 Total diet studies sample (monografia d'internet). Londres: 2002 (consultat el: 1/2005). Disponible a: <http://www.food.gov.uk/science/surveillance/fsis-2002/31pah>
- 5 Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) (pàgina web). Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (actualitzat el: 5/2001; consultat el: 2/2005). Disponible a: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html>
- 6 Environment Australia. Technical Report No. 2: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Australia. Australia: 1999. Report No.: 642547807. Disponible a: <http://www.deh.gov.au/atmosphere/airtoxics/publications/report2/chapter2.html>
- 7 IPCS World Health Organization. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons (monografia d'internet). Ginebra: 1998 (consultat el: 2/2005). Disponible a: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm>
- 8 Menzie CA, Potocki BB, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environ Sci Technol*. 1992; 26 (7): 1.278-1.284.
- 9 Waldman JM, Liroy PJ, Greenberg A, Butler JP. Analysis of human exposure to benzo(a)pyrene via inhalation and food ingestion in the Total Human Environmental Exposure Study (THEES). *J Expo Anal Environ Epidemiol*. 4/1991; 1 (2): 193-225.
- 10 Kayali-Sayadi MN, Rubio-Barroso M, Cuesta-Jimenez P, Polo-Díez M. Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea infusion samples by high-performance liquid chromatography and fluorimetric detection based on solid-phase extraction. *Analyst*. 1998; 123: 2.145-2.148.
- 11 Simko P. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*. 25/4/2002; 770 (1-2): 3-18.
- 12 Kazerouni N, Sinha R, Hsu CH, Greenberg A, Rothman N. Analysis of 200 food items for benzo(a)pyrene and estimation of its intake in an epidemiologic study. *Food and Chemical Toxicology*. 2001; 39: 423-436.
- 13 Rojo Camargo MC, Toledo MC. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian vegetables and fruits. *Food Control*. 2003; 14: 49-53.
- 14 Moret S, Conte LS. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. *Journal of Chromatography A*. 16/6/2000; 882 (1-2): 245-253.
- 15 Stolyhwo A, Sikorski ZE. Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fish - a critical review. *Food Chemistry*. 6/2005; 91 (2): 303-311.
- 16 Bordajandi LR, Gómez G, Abad E, Rivera J, Fernández-Bastón MM, Blasco J et al. Survey of persistent Organochlorine Contaminants (PCBs, PCDD/Fs, And PAHs), Heavy Metals (Cu, Cd, Zn, Pb, and Hg), and Arsenic in Food samples from Huelva (Spain): Levels and Health Implications. *J Agric Food Chem*. 2004; 52: 992-1.001.
- 17 Recomendación 2005/108 de la Comisión, de 4 de febrero de 2005, relativa a las investigaciones complementarias sobre los niveles de hidrocarburos aromá-

- tics policíclics en determinados alimentos. (DOUE L 34/43 de 8 de febrero de 2005).
- 18 Integration Risk Information System (IRIS) (pàgina web). U.S EPA. (actualitzat el: 12/2004; consultat el: 2/2005). Disponible a: <http://www.epa.gov/iris/index.html>
- 19 Department of Health. Annual Report of the Committees of Toxicity, Mutagenicity, carcinogenicity of Chemicals in Food, Consumer Products and the Environment (monografia d'internet). Londres: 2/2005 (consultat el: <http://www.archive.official-documents.co.uk/document/doh/toxicity/toxic.htm>)
- 20 Vazquez Troche S, Garcia Falcon MS, Gonzalez Amigo S, Lage Yusty MA, Simal Lozano J. Enrichment of benzo[a]pyrene in vegetable oils and determination by HPLC-FL. *Talanta*. 5/5/2000; 51 (6): 1.069-1.076.
- 21 Arqués JF. Programa IQSA 2003 - Resultats. Consultat el: 2004; (treball no publicat).
- 22 Falcó G, Domingo JL, Llobet JM, Teixidó A, Casas C, Müller L. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Foods: Human Exposure through the Diet in Catalonia, Spain. *J Food Prot*. 2003; 66 (12): 2.325-2.331.
- 23 Barranco A, Alonso-Salces RM, Crespo I, Berrueta LA, Gallo B, Vicente F et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon content in commercial Spanish fatty foods. *J Food Prot*. 12/2004; 67 (12): 2.786-2.791.

C S B Consorci Sanitari
de Barcelona

 **Agència
de Salut Pública**