

Hidrocarburs aromàtics policíclics en oli de samsa o de pinyolada d'oliva i altres aliments

Aquest article revisa amb la perspectiva d'avui els fets i els arguments que van motivar el 2001 l'alerta alimentària decretada pel Ministeri de Sanitat i Consum, i que va desencadenar la retirada del mercat de l'oli de samsa o de pinyolada, ja que presentava una concentració potencialment perillosa d'hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPc). Per tal d'entendre la situació creada, es revisen les causes que van portar a l'acumulació d'HAPc, les seves implicacions toxicològiques, les limitacions de les evidències toxicològiques actuals, així com les conseqüències de la mesura adoptada i les actituds de diferents organismes amb competències en l'àmbit de la salut pública.

PARAULES CLAU: hidrocarburs aromàtics policíclics, oli de samsa.

ELS FETS: L'ALERTA ALIMENTÀRIA DEL MINISTERI DE SANITAT I CONSUM

Els termes quasi literals de l'alerta alimentària decretada el dia 3 de juliol de 2001 respecte a l'oli de samsa o de pinyolada d'oliva (en castellà, *aceite de orujo de oliva*) són els que recull el primer requadre. Cal assenyalar que en el moment en què es va decretar l'esmentada alerta no hi havia cap menció legal a presència o límits admesos d'aquests compostos en olis de samsa ni en cap altre oli vegetal, i tampoc no hi havia un mètode analític reconegut oficialment per a la seva detecció en aquesta matriu alimentària.

ELS «PROTAGONISTES»: ELS HIDROCARBURS AROMÀTICS POLICÍCLICS I L'OLI DE SANSA

Els hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPc), també anomenats de

vegades hidrocarburs aromàtics polinuclears, constitueixen un ampli grup de substàncies que químicament deriven del benzè. Es caracteritzen perquè contenen dos o més anells benzènics units entre ells i amb substituents alquílics (figura 1), i perquè són de naturalesa molt lipofílica. Potser el més conegut d'aquests compostos és l'alfa-benzopirè, benzo(a)pirè (BaP) o, segons una nomenclatura més antiga, 3,4-benzopirè, que té un elevat pes molecular pels seus sis nuclis de benzè i que sol usar-se com a indicador o marcador de la presència i concentració del conjunt d'HAPc.¹

Són productes que es formen per la combustió incompleta de material orgànic (glúcids i lípids) a temperatures elevades: 300-600 °C i, tot i que es coneixen centenars d'HAPc, sols alguns d'ells (una vintena, els de major pes molecular) s'han relacionat amb efectes toxicològics, particularment amb carcinogenicitat en animals de laboratori i

M. CARMEN VIDAL CAROU
Catedràtica de Nutrició i Bromatologia,
Universitat de Barcelona

Text de l'alerta sanitària decretada pel Ministeri de Sanitat i Consum respecte a l'oli de sansa o de pinyolada (juliol de 2003)

- ✓ «S'ha detectat la presència d'hidrocarburs aromàtics policíclics, com ara la d'alfa-benzopirè o 3,4 benzo-pirè, en olis de sansa (o pinyolada) d'oliva. Aquests compostos sembla que es presenten sistemàticament com a conseqüència d'una determinada pràctica tecnològica, en unes concentracions que, tot i el procés de refinat, poden significar riscos per a la salut humana.»
- ✓ «Aquest tipus de compostos tenen una toxicitat ben documentada (carcinogenicitat, genotoxicitat i immunotoxicitat en animals) i no s'ha pogut establir un índex d'ingesta segur, per la qual cosa el Comitè Conjunt Expert per a Contaminants i Additius Alimentaris (JEFCA) aconsella que es minimitzi l'exposició humana tant com sigui possible (OMS; Sèrie Informes Tècnics, núm. 806, Ginebra, 1991) (IARC, vol. 32, última actualització abril 1998).»
- ✓ «L'oli de sansa, un cop refinat, es comercialitza incorporant-hi oli d'oliva per obtenir l'anomenat *oli de sansa i oliva* o *oli de sansa d'oliva*. En cap cas no s'ha de confondre amb l'oli d'oliva o l'oli d'oliva verge, en els quals no es detecta aquesta contaminació.»
- ✓ «En conseqüència, es considera que l'anomenat *oli de sansa d'oliva*, en les condicions mencionades, no s'ajusta al que estableix l'apartat 1.1 del capítol v de la RTS d'olis vegetals comestibles ("Els olis vegetals comestibles, sigui quina sigui la seva procedència, hauran d'estar en perfectes condicions de consum") i el seu consum pot significar un perill greu, encara que no immediat, per a la salut humana.»
- ✓ «Per això, a l'empara de l'article 26 de la Llei 14/1986, de 25 d'abril, procedeix a aconsellar la IMMOBILITZACIÓ CAUTELAR I TRANSITÒRIA de qualsevol producte comercialitzat sota les denominacions *oli de sansa refinat i d'oliva* i *oli de sansa d'oliva*.»
- ✓ «L'aixecament d'aquesta mesura cautelar quedarà condicionada a l'absència de detecció d'aquests compostos mitjançant un mètode analític vàlid i amb un límit de determinació que en cap cas sigui més gran d'1 ppb.»

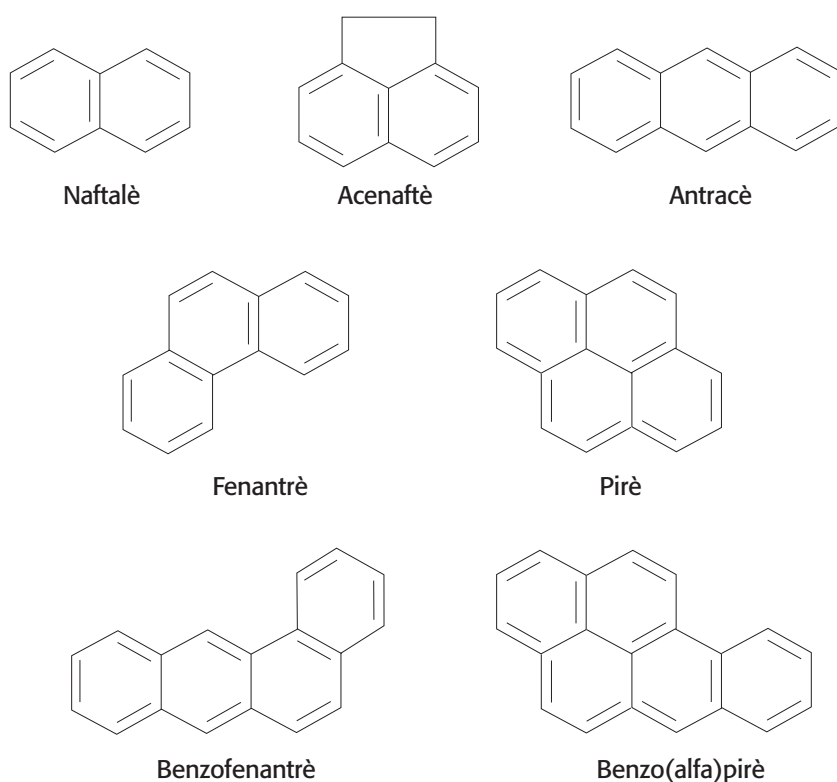


FIGURA 1. Estructura química d'alguns hidrocarburs aromàtics policíclics.

genotoxicitat i mutagenicitat en assaigs *in vivo* i *in vitro*.

Es tracta de substàncies àmpliament distribuïdes en el medi ambient i poden tenir, o no, un origen antropogènic. Formen part de les emissions d'erupcions volcàniques i del fum d'incendis forestals, i també es generen a partir de la combustió del petroli i derivats, de la combustió del carbó, de la fusta, del tabac, etc. En general, la quantitat d'HAPc que es genera depèn de les condicions de la combustió i és més gran quan el fum que es forma és més fosc o negre. Aquesta estesa presència en el medi ambient, juntament amb la seva elevada estabilitat i persistència, explica la seva ubiqüitat en tots els estrats mediambientals: aire, sòls i aigües. L'ésser humà està exposat a aquestes substàncies, a més de per les fonts naturals, a través dels fums de la combustió de vehicles, fums industrials, incineradores, etc.

La presència d'HAPc en els aliments no és tampoc un fet aïllat, ja que pot tenir diversos orígens:

- Presència derivada de la deposició sobre els aliments dels HAPc presents en el medi ambient procedents dels fums de combustió de cotxes, indústries, incendis, calefaccions domèstiques, etc.
- Generació *in situ* en aliments sotmesos a temperatures elevades, a partir de la seva matèria orgànica, fonamentalment glúcids i lípids.
- Impregnació directa amb el fum generat en certs procediments culinaris o de conservació d'aliments.

La contaminació per impregnació (deposició) amb HAPc a partir del medi ambient (aire, sòls i aigua) és, per tant, una primera via que pot explicar la presència d'aquests compostos en els aliments. El seu caràcter lipofílic, major com més alt és el pes molecular, explica que els productes greixosos mostrin una major tendència a incorporar-los, tot i que també poden acumular-se en aigües (a causa d'abocaments industrials) i en aliments poc greixosos (fruites i verdures). En aquest sentit, és conegut, per exemple, que els productes vegetals cultivats en àrees properes a zones industrials o, fins i tot, en carreteres de molt trànsit poden tenir índexs de benzopirens entre deu i cent vegades més alts que els cultivats en àrees rurals (De Vos *et al.*, 1990). La superfície cerosa de fruites i verdures pot concentrar HAPc per adsorció superficial. Atès que aquests compostos no s'acumulen en els teixits vegetals amb elevats continguts d'aigua i que la transferència des dels sòls contaminats a les arrels és limitada, la concentració dels HAPc és generalment més elevada en la superfície de la planta (pell i fulles externes) que en els teixits interns i, en conseqüència, el rentat o pelat en pot eliminar una proporció significativa.

Tanmateix, el peix i el marisc que viuen en aigües contaminades poden presentar índexs significativament elevats de benzopirens (Sirota i Uthe, 1981; Rostad i Pereira, 1987;

Speer *et al.*, 1990), com també els animals terrestres alimentats amb pinsos, pastures o altres aliments contaminats. Igualment, són possibles contaminacions eventuais amb HAPc per contacte de l'aliment amb parafines, olis minerals i dissolvents contaminats amb HAPc i emprats com a lubricants o com a dissolvents d'extracció.

Alguns tractaments tecnològics o culinaris també poden donar lloc a la gènesi *in situ* d'HAPc. Així, el fumats dels aliments s'ha associat clàssicament amb l'acumulació d'aquests compostos, però també es poden generar en la preparació d'aliments a temperatures elevades, com per exemple carn i peix a la brasa² o a la graella, o pa o pizza en forns de llenya, sobretot si hi ha contacte directe amb la flama, i també tractaments tèrmics intensos

tres països, des de fa anys, estan sotmesos a una regulació legislativa que estableix un màxim permès de benzopirens. D'altra banda, actualment molts productes fumats no tenen benzopirens o en tenen en quantitats molt reduïdes, perquè s'ha substituït el fumats tradicional per un tractament tèrmic convencional i la subsegüent addició d'aromes de fum per proporcionar el sabor característic.

Per tant, es pot extreure que els principals factors que influeixen en el grau de contaminació dels aliments amb HAPc són:

- La naturalesa de la font energètica emprada: l'escalfament elèctric redueix la formació d'HAPc, en comparació amb fonts de calor que alliberen fums de combustió.

A Alemanya, s'ha recomanat limitar a 1 ppb el contingut màxim de benzopirens en els olis comestibles

com ara l'atomització, la hidrogenació de matèries greixoses, la torrefacció o el torrat, especialment quan hi ha contacte amb la flama. En aquests casos, l'escalfament a temperatures elevades en provoca la formació *in situ* a partir dels seus precursors, glúcids i lípids fonamentalment. Aquest és el cas, per exemple, d'aliments fregits, del cafè, dels fruits secs, dels cereals torrats o dels olis de llavors, entre d'altres.

En els productes fumats, l'origen dels HAPc és el fum procedent de la combustió de la fusta emprada per a aquest tractament. Tot i que és molt coneguda l'associació entre la presència d'HAPc i els productes fumats, la realitat és que aquests productes, a Espanya i al-

- El contacte més o menys directe de l'aliment amb la font de calor.
- La temperatura del tractament.
- La presència de carbonització superficial, ja que això suposa un enriquiment de l'aliment en HAPc.

En definitiva, els benzopirens poden estar presents en molts productes alimentosos i també en l'aigua potable. És per això que a Alemanya, per exemple, s'ha recomanat limitar a 1 ppb el contingut màxim de benzopirens en els olis comestibles. Les diverses legislacions limiten els continguts d'alfa-benzopirens des de 0,2 ppb per a l'aigua potable fins a 25 ppb en alguns fumats. Cal assenyalar que les concentracions més elevades d'HAPc es troben habitual-

TAULA 1. Contingut de benzopirens en diversos aliments		
Aliment	Mínim (µg/kg)	Màxim (µg/kg)
Cafè	4,8	401,00
Carns a la planxa	4,4	59,00
Fruits secs	< 2,4	37,00
Xoriço	1,8	20,00
Olis de llavors	0,2	17,00
Salsitxes	0	15,00
Pans i pizzas	< 1	15,00
Pernils	< 0,1	9,40
Peixos fumats	< 1,3	4,30
Espècies	< 3,0	4,15

ment en aliments fets a la graella o a la barbacoa (especialment carn i derivats), aliments fumats per tècniques artesanals (peix, en particular) i peixos, musclos i altres aliments marins procedents d'aigües contaminades.

La taula 1 recull els continguts de benzopirens en aliments i considera valors màxims i mínims per a cada aliment. Es pot apreciar una molt gran variabilitat i, de fet, l'Organització Mundial de la Salut (OMS) ja va assenyalar en un informe de 1991 que, a causa de la diversitat de factors que influeixen en la formació dels HAPc, els continguts de BaP i d'altres HAPc en un mateix aliment poden arribar a ser molt variables, tant des d'un punt de vista qualitatiu com quantitatiu.

L'oli de sansa o de pinyolada és el producte que s'obté a partir de l'extracció del residu (sansa) que queda després de l'extracció de l'oli d'oliva. Aquest residu és bàsicament format per restes de polpa i pel pinyol de l'oliva. És, per tant, un subproducte del procés d'elaboració de l'oli d'oliva, alhora que és la matèria primera per a l'obtenció de l'oli de sansa. Aquesta matèria primera, abans de l'extracció de l'oli que conté, se sotmet a un procés d'assecat. Un cop sec, és mòlt i rentat amb hexà (dissolvent autoritzat per a l'obtenció dels olis d'extracció). La barreja d'hexà i oli es destil·la a con-

tinuació i es recupera oli de sansa cru, el qual, després del refinat i l'addició d'una certa proporció d'oli d'oliva, es converteix en l'oli de sansa comercial (vegeu la figura 2).

La producció d'oli d'oliva es remunta a l'antiguitat, però lògicament ha anat canviant la tecnologia

aplicada per a la seva obtenció. L'últim canvi significatiu es va produir els anys noranta. Abans d'aquesta data, a partir de la pasta d'oliva triturada es feia una extracció en tres fases, que donava lloc a l'oli d'oliva verge, el residu (sansa) i la morca o oliasses (aigua rica en matèria orgànica de l'oliva). L'abocament de morca per les almàsseres provocava un greu problema ecològic en les conques dels rius on era abocada i, per tal d'evitar o minimitzar aquest problema de contaminació ambiental, a partir de 1990 va canviar la tecnologia d'obtenció de l'oli d'oliva verge i es va adoptar un sistema d'extracció en dues fases, que dóna lloc a l'oli d'oliva verge i al residu (sansa), que conté incorporada l'aigua (morca) que abans se separava. Actualment, el 95 % de l'oli d'oliva verge s'obté per aquest procediment.

Quan l'oli se separava per pressió, mitjançant premses hidràuliques, els residus de l'extracció tenien una humitat del 28 % al 30 %. Els olis que resulten de l'extracció en tres fases en tenen del 50 % al 55 %, i els obtinguts amb l'extracció en dues fases, del 60 % al 70 %. Això suposà un canvi en la naturalesa de la matèria primera per a l'obtenció de l'oli de sansa que va obligar a canviar també la tecnologia emprada, ja que, atès que l'aigua dificulta l'extracció, es va haver d'intensificar el procés d'assecat previ a l'extracció.

L'etapa crítica per a la formació d'HAPc es considera que és, precisament, el procés d'assecat, i l'escalfament més intens aplicat per eliminar l'aigua del residu pot haver estat la causa d'un increment eventual en els índexs d'aquests compostos en l'oli de sansa. Cal pensar, però, que el procediment d'obtenció d'aquest oli sempre ha implicat un procés d'assecat i, per tant, no es pot descartar que la presència de certs índexs d'HAPc hagi estat associada des dels seus inicis, fa uns cent anys, a aquest procediment d'extracció. Recordem, sobre aquest tema, que fins a l'esmentada alerta alimentària no existia a la legislació espanyola cap referència a aquests compostos en l'oli de sansa.

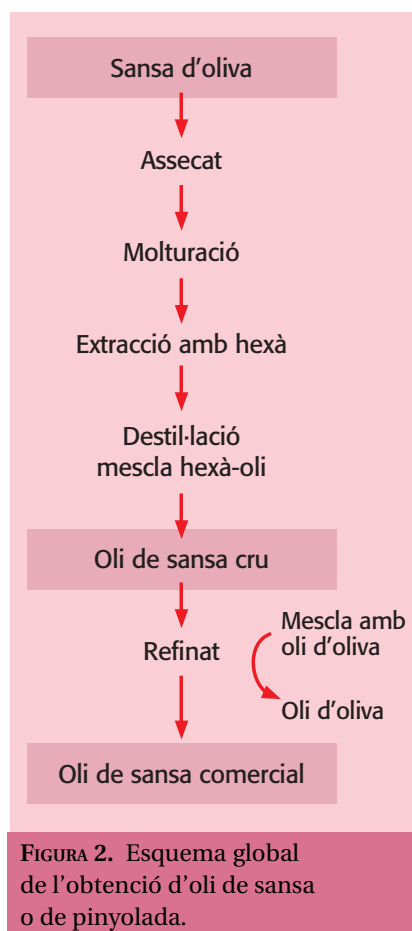


FIGURA 2. Esquema global de l'obtenció d'oli de sansa o de pinyolada.

ELS ARGUMENTS DE L'ALERTA ALIMENTÀRIA: RISCOS TOXICOLÒGICS DELS HAPc

Tal com s'explicita en l'alerta alimentària decretada pel Ministeri de Sanitat i Consum contra l'oli de sansa, els HAPc tenen una toxicitat ben documentada en animals (carcinogenicitat i immunotoxicitat). En efecte, diversos estudis han posat en evidència que, principalment, els benzopirens poden tenir efectes adversos de tipus hematològic (anèmies) i immunològic (immunosupressió), però, sens dubte, és el seu potencial carcinogènic el que ha despertat un major interès.

El Comitè Científic de l'Alimentació Humana de la Unió Europea (UE),³ en relació amb la contaminació amb HAPc dels olis de sansa (reunió plenària del 10 i 11 de juliol de 2001), va informar, només una setmana després d'haver-se decretat l'alerta, que fins i tot considerant el màxim índex de contaminació trobat (de fins a 1 700 µg/kg, com la suma dels catorze HAPc analitzats) i assumint una ingesta diària d'oli de sansa de 15 a 50 grams per persona, la ingesta d'HAPc procedent dels olis contaminats estaria en l'interval de 500 a 1 500 ng HAPc/kg de pes i dia. I conclou que aquesta ingesta és diversos ordres de magnitud inferior a la dosi mínima necessària per produir efectes tòxics aguts.

Posteriorment, el 4 de desembre de 2002, aquest Comitè va emetre la seva opinió sobre els riscos per a la salut humana dels HAPc en aliments. Concretament, va assenyalar que alguns d'aquests compostos, i particularment el benzo(a)pirè, mostren evidències de mutagenicitat i genotoxicitat en experiments *in vitro* amb cèl·lules somàtiques, i també *in vivo* en animals i, per això, poden ser estimats com a potencialment genotòxics i carcinogènics per als éssers humans. Igualment, destaca que per als no fumadors l'alimentació és la principal font d'exposició a HAPc.

L'Agència Internacional per la Recerca sobre el Càncer (IARC),⁴ associada a l'OMS, estableix, basant-

se en les evidències disponibles, quatre categories o graus de carcinogenicitat en humans:

- **Grup 1:** proves suficients de carcinogenicitat en éssers humans i en animals d'experimentació.
- **Grup 2a:** carcinogenicitat probable. Hi ha proves suficients de carcinogenicitat en animals d'experimentació i una prova limitada o inadequada de carcinogenicitat en éssers humans.
- **Grup 2b:** carcinogenicitat possible. No hi ha proves suficients de carcinogenicitat en animals d'experimentació i hi ha una prova limitada o inadequada de carcinogenicitat en éssers humans.
- **Grup 3:** no es pot establir la seva carcinogenicitat. Les evidències de carcinogenicitat en éssers humans són inadequades i en animals d'experimentació són també inadequades o limitades.
- **Grup 4:** carcinogenicitat improbable. S'aplica a substàncies per a les quals les proves assenyalen que no hi ha carcinogenicitat en éssers humans.

D'acord amb aquests criteris, la IARC considera que els benzopirens es troben en el grup 2a, és a dir, que serien carcinògens probables.

S'ha comprovat *in vitro* que alguns HAPc poden unir-se al DNA i provocar una mutació, la qual cosa podria representar el punt inicial per al desenvolupament del càncer. De fet, van ser les primeres substàncies químiques de les quals es va demostrar experimentalment les propietats cancerígenes, pels volts dels anys cinquanta. Però, abans que es produeixi la unió amb el DNA, succeeixen tota una sèrie de processos cinètics, que poden provocar tant la inactivació del tòxic com la seva biotoxicació, i que no es poden valorar adequadament en els estudis *in vitro*.

El metabolisme dels HAPc (figura 3) és complex. Es produeix majoritàriament al fetge i implica l'epoxidació d'alguns dobles enllaços de les molècules d'HAPc, mitjançant oxidases de funció mixta

associades al citocrom P450, seguida d'una hidroxilació i posterior conjugació. Aquestes reaccions metabòliques aconsegueixen la destoxicació total d'alguns HAPc, i parcial d'uns altres, segons la dosi. Així, per exemple, dosis baixes de benzopirens poden ser eficaçment metabolitzades i eliminades per aquest sistema, de manera que no arriben a representar un perill toxicològic. L'estat fisiològic i nutricional dels individus és un factor que pot modular l'eficàcia d'aquest sistema de destoxicació, i és sabut, per exemple, que en determinades circumstàncies (patològiques o de malnutrició) o en presència de dosis elevades d'HAPc aquesta via de destoxicació pot esdevenir insuficient. En aquest cas tindrien lloc altres reaccions que impliquen l'aparició de compostos (epòxids i dihidrols) més tòxics que els HAPc originals i que, per la seva electrofilia, són capaços d'unir-se a zones nucleòfiles del DNA. Aquest fenomen de toxicació es coneix també com a *bioactivació metabòlica* i representa, de fet, una errada o una insuficiència del sistema de destoxicació de l'organisme. També hi ha defenses antioxidants específiques que poden contribuir a la destoxicació. Així, una ingesta adequada d'elements antioxidants (especialment abundants en productes vegetals) pot ajudar l'organisme a neutralitzar els efectes potencialment tòxics dels HAPc. Per contra, la formació de derivats conjugats permet l'eliminació dels HAPc per via hepatobiliar, a través de la femta i, també, per via urinària.

Els productes formats per la bioactivació toxicològica dels HAPc poden tenir propietats mutagèniques i carcinogèniques perquè es poden unir irreversiblement (mitjançant enllaços covalents) al DNA (adductes). Així doncs, estrictament, els HAPc no són cancerígens directes, sinó que són procancerígens. És a dir, que necessiten una activació metabòlica per poder unir-se al DNA i, a partir d'aquí, provocar les alteracions que confluirien en l'apa-

rició del càncer. Malgrat que la unió entre els metabòlits activats dels HAPc i el DNA és irreversible, l'organisme disposa tant de mecanismes de defensa contra els metabòlits electròfils i els seus efectes, com també de mecanismes específics per a la reparació de la fracció de DNA eventualment afectada.

De tot el que s'ha dit anteriorment es pot extreure, com a conclusió, que el fet que una substància sigui potencialment cancerígena no vol dir que realment ho sigui, ja que depenent de la dosi i de les circumstàncies fisiològiques pot ser metabolitzada i eliminada sense manifestar la seva toxicitat.

LES LIMITACIONS DE LES PROVES TOXICOLÒGIQUES

Un aspecte fonamental per valorar el risc toxicològic d'una substància és la seva freqüència de consum, ja que poden tenir més significació uns índexs baixos en productes de consum freqüent i abundant (cereals, carns i peixos) que no pas índexs quantitativament més alts en productes de consum poc freqüent o consumits en quantitats més baixes.

Segons un informe de l'OMS de l'any 1998, els principals contribuents a la ingesta total d'HAPc són els cereals, seguits dels olis i greixos. Els primers, per l'elevat consum, i els segons, pel major contingut en aquests compostos. En aquest sentit, assenyala que els productes fumats, tot i que poden tenir els índexs més elevats de contaminació, suposen en realitat una contribució modesta a l'aportació dietètica d'HAPc.

Aquestes dades coincideixen amb les publicades pel Centre Nacional del Càncer de Mama del Regne Unit (National Breast Cancer Center), que assigna als cereals una aportació del 35 % del total dels HAPc de la dieta en aquest país, seguits d'olis i greixos, amb una aportació del 34 %, i de carns i altres aliments, amb unes aportacions inferiors al 5 %. A França, en un estudi de la Direcció General de la Competència, el Consum i la Re-

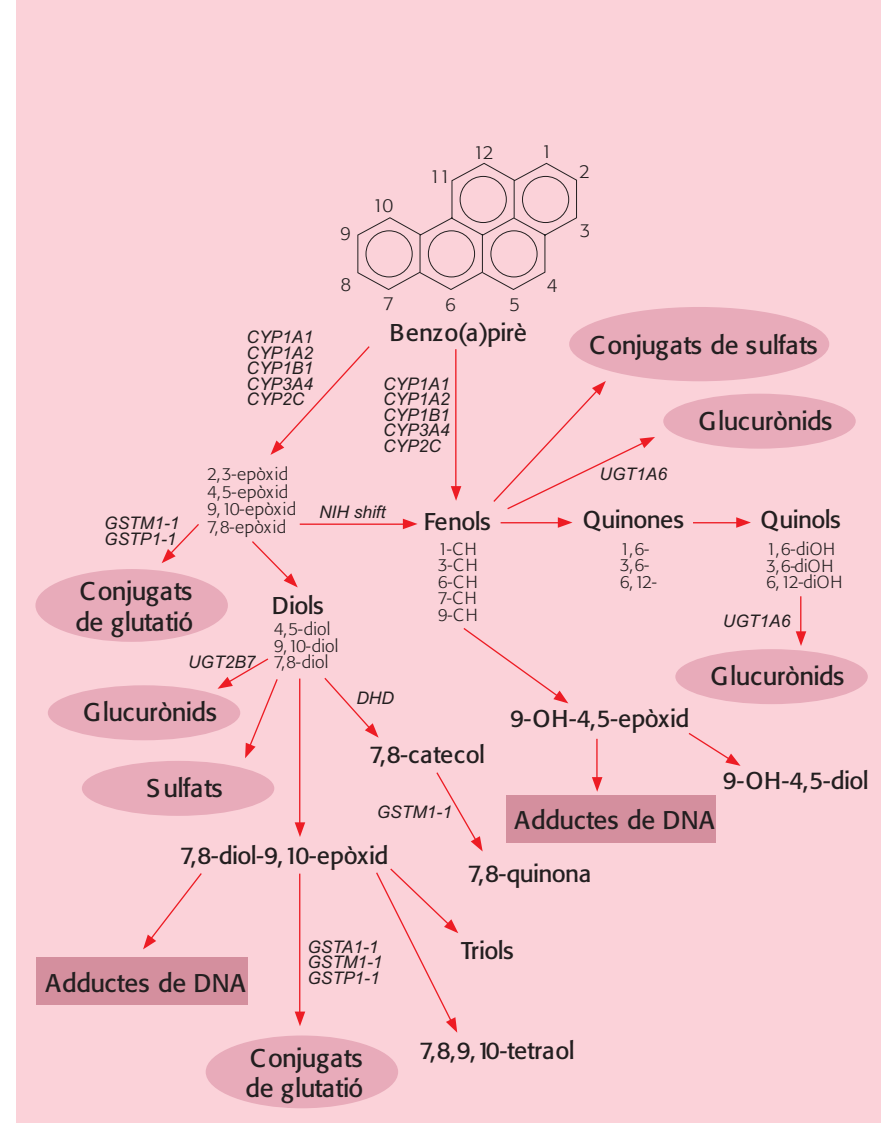


FIGURA 2. Biotransformació dels benzopirens.

pressió de Fraus (DGCCRF, del francès Direction Générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des Fraudes) realitzat el 1996 i publicat el 2000, a partir de dues-centes mostres d'aliments que, entre d'altres, incloïen embotits fumats, fruits secs, oli de pinyols de raïm, peixos fumats, carns a la brasa, pizzes i tes, trobaren valors mitjans de benzopirens d'aproximadament 4 µg/kg en xorico (procedents de les espècies emprades), pans i pizzes (elaborades tradicionalment per cocció en forns escalfats per la combustió de fustes) i carns a la graella. El valor mitjà més alt, però, es va trobar en els tes (6 µg/kg), mentre que van ser més baixos els índexs trobats en fruits secs i peixos fumats. No obstant això, potser el més remarcable d'aquest estudi és l'àmplia variabilitat observada en els continguts de benzopirens dintre d'un mateix ti-

pus de producte. Així, per exemple, en el cas del xoriço es van trobar valors d'entre 1,8 i 20 µg/kg, i en els tes, d'entre 4,8 i 401 µg/kg.

Citem, finalment, un estudi realitzat als Estats Units per Kazerouni *et al.* (2001), també a partir de l'anàlisi de dues-centes mostres d'aliments, en el qual, a més d'una gran varietat d'aliments, es tenia en compte la influència de diverses formes de cuinat. Les concentracions més altes de benzopirens (de fins a 4 µg/kg) es van trobar en carns (vedella, hamburgueses i pollastre amb la pell) «molt fetes» a la graella o a la barbacoa. Els continguts foren més baixos en les mateixes carns fetes «al punt» i quan es cuinaven fredes, independentment del grau de cocció. En cereals i verdures varen trobar índexs de fins a 0,5 µg/kg.

El consum de tabac és una altra via, molt important, d'exposició de l'ésser humà als HAPc. Així, segons

l'OMS (1998), l'exposició d'un fumador d'uns 20 cigarrets/dia als HAPc suposa una contribució d'aproximadament 210 ng de BaP.

El Comitè Científic per l'Alimentació de la UE, en el seu informe de 4 de desembre de 2002, va assenyalar que els aliments que més contribueixen a la ingesta d'HAPc són els olis i els greixos, els cereals, les fruites i les verdures, tot i que, en valors absoluts, els índexs més elevats es troben en carns cuinades a la graella o a la barbacoa, peixos fumats per mètodes tradicionals i altres productes marins capturats en aigües contaminades. Respecte a la contaminació dels cereals i els olis vegetals (inclòs el de sansa d'oliva), assenyala que es produeix durant els tractaments tecnològics, per exemple, per un assecat a foc directe que possibilita l'entrada en contacte dels gasos de la combustió amb els grans de cereals, les llavors oleaginoses o els mateixos olis.

En aquest mateix informe també s'assenyala, respecte als riscos per a la salut humana, que la màxima ingesta a partir d'aliments pot estimar-se a Europa en aproximadament 420 ng (0,42 µg) de benzo(a)-pirè per persona adulta i per dia, que equival aproximadament a 6 ng/kg de pes corporal i dia per a una persona de 70 kg.⁶ Aquesta xifra és aproximadament cinc o sis vegades més baixa que la dosi que, ingerida diàriament, produeix tumors en animals de laboratori. Cal destacar que el valor d'ingesta referit (0,42 µg/dia) corresponia a la pitjor de les situacions, ja que és el màxim valor d'ingesta trobat en una àrea concreta d'un dels països europeus considerats, i supera àmpliament l'interval mitjà de valors estimats d'ingesta a la UE, que se situa entre 0,05 i 0,29 µg/dia (50 i 290 ng/dia).

Aquest Comitè de la UE assumeix, també, que els benzopirens (BaP) poden actuar com a marcadors de la presència i els efectes carcinogènics del conjunt d'HAPc dels aliments i assenyala una relació entre ells d'1 a 10 (BaP:HAPc). Assumint aquesta relació, es pot extrapolar que l'aportació de BaP per part del pitjor

dels olis, considerant un consum màxim de 50 g d'oli per persona i dia, seria d'uns 150 ng de BaP, que és un valor important, però netament inferior al valor de 420 ng/kg/dia estimats com a ingesta màxima a Europa.

LES CONSEQÜÈNCIES DE L'ALERTA ALIMENTÀRIA

El Comitè Científic per l'Alimentació Humana de la UE va concloure en el seu informe de desembre de 2002 que l'exposició dels éssers humans als HAPc hauria de ser la mínima possible i, per això, s'haurien de prendre una sèrie de mesures que inclouen:

- El control de les emissions d'HAPc en l'ambient.
- Mesures encaminades a la reeducació de productors i consumidors per:
 - evitar procediments (tecnològics o culinaris) que impliquin una acumulació d'HAPc en els aliments,
 - reduir l'índex de contaminació en productes vegetals, mitjançant operacions de rentat o pelat (segons el que correspongui).

En definitiva, cal emfatitzar que, d'acord amb aquest Comitè, les mesures per reduir les ingestes d'HAPc dels aliments depenen tant del control de les emissions d'HAPc en el medi ambient com d'unes instruccions

adequades a fabricants, per evitar l'ús de processos que permetin el contacte directe entre els fums de la combustió i els aliments, i d'una informació apropiada als consumidors sobre com evitar la contaminació amb HAPc en la preparació d'aliments a la graella. És significatiu que el Comitè no va plantejar, entre les mesures que s'han de prendre, la prohibició del consum de cap producte que pugui contenir HAPc. Aquesta posició està en consonància amb les recomanacions que es fan en el Decàleg Europeu contra el Càncer (vegeu la taula 2), entre les quals no s'inclou la restricció de cap producte que pugui aportar HAPc o qualsevol altre compost potencialment cancerigen.

Cal assenyalar, com a conseqüència directa de la demanda, les pèrdues econòmiques que va patir el sector de l'oli de sansa o de pinyolada. Dos anys després només s'havia recuperat un 50 % de l'índex de comercialització anterior a l'alerta (*Diario de Sevilla*, 06/05/2003). Aquestes pèrdues van motivar que moltes empreses del sector hagin reclamat a l'Administració indemnitzacions milionàries, i ja han sortit algunes sentències judicials que consideren «il·legal i nul·la de ple dret» la confiscació de l'oli de sansa efectuada per l'Administració autonòmica andalusa l'estiu de 2001, derivada de l'alerta activada pel Ministeri de Sanitat i Consum, i que obliguen l'Administració a

Taula 2. Extracte del Decàleg Europeu contra el Càncer

Mesures per reduir el risc

- ✗ No fumar
- ✗ Evitar exposicions al sol excessives
- ✗ Augmentar el consum de fruites, verdures fresques i cereals integrals
- ✗ Moderar el consum d'alcohol
- ✗ Seguir les instruccions en la manipulació de productes cancerígens
- ✗ Evitar l'excés de pes i greix

Mesures per afavorir el diagnòstic i el tractament precoç

- ✗ Consultar el metge si s'observen canvis en l'aspecte de pigues, bonys o cicatrius
- ✗ Consultar el metge davant d'una tos i ronquera persistents, canvis en hàbits intestinals i pèrdua de pes
- ✗ Realitzar controls ginecològics en les dones
- ✗ Vigilar les mames, especialment a partir dels cinquanta anys

indemnitzar les empreses afectades.

Legalment, la situació creada amb l'esmentada alerta va motivar o, almenys, accelerar la regulació d'índexs màxims permesos d'HAPc en els olis de sànsa. Segons una proposta conjunta del Ministeri de Sanitat i Consum i el d'Agricultura, Pesca i Alimentació, feta el 2001, s'estableixen límits màxims de 2 µg/kg d'oli per a vuit HAPc: benzo(a)pirè, benzo(e)pirè, benzo(a)antracè, benzo(b)fluorantè, benzo(k)fluorantè, dibenzo(a,h)antracè, benzo(g,h,i)perilè i indeno(1,2,3-c,d)pirè. La proposta establia, a més, que la suma total dels HAPc no pot excedir els 5 µg/kg d'oli de sànsa.

Cal recordar, de nou, que aquesta és la primera vegada que s'estableixen límits legals d'HAPc en olis a Espanya, ja que no es feia cap al·lusió a aquests compostos en el Reial decret 308/1983, que aprovà la reglamentació tecnicosanitària dels olis vegetals comestibles, ni en el Reial decret 2551/1986, pel qual s'autoritza i es regula l'elaboració i comercialització de l'oli de sànsa d'oliva refinat.

També, arran de la situació generada amb la presència d'HAPc en els olis de sànsa, s'han proposat diverses mesures per evitar o reduir l'acumulació d'aquests compostos, entre les quals es poden destacar les següents:

- Evitar el contacte directe amb els gasos de combustió.
- Regular la temperatura d'assecat (< 400 °C).
- Fer el tractament amb carbó actiu durant el refinat.
- Fer el tractament de l'hexà amb carbó actiu.

És inevitable, com a reflexió final, fer comparacions entre el tractament que es va donar a l'acrilamida en aliments amilacis, d'ampli consum (pa, productes de pastisseria, patates fregides, etc.), o, més recentment, a la semicarbazida (en aliments envasats en vidre, com ara sucs, conserves vegetals, pots d'aliments preparats infantils) i el que es va generar amb els benzopirens en l'oli de sànsa, que és un produc-

te amb un consum molt més baix que els anteriors. Les diferències en el tractament de la informació i de la comunicació al gran públic són abismals, i cal preguntar-se si això es justifica per un major risc toxicològic dels benzopirens.

Des d'un punt de vista científic, pot argumentar-se que tant l'acrilamida com els benzopirens estan classificats en el grup 2a de la IARC i, per tant, cal suposar que el grau d'evidència de carcinogenicitat per a humans és comparable. El mecanisme de carcinogènesi de l'acrilamida implica també una bioactivació metabòlica que dóna lloc a compostos electrofílics, capaços d'unir-se al DNA. Com en el cas dels benzopirens, cal suposar que l'acrilamida ha estat sempre present en els productes rics en midó sotmesos per a la seva cocció a temperatures elevades. Per tant, la seva presència en productes com ara el pa és, probablement, tan antiga com l'elaboració d'aquest producte ancestral.

La posició de l'Autoritat Europea de Seguretat Alimentària (AESA) i la mateixa Organització per a l'Alimentació i l'Agricultura (FAO) envers l'acrilamida va ser molt diferent de la que es va adoptar a Espanya davant del descobriment de la presència d'HAPc en l'oli de sànsa, tot i que ambdós compostos tenen aspectes toxicològics comuns. Així, l'AESA, després de confirmar la presència d'acrilamida en diversos aliments, no va recomanar cap canvi en els hàbits de compra o de preparació i va emetre, a més, el següent comunicat: «Estem exposats a múltiples compostos químics naturals en el menjar. Alguns, com els presents en les fruites i hortalisses, ajuden a prevenir el càncer; d'altres poden provocar el seu desenvolupament. Òbviament, s'ha de fer el possible per a reduir o eliminar els productes potencialment perillosos, però de moment és massa aviat per a identificar els efectes de l'acrilamida en els aliments [...]. Sembla que els riscos de l'acrilamida no són nous i que hem estat exposats a ells al llarg de generacions [...]».

CONCLUSIONS

La presència dels HAPc en el medi ambient és, probablement, tan antiga com el desenvolupament del planeta, ja que aquests compostos formen part dels fums que es produeixen en erupcions volcàniques o en incendis forestals.

El seu risc potencial de carcinogènesi no significa necessàriament carcinogenicitat real, ja que el càncer té un origen multifactorial i requereix la concurrència de diversos factors perquè es manifesti (genètics, ambientals, d'estil de vida i dietètics...). L'aparició dels eventuais efectes cancerígens requereix una exposició perllongada als HAPc. És a dir, una dosi única o diverses dosis repetides en un curt termini de temps tenen, normalment, una toxicitat baixa.

Hi ha pocs estudis que avaluin el risc d'exposició oral als HAPc. En aquest sentit, el Comitè Científic per l'Alimentació de la UE reconeix, en el seu informe del 4 de desembre de 2002, que quasi no hi ha estudis publicats dels efectes sobre la salut de l'exposició oral als HAPc. La majoria es refereixen a exposicions, per qüestions laborals, per mitjà d'inhalacions.

Quan la informació toxicològica sobre una substància no permet establir amb plena seguretat el grau màxim tolerable d'ingesta, com és el cas dels HAPc, la postura més prudent és aquella que promou la reducció de l'exposició humana al risc potencial tant com sigui possible. Aquesta és, precisament, la posició adoptada per organismes competents de referència.

Els HAPc no són les úniques substàncies amb efectes potencialment cancerígens, sinó que hi ha altres compostos dels aliments que tenen efectes similars o, fins i tot, més potents. Així, poden citar-se les nitrosamines, les amines heterocíclics i les aflatoxines, així com la més recentment descoberta acrilamida.

Amb la informació toxicològica disponible i tenint en compte que la presència en els olis de sànsa d'oliva no era recent, sinó que feia almenys

uns deu anys (probablement en una magnitud similar), i que altres aliments i la contaminació ambiental també contribueixen a l'exposició humana als HAPc, cal preguntar-se, assumint la conveniència d'una regulació dels HAPc en els olis de sassa d'oliva per tal d'ajustar-se al que recomanen els organismes de referència (per minimitzar tant com sigui possible l'exposició a compostos potencialment cancerígens), si realment era justificada la urgència i la mesura tan dràstica adoptada d'immobilitzar els olis de sassa o de pinyolada d'oliva. 🌱

REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

- AGÈNCIA DE SUBSTÀNCIES TÒXiques I REGISTRE DE MALALTIES DELS ESTATS UNITS [ATSDR]. «Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)». Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, 1995. Public Health Statement Series [Versió completa <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf>>; resum en castellà <http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts69.pdf>]
- AGÈNCIA INTERNACIONAL PER LA RECERCA EN EL CÀNCER DE LA OMS (IARC). «Polynuclear aromatic compounds. Part 1: Chemical, environmental and experimental data». *IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans*, núm. 32 [en línia]. (1983). <[http://www-cie.iarc.fr/htdocs/monographs/vol03/benzo\(a\)pyrene.html](http://www-cie.iarc.fr/htdocs/monographs/vol03/benzo(a)pyrene.html)> i <<http://www-cie.iarc.fr/htdocs/monographs/vol32/benzo%5Ba%5Dpyrene.html>>
- «Tobacco smoking». *IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans*, núm. 38 (1986).
- «Overall evaluation of carcinogenicity: An updating of IARC Monographs». *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*. Vol. 1-42 [en línia]. Suplement, núm. 7 (1987). <<http://monographs.iarc.fr/htdocs/indexes/suppl7index.html>>
- CENTRE CANADENC DE SALUT I SEGURETAT OCUPACIONAL [CCOHS]. «CHEMINFO, Chemical profiles created by CCOHS: Benzo(a)pyrene» [en línia]. 1997. <<http://www.intox.org/databank/documents/chemical/benzopyr/cie698.htm>> [Fitxa de la substància]
- COMITÈ CIENTÍFIC DE L'ALIMENTACIÓ DE LA UE [SCF]. Declaració inclosa a l'acta del SCF sobre contaminació d'olis de sassa (olis de residus d'oliva) amb hidrocarburs aromàtics policíclics (adoptada durant la sessió plenària del SCF del 10 a l'11 de juliol del 2001.
- <http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out92_en.pdf>
- «Polycyclic Aromatic Hydrocarbons - Occurrence in foods, dietary exposure and health effects». *Opinion of the Scientific Committee on Food* [en línia]. 2002. <http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out154_en.pdf>
- COMITÈ DE TOXICITAT DE SUBSTÀNCIES QUÍMIQUES EN ALIMENTS, PRODUCTES DE CONSUM I MEDI AMBIENT DEL REGNE UNIT [COT]. «Polycyclic aromatic hydrocarbons - interim pragmatic guideline limits for use in emergencies» [en línia]. 2001. <http://archive.food.gov.uk/committees/cot/cot_20001_01_pah.pdf>
- «Polycyclic aromatic hydrocarbons in the 2000. Total diet study». *Reports TOX/2002/26, TOX/2002/26 Annex A (Draft) and TOX/2002/26 Annex B* [en línia]. 2002. <<http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/TOX-2002-26.pdf>>
- «PAHs in the UK diet: 2000 Total diet study samples». *Food Survey Information Sheets [FSIS]*, núm. 31/02 [en línia]. 2002. <<http://www.foodstandards.gov.uk/multimedia/pdfs/31pah.pdf>>
- DERACHE, R. *Toxicología y seguridad de los alimentos*. Barcelona: Omega, 1990, p. 296-317.
- DIRECCIÓ GENERAL DE LA COMPETÈNCIA, EL CONSUM I LA REPRESSIÓ DE FRAUS [DGCCRF]. «Hidrocarbures aromatiques polycycliques dans les aliments» [en línia]. 2002. <<http://www.finances.gouv.fr/DGCCRF/activites/labos/1999/eqhap99.htm>>
- DIRECCIÓ GENERAL PER A LA SALUT I EL CONSUMIDOR DE LA UNIÓ EUROPEA [DG SANCO]. «Final report of a mission carried out in Spain from 8th to 12th April 2002, in order to assess the control measures in place for vegetable oil production and in particular for the assessment of controls on PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons) contamination of such oils» [en línia]. Núm. 8600/2002. <http://europa.eu.int/comm/food/fs/inspections/fnaoi/reports/contaminants/spain/fnaoi_rep_spai_8600-2002_en.pdf>
- GARCÍA FALCÓN, M. S.; GONZÁLEZ AMIGO, S.; LAGE YUSTY, M. A.; SIMAL LOZANO, J. «Determination of benzo[a]pyrene in some Spanish commercial smoked products by HPLC-FL». *Food Additives and Contaminants*, núm. 16 (1) (1999), p. 9-14.
- KAZEROUNI, N.; SINHA R.; CHE-HAN, H.; GREENBERG, A.; ROTHMAN, N. «Analysis of 200 food items for benzo[a]pyrene and estimation of its intake in an epidemiologic study». *Food Chemistry and Toxicology*, núm. 39 (5) (2001), p. 423-436.
- MINISTERI D'AGRICULTURA, PESCA I ALIMENTACIÓ [MAPA]. «Ordre de 25 de juliol de 2001 per la qual s'estableixen límits de determinats hidrocarburs aromàtics policíclics en l'oli de sassa d'oliva». *Butlletí Oficial de l'Estat*, núm. 178, p. 27397-27398 [en línia]. <<http://www.boe.es/boe/dias/2001-07-26/pdfs/A27397-27398.pdf>>
- ORGANITZACIÓ MUNDIAL DE LA SALUT [OMS; WHO, en anglès]. «Evaluation of certain food additives and contaminants. Thirty-seventh report of the joint FAO/WHO Expert Committee on food additives». *Technical Report Series* [en línia], núm. 806 (1991) i corregenda. <http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_806.pdf>
- «Health criteria and other supporting information». *Guidelines for drinking water quality* [en línia]. 2a ed. (addenda del vol. 2). Ginebra, 1998. <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/en/2edaddvol2a.pdf>
- «Polycyclic aromatic hydrocarbons». *Air quality guidelines* [en línia]. 2a ed. Copenhagen, 2000, cap. 5.9. <http://www.who.dk/document/aq/5_9pah.pdf>
- ROSTAD, C. E.; PEREIRA, W. E. «Determination of halogenated organic compounds in estuarine biota and sediments by chemical ionization tandem mass spectrometry». *Surface Water Toxics Technical Meeting*. Lakewood, Colorado, 1987.
- SIROTA, G. R.; UTE, J. F. «Chemical analysis and biological fate: polynuclear aromatic hydrocarbons». A: COOKE; DENNIS, A. J. [ed.]. *Polynuclear aromatic hydrocarbon in marine shellfish*. 5th International Symposium. Columbus, Ohio: Battelle Press, 1981.
- VOS, R. H. de; DOKKUM, W. van; SCHOUTEN, A.; JONG BERKHOUT, P. de. «Polycyclic aromatic hydrocarbons in Dutch total diet samples (1984-1986)». *Food Chemistry and Toxicology*, núm. 28 (1990), p. 263-268.

NOTES

1. BaP es considera indicador de la presència i contingut dels HAPc de major pes molecular, que són els que tenen una major importància toxicològica com a substàncies potencialment cancerígenes.
2. A més d'HAPc, l'escalfament de carns i peixos a temperatures elevades pot provocar la formació d'amines heterocíclics a partir de les proteïnes que contenen. El seu poder mutagènic (i potencialment cancerigen) és notablement més elevat que el dels benzopirens.
3. Comitè, creat per decisió de la Comissió núm. 74/234/EEC de 16.04.74 i reestructurat el 1995, que aconsella la Comissió en temes de salut i seguretat en relació amb el consum d'aliments.
4. La International Agency for Research on Cancer (IARC) és una agència que realitza i coordina accions de recerca sobre possibles orígens, causes i mecanismes de carcinogènesi en els éssers humans. Aquesta agència publica monografies elaborades per experts independents i internacionals que, per la seva minuciositat, exactitud i integritat, s'han convertit en informes de referència.
5. L'apoptosi, o «suïcidi de les cèl·lules», és el procés pel qual les cèl·lules velles o danyades s'autodestrueixen.
6. Segons el quocient 420/70 = 6