

# Informe del Comité Científico de la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición (AESAN) en relación a los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en el aceite de orujo de oliva

## Miembros del Comité Científico

Andreu Palou Oliver, Juan José Badiola Díez, Arturo Anadón Navarro, Albert Bosch Navarro, Juan Francisco Cacho Palomar, Ana María Cameán Fernández, Alberto Cepeda Sáez, Lucas Domínguez Rodríguez, Rosaura Farré Rovira, Manuela Juárez Iglesias, Francisco Martín Bermudo, Manuel Martín Esteban, Albert Más Barón, Teresa Ortega Hernández-Agero, Andrés Otero Carballeira, Perfecto Paseiro Losada, Daniel Ramón Vidal, Elías Rodríguez Ferrí, M<sup>a</sup> Carmen Vidal Carou, Gonzalo Zurera Cosano

## Secretario

Jesús Campos Amado

Número de referencia: AESAN-2009-013

Documento aprobado por el Comité Científico en su sesión plenaria de 23 de septiembre de 2009

## Grupo de Trabajo

Carmen Vidal Carou (Coordinadora)

Rosaura Farré Rovira

Perfecto Paseiro Losada

Pedro A. Burdaspal Pérez (AESAN)

Ricardo López Rodríguez (AESAN)

## Resumen

La toxicidad de los HAPs (Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos) ha sido objeto de evaluación del riesgo por parte de varios Organismos y Agencias. Basándose en el examen de los perfiles de los HAPs en los alimentos y en la evaluación de los estudios de carcinogenicidad, el SCF (*Scientific Committee on Food*) sugirió en 2002 el uso del benzo(a)pireno como marcador de la incidencia y efectos carcinogénicos de los HAPs en alimentos. No obstante, ya entonces se estimó que era necesario disponer de nuevos datos y ampliar los estudios sobre este tipo de sustancias.

En este sentido, EFSA (*European Food Safety Authority*) llevó a cabo recientemente una revisión en base a los datos disponibles sobre la toxicidad y presencia de los HAPs, concluyendo que los únicos indicadores del potencial carcinogénico de los HAPs en alimentos, tanto de forma individual como conjunta son un grupo de 8 HAPs (HAP8) formado por: benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno e inde-no(1,2,3-cd)pireno, para los que hay datos que demuestran su carcinogenicidad por vía oral.

Además del grupo HAP8, EFSA también evaluó la información disponible para un grupo formado por 4 HAPs (HAP4: benzo(a)pireno, criseno, benzo(a)antraceno y benzo(b)fluoranteno) y otro formado por 2 HAPs (HAP2: benzo(a)pireno y criseno).

La presencia de HAPs, no procedentes de biosíntesis en el olivo, se detectó en aceite de orujo de oliva en el año 2001 en España. Como consecuencia de ello, se estableció un límite máximo tolerable igual o menor a 2 µg/kg de aceite para benzo(a)pireno, benzo(e)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e inde-no(1,2,3-c,d)pireno.

A la vista de la nueva información aportada por la evaluación de EFSA, el Comité Científico de la AESAN evalúa la posible sustitución del benzo(a)pireno por uno de los dos grupos de HAPs (HAP8 o HAP4) como marcadores de la incidencia y efectos carcinogénicos de los HAPs en los alimentos. Como conclusión se destaca que no hay evidencias científicas que lleven al Comité a inclinarse por uno de

los dos grupos de HAPs (HAP8 o HAP4) propuestos por EFSA como marcadores de la incidencia y efectos carcinogénicos de los HAPs en los alimentos. Aunque se considera conveniente recabar información más precisa sobre la presencia y significación del criseno en aceites de orujo de oliva, parece adecuado incluir al criseno en la relación de HAPs a determinar.

### Palabras clave

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, HAPs, aceite de orujo de oliva.

### Report of the Scientific Committee of the Spanish Agency for Food Safety and Nutrition (AESAN) in relation to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in olive pomace oil.

#### Abstract

The toxicity of PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) has been subject of risk assessment by various Organizations and Agencies. In 2002, based on the examination of the profiles of the PAHs in foods and the assessment of carcinogenicity studies, the Scientific Committee on Food (SCF) suggested the use of benzo(a)pyrene as a marker for the incidence and carcinogenic effects of PAHs in foods. Nonetheless, even then it was estimated that it was necessary to have further data available and to extend the studies into this kind of substances.

In this sense, the European Food Safety Authority (EFSA) recently carried out a review on the basis of the toxicity data available and the presence of PAHs, concluding that the only indicators for the carcinogenic potential of PAHs in foods, whether individually or taken together are a group of 8 PAHs (PAH8) comprising: benzo(a)pyrene, benzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(g,h,i)perylene, chrysene, dibenzo(a,h)anthracene and indeno(1,2,3-cd)pyrene, for which there are data demonstrating their carcinogenicity when taken orally.

Apart from the PAH8 group, EFSA also assessed the information available for a group of 4 PAHs (PAH4: benzo(a)pyrene, chrysene, benzo(a)anthracene and benzo(b)fluoranthene) and another group comprising 2 PAHs (PAH2: benzo(a)pyrene and chrysene).

The presence of PAHs not originating from biosynthesis in the olive tree was detected in olive pomace oil in Spain in 2001. As a result, a maximum tolerable limit was established as equal to or less than 2 µg/kg of oil for benzo(a)pyrene, benzo(e)pyrene, benzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene and indeno(1,2,3-c,d)pyrene.

In the light of the new information provided by the EFSA's assessment, the AESAN's Scientific Committee has assessed the possible replacement of benzo(a)pyrene by one of the two PAH groups (PAH8 or PAH4) as markers for the incidence and carcinogenic effects of PAHs in food. In conclusion, attention is drawn to the fact that there is no scientific evidence leading the Committee to tend to favour either of these PAH groups (HAP8 or HAP4) proposed by the EFSA as markers for the incidence and carcinogenic effects of PAHs in food. Although it is considered appropriate to collect more precise information about the presence and significance of chrysene in olive pomace oils, it seems adequate to include chrysene in the list of PAHs to be determined.

#### Key words

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs, olive pomace oil.

## Antecedentes

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) constituyen un amplio grupo de sustancias que químicamente derivan del benceno. Se caracterizan por poseer dos o más anillos bencénicos unidos entre sí y por ser muy lipofílicos. Se encuentran ampliamente distribuidos en el medio ambiente y pueden tener o no un origen antropogénico. Forman parte de las erupciones volcánicas y del humo de incendios forestales y también se generan a partir de la combustión de petróleo y derivados, del carbón, la madera, el tabaco, etc. Esta amplia presencia en el medio ambiente, junto con su elevada estabilidad y persistencia, explican su ubicuidad en todos los estratos medioambientales: aire, suelos y aguas. En los alimentos se pueden formar *in situ* debido a la combustión incompleta de material orgánico (glúcidos y lípidos) a temperaturas elevadas (300-600 °C), aunque su presencia puede también deberse a contaminaciones de origen medioambiental, en concreto por los humos de la combustión de motores de coches, industrias, incineradoras, incendios, etc. Igualmente pueden derivar de la impregnación directa con el humo generado en ciertos procedimientos culinarios o de conservación de alimentos.

Los HAPs se pueden encontrar en los alimentos en mezclas complejas que pueden contener cientos de compuestos. La composición de estas mezclas es distinta según el origen de los HAPs.

La toxicidad de los HAPs ha sido objeto de evaluación del riesgo por parte de Organismos y Agencias como el IPCS (*International Programme on Chemical Safety*), el SCF (*Scientific Committee on Food*), el JECFA (*Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*) y la EFSA (*European Food Safety Authority*).

En su evaluación, el SCF (2002) concluyó que 15 de los HAPs estudiados (benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(a)pireno, criseno, ciclopenta(cd)pireno, dibenzo(a, h)antraceno, dibenzo(a,e)pireno, dibenzo(a,h)pireno, dibenzo(a,i)pireno, dibenzo(a, l)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno y 5-metilcriseno) mostraban claras evidencias de mutagenicidad y genotoxicidad en células somáticas, en estudios experimentales *in vivo* y, además, excepto el benzo(g,h,i)perileno, mostraban efectos carcinogénicos en varios tipos de bioensayos con animales.

Basándose en el examen de los perfiles de los HAPs en los alimentos y en la evaluación de los estudios de carcinogenicidad, el SCF sugirió en 2002 el uso del benzo(a)pireno como marcador de la incidencia y efectos carcinogénicos de los HAPs en alimentos. No obstante, ya entonces se estimó que era necesario disponer de nuevos datos y ampliar los estudios sobre este tipo de sustancias.

Posteriormente, el JECFA (2005) reevaluó los HAPs tomando como punto de partida las evaluaciones del IPCS (1998) y del SCF (2002) y teniendo en cuenta además nuevos estudios. En la citada evaluación, el JECFA estimó los márgenes de exposición (MOE en su siglas en inglés) y concluyó que 13 de los HAPs, los evaluados por el SCF, a excepción del benzo(g,h,i)perileno y el ciclopenta(c,d)pireno, eran claramente genotóxicos y carcinogénicos. Adicionalmente, el JECFA recomendó la inclusión del benzo(c)fluoreno en futuros análisis dado que la información sobre su presencia en alimentos era todavía escasa pero los estudios en ratas indicaban que podía contribuir a la formación de tumores pulmonares. Por esta razón, al conjunto formado por los quince HAPs identificados por el SCF en 2002 y el benzo(c)fluoreno, se les ha denominado los 15+1 HAPs prioritarios en la UE. Esta denominación tan peculiar se justifica para distinguirlos de los 16 HAPs identificados por la *Environmental*

*Protection Agency* (EPA) de los EE UU en la década de los años 70 como objeto de control y de los que tan solo cinco de ellos son comunes en ambas listas (Gómez-Ruiz y Wenzl, 2009).

Una evaluación posterior realizada por la EFSA (2007), a partir de unos 10.000 datos de contenido de HAPs en diversos alimentos, que fueron aportados por varios Estados miembros a raíz de la Recomendación 2005/108/CE (UE, 2005), permitió demostrar que el benzo(a)pireno estaba presente en el 50% de las muestras, aunque también se pudo comprobar que un 30% de las muestras contenían otros HAPs carcinogénicos y genotóxicos, a pesar de que en ellas no se detectaba benzo(a)pireno. El criseno fue el HAP más frecuentemente hallado en las muestras negativas para benzo(a)pireno, con contenidos relativamente altos, de hasta 242 µg/kg. En vista de los resultados, la Comisión pidió una revisión de la opinión emitida por el SCF en 2002.

A tal efecto, EFSA llevo a cabo una revisión en base a los datos disponibles sobre la toxicidad y presencia de los HAPs (EFSA, 2008). Se tuvieron en cuenta los 15 HAPs propuestos por el SCF y además el benzo(c)fluoreno, tal y como propuso el JECFA en su evaluación. Tras descartar, por falta de datos, la utilización de un factor de equivalencia tóxica, la EFSA concluyó que los únicos indicadores del potencial carcinogénico de los HAPs en alimentos, tanto de forma individual como conjunta son un grupo de 8 HAPs (HAP8) formado por: benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno, para los que hay datos que demuestran su carcinogenicidad por vía oral. La exclusión de la utilización de un factor de equivalencia tóxica para la evaluación del riesgo de los HAPs se sustenta en que no hay datos suficientes sobre la carcinogenicidad por vía oral de algunos HAPs y porque no hay evidencia científica de que todos los HAPs ejercen su efecto tóxico por el mismo mecanismo de acción. Así, no se puede generalizar que todos los HAPs sean activados por la misma vía metabólica, no se unen al ADN en las mismas posiciones y no inducen el mismo tipo de genotoxicidad en los mismos órganos y tejidos.

Además del grupo HAP8, la EFSA también evaluó la información disponible para un grupo formado por 4 HAPs (HAP4: benzo(a)pireno, criseno, benzo(a)antraceno y benzo(b)fluoranteno) y otro formado por 2 HAPs (HAP2: benzo(a)pireno y criseno).

Los cálculos de los márgenes de exposición (MOE) para cada uno de los grupos anteriormente citados y para el benzo(a)pireno en solitario, permitieron concluir que HAP8, HAP4 y HAP2 pueden utilizarse como marcadores de carcinogenicidad, constituyéndose en alternativas al benzo(a)pireno, el cual ya no se considera un marcador adecuado. La EFSA señala a HAP8 y HAP4 como los marcadores más adecuados, no encontrando diferencias apreciables entre la utilización de uno u otro grupo.

Los estudios de evaluación del riesgo realizados por la EFSA revelan que la exposición más importante a los HAPs se debe al consumo de cereales y derivados en primer lugar (aunque la información sobre contenidos en este tipo de productos era escasa) y en el segundo, a productos marinos y derivados. Igualmente, esta evaluación concluye que las carnes asadas a la barbacoa, en las que se produce una pirólisis de las gotas de grasa que caen sobre las llamas, pueden contener HAPs en cantidades mucho más elevadas que en las carnes cocinadas con prácticas que evitan la pirólisis de la grasa. En consecuencia, un consumo elevado de alimentos cocinados a la barbacoa puede exceder la exposición dietética media estimada para estos compuestos.

A nivel Comunitario y en el marco de la Directiva 93/5/CEE (UE, 1993) en el año 2004 se recogieron datos de presencia de HAPs en alimentos. A raíz de ello se descubrieron contenidos elevados de HAPs en frutos secos, aceite de orujo de oliva, pescado ahumado, aceite de pepitas de uva, productos cárnicos ahumados, moluscos frescos, especias/salsas y condimentos. Igualmente, se constató la presencia de benzo(a)pireno en complementos alimenticios, pero los datos disponibles no fueron suficientes para estimar los contenidos que razonablemente pueden alcanzarse en estos productos.

Con el fin de proteger la salud pública, se consideró necesario establecer contenidos máximos de benzo(a)pireno en determinados alimentos que contienen grasas y aceites, así como en alimentos sometidos a procesos de ahumado y secado susceptibles de presentar niveles altos de contaminación. En este sentido, el Reglamento (CE) Nº 1881/2006 (UE, 2006) fija para el benzo(a)pireno unos contenidos máximos en determinados productos alimenticios (aceites y grasas, carnes y productos cárnicos ahumados, pescados y productos de la pesca ahumados, pescados no ahumados, crustáceos y cefalópodos no ahumados, moluscos bivalvos, alimentos elaborados a base de cereales y alimentos infantiles para lactantes y niños de corta edad, preparados para lactantes y preparados de continuación, alimentos dietéticos para usos médicos especiales y dirigidos específicamente a los lactantes). En concreto, se establece un contenido máximo de 2 µg/kg de peso fresco para aceites y grasas (excluida la manteca de cacao) destinados al consumo humano directo o para su uso como ingredientes en los productos alimenticios.

La presencia de HAPs, no procedentes de biosíntesis en el olivo, se detectó en aceite de orujo de oliva en el año 2001 en España. Como consecuencia de ello, se estableció un límite máximo tolerable igual o menor a 2 µg/kg de aceite para cada uno de los HAPs que se relacionan a continuación: benzo(a)pireno, benzo(e)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-c,d)pireno (Orden de 25 de julio de 2001).

De acuerdo con los datos disponibles en el Centro Nacional de Alimentación de la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición (AESAN), el criseno también está presente en el aceite de orujo de oliva en concentraciones incluso superiores a las del benzo(a)pireno.

En este sentido, el Comité Científico evalúa la posible sustitución del benzo(a)pireno por uno de estos dos grupos de HAPs (HAP8 o HAP4) como marcadores de la incidencia y efectos carcinogénicos de los HAPs en los alimentos.

## Evaluación

A la vista de la nueva información aportada por la evaluación de la EFSA (2008), se puede concluir que:

- a) El benzo(a)pireno no se puede considerar marcador o indicador único de la presencia de HAPs potencialmente cancerígenos en alimentos, al haberse comprobado la presencia de otros HAPs genotóxicos y carcinogénicos en muestras que no lo contienen.
- b) El criseno es el HAP más frecuentemente hallado en los alimentos en los que no se ha detectado benzo(a)pireno.
- c) Como indicadores de la presencia de HAPs potencialmente cancerígenos en alimentos la EFSA señala dos grupos de HAPs, uno constituido por ocho compuestos: (benzo(a)pireno, ben-

zo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno,) y el otro por 4: (benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, criseno y benzo(b)fluoranteno), y concluye que ambos pueden ser igualmente eficaces como indicadores. El criseno se encuentra en ambos grupos.

- d) Como consecuencia de la nueva evaluación de EFSA, según la cual el benzo(a)pireno deja de considerarse un marcador adecuado de la presencia y cancerogenicidad de los HAPs, cabe plantear la conveniencia de adaptar la normativa europea (Reglamento (CE) N° 1881/2006) a los nuevos hallazgos y eventualmente establecer contenidos máximos de los grupos HAP4 o HAP8.
- e) El grupo de HAPs para los que la Orden de 25 de Julio de 2001 establece unos contenidos máximos en aceite de orujo de oliva no incluye al criseno, que si está incluido en los grupos HAP4 y HAP8 señalados por la EFSA. Y, por el contrario, incluye el benzo(e)pireno que no está incluido en los grupos considerados por la EFSA.

### Conclusiones del Comité Científico

No hay evidencias científicas que lleven a este Comité a inclinarse por uno de los dos grupos de HAPs (HAP8 o HAP4) propuestos por EFSA como marcadores de la incidencia y efectos carcinogénicos de los HAPs en los alimentos.

La legislación española para aceite de orujo de oliva ya contempla siete de los HAPs propuestos por EFSA a excepción del criseno.

Aunque se considera conveniente recabar información más precisa sobre la presencia y significación del criseno en aceites de orujo de oliva, parece adecuado incluir al criseno en la relación de HAPs a determinar.

### Referencias

- EFSA (2007). European Food Safety Authority. Findings of the EFSA Data Collection on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. A Report from the Unit of Data Collection and Exposure on a Request from the European Commission. EFSA/DATEX/002 (revision 1).
- EFSA (2008). European Food Safety Authority. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. Scientific Opinion of The Panel on Contaminants in the Food Chain. Question N° EFSA-Q-2007-136. *The EFSA Journal*, 724, pp: 1-114. Disponible en: [http://www.efsa.europa.eu/EFSA/efsa\\_locale-1178620753812\\_1211902034842.htm](http://www.efsa.europa.eu/EFSA/efsa_locale-1178620753812_1211902034842.htm)
- Gomez-Ruiz, J.A. y Wenzl, T. (2009). *Evaluation of gas chromatography columns for the analysis of the 15 + 1 EU-priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 393, pp: 1697-1707. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-008-2585-8>
- IPCS (1998). International Programme on Chemical Safety. Selected non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Environmental Health Criteria 202. Disponible en: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm>
- JECFA (2005). Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Sixty-fourth meeting. *Polycyclic aromatic hydrocarbons*, pp: 32-38. Disponible en: [http://www.who.int/ipcs/food/jecfa/summaries/summary\\_report\\_64\\_final.pdf](http://www.who.int/ipcs/food/jecfa/summaries/summary_report_64_final.pdf)
- Orden de 25 de julio de 2001 por la que se establecen límites de determinados hidrocarburos aromáticos policíclicos en aceite de orujo de oliva. BOE núm. 178 de 26 de julio de 2001.
- SCF (2002). Scientific Committee on Food. Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human

health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. SCF/CS/CNTM/PAH/ 29 Final. Disponible en: [http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out153\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out153_en.pdf)

- UE (1993). Directiva 93/5/CEE del Consejo, de 25 de febrero de 1993, relativa a la asistencia a la Comisión por parte de los Estados miembros y a su cooperación en materia de examen científico de las cuestiones relacionadas con productos alimenticios. DO L 52 de 4 de marzo de 1993, pp: 18-24.
- UE (2005). Recomendación 2005/108/CE de la Comisión, de 4 de febrero de 2005, relativa a las investigaciones complementarias sobre los niveles de hidrocarburos aromáticos policíclicos en determinados alimentos. DO L 34 de 8 de febrero de 2005, pp: 43-45.
- UE (2006). Reglamento (CE) N° 1881/2006 de la Comisión, de 19 de diciembre de 2006, por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios. DO L 364 de 20 de diciembre de 2006, pp: 5-33.