



La problemàtica del perclorat i el clorat

Introducció

El clorat i el perclorat són anions de sals de clor, derivades respectivament de l'àcid clòric i de l'àcid perclòric, que poden estar presents en els aliments com a contaminants. Tot i el parentiu químic que tenen, la problemàtica que comporta la presència en els aliments no és idèntica, sinó només parcialment coincident; d'una banda, el perclorat és considerat com un contaminant que pot ser d'origen natural, per la presència en alguns sòls i aigües, o antropogènic, per la presència directa en fertilitzants, i indirecta, com a contaminant ambiental pels diferents usos industrials; de l'altra, el clorat s'associa sempre a les activitats de l'ésser humà per l'ús com a plaguicida, i més recentment també per l'ús com a subproducte residual en la potabilització de l'aigua per al tractament i la neteja en la indústria alimentària i la desinfecció d'aliments d'origen vegetal. Aquest últim aspecte és compartit amb el perclorat, i s'estima que actualment és una de les causes de la presència d'ambdós derivats clorats en els aliments.

La presència en els aliments

Els perclorats poden estar presents de manera natural en el sòl, i per l'alta solubilitat, en les aigües. També es fan servir en diferents processos industrials i farmacèutics; l'ús en el combustible de coets i en la pirotècnia fa que es trobin com a contaminants en la superfície terrestre. Els perclorats mai no han estat autoritzats a la Unió Europea (UE) com a substància activa per a productes fitosanitaris o biocides, però poden ser un subproducte residual dels desinfectants clorats, per oxidació dels principis actius, cosa que explicaria la presència en els aliments. L'alta volatilitat i la presència en fertilitzants agrícoles és una altra causa que fa que contaminin molts productes vegetals, especialment les hortalisses

de fulla i altres espècies cultivades en hivernacle. La concentració elevada en les fulles s'explica pel tropisme del perclorat cap a les reaccions químiques que es produeixen en el procés de respiració dels vegetals.

Els clorats tenen usos industrials en diferents sectors i la presència que tenen en els aliments sempre es considera antropogènica. En el passat havien estat autoritzats com a substància activa per a productes fitosanitaris i/o biocides, però actualment a la UE no s'accepta cap tipus d'ús amb aquestes finalitats; en aquest sentit, es podria dir que són plaguicides prohibits i com a tals els correspondria un límit màxim de residus (LMR) de 0,01 mg/kg. No obstant això, la presència que tenen en els aliments no és deguda a un ús fraudulent, sinó a que són subproductes residuals dels principis actius de certs productes clorats usats per a la potabilització de l'aigua i la desinfecció dels aliments, especialment d'origen vegetal.

La problemàtica, la normativa i el control en els aliments

D'ençà el 2013 va tenir lloc tot un seguit de deteccions repetides i continuades de clorat i perclorat en els aliments, la qual cosa va comportar una sèrie d'actuacions i notificacions discrepants entre els diferents estats membres. Les administracions hi van reaccionar per saber què estava passant i les possibles repercussions en la salut de la població, i per establir uns criteris harmonitzats d'actuació intracomunitària.

Així, la detecció de clorats en productes vegetals va fer que els clorats es tractessin com a residus de tractaments plaguicides il·legals, els quals, aplicant el Reglament (CE) núm. 396/2005 del Parlament Europeu i del Consell, de 23 de febrer de 2005, haurien d'estar per sota de 0,01 mg/kg. Per efecte de similitud química i per concomitància en la detecció,



aquest criteri també es va aplicar als perclorats, quan, en aquest cas, no tenia cap sentit, ja que els perclorats mai no s'han autoritzat com a plaguicides. Aquest criteri va provocar un seguit de retirades de productes, fins que la investigació dels diferents casos va posar de manifest que no es devien a tractaments il·legals sinó a residus de tractament de desinfecció dels vegetals, a la presència en l'aigua de reg i/o contaminació ambiental, i es va iniciar un procés per consensuar com actuar en aquests casos.

En el cas dels **perclorats**, atesa la manca de legislació específica, es va aplicar l'article 2 del Reglament (CEE) núm. 315/93, de 8 de febrer de 1993, que determina que queda prohibida la comercialització de productes alimentosos que continguin contaminants en proporcions inacceptables, així com l'article 14 del Reglament (CE) núm. 178/2002 del Parlament Europeu i del Consell, de 28 de gener de 2002, que determina que els aliments aptes per al consum han d'estar lliures de matèries estranyes. Com que es va considerar que la contaminació dels aliments és deguda a processos de producció necessaris, per la presència en fertilitzants i aigües de reg i com a productes residuals en les desinfeccions amb determinats productes clorats, cal assolir el nivell de contaminació més baix possible, seguint el principi ALARA (as low as reasonably achievable). Les mesures de mitigació se centren en l'aplicació d'unes bones pràctiques agrícoles, especialment en els processos de fertilització, i de neteja i desinfecció de productes i instal·lacions agroalimentàries. No obstant això, a partir de les dades disponibles, el Comitè Permanent de Vegetals, Animals, Aliments i Pinsos (Comitè PAFF), per harmonitzar les actuacions dins de la UE, el 2013 va establir uns valors de

referència de contingut de perclorat en els aliments (taula 1). Aquests valors els va modificar a posteriori el mateix Comitè a partir de les conclusions de l'avaluació efectuada per la Comissió Tècnica de Contaminants de la Cadena Alimentària (CONTAM) de l'Autoritat Europea de Seguretat Alimentària (EFSA) el 2015, i fan referència al contingut de la part comestible dels aliments no tractats. Si són d'hivernacle, s'ha de declarar en l'etiquetatge, i per a productes dessecats, diluïts, transformats i compostos per més d'un ingredient és aplicable l'article 2 del Reglament (CE) núm. 1881/2006, que fa referència als factors de concentració o dilució que cal tenir en compte. Cal remarcar que aquests valors són de referència i que la Comissió Europea no els ha establert com a nivells màxims dins de l'annex del Reglament (CE) núm. 1881/2006.

L'informe de la Comissió Tècnica CONTAM declarava que, per reduir incerteses en l'avaluació del risc, els calien més dades de presència de perclorat en els aliments, en especial d'hortalisses, preparats per a lactants, llet i productes lactis. Sobre la base d'aquesta necessitat, la Comissió Europea va emetre la Recomanació (UE) 2015/682, de 29 de abril de 2015, relativa al seguiment de la presència de perclorat en els aliments, especialment en els esmentats, i afegint amb especial èmfasi l'aigua potable.





Taula 1. Nivells de referència de perclorat per al comerç intracomunitari establerts pel Comitè PAFF el 23 de juny de 2015

Aliment	Nivell (mg/kg)
Fruita i verdures	0,1
A excepció de:	
Cucurbitàcies i verdura de fulla, excepte	0,2
Api i espinacs d'hivernacle i	0,5
Plantes aromàtiques, enciam i hortalisses d'amanida d'hivernacle	1,0
Espècies dessecades (excepte aromàtiques dessecades i pebre vermell), llúpul dessecat	0,5
Te (Camelia sinensis), dessecat	0,75
Infusions de plantes aromàtiques i de fruits, dessecades	0,75
Aliments infantils a punt per consumir	0,02
Altres aliments	0,05



En el cas dels **clorats**, tot i l'acceptació que la presència en els aliments és a partir d'una contaminació com a residus de l'ús d'aigües clorades, la Comissió Europea en vol mantenir la regulació dins del Reglament (CE) núm. 396/2005 del Parlament Europeu i del Consell, de 23 de febrer de 2005, que regula l'establiment de límits màxims de residus per a tractaments amb plaguicides, però alhora considera que no es pot regular amb el límit màxim de residus (LMR) genèric de 0,01 mg/kg, que s'aplica a principis actius prohibits. Així, segons els acords del Comitè PAFF, no és adequat aplicar l'LMR de 0,01 mg/kg i, mentre no es fixin nous valors màxims per als clorats, cal aplicar l'article 14 del Reglament núm. 178/2002 del Parlament

Europeu i del Consell, de 28 de gener de 2002, que determina que en cada cas se n'ha d'avaluar el risc. En el marc del Reglament (CE) núm. 396/2005, hi ha un procés obert per establir límits màxims de residus per als clorats, tenint en compte l'ús correcte en les aigües de tractament i desinfecció de vegetals. L'esborrany de modificació del Reglament està pendent d'aprovació des del gener de 2019 i, si s'aprova, fixarà els LMR per als clorats entre 0,02 i 0,35 mg/kg, segons el producte.



Les avaluacions del risc

Al maig de 2015 l'EFSA va publicar un dictamen científic sobre el risc del perclorat present en els aliments. El dictamen de la Comissió Tècnica CONTAM va establir una ingesta diària admissible (IDA) de 0,3 µg/kg de p. c. com a valor de seguretat per a exposicions cròniques. Aquest valor el va establir aplicant un factor de 4 al límit de confiança inferior de la dosi de referència BMDL₀₅ resultant de la modelització de la inhibició de captació de iode per la glàndula tiroide produïda pel perclorat en persones sanes. Per a exposicions a curt termini a concentracions altes, no es va poder fixar el valor llindar que causa depleció en la deposició tiroidal de iode, tot i que aquest efecte podria esdevenir crític per a la lactància materna i en infants fins a tres anys en cas de dèficit moderat de iode. Es va descartar establir un valor de seguretat agut, ja que a partir de dades provinents de tractaments amb medicaments a base de perclorat es demostrava no

plausible que, atenent als nivells detectats en aliments i aigua potable, hi hagués cap resposta de risc en cap grup de població en aquest escenari. Els fetus i els lactants es van determinar com a subpoblació de risc degut a la seva incapacitat de reserva de iode i al paper de les hormones tiroïdals en el desenvolupament neurològic en les fases fetal i neonatal.

Les dades disponibles referents al contingut de perclorat en aliments eren en part de mostres sospitoses, és a dir, no recollides aleatòriament i, a més, per a productes no vegetals es van completar amb dades bibliogràfiques. Es van dur a terme avaluacions en escenaris d'ingesta crònica i a mitjà termini (2-3 setmanes). L'exposició dietètica estimada en els diferents escenaris d'aquesta avaluació es condensen a la taula 2.

Taula 2. Exposició dietètica a perclorats (µg/kg p. c.). Escenaris de la Comissió Tècnica CONTAM de 2015

	Escenaris*					
	Crònic		A mitjà termini (excloent-ne les sospitoses)		A mitjà termini (incloent-ne les sospitoses)	
	Mitjana	Percentil 95	Mitjana	Percentil 95	Mitjana	Percentil 95
0-1 any	0,13-0,54	0,32-0,61	1,2-1,5	3,8	1,5-2,3	5,7
1-3 anys	0,07-0,50	0,19-0,97	1,5-2,7	3,6-6,2	2,2-4,4	4,5-9,4
Altres infants						
Adolescents i adults	0,04-0,20	0,1-0,51	0,38-1,9	0,9-4,6	0,54-5,0	1,3-14

*L'interval de valors representa el mínim de l'estimació *lower bound* (LB) i el màxim de l'estimació *upper bound* (UB). Les exposicions dels escenaris a mitjà termini s'estimen a partir de l'interval alt de concentracions de perclorat en els aliments.



Segons les estimacions presentades per als nivells mitjans d'exposició crònica, el grup d'adolescents i adults no supera la IDA en cap situació, i en el cas del percentil 95 només ho fa en alguna de les enquestes estudiades. En els grups d'edat més joves, la IDA se supera en algunes de les enquestes en consum mitjà i en la majoria dels casos, en el percentil 95. Per tant, es va concloure que l'exposició dietètica al perclorat és preocupant en els consumidors extrems dels grups d'edat més joves amb una deficiència de iode de lleu a moderada. A més, segons les estimacions que es desprenen de les dades dels Estats Units, l'exposició al perclorat també podria ser alarmant en el cas de la lactància materna amb mares amb una baixa ingesta de iode.

Respecte a l'exposició a mitjà termini, els grups d'edat més joves superen àmpliament la IDA en totes les estimacions, i tot i que no es disposa de valor de seguretat per a aquest escenari, la ingesta estimada i l'especial vulnerabilitat d'aquests col·lectius fa que la situació es consideri preocupant.

Entre les recomanacions d'aquesta avaluació es va fer constar la necessitat de disposar de dades sobre més aliments i que recollissin els efectes de les mesures de mitigació establertes. En conseqüència, la Comissió Europea va publicar la Recomanació (UE) 2015/682, i el 2017 l'EFSA va publicar una avaluació de l'exposició dietètica al perclorat en la població europea.

Vegetals, llet, fruita i els productes que se'n deriven van ser els grups d'aliments que més contribuïen a l'exposició dietètica al perclorat en tots els grups de població, com també ho van ser els aliments infantils per al grups d'edat de 0 a 3 anys, els sucres de fruita i vegetals en els grups de 1 a 9 anys i adolescents, i les infusions de te i plantes aromàtiques en els adults.

Les estimacions de l'exposició dietètica es van reduir lleugerament (taula 3), però la reducció no és prou significativa per a modificar les conclusions de l'avaluació del 2015.

Taula 3. Exposició dietètica als perclorats ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de p. c.). Escenaris de la Comissió Tècnica CONTAM de 2017

	Escenaris*			
	Crònic		A mitjà termini	
	Mitjana	Percentil 95	Mitjana	Percentil 95
0-1 any	0,04-0,61	0,09-1,0	0,40-2,3	0,94-6,5
1-3 anys				
Altres infants				
Adolescents i adults	0,04-0,19	0,07-0,34	0,26-1,3	0,67-3,6

* L'interval de valors representa el mínim de l'estimació *lower bound* (LB) i el màxim de l'estimació *upper bound* (UB). Les exposicions dels escenaris a mitjà termini s'estimen a partir de l'interval alt de concentracions de perclorat en els aliments.



El 2015 l'EFSA també va publicar una avaluació del risc per als clorats presents en els aliments. En aquesta avaluació, la Comissió Tècnica CONTAM va establir una IDA de 3 µg/kg de p. c. sobre la base dels mateixos efectes perjudicials del perclorat, però multiplicat per un factor de 10 degut a la potència toxicològica més baixa del clorat. En el cas dels clorats, sí que es va establir una dosi de referència aguda (ARfD) de 36,3 µg/kg de p. c. a partir d'un nivell d'exposició sense efecte observat (NOEL) derivat d'un estudi clínic respecte a la formació de metahemoglobina, efecte agut identificat com a crític en l'exposició al clorat. En aquest estudi, es van avaluar dos escenaris per a l'exposició crònica i sis escenaris per a l'exposició aguda. Hi ha escenaris sobre la base de les dades disponibles, sobre la base de dades on s'han eliminat les mostres a partir d'un hipotètic LMR de 0,7 mg/kg i sobre el fet de suposar que tots els aliments considerats tinguessin un contingut en clorat de 0,7 mg/kg. Aquests escenaris s'expliquen per la necessitat d'avaluar l'exposició real de la població i la que podria esdevenir-se segons els valors màxims en els aliments que s'establiessin legalment. Les avaluacions a partir de les dades disponibles indiquen que els grups d'edat d'adolescents i adults no superen la IDA en cap supòsit, mentre que els grups de menys edat superen la IDA en els casos de consum elevat (percentil 95) i en alguns casos en què se suposa una concentració elevada en els aliments (estimació *upper bound*). També indiquen que en cap grup d'edat ni en cap circumstància se superaria la dosi de referència aguda. Per tot això, els efectes adversos de l'exposició crònica als clorats són preocupants en fetus i nounats amb baixa ingesta de iode.

Les avaluacions a partir de les dades disponibles indiquen que els grups d'edat d'adolescents i adults no superen la IDA en cap supòsit, mentre que els grups de menys edat superen la IDA en els casos de consum elevat (percentil 95) i en

alguns casos en què se suposa una concentració elevada en els aliments (estimació *upper bound*). També indiquen que en cap grup d'edat ni en cap circumstància se superaria la dosi de referència aguda. Per tot això, els efectes adversos de l'exposició crònica als clorats són preocupants en fetus i nounats amb baixa ingesta de iode.

Les avaluacions fetes eliminant de les dades disponibles aquells valors que superessin un hipotètic LMR de 0,7 mg/kg no aporten cap canvi significatiu, ja que les dades eliminades causen un impacte mínim en les exposicions estimades, i en conseqüència en el risc que comporten.

La suposició que totes les mostres (aliments i aigua potable) tinguessin un contingut de 0,7 mg/kg, a conseqüència dels canvis en el tractament derivats de l'establiment d'un LMR a 0,7 mg/kg, tot i que és improbable, representaria un increment de l'exposició aguda de cinc vegades l'exposició estimada actual. Aquest augment seria de tres vegades si aquest LMR només s'apliqués a l'aigua per al consum humà.

En tots els escenaris avaluats, l'aigua potable tenia un pes important en l'aportació de clorats, i en el cas concret de l'exposició crònica, l'aigua potable era, de mitjana, el principal aliment aportador de clorat en tots els grups d'edat i en els grups de població vulnerable amb intervals que arribaven fins al 58% del total de la ingesta.





Els clorats i els perclorats en l'aigua potable

L'aigua, a través del reg, del tractament o de la desinfecció, és el vehicle pel qual els clorats i els perclorats arriben als aliments. A més, l'aigua potable és un dels aportadors principals en l'exposició dietètica. L'Organització Mundial de la Salut (OMS) té establert un nivell de referència de 0,7 mg/kg per al clorat en aigua potable. Aquest valor no s'aplica legalment a la Unió Europea, en què la Directiva 98/83/CE del Consell, de 3 de novembre de 1998, relativa a la qualitat de les aigües destinades al consum humà, no fixa cap valor màxim per al clorat. En les avaluacions efectuades, l'aplicació d'aquest valor suposaria una ingesta estimada que sobrepassaria la ARfD en els grups de menys edat i en alguns casos en els adults.

La situació actual i les actuacions en curs

Els criteris d'actuació en el control oficial estan establerts de manera harmonitzada, però no estan fixats en uns límits màxims establerts, especialment en el cas dels clorats, en què no hi ha ni valors de referència i tot depèn d'una avaluació del risc particular en cada cas.

Amb les dades disponibles, les avaluacions del risc estimen que hi ha certs aspectes preocupants, tot i que les incerteses que presenten s'haurien de poder reduir disposant de més dades que estan en procés continu de recollida.

La fixació de valors màxims avança, especialment en els clorats, en què hi ha un esborrany de reglament pendent d'aprovació, i en la decisió cal trobar l'equilibri entre eliminar els aspectes inquietants derivats de l'exposició i el fet de l'increment de perill microbiològic que suposaria una neteja i desinfecció ineficients en la indústria agroalimentària en general i dels vegetals en particular.





MÉS INFORMACIÓ:

Statement as regards the presence of perchlorate in food endorsed by the Standing Committee on Plants, Animals, Food and Feed on 10 March 2015, updated on 23 June 2015. PAFF Committee, 2015.

Scientific opinion on the risks to public health related to the presence of perchlorate in food, in particular fruits and vegetables. EFSA, 2015.

Scientific opinion on the risks for public health related to the presence of chlorate in food. EFSA, 2015.

Recomendación (UE) 2015/682 de la Comisión, de 29 de abril de 2015, relativa al seguimiento de la presencia de perclorato en los alimentos.

Summary report of the Standing Committee on Plants, animals, Food and Feed, held in Brussels on 22-23 September 2014.

Chlorate risk assessment. Joint EFSA -BfR document. 15 June 2015.

SANTE/10684/2015 Rev. 2. Draft COMMISSION REGULATION (EU) No .../.of XXX amending Annex III to Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council as regards maximum residue levels for chlorate in or on certain products.