

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, 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

acsa brief

Agència Catalana de Seguretat Alimentària

Juliol - Agost 2020

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), el 2013, va establir uns valors de referència de contingut de perclorat en els aliments per harmonitzar les actuacions dins de la UE). Aquests valors els va modificar a posteriori el mateix Comitè, a partir de l'avaluació efectuada el 2015 per la Comissió Tècnica de Contaminants de la Cadena Alimentària (CONTAM) de l'Autoritat Europea de Seguretat Alimentària (EFSA) on es conclouia que

no es podien descartar efectes perjudicials sobre per la salut de certs grups de població. Aquesta avaluació també declarava que, per reduir la incertesa en l'avaluació del risc, 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. Un cop recopilades les dades i publicada, el 2017, la revisió de l'exposició dietètica per part d'EFSA, en el plenari de CONTAM es va ratificar la possible afectació de la salut per la presència de perclorat en els aliments. En base a aquesta circumstància es va publicar el Reglament (UE) 2020/685 que modifica l'annex del Reglament (CE) núm. 1881/2006 fixant, legalment, el contingut màxim de perclorat en un seguit d'aliments (taula 1) i que entra en vigor el juliol de 2020.

Taula 1. Contingut màxim de perclorat en els aliments
(Reglament (UE)2020/685)

Aliment	Contingut màxim (mg/kg)
Fruita i verdures	0,05
A excepció de:	
Cucurbitàcies i col rissada	0,1
Hortalisses de fulla i plantes aromàtiques	0,5
Te (<i>Camelia sinensis</i>), sec	0,75
Infusions de plantes aromàtiques i de fruits, dessecades	0,75
Preparats per a lactants, preparats de continuació i aliments per a usos mèdics especials destinats a lactants i nens de curta edat i preparats per a nens de curta edat	0,01
Aliments infantils	0,02
Aliments elaborats a base de cereals	0,01

En el cas dels **clorats** es considera que la presència en els aliments és a partir d'una contaminació com a residus de l'ús d'aigües clorades i per tant no tenia sentit regular-los com un residu d'un tractament fitosanitari prohibit, però la Comissió Europea en volia 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. Així, es va obrir un procés per establir límits màxims de residus per als clorats, tenint en compte l'ús correcte en les aigües de tractament i desinfecció de vegetals, de manera que el 4 de juny de 2020 es va aprovar el Reglament (UE) 2020/749

de la Comissió que modifica l'annex III del Reglament (CE) 396/2005, establint, d'acord amb el principi ALARA, uns LMR temporals per al perclorat que s'han de revisar dins del termini màxim de 5 anys. Els LMR establerts per als clorats en aquest reglament varien entre 0,05 i 0,7 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 tiroïdal 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 (inclouent-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.

acsa brief

Agència Catalana de Seguretat Alimentària

Juliol - Agost 2020

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 grup 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.

acsa brief

Agència Catalana de Seguretat Alimentària

Juliol - Agost 2020

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 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 part dels 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 Comissió Europea va aprovar el febrer de 2018 una revisió de la directiva sobre l'aigua potable i, dins d'aquest procés, ja hi ha Resolució legislativa del Parlament Europeu de 28 de març de 2019 on, entre altres coses, es demana fixar el contingut màxim de clorats en aigua potable en 0,25 mg/l.

La situació actual i les actuacions en curs

Els criteris d'actuació en el control oficial estan establerts de manera harmonitzada i amb els reglaments aprovats el 2020 es disposen de valors legals per a dur a terme el control de clorats i

acsa brief

Agència Catalana de Seguretat Alimentària

Juliol - Agost 2020

perclorats en els aliments.

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.

Els passos que s'estan fent per reduir l'exposició dietètica al clorat es van definir en un pla d'acció adoptat per la Comissió el novembre del 2017 i que consisteix en:

- Establir un nivell màxim de clorat en aigua potable
- Recomanar bones pràctiques d'higiene alimentària per tal de reduir el clorat procedent de desinfectants clorats
- Definir LMR per a clorats en aliments a nivells basats en dades de presència
- Mantenir els LMR dels aliments destinats a lactants i nens petits a 0,01 mg/ kg.

acsa brief

Agència Catalana de Seguretat Alimentària

Juliol - Agost 2020

Bibliografia

- 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.
- Resolución legislativa del Parlamento Europeo, de 28 de marzo de 2019, sobre la propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano (versión refundida) (COM(2017)0753 – C8-0019/2018 – 2017/0332(COD))
- Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain. Minutes of the 87th Plenary Meeting. Noviembre 2017
- REGLAMENTO (UE) 2020/685 DE LA COMISIÓN de 20 de mayo de 2020 que modifica el Reglamento (CE) n.o 1881/2006 por lo que respecta al contenido máximo de perclorato en determinados alimentos
- REGLAMENTO (UE) 2020/749 DE LA COMISIÓN de 4 de junio de 2020 que modifica el anexo III del Reglamento (CE) n.o 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo por lo que respecta a los límites máximos de residuos de clorato en determinados productos