

L'òxid d'etilè i el risc que comporta

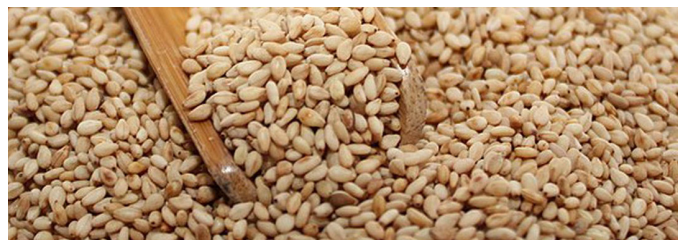
Introducció

El Sistema d'alerta ràpida per a aliments i pinsos (RASFF) de la Comissió Europea el mes d'octubre passat va comunicar 152 alertes, la qual cosa constitueix un increment important en relació amb el que és habitual, entre 95 i 110 alertes. L'increment va tenir a veure amb nombroses incidències (58) generades per la presència d'òxid d'etilè (OE) en llavors de sèsam procedents bàsicament de l'Índia, així com amb productes que incorporaven aquestes llavors. Afectava nombrosos països d'Europa, i va ser Bèlgica el país que va alertar de la seva presència. En realitat, durant el mes de setembre ja es van notificar dues alertes per OE. Al mes de novembre, el nombre d'alertes per la presència d'OE va superar les 150. Fins al mes de maig d'enguany hi ha hagut nombroses incidències similars, tot i que el nombre ha anat minvant. En repetides ocasions, l'OE es va detectar en productes elaborats a Espanya (musli, pa amb llavors...). Paral·lelament, les notificacions sota l'epígraf "rebutjos en frontera" del mateix RASFF van posar de manifest un elevat nombre d'incidències per la presència de plaguicides en aliments, però la majoria no tenia a veure amb l'OE. Els aliments procedents de Turquia eren els causants de més incidències: procloraz, en mandarines, fenvalerat en taronges, flonicamida i piridabè en pebrots, acetamiprid en raïm, clorpirifòs en llimones...

Aliments implicats

A l'Índia es permet el tractament amb OE, a diferència d'Europa. La concentració d'OE en els aliments objecte de les alertes va superar, fins i tot, més de 1.000 vegades el límit màxim de residus permès a la Unió Europea, cosa que va donar lloc a una retirada massiva dels productes afectats atesa la seva toxicitat.

A hores d'ara, la investigació sobre l'origen de la contaminació continua oberta, i, a banda de les llavors



Lots de llavors de sèsam importats des de la Índia.

de sèsam, s'han localitzat residus en altres substàncies procedents de l'Índia, com ara el coriandre, la goma guar, espècies o *Psyllium*, que s'utilitzen habitualment en l'elaboració de gelats, galetes, xocolates, salses, embotits i dolços.

El mes de juny passat, l'Agència Espanyola de Seguretat Alimentària i Nutrició (AESAN) va ser informada a través del RASFF de la comercialització en diferents països, entre els quals Espanya, d'un additiu utilitzat com a estabilitzant en la fabricació de gelats en què s'havien detectat residus d'OE en una concentració superior al límit màxim establert. Aquest additiu, concretament l'E410 (farina de garrofa), s'ha retirat del mercat.

Què és l'òxid d'etilè

L'òxid d'etilè és un gas inflamable derivat del petroli, incolor a temperatura ambient, amb olor a partir de concentracions de 700 ppm, semblant a l'èter, és soluble en dissolvents orgànics i miscible amb aigua a qualsevol proporció, amb la qual forma un compost estable: l'etilenglicol, que podem trobar, per exemple, en l'anticongelant dels vehicles.

Usos de l'òxid d'etilè

S'utilitza majoritàriament en la fabricació de polímers, plàstics, detergents no iònics, anticongelants i fibres de polièster. Així mateix, s'utilitza com a antiemulsionant del petroli, dissolvent i propulsor de coets. També es fa servir, en petites quantitats, com a plaguicida per con-

acsa brief

Agència Catalana de Seguretat Alimentària

Maig - Juny 2021

trolar l'aparició d'insectes o evitar la floridura en l'emmagatzematge d'aliments i productes agrícoles. Pel seu efecte contra virus i bacteris, té propietats per esterilitzar el material mèdic i quirúrgic, i s'aplica sobretot a allò que és termosensible.

Per tant, la indústria transformadora és el principal consumidor d'OE. Malgrat que els nivells d'exposició dels treballadors a l'OE es mantenen baixos per les condicions d'ús (a l'aire lliure o en circuits tancats), els centres on s'utilitza han de disposar de protocols que garanteixin la seguretat dels treballadors. Cal tenir especial cura en les operacions de càrrega i descàrrega del producte en dipòsits per al transport i el maneig d'ampolles, cartutxos, etc. que en permeten l'aplicació.

L'ús d'OE com a substància activa en productes fitosanitaris no està aprovat a la Unió Europea ni, per tant, a Espanya. Es tracta d'una substància classificada com a mutagen de categoria 1B, carcinogen de categoria 1B i tòxic per a la reproducció de categoria 1B, segons el Reglament (CE) 1272/2008 del Parlament Europeu i del Consell, de 16 de desembre de 2008, sobre classificació, etiquetatge i envasat de substàncies i mesclades, i n'està prohibit l'ús en la indústria alimentària. El fet d'estar inclòs en la categoria 1B significa que una substància se suposa que és mutàgena i/o cancerígena i/o tòxica per a la reproducció per a les persones sobre la base de l'existència de proves realitzades en animals.

Val a dir que, inicialment, s'havia aplicat per desparasitar les sitges utilitzades per a l'emmagatzematge d'aliments, però, posteriorment, es va prohibir a Europa a causa dels riscos que comportava la seva toxicitat, fos per exposició o per consum.

Efectes sobre les persones

L'OE és molt soluble en la sang. És ràpidament absorbit per via inhalatòria, ja que és gas a temperatura ambient. Una altra via d'entrada molt menys important i no quantificable és la cutània/mucosa quan està en estat líquid a temperatura de +10 °C. Es distribueix per l'organisme amb gran celeritat, la seva vida mitjana és de 9-10 minuts i se'n troben les concentracions més elevades en el fetge, ronyó i pulmó. S'han identificat dues vies de metabolització, la hidròlisi a 1,2-etandiol

i la conjugació amb glutatió, i s'excreta principalment per l'orina. L'acció específica de l'OE sobre materials biològics es deu al fet que és un agent alquilant particularment actiu sobre molècules susceptibles d'alquilació, que són la majoria de les molècules orgàniques (anell de nitrogen de les purines i pirimidines i amb els grups amino dels aminoàcids i de les proteïnes). L'alquilació representa la substitució d'un àtom d'hidrogen per un radical hidroxietilè, que modifica l'estructura molecular de les proteïnes, DNA, RNA i lípids dels microorganismes: es bloquegen punts moleculars crítics que incapaciten les molècules per intervenir en els processos metabòlics i reproductors, i es produeix la mort de la cèl·lula. D'aquí el seu ús com a esterilitzant/desinfectant.

Els estudis experimentals sobre rates i ratolins han mostrat una gran capacitat d'inducció d'un ampli nombre de tumors a l'estómac, pulmó, úter, mama, limfomes, leucèmies, tumors de l'SNC, mesoteliomes, sarcomes, etc. Pel que fa als efectes cancerígens i mutagènics sobre les persones hi ha evidències suficients de la seva capacitat (*International Agency for Research on Cancer*).

La toxicitat per a les persones es pot presentar en forma aguda i subaguda. És fortament irritant per contacte amb un període de latència d'unes hores per als ulls i la pell. En els ulls, les lesions poden ser irreversibles i en grans concentracions pot produir cataractes. L'exposició per inhalació pot provocar dispnea, cianosi, edema pulmonar, nàusees, vòmits, diarrees i trastorns neurològics. Exposicions repetides poden produir dermatosis al·lèrgiques. En concentracions moderadament altes, s'han descrit casos de polineuritis sensitivomotores i alteracions del sistema neurovegetatiu.

Regulació

Tal com hem assenyalat, la Unió Europea en té prohibit l'ús en productes fitosanitaris. Les aplicacions de productes biocides que contenen OE es permeten a la UE per a la desinfecció, però sense contacte amb els aliments.

L'òxid d'etilè està regulat en els aliments pel Reglament (CE) 396/2005, que el defineix com la suma

acsa brief

Agència Catalana de Seguretat Alimentària

Maig - Juny 2021

d'òxid d'etilè i 2-cloroetanol (generat per la degradació de l'òxid d'etilè) expressat en òxid d'etilè. A la UE s'especifiquen els nivells màxims de residus per a tots els aliments al nivell del límit de quantificació. En el cas de les llavors de sèsam, el Reglament (UE) 2015/868 va reduir aquest nivell màxim de 0,2 mg/kg a 0,05 mg/kg. L'ús de les llavors de sèsam i els productes que contenen llavors de sèsam es poden comercialitzar si l'òxid d'etilè (corresponent a la suma total d'òxid d'etilè i 2-cloroetanol) no es pot quantificar mentre s'aplica el límit analític de quantificació.

L'octubre de 2020, la Comissió Europea va aprovar un nou reglament d'execució, el Reglament (UE) 2019/1793 pel que fa a les llavors de sèsam originàries de l'Índia: han de disposar d'un certificat oficial que assegurí que han estat objecte de mostreig i anàlisi entre altres en relació amb l'OE, i se n'ha augmentat la freqüència de controls.

Avaluació toxicològica de l'òxid d'etilè i el 2-cloroetanol

A la UE, l'òxid d'etilè s'ha avaluat recentment com a agent biocida. Aquesta reavaluació va confirmar que l'òxid d'etilè com a agent carcinogen mutagènic s'hauria de considerar sense valor lliurar. *A priori*, seria impossible definir un valor d'orientació que no comportés risc per a la salut. Tot i així, les dades disponibles permeten derivar quantitats d'ingesta per sota de les quals es pot assumir un risc addicional mínim de càncer i que, per tant, normalment es considera tolerable com a part d'una estratègia de gestió de riscos. Aquesta conclusió és de l'Institut Federal Alemany d'Avaluació de Riscos (BfR), institució científicament independent ubicada dins de la cartera del Ministeri Federal d'Alimentació i Agricultura (BMEL) d'Alemanya.

En el procediment d'avaluació de biocides, es determina un DMEL de 3 ppb per a l'exposició al lloc de treball i de 0,06 ppb per a la població general. DMEL (*Derived minimal effect level*) es defineix com un nivell d'exposició per sota del qual es poden tolerar els nivells de risc de càncer. En aquest cas es van determinar a partir dels resultats d'una inhalació crònica els efectes sobre adenomes i carcinomes bronquioloalveolars en ratolins.

Els valors DMEL del procediment biocida per a l'OE es basen en aire inhalat i, per tant, no són adequats per avaluar els residus en aliments. Un enfocament similar es descriu al document de l'EFSA *Opinion of the Scientific Committee* a petició de l'EFSA relacionada amb un enfocament harmonitzat per a l'avaluació del risc de substàncies tant genotòxiques com cancerígenes.

La revisió de diferents estudis per part del BfR va determinar un BMDL₁₀ (*benchmark dose lower level*), que causa un 10% de risc extra de 0,37 mg/kg de pes corporal/dia per a l'augment d'incidència tumoral després d'una exposició de per vida.

Pel que fa al 2-cloroetanol no es disposen de dades fiables per concloure'n una capacitat cancerígena, tot i que hi ha nombrosos indicis de la seva activitat genotòxica.

Comportament dels residus d'òxid d'etilè en els aliments

El BfR no ha identificat cap estudi que investigui el metabolisme de l'OE en plantes. No obstant això, l'OE és reactiu: en presència de clorur es forma 2-cloroetanol, que, en espècies i llavors de sèsam tractades amb òxid d'etilè, sovint es detecta a nivells superiors que en la substància aplicada. Se suposa que els residus d'òxid d'etilè en els aliments serien relativament baixos, a causa de l'elevada pressió de vapor i alta reactivitat, i que aquests residus es redueixen encara més pels processos tèrmics que s'apliquen durant el processament dels aliments. En canvi, no es redueixen els residus de 2-cloroetanol.

Avaluació del risc

L'enfocament de l'EFSA permet calcular una ingesta de baix risc, que s'associa amb un risc addicional de càncer d'aproximadament 1:100.000 després de l'exposició al llarg de la vida. Aquesta ingesta de baix risc ("baixa preocupació") s'ha determinat en 0,037 µg/kg de pes corporal/dia d'òxid d'etilè i es pot aplicar com a base per a la presa de decisions sobre la gestió del risc. Aquesta ingesta de baix risc equival a un marge d'exposició de 10.000 segons el BMDL₁₀.

acsa brief

Agència Catalana de Seguretat Alimentària

Maig - Juny 2021

Quan es considera el producte de degradació de l'òxid d'etilè 2-cloroetanol, ja hem indicat que les dades disponibles són inconsistentes i parcialment incompletes, de manera que no es pot fixar un valor llindar. Tot i així, no hi ha indicis que el 2-cloroetanol tingui més toxicitat que l'òxid d'etilè. Per tant, el BfR considera que l'avaluació del risc per al 2-cloroetanol és igual que per a l'òxid d'etilè.

El BfR van calcular valors d'exposició per a infants i adults per a un residu d'òxid d'etilè (corresponent a la suma d'òxid d'etilè i 2-cloroetanol, expressat com a òxid d'etilè) equivalent al límit de quantificació aplicable i tenint en compte que el nivell màxim de residus en llavors de sèsam és de 0,05 mg/kg.

Per a infants que consumeixen una quantitat de 23,4 g de sèsam al dia (equivalent a una ingesta elevada en els estudis de consum disponibles), la ingesta de baix risc es va superar fins i tot amb un residu d'òxid d'etilè de tan sols 0,05 mg/kg. Per als adults, la ingesta de consum alt de 39,6 g per dia estava per sota de la ingesta de baix risc.

Si es té en compte un consum mitjà (no alt) durant un període de temps prolongat, no se supera la ingesta de baix risc ni en infants (0,0005 µg/kg de pes corporal/dia) ni en adults (0,00001 µg/kg de pes corporal/dia) si es compleix que el nivell màxim de residus en les llavors és de 0,05 mg/kg.

Taula 1. Avaluació de l'exposició mitjançant el model de consum nacional alemany NVS II12

Aliment	Grup de població	Percentil	Ingesta alta (g/dia)	Residus (mg/Kg)	Ingesta (mg/Kg de pes corporal/dia)	BMDL ₁₀ (mg/kg de pes corporal/dia)	Marge exposició
Sèsam processat	Infants de 2-4 anys (140 dies)	97,5	23,4	0,05	0,00007	0,37	5286
Sèsam no processat	Població en general (15 dies)	90	39,6	0,05	0,00003	0,37	12,333
Sèsam processat	Població en general (135 dies)	97,5	29,7	0,05	0,00002	0,37	18,500

Atès que els efectes mutagènics són irreversibles i s'acumulen al llarg de la vida, les ingestes elevades de llavors de sèsam a la infància/adolescència són preocupants i s'han d'evitar. Així mateix, cal tenir present

que, en determinats països de la UE, el consum de llavors de sèsam és particularment alt (per exemple, a Grècia).

acsa brief

Agència Catalana de Seguretat Alimentària

Maig - Juny 2021

Documents de referència

- Avaluació del risc per a la salut dels residus d'òxid d'etilè a les llavors de sèsam (Institut Federal Alemany d'Avaluació de Riscos)

<https://www.bfr.bund.de/cm/349/health-risk-assessment-of-ethylene-oxide-residues-in-sesame-seeds.pdf>

- Model NVS II12 per calcular l'absorció de residus de pesticides a través dels aliments (Institut Federal Alemany d'Avaluació de Riscos)

<http://www.bfr.bund.de/cm/343/bfr-berechnungsmodell-zur-aufnahme-von-pflanzenschutzmittelrueckstaenden-n-vs2.zip>

- Cancerígenos y mutágenos ISTAS

<https://risctox.istas.net/index.asp?idpagina=607>