



**PUBVET, Publicações em Medicina Veterinária e Zootecnia.**

## **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em alimentos: uma revisão**

---

Laura Pereira Garcia, Bruna Leonel Gonçalves, Gelso Panho, Vildes Maria Scussel

Laboratório de Micotoxicologia e Contaminantes Alimentares (LABMICO), Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

---

### **Resumo**

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos persistentes formados unicamente por carbono e hidrogênio, condensados em anéis aromáticos. Classificam-se como poluentes prioritários em estudos ambientais devido a sua toxicidade (carcinogênicos e/ou mutagênicos), fácil disseminação no ambiente, serem persistentes e bioacumuláveis. Podem estar presentes no meio ambiente (plantas, ambiente aquático) e nos alimentos, sendo através de poluição ambiental que contamine ingredientes e matérias primas vegetais, ou por meio de alimentação contaminada (rações, pastagens) que transferem a contaminação para produtos de origem animal e derivados, ou ainda por meio de etapas do processamento de alimentos que utilizam alta temperatura. Esse trabalho tem como objetivo apresentar uma revisão sobre os HPAs a fim de fornecer informações quanto às características físico-químicas, formação dos compostos, fontes produtoras, vias de contaminação,

toxicidade, além de apresentar resíduos em alimentos e metodologia para detecção.

**Palavras-chave:** hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, benzo(a)pireno, contaminantes alimentares, segurança alimentar, legislação.

## **Polycyclicaromatic hydrocarbons in food: a review**

### **Abstract**

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are persistent organic compounds formed exclusively of carbon and hydrogen, condensed aromatic rings. Classified as priority pollutants in environmental studies due to its toxicity (carcinogenic and / or mutagenic), easy distribution in the environment, they are persistent and bioaccumulative. May be present in the environment (plants, aquatic environment) and foods, and environmental pollution by contaminating vegetative raw materials and ingredients, or by contaminated feed (feed, pastures) which transfer the contamination to products of animal origin and derivatives, or through the food processing steps that use high temperature. This paper aims to present a review on the HPAs to provide information concerning the physico-chemical formation of compounds, producing sources, pathways of contamination, toxicity, and residues present in food and methodology for detection.

**Keywords:** polycyclic aromatic hydrocarbons, benzo(a)pyrene, food contaminants, food safety, regulation.

### **1. INTRODUÇÃO**

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) vêm sendo estudados desde 1931 quando o benzo(a)pireno [B(a)P] foi isolado do carvão e subsequentemente sintetizado (PHILLIPS, 1983). Em 1949 o B(a)P foi identificado em fuligem doméstica e, em 1952, detectado no meio ambiente. Em 1970 o B(a)P e outros HPAs foram considerados prejudiciais à saúde.

Desde este período diversos estudos tem sido publicados tanto em relação as suas características físico químicas, sua formação, presença no ambiente e em alimentos bem como métodos para redução / controle de sua contaminação e/ou formação, além de avaliação de sua exposição no alimento (LO; SANDI, 1978; NEEF, 1979; HARVEY, 1996; LOPES; ANDRADE, 1996; PUPIN; TOLEDO, 1996; NETTO et al., 2000; AKCHA et al., 2000; CAMARGO; TOLEDO, 2002, 2006; MAZEAS, 2004; BRITO, 2009; GALINARO; FRANCO, 2009).

Os HPAs, família de moléculas diversificadas de mais de cem compostos orgânicos já identificados, estão amplamente distribuídos na natureza (ar, solo, plantas, água). São constituídos apenas de carbono e hidrogênio, formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados, cada qual contendo cinco ou seis átomos de carbono (GUILLÉN, 1994; VIVES; GRIMALT; GUITART, 2001; BUDZINSKI et al., 2004; MASTANDREA, 2005). Esse numeroso grupo de compostos tem caráter lipofílico devido a seus componentes e estrutura polinuclear do tipo aromática com duplas ligações conjugadas. Esse caráter lipofílico e sua toxicidade estão diretamente relacionados à massa molecular (MM) dos mesmos, aumentando conforme o seu incremento (KOSS; TESSERAUX, 1999; VIEIRA, 2009). A Tabela 1 apresenta as duas classes de HPAs de acordo com suas MMs.

Embora tenham sido isolados e estudados dezenas de HPAs, os principais avaliados em alimentos e reconhecidos por organizações internacionais (*World Health Organization* (WHO) e *Food and Agriculture Organization* (FAO), *International Agency for Reserach on Cance* (IARC), bem como por seu potencial carcinogênico, estão 13 desses compostos: benzo(a)antraceno [B(a)A], criseno [ChR], benzo(b)fluoranteno [B(b)F], benzo(j)fluoranteno [B(j)F], benzo(k)fluoranteno [B(k)F], benzo(a)pireno [B(a)P], dibenzo(a,h)antraceno [DhA], dibenzo(a,e)pireno [DeP], dibenzo(a,h)pireno [DhP], dibenzo(a,i)pireno [DiP], dibenzo(a,l)pireno [DIP], indeno(1,2,3-c,d)pireno [IcP] e 5- metilcriseno [5MC] (FAO, 2008).

**Tabela 1.** Massas moleculares e estruturas dos principais hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

HPAs <sup>a</sup>	Abreviação	MM (g/mol) <sup>b</sup>	Estrutura química
<b>Baixa MM</b>			
Pireno	PYR	202	
Acenafteno	ACP	154	
Acenaftileno	ACY	152	
Antraceno	ANT	178	
Fluoreno	FLR	166	
Naftaleno	NAP	128	
Fenantreno	PHE	178	
<b>Alta MM</b>			
Fluoranteno	FLT	202	
Benzo(a)antraceno <sup>*,c</sup>	B(a)A	228	
Benzo(b)fluoranteno <sup>*,c</sup>	B(b)F	252	
Benzo(j)fluoranteno <sup>*</sup>	B(j)F	252	
Benzo(k)fluoranteno <sup>*</sup>	B(k)F	252	
Benzo(ghi)perileno	B(ghi)P	276	
Benzo(a)pireno <sup>*,c</sup>	B(a)P	252	
Criseno <sup>*,c</sup>	ChR	228	
Ciclopenta(c,d)pireno	CPP	226	
Dibenzo(a,h)antraceno <sup>*</sup>	DhA	278	
Dibenzo(a,e)pireno <sup>*</sup>	DeP	302	
Dibenzo(a,h)pireno <sup>*</sup>	DhP	302	
Dibenzo(a,i)pireno <sup>*</sup>	DiP	302	
Dibenzo(a,l)pireno <sup>*</sup>	DlP	302	
Indeno(1,2,3-c,d)pireno <sup>*</sup>	IcP	276	
5-Metilcriseno <sup>*</sup>	5MC	242	
Benzo(c)fluoreno	B(c)F	216	

<sup>a</sup>hidrocarboneto policíclicos aromáticos <sup>b</sup>massa molecular <sup>c</sup>HPAs utilizados como marcadores para análise em alimentos \* hidrocarbonetos comprovadamente cancerígenos pelo JECFA. **Fonte:** adaptado de Wenzl et al., 2006.

Considerando a (a) ampla disseminação ambiental dos HPAs, (b) suas características nocivas a saúde e a (c) contaminação de alimentos *in natura* (provenientes do ambiente) e/ou formados durante o processamento (provenientes das altas temperaturas), foi realizada uma revisão detalhada dos HPAs com o objetivo de obter e analisar informações a fim de esclarecer possíveis riscos de exposição dos consumidores a estes compostos.

## **2. FORMAÇÃO E FONTES DE HPAs**

### **2.1 Formação**

A formação dos HPAs tem sua origem durante a combustão incompleta da matéria orgânica, origem essa influenciada por fatores como temperatura e pressão. Quanto mais elevada à temperatura, maior é o percentual de formação destes contaminantes (PAGE et al., 1999). Desta forma, incêndios florestais e a queima de combustíveis fósseis são as principais fontes de HPAs no meio ambiente. Durante a combustão da matéria orgânica, carbono e hidrogênio reagem com o oxigênio, originando dióxido de carbono e água. Entretanto se não houver oxigênio suficiente o processo de combustão não se completa e parte do combustível dá origem a outros subprodutos como monóxido de carbono e HPAs, processo denominado de pirólise (WILLIAMS; HORNE, 1995; LOPES; ANDRADE, 1996; MCGRATH; CHAN; HAJALIGOL, 2003; MEIRE et. al., 2007; SALGUEIRO, 2008). Segundo Mastrandea et al. (2005), sob elevadas temperaturas, a pirólise de compostos orgânicos produz fragmentos de moléculas e radicais livres que se combinam para dar origem aos HPAs, sendo estes liberados da zona de combustão em forma de vapores. O esquema de reação para a formação dos HPAs envolve a polimerização via radicais livres em diversas etapas, até a formação de anéis aromáticos condensados, como demonstrado na Figura 1.

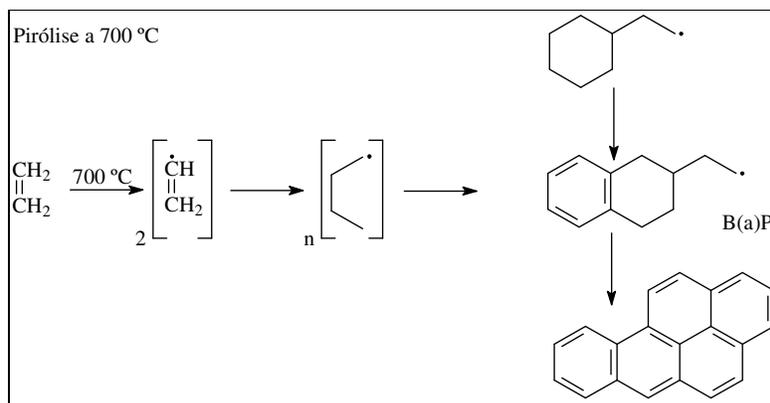
Apesar de o mecanismo de formação dos HPAs não estar completamente elucidado, é descrito que a formação destes ocorre por dois processos

diferentes de reação: a (a) pirólise e (b) pirossíntese. Em (a) temperaturas elevadas (300 a 800 °C) e em baixas concentrações de oxigênio, compostos orgânicos de elevada MM são fracionados em moléculas menores, contendo dois ou três anéis aromáticos e alguns radicais livres. Já em (b) os HPAs e os radicais livres formados durante este processo podem se reorganizar originando moléculas maiores (contendo de quatro a seis anéis aromáticos) e mais estáveis. Em temperaturas mais baixas (100 a 150 °C) também pode ocorrer a formação de HPAs, mas para isto é necessário um maior período de aquecimento. A formação destes compostos é favorecida por temperaturas elevadas (400 a 800 °C) e conforme a temperatura, diferentes HPAs podem ser formados. Geralmente HPAs de baixa MM (128 a 202 g/mol) formam-se na faixa de temperatura entre 400 e 500°C, acima desta faixa é observado a formação de HPAs de alta MM (228 a 278 g/mol) (WILLIAMS; HORNE, 1995; MCGRATH; CHAN; HAJALIGOL, 2003). Os HPAs, de maneira geral, são formados a partir de compostos como: metano, hidrocarbonetos, carboidratos e peptídeos. Além destes, também compostos insaturados e estruturas cíclicas podem colaborar para a sua formação (EVANGELISTA, 2000; MASTANDREA et al., 2005; PAVEI, 2007). Os HPAs pertence a uma classe de poluentes orgânicos persistentes (POPs), assim denominados por serem tóxicos, persistentes, bioacumuláveis, transportados através do ar a grandes distancias e causar efeitos negativos sobre a saúde e ao meio ambiente tanto próximo a fonte emissora como longe da mesma (SCHWARZEMBACH; GSCHWEN; IMBODEM, 1991).

## **2.2 Fontes**

As principais fontes de HPAs estão divididas em dois grupos: (a) origem natural e os gerados por (b) fontes *antropogênicas* (LOPES; ANDRADE, 1996; IPCS, 1998; MASTRADEA, 2005; PAVEI, 2007). A contribuição de fontes naturais (queima espontânea de florestas e emissões vulcânicas) é limitada, se

comparada às fontes antropogênicas (pela ação do homem), as quais representam as mais expressivas fontes de HPAs (LOPES; ANDRADE, 1996).



**Figura 1.** Formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos por meio de pirólise. **Fonte:** Lopes; Andrades, 1996.

As fontes naturais mais relevantes são, além de queimadas de florestas e atividades vulcânicas, as provenientes da decomposição de material biológico. Em áreas remotas a ocorrência de HPAs pode também acontecer por síntese através de micro-organismos, plantas e animais, denominada síntese biogênica, e é também considerada uma fonte importante de contaminação (KRAUSS et al., 2005). A complexidade das misturas formadas depende da fonte emissora, uma vez que estão relacionadas com as condições de reação (temperatura, umidade e eficiência da combustão) (SAMANTA et al., 2002; WEY et al., 2006). Após sua emissão na atmosfera, os HPAs, podem ser depositados sob a forma seca ou úmida sobre sistemas aquáticos e terrestres (GARBAN et al., 2002).

Por outro lado, as fontes antropogênicas mais comuns são as provenientes da combustão do carvão, gás natural, madeira (para geração de energia e aquecimento); combustão de derivados de petróleo (para movimentação de embarcações, veículos terrestres e aviões); atividades industriais (que utilizam derivados de combustíveis fósseis como matéria prima); queimadas intencionais (de áreas de cobertura vegetal); transporte,

produção, estocagem e refino de petróleo; efluentes industriais e esgotos urbanos; além de fumaça de cigarro, defumação e secagem direta com madeira (WHO, 1998; PAVEI, 2007).

Outra fonte de contaminação são os solos contaminados com HPAs, que podem transferir-los para as plantas através do sistema radicular e/ou fertilizantes, deste modo contaminando os alimentos vegetais, e tornando-se biodisponível e como consequência são incorporados e transferidos ao longo da cadeia alimentar (PARRISH et al., 2006; SALGUEIRO, 2008). Os alimentos também podem ser contaminados por esses compostos através do uso de água contaminada, da sedimentação de HPAs particulados sobre grãos (provenientes de poluição ambiental, incêndios, etc.) e, em maior escala, por processos de industrialização tais como defumação, secagem, torrefação, cozimento a altas temperaturas, bem como migração de embalagens (CAMARGO; TOLEDO; VITORINO, 2006). De acordo com estudos que avaliaram a exposição de humanos que consumiam alimentos contaminados por HPAs, foi concluído que a dieta é a principal fonte de exposição a estes contaminantes (PHILLIP, 1999).

A interação de HPAs com outras moléculas orgânicas pode aumentar a persistência desses compostos no ambiente, isto devido: (a) comportamento de partição entre água e ar, (b) entre água e sedimento e (c) entre água e a biota são importantes na distribuição de HPAs no ambiente e sua transferência para os alimentos (NEFF, 1979). Comparando as concentrações de HPAs contidas em amostras de alface e tomate cultivadas próximas a rodovias, com as concentrações destes mesmos produtos cultivados em áreas rurais, foi possível comprovar que há uma relação entre a presença humana e os níveis de HPAs no ambiente e nos alimentos. Os níveis de B(ghi)P foram elevados tanto no alface quanto no tomate (2,4 e 3,45 µg/kg, respectivamente) quando cultivados próximos a rodovias. Diferente dos níveis nesses vegetais (0,45 e 0,90 µg/kg, respectivamente) quando cultivados e coletados de área rural (CAMARGO; TOLEDO, 2003).

**Tabela 2.** Concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos encontrados em amostras de alface e tomate na região metropolitana de Campinas, São Paulo.

HPAs <sup>a</sup>	Ambiente de Cultivo (µg/kg)			
	Rodovias		Area rural	
	Alface	Tomate	Alface	Tomate
B(a)A <sup>1</sup>	0,68 ± 0,08	0,35 ± 0,02	0,42 ± 0,17	0,25 ± 0,03
B(b)F <sup>2</sup>	0,41 ± 0,24	0,14 ± 0,05	0,22 ± 0,02	0,07 ± 0,02
B(k)F <sup>3</sup>	0,28 ± 0,02	0,26 ± 0,13	0,20 ± 0,09	0,07 ± 0,01
B(ghi)P <sup>4</sup>	2,42 ± 0,90	3,45 ± 0,38	0,45 ± 0,10	0,90 ± 0,11
B(a)P <sup>5</sup>	0,08 ± 0,04	0,12 ± 0,01	0,07	0,07 ± 0,01
B(e)P <sup>6</sup>	1,22 ± 0,87	1,29 ± 0,87	1,29	1,29
DhA <sup>7</sup>	0,22 ± 0,17	0,29 ± 0,06	0,17	0,17
FLR <sup>8</sup>	8,86 ± 2,39	6,19 ± 1,54	5,36 ± 0,81	2,29 ± 0,28
PYR <sup>9</sup>	3,94 ± 0,79	2,53 ± 0,72	2,47 ± 0,58	0,73 ± 0,19

<sup>a</sup>hidrocarbonetos policíclicos aromáticos <sup>1</sup>benzo(a)antraceno <sup>2</sup>benzo(b)fluoranteno  
<sup>3</sup>benzo(k)fluoranteno <sup>4</sup>benzo(ghi)perileno <sup>5</sup>benzo(a)pireno <sup>6</sup>benzo(e)pireno  
<sup>7</sup>dibenzo(ah)antraceno <sup>8</sup>fluornteno <sup>9</sup>pireno

**Fonte:** CAMARGO; TOLEDO, 2003.

### 3. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Os HPAs fazem parte de um grupo de compostos denominado POPs - poluentes orgânicos persistentes. Recebem esta denominação devido as suas propriedades físico-químicas e por serem compostos que expressam cinco características: (a) tóxicos; (b) persistentes; (c) bioacumuláveis; (d) transportados por longas distâncias através do ar e (e) causarem efeitos negativos sobre a saúde e também ao meio ambiente (SCHWARZEMBACH; GSCHWEN; IMBODEM, 1991; CORDEIRO, 2003). As propriedades físico-químicas dos HPAs são de grande relevância para entender o comportamento destes compostos tanto no ambiente quanto nos organismos (Tabela 3). Essas propriedades são determinadas principalmente pelas estruturas de duplas ligações conjugadas dos HPAs, que variam em razão do número de anéis e de acordo com a MM (CORDEIRO, 2003; PINTO, 2008)

*Lipossolubilidade:* os HPAs são lipofílicos, sendo classificados de moderados a extremamente lipossolúveis. Esse caráter aumenta com o incremento da MM; conseqüentemente são pouco ou nada solúveis em água,

exceto o NAP e seus compostos alquilados, os quais são relativamente hidrosolúveis. Na Tabela 3 é possível observar que a solubilidade destes compostos é reduzida a medida que a MM aumenta. Por exemplo, o NAP (MM 128 g/mol) possui uma solubilidade de 30 mg/L, o FLR que tem MM um pouco mais elevada (202 g/mol), já possui uma solubilidade bastante reduzida (1,98 mg/L). Contudo, esta relação de aumento da MM com redução da solubilidade é ainda mais perceptível entre o DhA e o NAP, isto porque o primeiro tem MM (278 g/mol) pouco maior que o dobro do segundo, e como consequência, uma solubilidade 6000 vezes menor (CORDEIRO, 2003; PINTO, 2008; CIERIRA; 2009; SETTE, 2010).

*Volatilidade:* por outro lado, a volatilidade desses compostos é inversamente proporcional a lipofilicidade, ou seja, reduz com o aumento do número de anéis aromáticos. Dessa forma, HPAs que possuem menos anéis em sua estrutura (NAP, ACY, FLR, ANT, PHE) são mais voláteis e apresentam maior pressão de vapor que os com maior número de anéis (MM: 202 a 278 g/mol) (NETTO et al., 2000; BRITO et al., 2005; FERREIRA et al., 2007).

*Dissociação no ambiente ( $K_{oc}$  &  $K_{ow}$ ):* em virtude de suas características físico-químicas estes compostos podem ser encontrados adsorvidos a materiais particulados ou em fase gasosa. A concentração dos HPAs em algumas destas fases está relacionada aos coeficientes de partição com carbono ( $K_{oc}$ ) e os coeficientes de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ). Os  $K_{oc}$  determinam a tendência dos HPAs em estarem associados com os materiais particulados através de processos de adsorção. Já os  $K_{ow}$  são relativamente elevados e indicam a afinidade dos HPAs por fases orgânicas (lipofílicas). Fato que resulta em um potencial de absorção sobre matérias particuladas em suspensão (no ar e na água) e um potencial de bioacumulação em organismos, podendo ser absorvidos através de tecidos biológicos como a pele, por exemplo (FERREIRA et al., 2007; PINTO, 2008; BRITO, 2009).

*Ponto de fusão, ebulição e pressão de vapor:* os HPAs são compostos fotossensíveis, têm alto ponto de fusão e ebulição e baixa pressão de vapor. À

temperatura ambiente são compostos sólidos. Estas características influenciam o comportamento destes compostos tanto no ambiente quanto no organismo de quem os inala ou ingere alimentos contaminados (CORDEIRO, 2003; PINTO, 2008). No organismo, o tempo de meia-vida dos HPAs varia de acordo com sua MM, sendo este tempo diretamente proporcional ao peso. O HPA com menor tempo de meia vida é o NAP enquanto que o com maior tempo é o DhA. Em consequência disto, a degradação deste último é mais lenta (FERREIRA et al., 2007). A Tabela 3 apresenta as principais características físico-químicas de alguns HPAs.

**Tabela 3.** Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

HPAs <sup>a</sup>	MM <sup>b</sup> (g/mol)	PF <sup>c</sup> (°C)	PE <sup>d</sup> (°C)	PV <sup>e</sup> (Pa)	S <sup>f</sup> (mg/L)	K <sub>ow</sub> <sup>g</sup>	K <sub>oc</sub> <sup>h</sup>
NAP <sup>1</sup>	128	81	217	10,4	30	3,37	3,1
ACY <sup>2</sup>	152	93	265-275	8,9x10 <sup>-1</sup>	3,93	4,1	1,4
FLR <sup>3</sup>	166	116	295	8,0x10 <sup>-2</sup>	1,98	4,2	3,9
ANT <sup>4</sup>	178	216	342	8,0x10 <sup>-4</sup>	7,0x10 <sup>-2</sup>	4,5	4,1
PHE <sup>5</sup>	178	100	340	1,6x10 <sup>-2</sup>	1,29	4,6	4,1
PYR <sup>6</sup>	202	109	375	1,2x10 <sup>-3</sup>	2,6x10 <sup>-1</sup>	5,2	4,6
FLT <sup>7</sup>	202	150	393	6,0x10 <sup>-4</sup>	1,4x10 <sup>-1</sup>	5,2	4,6
B(a)A <sup>8</sup>	228	161	400	2,8x10 <sup>-5</sup>	1,4x10 <sup>-2</sup>	5,6	5,3
ChR <sup>9</sup>	228	254	448	8,4x10 <sup>-5</sup>	2,0x10 <sup>-3</sup>	5,9	5,3
B(a)P <sup>10</sup>	252	178	496	7,3x10 <sup>-7</sup>	3,8x10 <sup>-3</sup>	6,5	6,7
B(e)Acy <sup>11</sup>	252	168	481	6,7x10 <sup>-5</sup>	1,2x10 <sup>-3</sup>	6,1	5,7
B(k)F <sup>12</sup>	252	216	480	1,3x10 <sup>-8</sup>	5,5x10 <sup>-4</sup>	6,8	5,7
IcP <sup>13</sup>	276	164	536	1,3x10 <sup>-8</sup>	6,2x10 <sup>-2</sup>	6,6	6,2
DhA <sup>14</sup>	278	267	524	1,3x10 <sup>-8</sup>	5,0x10 <sup>-3</sup>	6,5	6,5

<sup>a</sup>hidrocarbonetos policíclicos aromáticos <sup>b</sup>massa molar <sup>c</sup>ponto de fusão <sup>d</sup>ponto de ebulição <sup>e</sup>pressão de vapor a 25°C <sup>f</sup>solubilidade em água a 25 °C <sup>g</sup>coeficiente de partição octanol-água <sup>h</sup>coeficiente de partição com o carbono <sup>1</sup>naftaleno <sup>2</sup>acenaftileno <sup>3</sup>fuoreno <sup>4</sup>antraceno <sup>5</sup>fenantreno <sup>6</sup>pireno <sup>7</sup>fluorateno <sup>8</sup>benzo(a)antraceno <sup>9</sup>criseno <sup>10</sup>benzo(a)pireno <sup>11</sup>benzo(e)acenaftileno <sup>12</sup>benzo(k)fluorateno <sup>13</sup>indedo[1,2,3-cd]pireno <sup>14</sup>dibenzo[a,h]antraceno

**Fonte:** BRITO,2009.

#### 4. TOXICIDADE

Os HPAs são classificados em diferentes grupos de carcinogenicidade segundo o IARC, alocados entre o Grupo 1 e Grupo 3 (Tabela 4). O B(a)P é considerado o composto mais prejudicial dessa classificação (Grupo 1), sendo

comprovadamente carcinogênico para humanos e o ACY não possui classificação em nenhum dos grupos, portanto não apresentando características carcinogênicas até o momento (IARC, 2013).

**Tabela 4.** Potencial carcinogênico dos principais hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

HPAs	Classificação IARC <sup>a</sup>	
	Grupo	Ano
ACP <sup>1</sup>	3	2010
ACY <sup>2</sup>	NC <sup>b</sup>	2010
ANT <sup>3</sup>	3	2010
B(a)A <sup>4</sup>	2B	2010
B(a)P <sup>5</sup>	1	2012
B(b)F <sup>6</sup>	2B	2010
B(ghi)F <sup>7</sup>	3	2010
B(k)F <sup>8</sup>	2B	2010
ChR <sup>9</sup>	2B	2010
DhA <sup>10</sup>	2A	2010
PHE <sup>11</sup>	3	2010
FLT <sup>12</sup>	3	2010
FLR <sup>13</sup>	3	2010
IcP <sup>14</sup>	2B	2010
NAP <sup>15</sup>	2B	2002
PYR <sup>16</sup>	3	2010

<sup>a</sup>Grupo 1 - carcinogênico para humanos; Grupo 2A - provavelmente carcinogênico para humanos; Grupo 2B - possivelmente carcinogênico para humanos; Grupo 3 - não classificável em relação à carcinogenicidade para humanos; Grupo 4 - provavelmente não carcinogênico para humanos <sup>b</sup>não classificado até o momento <sup>1</sup>acenafteno <sup>2</sup>acenaftileno <sup>3</sup>antraceno <sup>4</sup>benzo(a)antraceno <sup>5</sup>benzo(a)pireno <sup>6</sup>benzo(b)fluoranteno <sup>7</sup>benzo(ghi)perileno <sup>8</sup>benzo(k)fluoranteno <sup>9</sup>criseno <sup>10</sup>dibenzo(a,h)pireno <sup>11</sup>fenantreno <sup>12</sup>fluoranteno <sup>13</sup>fluoreno <sup>14</sup>indeno(1,2,3-cd)pireno <sup>15</sup>naftaleno <sup>16</sup>pireno

**Fonte:** IARC, 2013.

A exposição humana e de animais aos HPAs pode ocorrer, além das vias aéreas e dérmica, através da ingestão de alimentos e/ou água contaminados sendo rapidamente absorvidos pelos pulmões, pele e intestinos (IARC, 1985; FOTH; KAHL; KAHL, 1988; BRAUN et. al., 2004; NEVES, 2006; BRITO, 2009). Para o IARC, níveis detectáveis de HPAs podem ser observados em muitos órgãos, sendo encontrados em maiores níveis no fígado (IARC, 1985, 2010, 2013).

Quanto maior a lipofilicidade apresentada pelo HPA, maior a facilidade de absorção pelos organismos vivos. A entrada dos HPAs é possível através de diferentes vias e seu acúmulo pode ocorrer no fígado (em peixes), no hepatopâncreas ou na glândula digestiva (em crustáceos, anelídeos e moluscos) e em diversos órgãos (nos mamíferos, iniciando pelo fígado) (SETTE, 2010). Portanto, a absorção dos HPAs está principalmente relacionada à sua propriedade lipofílica, a qual permite que esses sejam incorporados nos tecidos, devido a sua ligação à dupla camada de fosfolipídios da membrana celular, o que pode resultar em uma mudança da estrutura da membrana, interferindo no funcionamento da célula (STROOMBERG, 2002). Porém, para exercer tais efeitos há necessidade da ativação dos HPAs pela metabolização. Ao sofrerem o mecanismo de biotransformação, os HPAs tornam-se eletrofílicos e mais reativos, tornando possível associarem-se a substratos endógenos como proteínas, membranas e o DNA, e causar danos (Figuras 2 e 3) (ORBEA et al., 2002).

Observação, corroborada por Braun et al. (2004) e Brito (2009), os quais relatam que quando presentes em alimentos os HPAs podem atravessar a membrana intestinal e atingir os hepatócitos ainda em altas concentrações. As glândulas mamárias e tecido adiposo, em decorrência de suas características físico-químicas, são considerados relevantes reservatórios por acúmulo de HPAs, no entanto devido à rápida degradação por processos metabólicos não apresentam níveis significativos (MODICA et al., 1983).

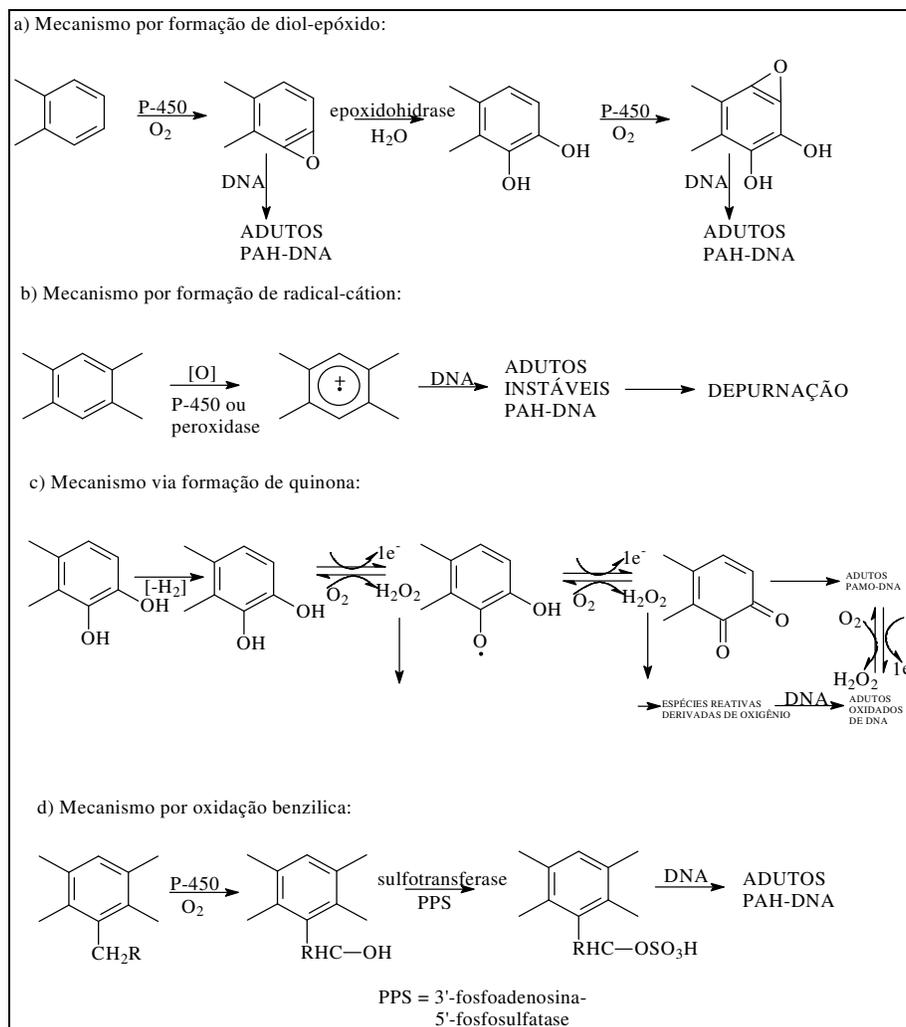
#### **4.1 Reatividade com macromoléculas biológicas**

Os HPAs necessitam serem ativados metabolicamente para expressar suas características mutagênicas. Após serem absorvidos pelo organismo, estes compostos são distribuídos por diversos órgãos e tecidos (principalmente tecido adiposo), sendo então absorvidos em fase final a nível celular. Uma vez absorvido pelas células estes são metabolicamente ativados e, desta maneira, tornam-se reativos aos grupos nucleofílicos presentes em moléculas celulares.

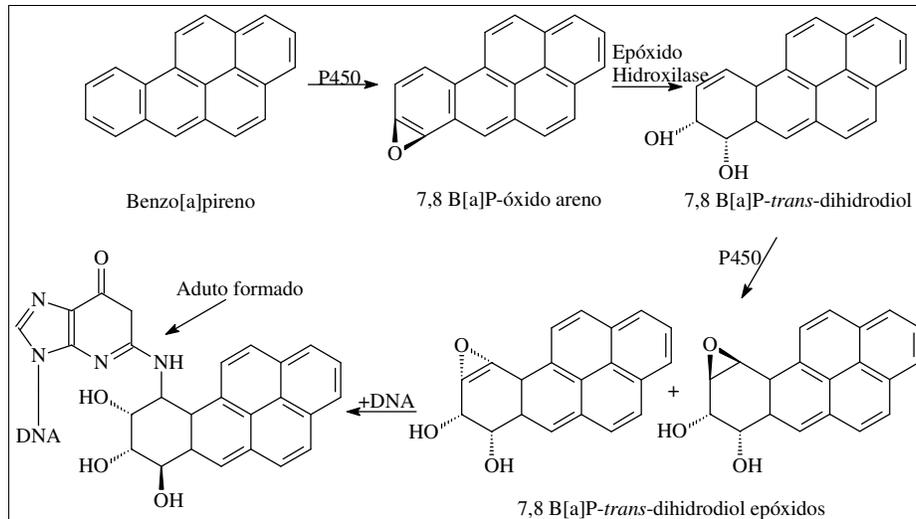
A formação de adutos de DNA (HPAs-DNA) compreende a etapa de ativação e é considerada etapa essencial na carcinogenicidade química destes compostos (KLASSEN; DOULL; AMDUR, 1996; KOSS; TESSERAUX, 1999). Quatro mecanismos foram propostos para a ativação enzimática dos HPAs: (a) processo de oxidação seguido de hidrólise com a formação de diol-epóxidos, (b) produção de radicais catiônicos, (c) de-hidrogenação enzimática dos metabólitos di-hidrodióis produzindo quinonas, e (d) a formação de ésteres benzílicos, por meio de uma série de reações de substituição (Figura 2). Apesar destas reações, serem desencadeadas por mecanismos distintos, todas resultam em adutos de HPA-DNA. Além disso, tais mecanismos não são excludentes, podem ocorrer simultaneamente (KLASSEN; DOULL; AMDUR, 1996; HARVEY, 1996; NETTO et al., 2000).

Os diversos mecanismos propostos para a ativação enzimática dos HPAs, envolvem uma série de enzimas que catalisam reações como oxidação, redução, hidrólise e conjugação. Estes tipos de reações ocorrem principalmente no fígado por enzimas do sistema monooxigenases de função mista, da família dos citocromos P450 (NETTO et al., 2000). A ativação enzimática dos HPAs, através do processo de oxidação enzimática, seguido de hidrólise com formação de diol-epóxidos é considerado um dos mecanismos mais aceitos atualmente na literatura. Este mecanismo ocorre em etapas e é conduzido pela enzima do citocromo P450. A primeira etapa é a absorção dos HPAs pelas células, seguida por oxidação enzimática realizada pelo sistema de monooxigenases, com posterior conversão em dihidrodióis e diol-epóxidos (Figura 2) e ao reagirem com o DNA, dão origem a forma genotóxica ativa (KLASSEN; DOULL; AMDUR, 1996; KOSS; TESSERAUX, 1999; NETTO et al., 2000). No caso da ativação enzimática do B(a)P, a enzima que executa as reações de epoxidação, forma um composto denominado B(a)P-diol-epóxido (oxa-ciclo-propano). Esse diol-epóxido é uma molécula reativa, capaz de reagir covalentemente com as bases nucleofílicas do DNA, causando desta maneira, transformações no material genético, sendo base do processo de

carcinogênese (VOLHARDT; SCHORENE, 2004). Inclusive há estudos que sugerem que a atuação do carcinogênico efetivo proceda do ataque nucleofílico do nitrogênio do grupo amina da guanina (G - base do DNA) ao oxa-ciclo-propano. A alteração da G afeta a estrutura da dupla hélice do DNA, com formação do aduto HPA-DNA resultando em uma replicação defeituosa da molécula (Figura 3). Elevada produção de adutos de DNA nas células pode implicar em potencial efeito mutagênico (AKCHA et al., 2000).



**Figura 2.** Mecanismos de formação de adutos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e DNA no organismo. **Fonte:** Harvey, 1996.



**Figura 3.** Ativação enzimática do benzo(a)pireno em diol epóxidos, na formação de adutos de DNA. **Fonte:** Meire; Azeredo; Torres, 2007.

#### 4.2 Efeitos tóxicos dos HPAs

Os principais efeitos tóxicos dos HPAs são o desenvolvimento de mutagênese, teratogênese e carcinogênese os quais são consequência de sua ação sobre o material genético (KLASSEN; DOULL; AMDUR, 1996; WHO, 1998). Cabe salientar que, embora os HPAs de  $MM \geq 202$  g/mol sejam considerados tóxicos (carcinogênicos), alguns HPAs não são classificados como carcinogênicos ao homem, principalmente os de baixa MM, que contém dois ou três anéis aromáticos (Tabela 4). No entanto estes compostos podem apresentar toxicidade aguda (quando ingeridos/inhalados em grande quantidade por um curto período) levando a efeitos adversos ao sistema imunológico e na regulação endócrina. Os compostos com alta MM são os quais possuem mais de quatro anéis aromáticos e considerados mutagênicos e/ou carcinogênicos aos seres humanos. O B(a)P, por exemplo, apresenta essas características para uma variedade de organismos (invertebrados, peixes, anfíbios, aves,

mamíferos, incluindo o homem). Em um estudo realizado com camundongos, sobre a toxicidade aguda, os animais testados apresentaram valores de dose letal superiores a 50 mg/kg de peso corporal. Desta maneira, do ponto de vista de toxicidade aguda, estes compostos são menos nocivos a saúde que a maioria dos inseticidas e outros pesticidas (VIVES; GRIMALT; GUITART, 2001). Os danos causados a saúde pelos HPAs ocorrem, geralmente, por ingestão crônica (quantidades pequenas por longos períodos) (UPSHALL et al., 1992; HEATH et al., 1993; RICE et al., 2000). A eliminação dos HPAs pelo organismo ocorre após o metabolismo hepático, através da urina e fezes, as quais são suas principais vias de excreção (NETTO et al., 2000). O *Joint of Expert Committeon Food Additives (JECFA)*, durante a 64ª reunião que ocorreu em fevereiro de 2005, concluiu que dos 33 HPAs analisados na ocasião, baseado na toxicidade, somente 13 (Seção 1) são comprovadamente cancerígenos e/ou mutagênicos. Entre tantos HPAs, o JECFA avaliou o efeito toxicológico do B(a)P e reconheceu que seu efeito mais significativo é a carcinogenicidade. O grau de carcinogenicidade deste composto, para humanos, pode ser comprovado a partir da sua presença na lista de classificação pelo IARC desde 1973 (FAO, 2008).

#### **4.3 Marcadores indicativos de HPAs**

O regulamento EC nº 208, determinou a utilização do B(a)P como marcador, representando à ocorrência de outros HPAs cancerígenos, além de estabelecer os LMTs para este composto em alguns alimentos, já que é um dos mais nocivos a saúde (EC, 2005). Recentemente foi realizada uma nova avaliação pela *European Food Safety Authority (EFSA)* a respeito do B(a)P, e foi concluído que um somatório de 4 HPAs [B(a)A, ChR, B(a)P e B(k)F] era um marcador mais adequado como indicador da presença de HPAs. Este parecer do EFSA foi publicado pela União Européia através da EC nº 835/2011 de 19 de agosto (EC, 2011). O monitoramento biológico da exposição a estes compostos pode ser feito por meio da avaliação dos mesmos em forma de mistura ou

individualmente, através da determinação da concentração de seus metabólitos em fluidos biológicos ou por acompanhamento de um efeito bioquímico resultante de sua presença no organismo. Geralmente, as técnicas cromatográficas são utilizadas para o monitoramento de HPAs e fazem a utilização da detecção por fluorescência e imunoensaio. Para a determinação de HPA-DNA e outras macromoléculas (proteínas) foram propostos alguns outros métodos, os quais são realizados através de: (a) imunoensaio, (b) espectrometria por fluorescência e (c) cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (NETTO et al., 2000).

Em pesquisa avaliando a ingestão de HPAs (total e dose cancerígena) pela população da Catalunha (Espanha) para diferentes alimentos e cinco grupos da população (crianças, adolescentes, homens adultos, mulheres adultas e idosos) foi observado que houve uma predominância do PHE (16,7 µg/kg) e do PYR (10,7 µg/kg). Sendo que os alimentos com níveis mais altos (HPAs totais) os cereais (14,5 µg/kg), e carne e derivados (13,4 µg/kg). A média de ingestão estimada a partir da soma de 16 HPAs foi de 8,4 µg/dia em adultos do sexo masculino, 8,2 µg/dia em adolescentes, 7,4 µg/dia as crianças, 6,3 µg/dia em idosos e 6,3 µg/dia em adultos do sexo feminino (FALCÓ et al., 2003).

## **5 LEGISLAÇÃO**

Em relação à legislação para HPAs nos diferentes países, existem algumas bastante completas, envolvendo diferentes grupos de alimentos e água para um número diversificado de HPAs (incluindo os estabelecidos pela FAO como marcadores). Contudo, outras legislações não são específicas, não abordando grupos de alimentos, contendo apenas limites para água e B(a)P (Tabela 4), que é o caso da legislação brasileira.

## 5.1 União Europeia

A União Europeia possui legislação mais completa como a EC nº 1881/2006 e a EC nº 835/2011. A primeira é fundamentada no regulamento da ECC nº315/93 de 08 de fevereiro de 1993. Define níveis máximos de B(a)P e de certos contaminantes presentes nos gêneros alimentícios, com objetivo de garantir uma maior segurança alimentar. Já a segunda, mais atualizada (EC nº835/2011), alterou a legislação de 2006; adicionando novas regras em relação aos LMTs de B(a)P e considera como marcadores de HPAs em alimentos oB(a)P, B(a)A, B(b)F e ChR (EC, 2011).

O EFSA revisou o parecer do *Scientific Committee on Food* (SCF) presente na recomendação EC nº108/2005 e considerou novos dados científicos e a *margem de exposição (MOE)*. Dentro desta mesma análise, o *Panel on Contaminants in the Food Chain* (COTAM) do EFSA adotou (em 2008) um parecer sobre os HPAs presentes em alimentos. Em tal parecer o EFSA concluiu que a adoção de o somatório dos níveis máximos de quatro HPAs [B(a)P, B(a)A, B(b)F e ChR] é um marcador mais adequado para representar a ocorrência de HPAs em alimentos, proporcionando, maior acérea, na identificação de HPAs, porém podem conter outros HPAs (considerando o fato de que alguns alimentos podem conter níveis de B(a)P tão baixos a ponto de não serem detectados). Além disso, o COTAM concluiu que a preocupação em relação aos danos que os HPAs podem causar a saúde humana estão relacionados ao nível de *MOE que* esses consumidores estão expostos. Desta maneira, o risco potencial a saúde aumenta quanto maior for o nível de *MOE*. Devido as constatações do EFSA, o uso de B(a)P como marcador para o grupo de HPAs em alimentos foi substituído (EC, 2006, 2011).

Segundo o parâmetro de exposição "*as low as reasonably achievable*" (*ALARA*) através do regulamento EC nº 835/2011, os níveis de HPAs devem ser seguros e tão baixos quanto possível, baseados nas boas práticas de fabricação, agrícolas e pesqueiras. De acordo com este regulamento os altos níveis de HPAs foram encontrados em vários tipos de produtos cárneos

tratados termicamente, níveis que poderiam ser evitados caso as condições de processamento ou equipamentos utilizados fossem adequadas. Desta maneira, o EFSA, por meio da legislação supracitada estabeleceu LMTs de HPAs (30 µg/kg) em produtos cárneos que tenham sido submetidos a processos de tratamento térmico que poderiam resultar na formação de HPAs (Tabela 4).

Apesar de dados atuais indicarem que derivados de cereais (produtos de panificação) e vegetais (frutas, legumes) contêm baixos níveis de HPAs (CAMARGO; TOLEDO 2002,a; FALCO et al, 2003), devido ao seu alto consumo o EFSA identificou os mesmos como importantes fontes de exposição humana. Portanto a pesquisa nessa área necessita de maior atenção e mais estudos sobre a presença e exposição, tendo em vista que o maior destaque atualmente é para alimentos que sofrem processos como defumação e submetidos a altas temperaturas, entretanto os HPAs podem ser originários de fontes ambientais (poluição) como citado anteriormente.

## **5.2 Brasil**

No Brasil a legislação existente para HPAs na área de alimentos é bastante limitada, existindo apenas legislação mais elaborada na área de proteção ambiental. Para os poucos grupos de alimentos que há legislação, os LMTs são estabelecidos somente para o B(a)P, porém existem limitações consideráveis, pois geralmente os HPAs são encontrados com mais de um composto coexistindo (Seções 4 e 5). Os órgãos responsáveis pela legislação brasileira, tanto a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) quanto o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) ainda não estabeleceram LMT para a maioria dos alimentos passíveis de contaminação por HPAs. O que existe no país são Portarias e Resoluções Normativas da ANVISA que determinam LMT de B(a)P somente para alimentos que passaram por processo de defumação, além da água e gelo. Portanto, a Resolução RDC nº2/2007 estabeleceu LMT de 0,03 µg/kg para B(a)P em alimentos adicionado de aroma de fumaça e a Portaria nº518/2004, juntamente com a Resolução

GARCIA, L.P. et al. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em alimentos: uma revisão. **PUBVET**, Londrina, V. 8, N. 19, Ed. 268, Art. 1788, Outubro, 2014.

RDC nº274/2005, estabeleceram LMT de 0,7 µg/L para *água* envasada e *gelo* (ANVISA, 2005, 2007) (Tabela 4).

### **5.3 Argentina**

Na Argentina existem limites para água potável, água potável envasada ou água mineral sendo 0,01 µg/L de B(a)P (Resolução Conjunta SPRyRS e SAGPyA Nº 68/2007 e Nº 196/2007). Os corantes de uso alimentar, não devem conter HPAs com mais de três anéis condensados (Resolução nº 1541/1990), e o solvente hexano empregado na extração de óleos alimentícios tem o limite máximo 0,2% v/v de resíduos (Resolução Conjunta SPRyRS e SAGPyA Nº 122/2005 e Nº 581/2005).

### **5.4 Estados Unidos**

Cabe salientar que os Estados Unidos (FDA - *Food and Drug Administration*) por sua vez, não estabelece limites de HPAs para nenhum alimento. A legislação desse país é focada na redução desses contaminantes em questões ambientais (JAQUES et al., 2007).

**Tabela 4.** Limites máximos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em alimentos em diferentes países

Legislação	Alimentos	LMT ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	
		B(a)P <sup>1</sup>	B(a)P, B(a)A <sup>2</sup> , B(a)F <sup>3</sup> e ChR <sup>4(a)</sup>
<b>União Européia<sup>§</sup></b>			
	Óleos e gorduras (exceto manteiga de cacau e óleo de coco) consumo direto humano ou ingrediente em alimentos	2,0	10,0
	Óleo de coco para consumo direto ou ingrediente em alimentos	2,0	20,0
	Grãos de cacau e produtos derivados	5,0	35,0 (de gordura - até 31/03/2015) 30,0 (de gordura - de 01/04/2015)
	Carne defumada e produtos cárneos defumados	5,0 (até 31/08/2014) 2,0 (de 01/09/2014)	30,0 (até 31/08/2014) 12,0 (de 01/09/2014)
	Peixe defumado (parte comestível) e produtos de peixe defumados.		
	Crustáceos defumados (parte comestível de apêndices e do abdômen)	5,0 (até 31/08/2014)	30,0 (até 31/08/2014)
	Caranguejos e crustáceos ( <i>Brachyura</i> e <i>Anomoura</i> ) defumados (parte comestível de apêndices)	2,0 (de 01/09/2014)	12,0 (de 01/09/2014)
	Sardinha defumada e defumadas em lata <sup>b</sup> , moluscos bivalves (fresco, refrigerado, congelado), carne tratada termicamente e seus produtos <sup>c</sup>	5,0	30,0
	Moluscos bivalves defumados	6,0	35,0
	Produtos processados a base de cereais e alimentos para bebês e crianças	1,0	1,0
	Formulas para lactentes e formulas de transição	1,0	1,0
	Alimentos dietéticos para fins medicinais específicos (para lactantes)	1,0	1,0
<b>Brasil<sup>§§</sup></b>			
	Produtos adicionados de aroma de fumaça	0,7	NA <sup>d</sup>
	Água e gelo	0,01 $\mu\text{g}/\text{L}$	NA
<b>Argentina<sup>§§§</sup></b>			
	Corantes para uso alimentar	MM <sup>e</sup>	NA
	Água mineral e potável	0,01	NA

GARCIA, L.P. et al. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em alimentos: uma revisão. **PUBVET**, Londrina, V. 8, N. 19, Ed. 268, Art. 1788, Outubro, 2014.

<sup>1</sup>benzo(a)pireno <sup>2</sup>benzo(a)antraceno <sup>3</sup>benzo(a)fluoranteno <sup>4</sup>criseno <sup>a</sup>as concentrações para os limites inferiores são calculadas com base no pressuposto de que todos os valores das quatro substâncias abaixo do limite de quantificação são zero <sup>b</sup>para os produtos em lata, a análise será realizada em todo o conteúdo da lata <sup>c</sup>carne e produtos à base de carne que foram submetidos a um tratamento térmico que dê potencialmente origem à formação de HPA, ou seja, apenas grelhados na grelha ou em churrasqueira <sup>d</sup>não aplicável <sup>e</sup>não deve conter HPAs com massa molecular  $\geq 202$  g/mol ou três anéis aromáticos <sup>5</sup>EC, 2011 <sup>55</sup>Brasil, 2005, 2007 <sup>555</sup>Argentina, 1990, 2005, 2007.

## 6. RESÍDUOS EM ALIMENTOS

Os HPAs têm sido encontrados em uma ampla variedade de alimentos *in natura* e processados. Desde resíduos em **vegetais e seus produtos** tais como *frutas* (MARTÍ-CID et al., 2008; FALCÓ et al., 2003; MARTORELL et al., 2010; GAO et al., 2008; KIPOPOULOU; SAMARA, 1999; MO et al., 2009; FALCÓ et al., 2003; MARTORELL et al., 2010) e *cereais e seus produtos* (KORENAGA et al., 2001; FALCO et al., 2003; MARTÍ-CID et al., 2008; CAMARGO; TOLEDO, 2002; GAO et al., 2010; DING et al., 2012; YANG et al., 2006), inclusive *produtos de panificação* (CAMARGO; TOLEDO, 2002a; MARTÍ-CID et al., 2008; AL-RASHDAN et al., 2010; MARTORELL et al., 2010). Também tem sido encontrados nas **bebidas não alcoólicas** tais como o *café* (TFOUNI et al., 2013; SERRATE et al., 2010; CAMARGO; TOLEDO, 2002b; GARCÍA-FALCÓN et al., 2005) e *chá* (CAMARGO; TOLEDO, 2002b; LI et al., 2011; LIN; ZHU, 2004; LIN et al., 2005; LIN et al., 2006; MARTENA et al., 2011), assim como nas **alcoólicas** a exemplo do *rum, uísque e aguardente* (CARUSO; ALABURDA, 2008; DÓREA et al., 2008; GALINARO, et al., 2007; GALINARO; FRANCO, 2009).

Por outro lado em **alimentos proteícos** resíduos de HPAs tem sido reportados nas *carnes* (MARTÍ-CID et al., 2008; LIJINSKY et al., 1991; DOST; IDELI, 2012; FARHADIAN et al., 2011; FARHADIAN et al., 2012; FALCÓ et al., 2003; MARTORELL et al., 2010), *frutos do mar* (MARTÍ-CID et al., 2008; LIJINSKY et al., 1991; FALCÓ et al., 2003; MARTORELL et al., 2010), assim como no *leite e produtos lácteos* (CAMARGO; TOLEDO, 2002; MARTÍ-CID et al., 2008; FALCÓ et al., 2003; MARTORELL et al., 2010). Além dos produtos **defumados** que já estão amplamente estudados, porém ainda se pode encontrar resíduos em níveis elevados (CAMARGO & TOLEDO, 2002; SOUZA; NASCIMENTO, 2009). Entretanto uma classe de alimentos que merece destaque, devido às características lipofílicas dos HPAs, é a dos **óleos** (LIJINSKY et al., 1991; FALCÓ et al., 2003; TEIXEIRA et al., 2007; CAMARGO

et al., 2011; MARTÍ-CID et al., 2008; MARTORELL et al., 2010; DOST; IDELI, 2012).

Como a contaminação dos alimentos pode acontecer tanto na (a) origem, durante o cultivo através da deposição de HPAs sobre as frutas, legumes, cereais e outros vegetais ou em pastagem, bem como no (b) processamento, seja durante a manipulação e limpeza das matérias primas através do uso de água contaminada, substâncias derivadas de petróleo utilizadas como auxiliares de processamento de alimentos, além de processos industriais como defumação, e principalmente durante os tratamentos térmicos severos a que os alimentos são submetidos (torrefação, secagem direta com madeira e desidratação) (HARVEY, 1996; WHO, 1998; EC, 2005; MASTANDREA, 2005).

Estudos publicados reportam a presença de diferentes HPAs em variados níveis de contaminação e alimentos, indicando que não há um perfil padrão de contaminação por estes compostos (CAMARGO; TOLEDO, 2002 a e b; SIMKO, 2002; CAMARGO et al., 2006; MARTORELL et al., 2010; MARTÍ-CID et al., 2008). Dentre tais alimentos, os submetidos ao processo de defumação se destacaram como os níveis mais elevados de B(a)P (VIVES; GRIMALT; GUITART, 2001). De maneira geral, quando alimentos que não passaram por processo de defumação são comparados, os que tem apresentado maiores concentrações de HPA, em específico B(a)P, são os alimentos com alto teor de lipídios independente do processamento empregado (BARTLE, 1991).

A Tabela 5 apresenta a concentração de HPAs em diversos alimentos a partir do estudo de diversos autores.

**Tabela 5.** Teores médios ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em diferentes grupos de alimentos

Alimentos Grupo / Tipo	HPAs				Referência	
	B(a)A <sup>a</sup>	ChR <sup>b</sup>	B(a)P <sup>c</sup>	B(b)F <sup>d</sup>		
<b>VEGETAIS</b>						
Repolho	ND	0,60	0,60	0,20	Kipopoulou; Manoli; Samara, 1999	
Cenoura	ND	0,48	0,90	0,25	Camargo; Toledo 2002 <sup>a</sup>	
Feijão	ND	ND	ND	ND		
Ervilha	0,18	ND	0,10	0,48		
Amendoim	ND	ND	ND	ND		
Batata	0,28	ND	ND	0,43		
Cenoura	0,27	ND	0,39	0,23		
Alface	2,90	3,90	0,28	1,10		
Endívia	ND	3,90	0,24	1,20		
Alho Poró	ND	1,90	0,94	0,45		
Tubérculos	0,17	0,27	0,06	0,14		Falcó et al., 2003
Vegetais	0,04	0,12	0,01	0,03	Paraíba et al., 2010 Martí-Cid et al., 2008	
Frutas	0,01	0,03	0,01	0,02		
Leguminosas <sup>e</sup>	0,38	0,38	0,38	0,38		
Milho	ND	ND	ND	ND		
Vegetais em geral <sup>c</sup>	0,03	0,03	0,03	0,03		
Maça	0,03	0,03	0,03	0,03		
Aspargo	ND	287*	NR	ND		Mo et al., 2009
Pepino	ND	ND	NR	ND		
Mostarda	ND	ND	NR	472*		
Leguminosas <sup>b</sup> / arroz	0,88	1,49	0,32	0,55		Martorell et al., 2010
<b>CEREAIS E DERIVADOS</b>						
Arroz	ND	ND	0,13	ND	Camargo; Toledo, 2002 <sup>a</sup>	
Farinha de mandioca	0,13	ND	0,08	0,16	Falcó et al., 2003 Martí-Cid et al., 2008 Ding et al., 2012	
Macarrão	0,13	ND	0,15	ND		
Fubá	0,40	ND	0,12	0,17		
Cereais	0,72	1,11	0,26	0,41		
Arroz	0,05	0,15	0,17	0,05		
Arroz	0,22	0,32	0,16	0,51		
<b>PRODUTOS DE PANIFICAÇÃO</b>						
Pão francês	0,58	ND	0,30	0,32		Camargo; Toledo, 2002 <sup>a</sup>
Pão forma integral	0,67	ND	0,29	0,38		Martí-Cid et al., 2008 Al-Rashdan et al., 2010 Martorell et al., 2010
Bolacha tipo água/sal	0,68	ND	0,35	0,62		
Produtos de panificação	0,21	0,32	0,12	0,12		
Pão torrado e farinha	0,65	0,39	3,71	0,38		
Produtos de panificação	0,04	0,03	0,03	0,03		

<b>LEITE E DERIVADOS</b>					
Leite	ND	ND	ND	ND	Camargo; Toledo, 2002 <sup>a</sup>
Queijo	ND	ND	ND	ND	
Iogurte	ND	ND	ND	ND	
Leite	0,06	0,20	0,11	0,03	Falcó et al., 2003
Produtos lácteos	0,27	0,48	0,08	0,07	
Leite	0,02	0,10	0,03	0,35	Kishikawa et al., 2003
Formula infantil	0,04	0,25	0,05	0,36	
Leite humano	0,004	0,06	0,002	0,41	
Leite	0,03	0,03	0,09	0,12	Martí-Cid et al., 2008
Queijo	0,14	0,14	0,14	0,08	
Leite	0,01	0,01	0,01	0,01	Martorell et al., 2010
Produtos lácteos	0,05	0,05	0,05	0,05	
Leite em pó	0,42	1,56	0,11	0,16	Londoño et al., 2013
<b>PRODUTOS CÁRNEOS E FRUTOS DO MAR</b>					
Bacon	ND	ND	ND	ND	Lijinsky et al., 1991
Bacon	0,44	ND	0,44	0,36	Camargo; Toledo, 2002 <sup>a</sup>
Frango (defumado)	0,61	ND	0,38	0,41	
Linguiça (defumado)	0,12	ND	0,12	0,41	
Salsicha (defumado)	ND	ND	0,32	0,26	
Mortadela (defumada)	ND	ND	0,10	0,14	
Carne e derivado	0,41	0,24	0,10	0,27	Falcó et al., 2003
Peixe e marisco	0,38	0,67	0,24	0,39	
Carne	0,48	0,63	0,23	0,13	Martí-Cid et al., 2008
Bacon	NR	NR	0,10	NR	Sousa; Nascimento, 2009
Carne e derivados	0,51	0,55	0,14	0,25	Lorenzo et al., 2010
Peixes e marisco	0,11	0,19	0,07	0,20	
Carne bovina grelhada	NR	NR	6,54	NR	Farhadian et al., 2011
Frango grelhado	NR	NR	2,44	NR	
Salmão (defumado)	ND	1,00	<1	ND	
Carne crua de cordeiro	ND	NR	ND	1,36	Dost; Ideli, 2012
Salame	3,60	4,80	1,29	0,46	
Bife grelhado	NR	NR	4,51	3,95	Farhadian et al., 2012
<b>ÓLEOS E GORDURAS</b>					
Óleo de soja	1,00	2,00	1,00	ND	Lijinsky et al., 1991
Coco	1,00	4,00	<1	ND	
Óleos e gorduras	0,57	0,92	0,16	0,18	Falcó et al., 2003
Óleo de girassol	0,15	0,18	0,09	0,17	Teixeira; Casal; Oliveira, 2007
Soja	0,17	0,18	0,39	0,23	
Azeite de oliva	0,70	0,33	0,18	0,36	
Azeite de oliva	0,49	0,49	0,49	0,49	Martí-Cid et al., 2008
Óleos e gorduras	0,48	0,48	0,48	0,48	Martorell et al., 2010

Óleo de soja	4,87	6,67	2,93	4,20	Camargo et al., 2011
Milho	6,40	NR	19,20	10,08	Dost; Ideli, 2012
Margarina	0,49	0,49	0,49	0,49	
Manteiga	0,48	0,48	0,48	0,48	
<b>BEBIDAS</b>					
Pó de café	0,78	ND	1,23	0,65	Camargo; Toledo, 2002b
Chá preto	198*	200*	61*	100*	Lin; Zhu, 2004
Chá de jasmim	67,3	45,9	28,10	54	Lin; Tu; Zhu, 2005
Guaraná em pó	2,32	ND	1,34	1,54	Camargo; Tfouni; Vitorino, 2006
Chá mate	0,14	ND	ND	ND	
Chá verde	NR	NR	6,79	NR	Lin; Zhu; Lou, 2006
Chá oolong	NR	NR	4,00	NR	
Cachaça	4,95	0,74	0,05	0,05	Galinaro et al., 2007
Cachaça	NR	NR	560	NR	Dórea et al., 2008
Cachaça	0,10	0,73	0,04	0,21	Galinaro; Franco, 2009
Uísque	0,38	0,65	0,03	0,11	
Rum	0,26	0,12	0,01	ND	
Chás	NR	NR	15,30	NR	Li et al., 2011
Café	0,016	NR	ND	0,019	Tfouni et al., 2013
<b>OUTROS</b>					
Açúcar refinado	ND	ND	0,19	0,70	Camargo; Toledo, 2002 <sup>a</sup>
Pizza <sup>h</sup>	0,12	ND	0,23	0,19	Camargo; Toledo, 2002 <sup>a</sup>
Ovos	0,07	0,10	0,02	0,02	Falcó et al., 2003
Ovos	0,12	0,21	0,09	0,13	Martí-Cid et al., 2008

<sup>a</sup>benzo(a)antraceno      <sup>b</sup>criseno      <sup>c</sup>benzo(a)pireno      <sup>d</sup>benzo(k)fluoranteno  
<sup>e</sup>Lentilha/feijão/grão de bico, ervilha      <sup>f</sup>feijão, lentilha, arroz      <sup>g</sup>vagem, couve-flor, alface, tomate      <sup>h</sup>forno à lenha      ND – não detectado      NR – não realizado      \*µg/kg base seca

*Vegetais:* foi possível perceber que independente das características dos vegetais avaliados, quanto a contaminação por HPAs, tanto os folhosos, os ricos em proteínas e lipídeos (cereais e leguminosas) e as frutas assim como os que cujas plantas possuem grande porte e/ou rasteiras, apresentaram níveis variados. Contudo o que foi observado na maioria dos trabalhos publicados foi a frequência de B(a)P, o que indica a presença deste composto no ambiente e sua possível deposição nos alimentos. Por exemplo, quando comparados os teores de B(a)P em amostras de: alface, frango defumado e óleo de soja (0,28 µg/kg / 0,38 µg/kg e 2,93 µg/kg respectivamente) é possível concluir que o B(a)P está amplamente disseminado e que persiste ao longo da cadeia alimentar.

*Cereais e derivados e produtos de panificação:* quando os HPAs foram avaliados em cereais e derivados tais como o arroz, fubá, farinha de mandioca e macarrão, B(a)P e B(k)F, foram detectados em todas as amostras analisadas, com teores variando entre 0,08 a 0,26 e 0,16 a 0,51  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , respectivamente, seguido de B(a)A exceto nos grãos de arroz. Por outro lado, em produtos de panificação, diferentemente dos cereais e farinhas, maiores frequências e concentrações dos HPAs B(a)A, B(b)F, B(k)F e B(a)P foram detectados, em todas as amostras. Conforme os resultados obtidos, o pão de forma integral apresentou uma maior quantidade de HPAs (5,32  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) em relação ao pão francês (3,91  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Do grupo dos cereais, farinhas, massas e produtos de panificação, os submetidos a processos térmicos (bolacha, pães francês e integral e farinhas) apresentaram as maiores concentrações médias de HPAs. O produto com maior concentração média foi bolacha (1,65  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), seguido do pão francês (1,40  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) e do pão de forma integral (1,34  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) (Tabela 5). Segundo Kazerouni e colaboradores (2001) pão/cereais/grãos contribuíram e com 29 % da ingestão média diária de B(a)P.

*Leite e derivados:* os níveis de B(a)A, B(k)F, B(a)P e ChR em leites e derivados são baixos se comparados a outros grupos de alimentos, no entanto outros HPAs como o FLT, B(b)F e B(ghi)P já foram detectados em maiores quantidades, o FLT foi o único com níveis elevados (4,42  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) (CAMARGO & TOLEDO, 2002,a). Já em leite, Kishikawa et al. (2003) relataram concentrações médias de HPAs totais de 0,99, 2,01 e 0,75  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , em leite comercial, leite em pó infantil e leite humano, respectivamente. Para leite em pó foram verificadas as maiores concentrações médias dos HPAs em leites e derivados expressos na tabela, com exceção do queijo que apresentou uma media de 0,14 para B(a)P enquanto que o leite em pó 0,11, a maior contaminação foi de ChR com um media de 1,56  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (LONDOÑO et al., 2013).

*Carnes e derivados:* a contaminação de produtos cárneos tem sido relacionada principalmente ao processo de defumação, o qual o alimento é

exposto à fumaça originada da queima da matéria orgânica. Estudos realizados em *bacon* reportam níveis significantes do principal HPA presente em alimentos, o B(a)P. Esse composto foi detectado na maioria destes produtos, com níveis variando de 0,072 a 0,103 µg/kg (SOUZA; NASCIMENTO, 2009). Devido às baixas concentrações encontradas foi possível concluir a possível existência um controle das etapas dessa operação pela indústria, o que reduziu os níveis de contaminação desse produto. Camargo e Toledo (2002a) avaliaram a presença de HPAs em produtos *defumados, bacon, frango e linguiça*. Os alimentos analisados apresentaram o maior número de HPAs, com quantidades variando entre 0,08 e 5,47 µg/kg, sendo que no frango defumado foram encontrados todos os HPAs carcinogênicos analisados [B(a)A; B(b)F; B(k)F; B(a)P e D(ah)A]. Lijinsky (1991) relatou ser provável o acontecimento de pirólise quando adicionado gordura animal sobre o carvão vegetal quente, de modo a formar quantidades de HPAs, o que possivelmente esta associada ao aumento da fumaça de alto risco sobre a carne. Kazerouni et al. (2001) obtiveram níveis elevados de B(a)P (>4 µg/kg) em grelhados, churrasco, bifes e hambúrgueres, de carne bovina e de frango. Além disso, concentrações de B(a)P foram menores nas carnes que foram grelhadas e/ou assados ao ponto, e em todas as amostras de carne grelhada e/ou frita independentemente do nível de cozimento. Alimentos como carnes grelhadas/assadas, contribuíram com 21% da ingestão média diária de B(a)P. Entre os produtos cárneos o frango defumado e *bacon* apresentaram as maiores concentrações médias (1,40 e 1,24 µg/kg respectivamente) em relação aos outros produtos cárneos como linguiça (0,65 µg/kg), salsicha (0,58 µg/kg) e mortadela (0,24 µg/kg). É importante ressaltar que estes níveis estão dentro dos LMTs tanto para B(a)P (5,0 µg/kg) quanto pelo somatório de B(a)A, ChR, B(a)P e B(k)F (30,0 µg/kg).

*Peixes e frutos do mar:* Quando comparados os níveis de HPAs em peixes e frutos do mar aos produtos cárneos é possível observar que os primeiro apresentam níveis mais baixos destes contaminantes. Já se comparar peixes e moluscos, os peixes têm uma maior capacidade de metabolizar HPAs,

por isso, os compostos tendem a persistir por um maior tempo nos moluscos (PHILLIP, 1999). Vives et al. (2005) investigaram o conteúdo de HPAs em organismos da cadeia alimentar incluídos na dieta da truta marrom de um lago situado em um montanha remota. A maioria dos organismos da cadeia alimentar apresentaram distribuições de HPAs com maior percentual de PHE, o que corrobora a relatos de sua predominância na deposição atmosférica, da água e partículas em suspensão. Além disso, evidência de maiores níveis totais de HPAs nos organismos de habitat litorâneo que dos de sedimentos profundos ou na corrente de água oceânica foram descritos. Por outro lado observaram que os organismos de sedimentos profundos apresentam maiores proporções de HPAs de maior MM que em outras áreas de lago. Diante disto os pesquisadores concluíram que os níveis de HPAs em truta dependem altamente dos organismos viverem em áreas litorâneas.

*Óleos e gorduras:* nesse grupo de alimentos a WHO relatou que os níveis de HPAs variam de acordo com a origem da semente ou fruto oleaginoso e com a tecnologia aplicada para extração deste óleo (WHO, 1998). Em uma avaliação da contaminação por 13 HPAs em óleos de soja bruto e a influência do processo de refino (neutralização, branqueamento e desodorização), foi observada uma redução (até 88%) que possivelmente ocorreu devido ao processo de refino. As etapas neutralização e desodorização contribuíram efetivamente para a diminuição de HPAs. O conteúdo total de HPAs em amostras de óleo bruto e desodorizado em média variou, respectivamente, de 10 a 316 e 3 a 69 µg/kg, respectivamente. Uma vez que os óleos vegetais demonstraram ser as principais fontes de HPAs na dieta, um programa de controle deve ser desenvolvido pela indústria de refino, assim como a utilização de carvão ativado durante o processamento do óleo é altamente recomendável (CAMARGO et al., 2012). Um cuidado maior é necessário com os óleos/azeite submetidos a processos brandos (ex.: azeite de oliva) onde os HPAs provenientes do cultivo da oliva podem permanecer no produto final. Além dos óleos (alimentos) também os óleos encapsulados (suplementos

alimentares) foram avaliados para B(a)P. Foram analisadas, durante dois anos, cerca de 1350 amostras de óleos e suplementos alimentares. Aproximadamente 20% dos óleos comestíveis continham mais de 1,2 µg/kg de B(a)P. No caso dos suplementos alimentares, mais de 30% continham níveis muito elevados de B(a)P, com valores entre 1,2 e 135 µg/kg (VAN DER WIELEN et al., 2006). No óleo de coco foi detectado concentração de 4 µg/kg de ChR, bastante alta se comparado a todos os demais alimentos analisados descritos, inclusive em relação ao óleo de soja que apresentou 2 µg/kg de ChR. Apesar da alta concentração, estes limites encontram-se dentro do permitido pela legislação Europeia (10 µg/kg) (EC, 2011).

*Bebidas:* foram encontrados HPAs em níveis variados, tanto nas bebidas não alcoólicas quanto nas contendo álcool. Contudo é importante observar que, as análises foram realizadas nos produtos comerciais, ou seja: no (a) vegetal seco, onde a bebida ainda seria preparada, portanto os níveis de HPAs detectados diluídos e no (b) produto pronto para beber, onde os níveis seriam literais. O café e chá-mate foram avaliados, assim como sua contribuição como fonte de HPAs na dieta da população de Campinas, São Paulo. A presença de diferentes hidrocarbonetos foi observada em todas as amostras de café analisadas, em níveis variando em função da técnica de preparo da bebida. A concentração média total de HPAs encontrada no café (bebida pronta para consumo) foi muito elevada, com 10,12 µg/kg, enquanto que o chá-mate apresentou um nível de contaminantes, significativamente, menor 0,70 µg/kg. A partir da estimativa de consumo diário médio *per capita* de 69,79 g de chá-mate e de 86,77 g de café, pode-se considerar que o chá-mate e o café aportam diariamente cerca de 0,05 e 0,88 µg de HPAs totais, respectivamente, na dieta da população estudada (n=600 indivíduos) (CAMARGO; TOLEDO, 2002,a). Fiedler e colaboradores (2002) analisaram folhas de chá verde, e eles descobriram que as concentrações totais de HPAs nestas amostras variaram, entre 497 a 517 µg/kg. Quanto a bebidas alcoólicas

(rum/cachaça/uísque), os níveis também variaram, porém com B(a)A, B(a)P e B(b)F de 0,10-4,95, 0,01-500 e 0,05-0,11 µg/kg, respectivamente.

*Outros: cana-de-açúcar e derivados* - a presença de HPAs em amostras de cana-de-açúcar está diretamente relacionada aos processos que esta matéria-prima é submetida até desenvolvimento do produto final. Dentre tais processos: o caldo da cana-de-açúcar quando colhido verde, cana colhida queimada, e a utilização de subprodutos (produtos intermediários e finais) para obtenção do açúcar de cana são alguns exemplos. Diante disto, pesquisadores analisaram a presença de 5 HPAs associados a amostras de cana-de-açúcar. Os resultados evidenciaram a presença de HPAs em níveis relativamente maiores nos caldos obtidos da cana queimada, o que confirma que a queima dos canaviais é fonte de emissão de HPAs. A análise dos produtos intermediários do processamento da cana evidenciou uma redução dos níveis de HPAs conforme a cana-de-açúcar era processada para obtenção de açúcar, indicando um efeito positivo das etapas de clarificação, flotação e turbinagem na redução dos níveis desses compostos (TFOUNI et al., 2007). Por outro lado, em análise de produtos oriundos da cana, Camargo e Toledo (2002a) relataram que a literatura internacional não apresenta dados sobre a contaminação do açúcar refinado por HPAs, parecendo não haver uma preocupação especial com relação a este tipo de alimento. Tal fato pode ser parcialmente atribuído à utilização da colheita mecânica, que elimina a necessidade da queima da cultura, tida como fonte geradora de HPAs. Além disso, outro fator seria a utilização, em muitos países, do açúcar originado da beterraba. Estes pesquisadores, observaram em amostras de açúcar refinado, contaminação por 5 dos 10 HPAs analisados, com níveis médios variando na faixa de 0,09-9,29 µg/kg. *Guaraná em pó* - apresentou uma concentração elevada em relação aos demais alimentos, tal fato pode ser observado comparando os níveis médios detectados no guaraná (5,20 µg/kg) com os detectados em pó de café (2,66 µg/kg). *Ovos e pizza* - Quanto à contaminação de ovos e pizza (forno a lenha) por B(a)P é possível observar que a pizza

apresentou níveis mais elevados, o que pode ser devido aos resíduos gerados pela queima da madeira. É importante enfatizar que a legislação EC nº 835/2011 não estabelece LMT para tais alimentos.

## **7. METODOLOGIA**

Entres as principais metodologias analíticas demonstradas na Tabela 6, para a quantificação de HPAs estão os métodos cromatográficos com diferentes detectores. Estes compostos podem ser determinados através da avaliação dos mesmos como misturas ou individualmente, e o monitoramento biológico pode ocorrer por meio da determinação de seus metabolitos em fluidos biológicos ou através de um efeito bioquímico resultante de sua presença no organismo (NETTO et al., 2000; CARUSO; ALABUDA, 2008).

A Tabela 6 apresenta métodos empregados para HPAs, incluindo detalhes de extração e limpeza, bem como modo de detecção para diversos alimentos. Embora sejam citados na literatura alguns métodos por cromatografia gasosa (KOBAYASHI et al., 2008), a maioria deles é por CLAE com detecção por fluorescência (FLD) (BETTIN; FRANCO, 2001; NIEVA-CANO, et al., 2001; KISWKAWA et al., 2003; GARCIA-FALCON, et al., 2005; CAMARGO; TOLEDO, 2002; CAMRGO; TOFUNI; VITORINO, 2006 e CAMRGO; ANTONIOLLI; VICENTE, 2012, FARHADIAN et al., 2012). Quanto aos compostos identificados por CLAE-FLD, os principais são os marcadores [B(a)P, B(a)A, B(b)F e ChR], utilizando fase móvel contendo acetonitrila e água, em diferente proporções, embora seja utilizado também o metanol. As metodologias variam fortemente com relação às etapas de limpeza, sendo que pode-se usar desde extrações líquido-líquido consecutivas, até cartuchos de extração em fase sólida (sílica e C<sub>18</sub>). Alguns trabalhos reportam a utilização de diferentes detectores para análise de HPAs tais como PUMPIN; TOLEDO (1996) por LC-DAD e por LC-UV (LIN et al., 2005), porém os mesmos são métodos menos sensíveis que a fluorescência.

**Tabela 6** - Metodologia para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em alimentos por cromatografia

HPAs <sup>a</sup>	Alimento	Peso (g)	Extração e ou saponificação	Limpeza	Quantificação (detector; coluna)	REC <sub>b</sub> (%)	LOD <sup>c</sup> (µg/kg)	LOQ <sup>d</sup> (µg/kg)	Referência
<b>CROMATOGRAFIA GASOSA</b>									
B(a)A <sup>1</sup> , ChR <sup>2</sup> , B(j)F <sup>3</sup> , B(b)F <sup>4</sup> , B(a)P <sup>5</sup> , B(k)F <sup>6</sup> , DhA <sup>7</sup> , B(ghi)P <sup>8</sup> , DIP <sup>9</sup> , DeP <sup>10</sup> , 5Mc <sup>11</sup> , IcP <sup>12</sup>	Trigo	5	ELL <sup>e</sup> com DCM <sup>f</sup> com ultrassom (30 min)	Coluna aberta: sílica Eluição: hexano	Coluna: sílica (30 m x 0,25 mm i.d., 0,25mm) Detector: MS FM <sup>9</sup> :	40-100	0,0005-0,004	NI <sup>h</sup>	Kobayashi et al., 2008
NAP <sup>13</sup> , ACE <sup>14</sup> , ACY <sup>15</sup> , FLR <sup>16</sup> , PHE <sup>17</sup> , ANT <sup>18</sup> , FLT <sup>19</sup> , PYR <sup>20</sup> , B(a)A, ChR, B(b)F, B(k)F, B(a)P, IcP, DhA, B(ghi)P	Pão torrado e farinha	5	Soxhlet hexano:DCM (16 h)	Coluna aberta: sílica e oxido de alumínio Eluição: hexano e DMC	Coluna: sílica Detector: MS FM:	79-91	0,1-1,0	0,3-3,0	Al-Rashdan et al., 2010
ANT, B(a)P, FLR	Cachaça	50*	Mistura com ACN <sup>i</sup>	Cartucho: C <sub>18</sub> Eluição: Acetato de Etila	Coluna: ZB-5 – 5% (30 m x 0,25 mm d.i.x 0,25 µm) Detector: MS FM:	68-120	0,003-4,24**	0,009-12,724**	Dórea et al., 2008

GARCIA, L.P. et al. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em alimentos: uma revisão. **PUBVET**, Londrina, V. 8, N. 19, Ed. 268, Art. 1788, Outubro, 2014.

ANT, B(a)P, B(k)F	Chá	0,5-1,0	Microondas com 15 ml de DMSO <sup>j</sup> (4 min)	ELL: hexano Concentrado e diluído com DMSO	Coluna: DB-5MS (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,5 µm) Detector: MS FM: hélio (1,2 ml/min)	82-116	0,18-3,58	NI	Li et al., 2011
<b>CROMATOGRAFIA LIQUIDA</b>									
B(a)A, ChR, B(j)F, B(b)F, B(a)P, B(k)F, DhA, B(ghi)P DIP, DeP, 5-MC, IcP	Óleo de soja	0,5	Hexano ELL: DMF <sup>k</sup> :H <sub>2</sub> O	Cartucho: C <sub>18</sub>	Coluna: C <sub>18</sub> Detector: FLD FM: gradiente com ACN (A) e H <sub>2</sub> O (B) <sup>***</sup>	70-120	0,11-1,01	0,20-1,69	Camargo et al., 2012
B(a)A, B(b)F, B(k)F, B(a)P, DhA	Pó de guaraná	20	Saponificação: KOH <sup>l</sup> em MeOH <sup>m</sup> e ciclohexano ) ELL (água)	Coluna aberta: sílica Eluição: ciclohexano	Coluna: C <sub>18</sub> Detector: FLD FM: ACN:H <sub>2</sub> O 290; 430 nm (ex; em)	78-99	0,04-0,21	NI	Camargo et al., 2006
B(e)P, ChR, B(a)A, B(b)F, B(k)F, B(a)P, B(ghi)P, NAP, ACY, FLR, PHE, ANT, FLT, PYR	Aguardente	12*		Cartucho: C <sub>18</sub> Eluição: isopropanol e acetato de etila	Coluna: C <sub>18</sub> Detector: FLD FM: água e ACN	82-101	0,001-0,10	0,01-1,00	Bettin & Franco, 2005
ACY, ACP, ANT, B(a)A, B(a)P, B(b)F, B(ghi)P, B(k)F, ChR, DhA, FLR, FLT, IcP, NAP, PHE e PYR	Pão torrado, purê de batata e batata	0,5	Éter etílico: DMC com ultrassom (8 min)	Centrifugação: 300 rpm por 15 min Separação por HPLC: Coluna: PAH (100 x 4,6 mm d.i. x 5 µm) Detector: FLD FM: água e ACN	Coluna: Varian VA-5 (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm) Detector: MS FM: hélio	68-89	0,07	NI	Nieva-Cano et al., 2001

GARCIA, L.P. et al. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em alimentos: uma revisão. **PUBVET**, Londrina, V. 8, N. 19, Ed. 268, Art. 1788, Outubro, 2014.

B(b)F, B(k)F, B(a)P, B(a)A, B(ghi)P, ICP, DhA	Café instantâneo	0,5	Hexano	Cartucho: sílica Eluição: hexano ressuspensão em ACN	Coluna: LC-PAH Detector: FLD FM: gradiente****	87-103	0,01-0,05	0,04-0,2	Garcia-Falcon et al., 2005
B(b)F, B(a)P e FLR	Carne grelhada	5	NaOH <sup>n</sup> (3-6 h)	Cartucho: C <sub>18</sub> Ácido propilsulfônico (eluição: DCM) Redissolução: hexano Coluna: sílica-gel Eluição: hexano:DCM Ressuspensão: ACN	Coluna: PAH Detector: FLD FM: 84% ACN e 16% água deionizada (1 ml/min)	75-102	0,01-0,03	0,04-0,10	Farhadian et al., 2012
FLT, PYR, B(a)A, ChR, B(e)P, B(b)F, B(k)F, B(a)P, DhA, B(hgi)P	Leite, cereais, leguminosas, carne e derivados, açúcares	25	Saponificação: KOH em MeOH ELL: MeOH:H <sub>2</sub> O e ciclohexano	Coluna aberta: sílica Separação por HPLC: coluna C <sub>18</sub> FM: ACN:H <sub>2</sub> O (75:25) (1ml/min) Detector: FLD (ex. 290 e em. 430 nm)	Coluna: sílica fundida SPB-5 (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm) Detector: MS FM: Hélio (0,7 ml/min)	74-96	0,07-1,29	NI	Camargo; Toledo, 2002a

<sup>a</sup>hidrocarbonetos policíclicos aromáticos <sup>b</sup>recuperação <sup>c</sup>limite de detecção <sup>d</sup>limite de quantificação <sup>e</sup>extração líquido-líquido <sup>f</sup>diclorometano <sup>g</sup>fase móvel <sup>h</sup>não informado <sup>i</sup>acetonitrila <sup>j</sup>dimetilsulfóxido <sup>k</sup>N,N-dimetilformamida <sup>l</sup>hidróxido de potássio <sup>m</sup>metanol <sup>n</sup>hidróxido de sódio <sup>1</sup>benzo(a)antraceno <sup>2</sup>criseno <sup>3</sup>benzo(j)fluoranteno <sup>4</sup>benzo(b)fluoranteno <sup>5</sup>benzo(a)pireno <sup>6</sup>benzo(k)fluoranteno <sup>7</sup>dibenzo(ah)antraceno <sup>8</sup>benzo(ghi)perileno <sup>9</sup>dibenzo(al)pireno <sup>10</sup>dibenzo(ae)pireno <sup>11</sup>5-metilcriseno <sup>12</sup>indeno(1,2,3-cd)pireno <sup>13</sup>naftaleno <sup>14</sup>acenafteno <sup>15</sup>acenaftileno <sup>16</sup>fluoreno <sup>17</sup>fenantreno <sup>18</sup>antraceno <sup>19</sup>fluoranteno <sup>20</sup>pireno \*ml \*\*mg/L \*\*\*t<sub>0min</sub> 70% A, t<sub>20 min</sub> 75% A, t<sub>35 min</sub> 100% A, e mantém condição isocrática por 20 min \*\*\*\*ACN:H<sub>2</sub>O (80:20) por 32 min, ACN:H<sub>2</sub>O (97:03) por 3 min e após mantém 100% ACN por 2 min., vazão 1 mL/min por 16 min (274/414 nm), por 6 min. (300/446 nm), por 9 min (296/406 nm), por 6 min (300/ 470 nm).

## **8. CONCLUSÕES**

A partir dos dados levantados na literatura é possível afirmar que é necessária uma maior atenção à contaminação de alimentos por HPAs, através da aplicação de programas de monitoramento e controle da qualidade das matérias primas utilizadas na indústria para (a) reduzir sua presença nos alimentos processados bem como de (b) controle do binômio (tempo X temperatura) aplicado durante o processamento para redução de sua formação. Com isso, obter uma redução da exposição do consumidor a resíduos de HPAs.

Outro ponto bastante importante é o aprimoramento da legislação brasileira, ainda muito deficitária quanto aos alimentos abordados e limites estabelecidos. Neste sentido o Brasil, quando comparado com países europeus, ainda está em uma fase muito precoce, tanto com relação à divulgação das informações, estudos de prevenção e alerta a sociedade, quanto à pesquisa sobre as implicações desses compostos nos alimentos e ambiente.

Embora a determinação de HPAs em alimentos e bebidas vem chamando a atenção já faz algum tempo, uma elevada porcentagem de literatura tem sido dedicada à análise dos HPAs, com atenção especial a detecção de somente B(a)P. Contudo, é necessário ampliar as informações e sobre a ocorrência dos demais HPAs que fazem parte dos marcadores bem como outros incluídos na lista da União Europeia (dibenzopirenos) bem como os produtos de transformação (derivados de alquil ou hidroxí-HPAs), a fim de alcançar um melhor conhecimento sobre os níveis e perfis de HPAs nos gêneros alimentícios (PLAZA-BOLAÑO et al., 2010).

É importante ressaltar que é imprescindível um maior trabalho de esclarecimento a população, que deve ser realizado com a finalidade de informar a presença desses contaminantes nos alimentos e os prejuízos causados a saúde. Também fornecer

GARCIA, L.P. et al. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em alimentos: uma revisão. **PUBVET**, Londrina, V. 8, N. 19, Ed. 268, Art. 1788, Outubro, 2014.

informações de relativas à melhores praticas ao cozinhar/assar os alimentos passíveis de contaminação e sua forma de minimizar essa formação, como o cozimento em forno a lenha, o ato de cozinhar com uma fonte de calor acima da carne, ou a separação da carne evitando contato com a fumaça pode resultar em alimentos contendo quantidades não significativas de HPAs. Isto sugere que, uma vez adotada tais modificações nas práticas culinárias, conseqüentemente se reduziria a exposição a este grupo de agentes cancerígenos.

## 9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[EC] EUROPEAN COMMISSION REGULATION (EC) n. 835/2011 de 19 de agosto de 2011. Amending Regulation (EC) n.1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. **Official Journal of European Union**, 20 de agosto de 2011. Disponível em: <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:215:0004:0008:EN:PDF>. Acesso em: 14 de janeiro de 2013.

[EC] EUROPEAN COMMISSION REGULATION n. 1881/2006 of 19 december 2006. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. **Jornal Oficial da União Européia**, 20 de dezembro de 2006. Disponível em: <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:364:0005:0024:EN:PDF>. Acesso em: 14 de janeiro.

[EC] EUROPEAN COMMISSION REGULATION n. 208/2005 amending regulation n. 466/2001 As regards polycyclic aromatic hydrocarbons. **Jornal Oficial da União Européia**, 4 de fevereiro 2005. Disponível em: <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2005:034:0003:0005:EN:PDF>. Acesso em: 14 de janeiro de 2013.

[FAO] FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION.CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION (CX/CF 08/2/9) (2008). Joint FAO/WHO food standards programme Codex Committee on contaminants in foods, second session. disponível em: [http://www.slv.se/upload/livstecknet/dokument/faktabank/livsmedelsteknik/CA\\_Co deOfPractice\\_PAH.pdf](http://www.slv.se/upload/livstecknet/dokument/faktabank/livsmedelsteknik/CA_Co deOfPractice_PAH.pdf). Acesso em 13 de janeiro de 2013.

[WHO] WORLD HEALTH ORGANIZATION. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Selected non- heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. Genebra, 1998. **Envarimental Health Criteria,202**.

AKCHA, F.; IZUEL, C.; BUDZINSKI, H.; BURGEOT, T. & NARBONNE, J.F. Enzymatic biomarker measurement and study of DNA adduct formation in B[a]P-contaminated mussel, *Mytilus galloprovincialis*. **Aquatic Toxicology**, v. 49, p. 269-287, 2000.

AL-RASHDAN, A.; HELALEH, M.; NISAR I. H. A. ;IBTISAM, A.; AL-BALLAM, Z. Determination of the Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Toasted BreadUsing Gas Chromatography Mass Spectrometry. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2010, 2010.

ANMAT (Administración Nacional de Medicamentos Alimentos y Tecnología médica). Código alimentario argentino, capítulo VII – alimentos grasos aceites alimentícios. Artículo 526 - Resolución Conjunta SPRyRS y SAGPyA Nº 122/2005 y 581/2005. Disponível em: [http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO\\_VII.pdf](http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_VII.pdf). Acesso em: 25 de maio de 2013.

ANMAT (Administración Nacional de Medicamentos Alimentos y Tecnología médica). Código alimentario argentino, capítulo XII – bebidas hídricas, água y agua gaseificada. Artículo 982 y 983 - (Resolución Conjunta SPRyRS y SAGPyA Nº 68/2007 y Nº 196/2007). Disponível em: [http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO\\_XII.pdf](http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_XII.pdf). Acesso em: 25 de maio de 2013.

ANMAT (Administración Nacional de Medicamentos Alimentos y Tecnología médica). Código alimentario argentino, capítulo XVI – correctivos y coadyuvantes. Artículo 1325bis - (Resolución 1541, 12.09.90). Disponível em: [http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO\\_XVI.pdf](http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_XVI.pdf). Acesso em: 25 de maio de 2013.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Resolução da Diretoria Colegiada RDC nº 274, de 22 de janeiro de 2005. Regulamento técnico para águas envasadas e gelo. Disponível em: [http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/agua\\_sub/arquivos/RDC\\_274\\_2005.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/agua_sub/arquivos/RDC_274_2005.pdf). Acesso em 26 de junho de 2013.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 2, de 15 de janeiro de 2007. Regulamento Técnico sobre Aditivos Aromatizantes. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/9a67750047457f218ac0de3fbc4c6735/RDC2\\_2007.pdf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/9a67750047457f218ac0de3fbc4c6735/RDC2_2007.pdf?MOD=AJPERES). Acesso em: 13 de janeiro de 2013.

BETTIN, S. M.; FRANCO, D. W. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em aguardentes. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, v. 25, n. 2, p. 234-238, 2005.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas a diesel – a questão de particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Química Nova**, v. 27, p. 472-482, 2004.

BRITO, C. F. de. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em sedimentos. Avaliação da represa Parque Pedroso, Santo André, SP.** 2009. 158 p. Dissertação (Mestre em Ciências na área de tecnologia nuclear - materiais) – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, associada à Universidade de São Paulo.

BRITO, E.M.S.; VIEIRA, E.D.R.; TORRES, J.P.M.; MALM, O. Persistent organic pollutions in two reservoirs along the Paraíba do sul-guandu river system, Rio de Janeiro, Brazil. **Química Nova**. São Paulo, v.28, n.6, p. 941-946, dez. 2005.

BUDZINSKI, H., MAZEAS, O., TRONCZYBSKI, J., DESAUNAY, Y., BOCQUENE, G., CLAIREAUX, G. Link between exposure of fish (Solea Solea) to PAHs and metabolites: Application to the "Erika" oil spill. **Aquatic Living Resourch**. v.17, p. 329-334, 2004.

CAMARGO, M. C. R.; ANTONIOLLI, P. R.; VICENTE, E. Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons content in different stages of soybean oils processing. **Food Chemistry**, v. 135, p. 937-942, 2012.

CAMARGO, M. C. R.; ANTONIOLLI, P. R.; VICENTE, E.; TFOUNI, S. A. V. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian soybean oils and dietary exposure. **Food Additives and Contaminants Part B**, v. 4, n. 2, p. 152-159, 2011.

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian vegetables and fruits. **Food Control**, v.14, p.49-53, 2003.

CAMARGO, M.; TFOUNI, S., VITORINO, S.H.P. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) em guaraná em pó (*Paullinia cupana*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos Campinas**, v.26, p. 230-234, 2006.

CAMARGO, M.; TFOUNI, S.; VITORINO, S.H.P. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) em guaraná em pó (*Paullinia cupana*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos Campinas**, v.26, p. 230-234, 2006.

CAMARGO, M.; TOLEDO, M. Avaliação da Contaminação de Diferentes Grupos de Alimentos por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. **Brazilian Journal Food Technology**, v.5, p. 19-26, 2002a.

CAMARGO, M.; TOLEDO, M. Chá-mate e café como fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) na dieta da população de Campinas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.22, p. 49-53, 2002b.

CARUSO, M. S. F.; ALABURDA, J. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - benzo(a)pireno: uma revisão. **Revista do instituto Adolfo Lutz**, v. 67, n. 1, 2008.

CAVRET, S., FEIDT, C. Intestinal metabolism of PAH: in vitro demonstration and study of its impact on PAH transfer through the intestinal epithelium. **Environ Research**. v. 98, p. 22-32, 2005.

CORDEIRO, L. H. **HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NOS SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DA LAGUNA DOS PATOS – RS**. 2003. 111 F. Dissertação (Mestre) – Programa pós-graduação em oceanografia física, química e geológica, Fundação Universidade Federal de Rio Grande.

DING, C.; NI, H. G.; ZENG, H. Parent and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in rice and implications for human health in China. **Environmental Pollution**, v. 168, p. 80-86, 2012.

DÓREA, H. S.; CARDOSO, M. G. das; NAVICKIENE, S.; EMÍDIO, E. S.; SILVA, T. C. S.; SILVA, M. M. S. Análise de Poluentes Orgânicos Tóxicos na Cachaça. **Revista da Fapese**, v. 4, p. 5-18, 2008.

DOST, K.; IDELI, C. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils and barbecued food by HPLC/UV-Vis detection. **Food Chemistry**, v. 133, p. 193-199, 2012.

EVANGELISTA, J. **Tecnologia de alimentos**. 2.ed. São Paulo:Atheneu, 2001. 652 p.

FALCO, G.; DOMINGO, J. L.; LLOBET, J. M.; TEIXIDO, A.; CASAS, C.; MULLER, L. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Foods: Human Exposure through the Diet in Catalonia, Spain. **Journal of Food Protection**, v. 66, p. 2325– 2331, 2003.

FARHADIAN, A.; JINAP, S.; HANIFAH, H. N.; ZAIDUL, I. S. Effects of meat preheating and wrapping on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in charcoal-grilled meat. **Food Chemistry**, v. 124, p. 141–146, 2011.

FARHADIAN, A.; JINAP, S.; FARIDAHB, A.; ZAIDULE, I. S. M. Effects of marinating on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (benzo[a]pyrene, benzo[b]fluoranthene and fluoranthene) in grilled beef meat. **Food Control**, v. 28, p. 420-425, 2012.

FERREIRA, A. S.; MENDES, A.; CRUZ, C. **Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HPAs)**. 2007. Portugal (Porto): Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto. Disponível em: [http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0708/q8\\_hap/index.html](http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0708/q8_hap/index.html). Acesso em: 18 de Janeiro de 2013.

FOTH, H.; KAHL, R.; KAHL, G. F. Pharmacokinetics of low doses of benzo(a)pyrene in the rat. **Food and chemical toxicology**, v. 26, p. 45-51, 1988.

GALINARO, C. A.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Profiles of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Brazilian Sugar Cane Spirits: Discrimination between Cachacúas Produced from Nonburned and Burned Sugar Cane Crops. **J. Agric. Food Chem.**, v. 55, p. 3141-3147, 2007.

GALINARO, C. A.; FRANCO, D. W. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) em cachaça, rum, uísque e álcool combustível. **Quim. Nova**, v. 32, p. 1447-1451, 2009.

GAO, Y.; WU, S. C.; YU, X. Z.; WONG, M. H. Dissipation gradients of phenanthrene and pyrene in the Rice rhizosphere. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 2596-2603, 2010.

GAO, Y.; XIONG, W.; LING, W.; WANG, H.; REN, L.; YANG, Z. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons between plant roots and water. **Plant Soil**, v. 311, p. 201–209, 2008.

GARBAN, B., BLANCHOU, H., MOTALAY-MASSEI, A., CHEVREUIL, M., OLLIVON, D. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 5395-5403., 2002.

GARCÍA-FALCÓN, M. S.; CANCHO-GRANDE B.; SIMAL-GÁNDARA, J. Minimal clean-up and rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in instant coffee. **Food Chemistry**, v. 90, p. 643-647, 2005.

GROVA, N., FEIDT, C., RYCHEN, G., LAURENT, F., LICHTFOUSE, E. Gas chromatography-mass spectrometry study of polycyclic aromatic hydrocarbons in grass and milk from urban and rural farms. **European Journal of Mass Spectrometry**, v. 6, p. 457-460, 2000.

GUILLÉN, M. D. **Food additives Contam.** v. 11, p. 669-684, 1994.

HARVEY; G. R. Mechanisms of carcinogenesis of polycyclic aromatic hydrocarbons. **The Journal of the International Society for Polycyclic Aromatic Compounds**, v.9, p. 1-23, 1996.

HEATH, J. S.; KOBLIS, K.; SAGER, S.; DAY, C. Risk assessment for total petroleum hydrocarbons. In: CALABRESE, E. J.; KOSTECKI, P. T. **Hydrocarbon Contaminated Soils**, v. 3, p. 267-302, 1993.

IARC - INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER 1985. **Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemical to Humans**, v.35. Lyon, France.

IARC - INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER 2013. **Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1-107**. Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>

JAQUES, R. J. S.; BENTO, F. M.; ANTONIOLLI, Z. I.; CAMARGO, F. A. D. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência Rural**, v.34, n. 4, p.1192-1201, 2007.

KAZEROUNI, N., SINHA, R., HSU, C. H., GREENBER, A., ROTHMAN, N.. Analysis of 200 food items for benzo[a]pyrene and estimation of its intake in an epidemiologic study. **Food and Chemical Toxicology**, v.39 p.423-436, 2001.

KIPOPOULOU, A. M.; MANOLI, E.; SAMARA, C. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area. **Environmental Pollution**, v. 106, p. 369-380, 1999.

KISHIKAWA, N.; WADA, M.; KURODA, N.; AKIYAMA, S.; NAKASHIMA, K. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in milk samples by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. **Journal of Chromatography B**, v. 789, p. 257-264, 2003.

KLASSEN, C.D. DOULL, J. AMDUR, M.O. **Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons**. New York: McGraw-Hill, 5<sup>th</sup> Edition, 1996. 1111 p.

KOBAYASHI, R.; OKAMOTO, R.A.; MADDALENA, R.L.; KADO, N.Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible grain: a pilot study of agricultural crops as a human exposure pathway for environmental contaminants using wheat as a model crop. **Environmental Research**, v.107, n.2, p.145-151, jun. 2008.

KONG, H. J., He, Y. GAO, J. Han, and X. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution on soybean stalk-based carbon. **Journal of Environmental Quality**, v 406, p.1737-1744, 2011.

KORENAGA, T.; LIU, X.; HUANG, Z. The influence of moisture content on polycyclic aromatic hydrocarbons emission during rice straw burning. **Chemosphere - Global Change Science**, v. 3, p. 117-122, 2001.

KOSS,G. TESSERAUX,I. Hidrocarbonos. In: Marquardt.H., Scharfer.S.G.,McClellan.R.O.,Welsch.F. **Toxicology**. San Diego: Marquardt. H et al., eds, 1999. p.603-624.

LAI, C. H.; CHEN, K. S.; WANG, H. K. Influence of rice straw burning on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural county of Taiwan. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, p. 1200-1207, 2009.

LI, X. Y.; LI, N.; LUO, H. D.; LIN, L. R.; ZOU, Z. X.; JIA, Y. Z.; LI, Y. Q. A Novel Synchronous Fluorescence Spectroscopic Approach for the Rapid Determination of Three Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Tea with Simple Microwave-Assisted Pretreatment of Sample. **J. Agric. Food Chem.**, v. 59, p. 5899–5905, 2011.

LIJINSKY, W.. The formation and occurrence of polynuclear aromatic hydrocarbons associated with food. **Mutation Research**. v.2593, nº 4, p. 251-261, 1991.

LIN, D.; TU, Y.; ZHU, L. Concentrations and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea. **Food and Chemical Toxicology**, v. 43, p. 41-48, 2005.

LIN, D.; ZHU, L. Factors Affecting Transfer of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Made Tea to Tea Infusion. **J. Agric. Food Chem.**, v. 54, p. 4350–4354, 2006.

LIN, D.; ZHU, L. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Pollution and Source Analysis of a Black Tea. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 52, p. 8268–8271, 2004.

LO, G.; SANDI, E. Polycyclic aromatic hydrocarbons (polinuclears) in foods. **Residue Reviews**, v.69, p.35-36, 1978.

LONDOÑO, V. A. G.; GARCIA, L. P.; SCUSSEL, V. M.; RESNIK, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in milk powders marketed in Argentina and Brazil. **Food Additives and Contaminants: Part A**, v. 30, n. 9, p. 1573-1580, 2013.

LOPES, A. W., ANDRADE, B. J. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p.497-516, 1996.

LORENZO, J. M.; PURRIÑOS, L.; BERMUDEZ, R.; COBAS, N.; FIGUEIREDO, M.; FONTÁN, M. C. G. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two Spanish traditional smoked sausage varieties: "Chorizo gallego" and "Chorizo de cebolla". **Meat Science**, v. 89, p. 105–109, 2011.

MARTENA, M. J.; GRUTTERS, M. M. P.; GROOT, H. N. de; KONINGS, E. J. M.; RIETJENS, I. M. C. M. Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in food supplements containing botanicals and other ingredients on the Dutch market. **Food Additives and Contaminants**, v. 28, p. 925–942, 2011.

MARTÍ-CID, R.; LLOBET, J. M.; CASTELL, V.; DOMINGO, J. L. Evolution of the dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in Catalonia, Spain. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, p. 3163–3171, 2008.

MARTORELL, I.; PERELLÓ, G.; MARTÍ-CID, R.; CASTELL, V.; LLOBET, J. M.; DOMINGO, J. L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in foods and estimated PAH intake by the population of Catalonia, Spain: Temporal trend. **Environment International**, v. 36, p. 424–432, 2010.

MASTANDREA, C., CHICHIZOLA, C., LUDUEÑA, B., SÁNCHEZ, H., ÁLVAREZ, H., GUTIÉRREZ, A. Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Riesgos para la salud y marcadores biológicos. **Acta Bioquím Clín Latinoam**, n. 39, p.27-36, 2005.

MAZEAS, O. **Evaluation de l'exposition des organismes aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans le milieu marin par le dosage des métabolites de HAP**. 2004. 261f. Tese (Doutorado em Biogeoquímica ambiental) - Laboratoire de Physico- et Toxicochimie (LPTC), L'Université Bordeaux I, França.

MCGRATH, T. E.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 66, p. 51–70, 2003.

MEIRE, R.O.; AZEREDO, A.; TORRES, M.J.P.; Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Oecologia Brasiliensis**, v.11, n.2, p. 188-201, 2007.

MO, C. H.; CAI, Q. Y.; TANG, S. R.; ZENG, K. Y.; WU, Q. T. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalic Acid Esters in Vegetables from Nine Farms of the Pearl River Delta, South China. **Arch Environ Contam Toxicol**, v. 56, p. 181–189, 2009.

MODICA, R.; FIUME, M.; GUAITANI, A.; BARTOSEK, I. Comparative kinetics of benz(a)anthracene, chrysene and triphenylene in rats after oral administration. I. Study with single compounds. **Toxicology Letters**, Ireland, v.18, p.103-109, 1983.

NEFF, J.M. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment Sources, fate, and biological effects**. London: Applied Science Publishers, 1979.

NETTO, A.D.P.; MOREIRA, J.C.; DIAS, A.E.X.O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A.S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v. 23, n.6, p.765-773, 2000.

NEVES, R. L. S. **Avaliação da contaminação de óleo no ambiente estatutário da Baía de Guanabara (RJ) pela determinação fluorimétrica de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) na bÍlis de peixes Mugil Liza**. 2006. 120 f. Dissertação (Mestre em Química Analítica) – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

NIEVA-CANO, M. J.; RUBIO-BARROSO, S.; SANTOS-DELGADO, M. J. Determination of PAH in food samples by HPLC with fluorimetric detection following sonication extraction without sample clean-up. **The Analyst**, v. 128, p. 1326-1331, 2001.

ORBEA, A.; ORTIZ-ZARRAGOITIA, M.; SOLE, M.; PORTE, C.; CAJARAVILLE, M. P. Antioxidant enzymes and peroxisome proliferation in relation to contaminant body burdens of PAHs and PCBs in bivalve molluscs, crabs and fish from the Urdaibai and Plentzia estuaries (Bay of Biscay). **Aquatic Toxicology**, v. 58, p. 75-98, 2002.

PAGE, D.S.; BOEHM, P.D.; DOUGLAS, G.S.; BENICE, A.E.; BURNS, W.A. & MANKIEWICZ, P.J. 1999. Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments record past human activity: A case study in Prince William Sound, Alaska. **Marine Pollution Bulletin**, v.38, n.4, p.247-266, 1999.

PARAÍBA, L. C.; QUEIROZ, S. C. N.; MAIA, A. H. N.; FERRACINI, V. L. Bioconcentration factor estimates of polycyclic aromatic hydrocarbons in grains of corn plants cultivated in soils treated with sewage sludge. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 3270–3276, 2010.

PARRISH, Z. D., WHITE, C. J., ISLEYEN, M., GENT, M. P. N. IANNUCCI-BERGER, W., EITZER, B.; KELSEY, W. MATTINA, M. I. Accumulation of weathered polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by plant and earthworm species. **Chemosphere**, v. 64, p. 609-618, 2006.

PAVEI, P. T. **Caracterização e estudo do comportamento de Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em Ecosistemas aquáticos contaminados pelas Atividades mineração de carvão.** 2007. Dissertação (Mestre em Ciências Ambientais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Universidade do Extremo Sul Catarinense.

PHILLIPS, D.H. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the diet. **Mutation Research**, v. 443, n. 1-2, p. 139-147, jul. 1999.

PINTO, J. I. A. **Estudo dos níveis de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Nodipectenodosus (Coquilles Saint'Jacques) de fazendas marinhas da Baía de Ilha Grande - RJ.** 2008. 85 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca/FIOCRUZ.

PLAZA-BOLAÑOS, P., FRENICH, A. G., VIDAL, J. L.. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food and beverages. Analytical methods and trends. **Journal of Chromatography**. p.6303-6326, 2010.

PUPIN, A. M., TOLEDO, M.C. Benzo(a)Pyrene in Brazilian vegetables oils. **Food Additive and Contaminants**, v.13, n.6, p. 639-646, sep. 1996.

RICE, C. A.; MYERS, M. S.; WILLIS, M. L.; FRENCH, B. L.; CASILLAS, E. From sediment bioassay to sh biomarker connecting the dots using simple trophic relationships. **Marine Environmental Research**, v. 50, p. 527-533, 2000.

SALGUEIRO, L. R. **Factores que Determinanla Presencia de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos como Contaminantes Agroambientales y Alimentarios.** 2008. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos) - Departamento de Química Analítica y Alimentaria, Universidad de Vigo.

SAMANTA, S. K.; SINGH, O. V.; JAIN, R. K. Polycyclic aromatic hydrocarbons environmental pollution and bioremediation. **Trends in Biotechnology**, v. 20, p. 243-248, 2002.

SCHLEDE, E., KUNTZMAN, R., CONNEY, A.H. Stimulatory effect of benzo(alpha)pyrene and phenobarbital pretreatment on the biliary excretion of benzo(alpha)pyrene metabolites in the rat. **Cancer Research**, v.30, p.2898-2904, 1970.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental Organic Chemistry.** Nova Iorque, Wiley, 1991. 681 p.

SERRATE, C. S.; TELES, C. R. A.; CIPOLLI, K. V. A. B; FURLANI, R. P. Z.; TFOUNI, S. A. Z. Formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) em café e sua transferência para a bebida. 2010. Disponível em: <http://www.iac.sp.gov.br/areadoinstituto/pibic/anais/2010/Artigos/RE10213.pdf>. Acesso em: 25 fevereiro de 2013.

SETTE, C. B. **Formação e identificação de metabolitos de fenantreno e homólogos alquilados em caranguejo *Ucides cordatus*.** 2010. 114 f. Dissertação (mestrado) - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

SIMKO, P. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives. **Journal of Chromatography B**, v. 770, p. 3-18, 2002.

SOUSA, M. M., NASCIMENTO, VL.V., Avaliação do teor de benzo(a)pireno em bacon comercializado em Terezina (PI). In: **Congresso, IV**. 2009. Belém. Disponível em: [http://connepi2009.ifpa.edu.br/connepi-anais/artigos/60\\_1601\\_406.pdf](http://connepi2009.ifpa.edu.br/connepi-anais/artigos/60_1601_406.pdf). Acesso em: 15 de janeiro de 2013.

STROOMBERG, G. J. **Pyrene metabolites in isopods (Crustácea) as biomarker for PAH exposure in terrestrial ecosystems**. Tese de doutorado, Institute of Ecological Science, Vrije Universiteit, Amsterdam, 176p., 2002.

TEIXEIRA, V. H.; CASAL, S.; OLIVEIRA, M. B. P. P. PAHs content in sunflower, soybean and virgin olive oils: Evaluation in commercial samples and during refining process. **Food Chemistry**, v. 104, p. 106–112, 2007.

TFOUNI, S. A. V., VITORINO, S. H. P., TOLEDO, M. C. d. F.. Efeito do processamento na contaminação de cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Food Science and Technology**. v.27, p.76-82, 2007.

UPSHALL, C.; PAYNE J. F.; HELLOU, J. Induction of MFO. Enzymes and production of bile metabolites in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to waste crankcase oil. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.12, p. 2105-2112, 1992.

VAN DER WIELEN, J. C., JANSEN, J. T.A., MARTENA, M. J., DE GROOT, H. N., IN'T VELD. P. H.. Determination of the level of benzo[a]pyrene in fatty foods and food supplements. **Food Additives and Contaminants**. n° 237, p. 709-714,2006.

VIEIRA, M. A. **Análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nas etapas do processamento da erva-mate (*Ilexparaguariensis*) e caracterização química dos resíduos da trituração para o desenvolvimento de produto**. 2009. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

VIVES, I., GRIMALT, J.O., GUITART, R. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos y la salud humana. **Apuntes de Ciencia y Tecnología**, n.3, p.45-51, set.2001.  
VOLLHARDT, K. P. C., SCHORE, N. E. **Química Orgânica: estrutura e função**. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.

WENZL, T.; SIMON, R.; KLEINER, J.; ANKLAM, E. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 7, 2006

WEY, M. Y.; CHEN, J. C.; WU, H. Y.; YU, W. J.; TSAI, T. H. Formations and controls of HCl and PAHs by different additives during waste incineration. **Fuel** **85**, p. 755-763, 2006.

WILLIAMS, P.; HORNE, P. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. 31 39 1995.

YANG, H. H.; TSAI, C. H.; CHAO, M. R.; SU, Y. L.; CHIEN, S. M. Source identification and size distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons during rice straw burning period. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 1266–1274, 2006.