

# 4 Hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP)

Amb el nom d'hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP) es coneix un grup constituït per més d'un centenar de compostos lipòfils, formats per dos o més anells de benzè, que tenen la característica de no tenir grups funcionals. Es troben sempre formant mesclades complexes, i un dels seus representants més estudiats és el benzo(a)pirè.

**Figura 12. Estructura química del benzo(a)pirè**



Tots els HAP presenten diferents graus de lipofília, toxicitat i persistència, que són més elevats com més gran és el nombre d'anells de la molècula.

Els hidrocarburs aromàtics policíclics provenen de la combustió incompleta de la matèria orgànica. La seva presència en el medi pot ser deguda a fonts naturals o antropogèniques.

Són components naturals d'algunes matèries orgàniques, les principals fonts de les quals són la torba, el lignit, el carbó i el petroli. També es troben en les emissions dels incendis forestals.

Els HAP són utilitzats a la indústria en la producció de clorur de polivinil i plastificants (naftalè), pigments (acenaftè i pirè), tints (antracè i fluorantè) i pesticides (fenantrè).

Les emissions més importants provenen de fonts antropogèniques com ara les següents:

- processament de carbó, petroli i gas natural
- plantes i fonderies d'alumini, ferro i acer
- calefaccions
- vehicles de motor
- fum de tabac
- fabricació i utilització de quitrans, asfalts i creosotes

Els HAP, especialment els de pes molecular alt, es dispersen en el medi ambient per via atmosfèrica, sovint adsorbits a les partícules de l'aire.

La contaminació d'aigües i sols es pot produir de forma secundària, per deposició d'aquestes partícules sobre la hidrosfera i la geosfera o per l'abocament directe de residus que en continguin.

Un cop en el medi poden experimentar fenòmens de degradació intensos (fotòlisi, biodegradació, etc.), per la qual cosa, a diferència d'altres contaminants com les dioxines o els PCB, no són considerats persistents.

#### 4.1 Vies d'exposició i toxicitat

La principal via d'exposició en éssers humans és l'alimentària. També poden ser absorbits per la pell o els pulmons, amb la qual cosa, altres possibles vies serien el contacte amb productes que en continguin o la inhalació d'aire pol·luït (trànsit, fum de llars de foc, cuines, fum de tabac, etc.). La via respiratòria, però, és més freqüent com a causa d'exposició laboral, majoritàriament en treballadors de refineries de petroli, pavimentació de carreteres, foneries d'alumini, mines de ferro i coure, i fàbriques d'aliments fumats.

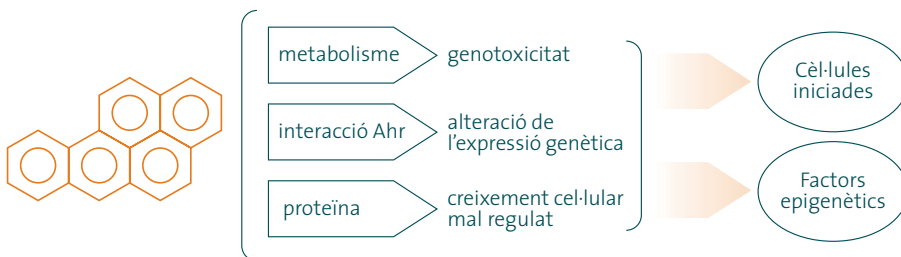
Els aliments crus presenten normalment nivells relativament baixos d'HAP, que es veuen notablement incrementats quan l'aliment és cuinat, sobretot quan és torrat, se sotmet a planxa, barbacoa, o bé és fumat. En aquests casos els valors detectats poden arribar fins als 100 µg/kg.

En la resta d'aliments, tot i existir una enorme variabilitat, les concentracions poden variar entre 0,01 i 10 µg/kg. Els valors màxims s'assoleixen en els aliments fumats, que poden arribar a 100 µg/kg.

Pel fet que els HAP sempre es presenten com a mescles de proporcions variables i canviants, el coneixement dels efectes de l'exposició humana a cada compost individual és molt limitat.

Quant a la seva toxicitat, poden tenir activitat mutagènica, és a dir, poden induir a l'alteració del material genètic i activitat carcinogènica, que pot portar a la producció de tumors. En general els HAP tenen activitat mutagènica, però hi ha evidència que alguns poden estar implicats en diferents estadis de la carcinogènesi (efectes epigenètics). És per això que es pot dir que els HAP actuen com a carcinògens complets.

**Figura 13. Mecanismes de carcinogenicitat dels hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP)**



Hi ha estudis que documenten que alguns compostos del grup poden actuar sobre el receptor Ah i per tant tenir efecte dioxina. La capacitat d'induir a l'activació del receptor Ah s'ha mesurat en comparació amb la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (TCDD) mitjançant els factors d'equivalència tòxica. Els de més toxicitat —com el benzo(k)fluorantè, el dibenzo(a,h)antracè o l'inde(1,2,3-c,d)pirè— són comparables a la TCDD.

L'EPA ha classificat alguns HAP, i en referència als analitzats en aquest estudi, inclou en el grup B2 (carcinògens humans probables, amb evidència suficient d'estudis realitzats en animals i evidència inadequada o inexistent a partir d'estudis epidemiològics): el benzo(a)antracè, benzo(a)pirè, el crissè, el dibenzo(a,h)antracè, el benzo(b)fluorantè, el benzo(g,h,i)perilè, el benzo(k)fluorantè i l'inde(1,2,3-c,d)pirè; en el grup D (no classificats a causa del caràcter inadequat de les dades sobre humans i animals): el fenantrè, l'antracè, el fluorantè, el pirè i l'acenaftilè; en el grup C (carcinògens humans possibles, amb evidència limitada d'estudis en animals i sense informació sobre els éssers humans): la naftalina; i no estan classificats l'acenaftè i el fluorè.

## 4.2 Valors de referència

### Nivells de seguretat toxicològica

L'EPA ha establert una dosi de referència basada en dades experimentals per a efectes no cancerígens per via digestiva, per a un petit nombre de representants dels HAP (taula 37).

#### Taula 37. Dosis de referència per a alguns hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP)

HAP	Dosis de referència (mg/kg/dia)
Antracè	0,3
Acenaftè	0,06
Fluorantè	0,04
Fluorè	0,04
Pirè	0,03

CQEDTC 2000-2002

### Potència carcinogènica

La potència carcinogènica per via oral (*slope factor*) només s'ha establert per al benzo(a)pirè, amb un valor de 7,3 per mg/kg/dia.

### Límits màxims en aliments

L'Ordre de 25 de juliol de 2001 (BOE 178, de 26 de juliol) estableix els següents continguts màxims de benzo(a)pirè, benzo(e)pirè, benzo(a)antracè, benzo(b)fluorantè, benzo(k)fluorantè, dibenzo(a,h)antracè, benzo(g,h,i)perilè, inde(1,2,3-c,d)pirè en l'oli de sàndia d'oliva:

Límit individual per a cada HAP	2 µg/kg
Límit conjunt per al sumatori dels vuit HAP	5 µg/kg

La reglamentació tecnosanitària de les aromes que es poden incorporar als aliments, aprovada pel Reial Decret 1477/90, estableix un contingut màxim de benzo(a)pirè de 0,03 mg/kg en la utilització d'aromes en els aliments consumits sense preparació.

No hi ha límits establerts a escala comunitària. En el si de la Comissió Europea es treballa per establir mètodes de presa de mostra i anàlisi per al control dels nivells de benzo(a)pirè en aliments.

## 4.3 Resultats de les anàlisis dels aliments

S'han analitzat els setze HAP que l'EPA recomana mesurar en aliments (EPA, 1984b), ja que que es considera que són els principals HAP contaminants, i es fan servir habitualment com a llista de referència per a les anàlisis d'aliments:

Naftalina	Acenaftilè	Acenaftè	Fluorè
Fenantrè	Antracè	Fluorantè	Pirè
Benzo(a)antracè	Crissè	Benzo(b)fluorantè	Benzo(k)fluorantè
Benzo(a)pirè	Dibenzo(a,h)antracè	Benzo(g,h,i)perilè	Inde(1,2,3-c,d)pirè

A la taula 38 es presenten les concentracions detectades en els aliments.

**Taula 38. Concentració d'hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP) en aliments**

HAP	Carn i derivats	Peix i marisc	Verdures i hortalisses	Tubercles	Fruites	Ous	Llet	Derivats lactis	Cereals	Llegums	Greixos	Total
Naftalina	1,277	0,927	0,064	0,499	0,179	0,620	0,272	0,876	1,563	0,097	0,507	<b>6,881</b>
Acenaftilè	0,330	0,218	0,070	0,185	0,144	0,234	0,106	0,395	0,893	0,224	1,167	<b>3,966</b>
Acenaftè	0,048	0,110	0,012	0,034	0,023	0,023	0,013	0,079	0,159	0,022	0,117	<b>0,010</b>
Fluorè	0,666	0,223	0,032	0,064	0,026	0,059	0,024	0,072	0,261	0,050	0,162	<b>1,639</b>
Fenantrè	4,638	2,334	0,191	0,623	0,356	0,827	0,399	1,556	3,739	0,542	1,467	<b>16,672</b>
Antracè	0,180	0,110	0,015	0,069	0,018	0,023	0,011	0,056	0,131	0,045	0,185	<b>0,843</b>
Fluorantè	1,920	0,968	0,113	0,444	0,037	0,274	0,111	0,870	1,434	0,356	0,872	<b>7,399</b>
Pirè	2,437	0,816	0,138	0,765	0,034	0,057	0,236	1,477	2,708	0,386	1,683	<b>10,737</b>
Benzo(a)antracè	0,414	0,383	0,041	0,171	0,014	0,066	0,059	0,265	0,717	0,164	0,567	<b>2,861</b>
Crissè	0,836	0,670	0,117	0,267	0,025	0,099	0,199	0,474	1,105	0,389	0,918	<b>5,099</b>
Benzo(b)fluorantè	0,265	0,385	0,028	0,142	0,016	0,023	0,030	0,072	0,413	0,141	0,175	<b>1,69</b>
Benzo(k)fluorantè	0,094	0,150	0,015	0,060	0,014	0,023	0,016	0,056	0,226	0,079	0,162	<b>0,895</b>
Benzo(a)pirè	0,098	0,235	0,013	0,063	0,014	0,023	0,011	0,078	0,262	0,058	0,272	<b>1,127</b>
Dibenzo(a,h)antracè	0,038	0,075	0,007	0,029	0,014	0,023	0,011	0,040	0,102	0,022	0,117	<b>0,478</b>
Benzo(g, h,i)perilè	0,150	0,259	0,024	0,121	0,014	0,023	0,023	0,229	0,653	0,144	0,215	<b>1,855</b>
Inde(1,2,3-c,d)pirè	0,042	0,030	0,007	0,070	0,014	0,023	0,011	0,040	0,089	0,022	0,100	<b>0,448</b>
<b>Total</b>	<b>13,434</b>	<b>7,894</b>	<b>0,887</b>	<b>3,606</b>	<b>0,946</b>	<b>2,423</b>	<b>1,532</b>	<b>6,636</b>	<b>14,454</b>	<b>2,742</b>	<b>8,683</b>	<b>63,237</b>

En µg/kg.

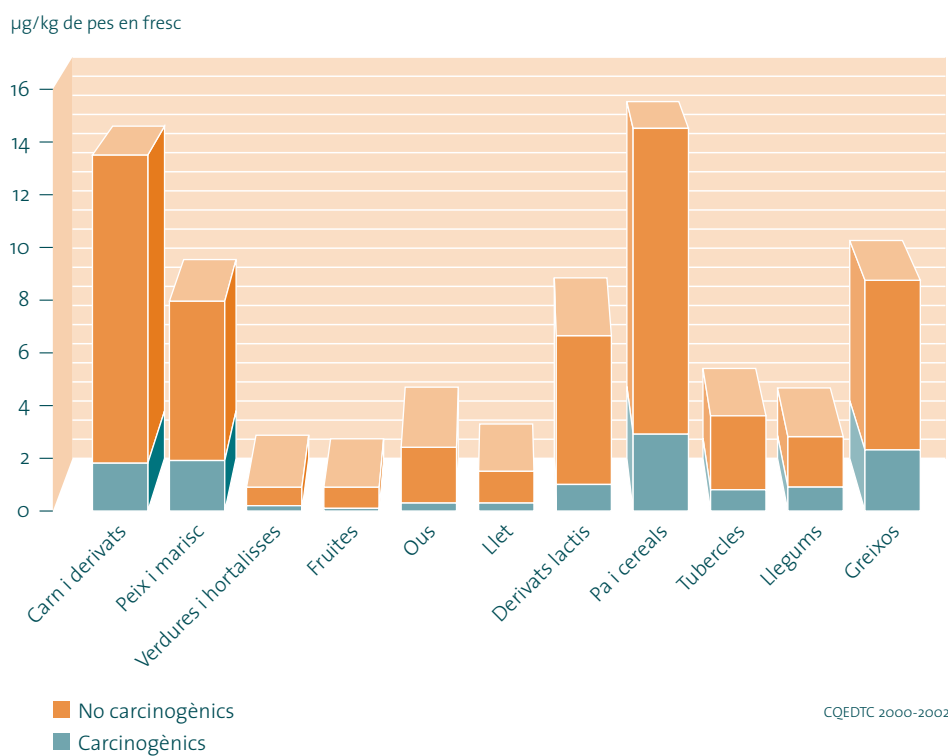
CQEDTC 2000-2002

Com es pot observar, l'hidrocarbur majoritari en el conjunt d'aliments i en tots els grups estudiats és el fenantrè, a excepció dels tubercles i els greixos, on predomina el pirè.

Els nivells més elevats s'han detectat en els cereals i la carn, seguits dels greixos, el peix i el marisc i els lactis. Els aliments amb menor contingut són les verdures, les fruites i la llet.

Quant als greixos, cal dir que malgrat que el seu contingut en HAP és moderadament alt en relació amb la resta de grups, en els olis d'oliva i de gira-sol analitzats s'han trobat nivells de contaminació molt per sota dels límits que estableix la normativa vigent per a l'oli de sansa d'oliva.

El 20% dels HAP detectats correspon a compostos classificats com a probables carcinògens. A la figura 14 es representen les concentracions d'hidrocarburs aromàtics policíclics detectades en aliments, i s'hi diferencia la quantitat que correspon als HAP carcinogènics i als HAP no carcinogènics.

**Figura 14. Concentracions d'hidrocarburs aromàtics policíclics (carcinogènics i no carcinogènics) en aliments**

Els grups d'aliments que presenten una concentració superior de HAP carcinogènics són els cereals, amb 2,9 µg/kg, el peix, amb 1,9 µg/kg, i la carn, amb 1,8 µg/kg.

Quant al benzo(a)pirè, les concentracions més elevades s'han detectat en greixos, amb 0,272 µg/kg, cereals, amb 0,262 µg/kg, i peix i marisc, amb 0,235 µg/kg.

#### 4.4 Ingesta diària estimada. Contribució dels aliments a la ingesta

A la taula 39 es presenta la ingesta diària estimada d'hidrocarburs aromàtics policíclics per a un home adult.

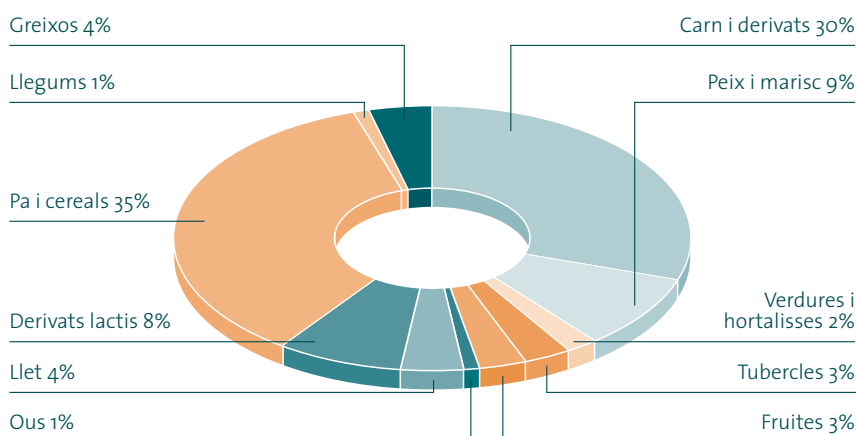
**Taula 39. Ingesta diària d'hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP)**

Aliments	Consum d'aliment per un home adult (g/dia)	Ingesta diària de HAP (µg/dia)
Carn i derivats	185	2,49
Peix i marisc	92	0,73
Verdures i hortalisses	226	0,20
Tubercles	74	0,27
Fruites	239	0,23
Ous	34	0,08
Llet	217	0,33
Derivats lactis	106	0,70
Pa i cereals	206	2,98
Llegums	24	0,07
Greixos	41	0,36
<b>Total</b>	<b>1.444</b>	<b>8,42</b>

CQEDTC 2000-2002

A la figura 15 es representa la contribució dels grups d'aliments a la ingesta diària de HAP. Els grups majoritaris són: pa i cereals, amb el 35,4%, carn i derivats, amb el 29,5%, i peix i marisc, amb el 8,63%. Els greixos tan sols aporten un 4,2% a la ingesta diària per motiu de la baixa proporció en què són aportats a la dieta.

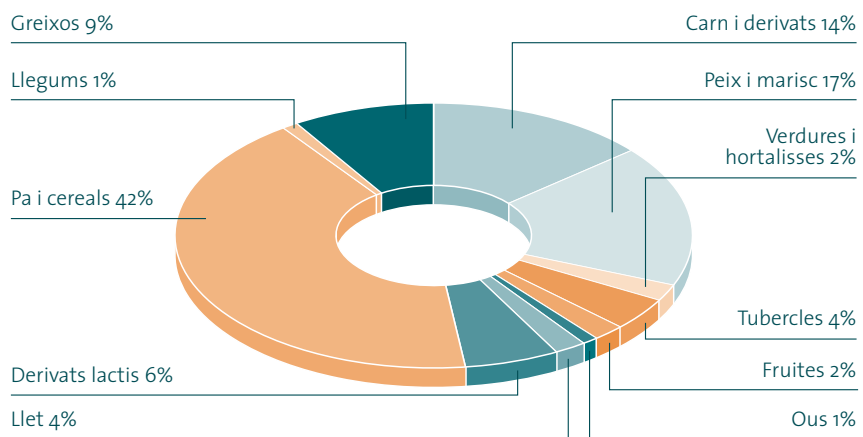
**Figura 15. Contribució dels aliments a la ingesta d'hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP)**



CQEDTC 2000-2002

Pel que fa al benzo(a)pirè, un 42% de l'ingerit prové dels cereals, mentre que un 17% procediria del peix i un 14% de la carn. Cal destacar que, mentre que la concentració d'aquest contaminant en greixos és la més elevada detectada en aliments, l'aportació que fan els greixos a la dieta és tan sols del 8,6% (figura 16).

**Figura 16. Contribució dels aliments a la ingesta diària de benzo(a)pirè**



CQEDTC 2000-2002

#### 4.5 Ingesta diària estimada per grups de població

A la taula 40 es presenta la ingesta diària de HAP per grups de població.

**Taula 40. Ingesta diària estimada d'hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP) per grups de població**

Grups de població	Ingesta de HAP (µg/dia)
Homes	8,42
Dones	6,28
Nens i nenes	7,36
Adolescents	8,20
Persones més grans de 65 anys	6,33

CQEDTC 2000-2002

## 4.6 Avaluació del risc

No s'observa una variació significativa en la ingesta d'HAP en funció de l'edat. Això no obstant, si es compara la ingesta en funció del pes corporal, els infants de 4 a 9 anys presenten un valor més alt que els adults (taula 41). Això és degut al fet que el consum d'aliments per quilogram de pes corporal en els nens és superior al dels adults.

**Taula 41. Ingesta diària d'hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP) per grups d'edat**

Grups de població	Ingesta diària d'HAP (µg/kg/dia)
Homes	0,12
Dones	0,11
Nens i nenes	0,31
Adolescents	0,15
Persones més grans de 65 anys	0,10

CQEDTC 2000-2002

Per als compostos que tenen una dosi de referència establerta, l'avaluació es fa a terme individualment, i s'observa una ingesta diària per quilogram de pes corporal per a tots els grups de població estudiats baixa, molt per sota de la dosi de referència establerta (taula 42).

**Taula 42. Hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP) amb dosi de referència establerta. Ingesta diària relativa al pes**

Ingesta diària (mg/kg)	Antracè	Acenaftè	Fluorantè	Fluorè	Pirè
Homes	1,41·E-6	1,06·E-6	1,45·E-5	3,29·E-6	2,01·E-5
Dones	1,00·E-6	1,00·E-6	2,00·E-5	3,00·E-6	2,00·E-5
Nens i nenes	3,70·E-6	3,03·E-6	3,95·E-5	8,03·E-6	5,80·E-5
Adolescents	2,00·E-6	1,00·E-6	2,00·E-5	4,00·E-6	3,00·E-5
Persones més grans de 65 anys	1,00·E-6	1,00·E-6	1,00·E-5	3,00·E-6	2,00·E-5
Dosi de referència*	0,3	0,06	0,04	0,04	0,03

\*Segons l'EPA.

CQEDTC 2000-2002

La major ingesta s'atribueix al pirè, que representa un 0,07% de la dosi de referència establerta per a aquest compost.

Els nens són el grup de població on s'assoleixen ingestes més elevades, però que en cap cas arriben al 0,2% de la dosi de referència que l'EPA estableix per a cada compost.

Si considerem que el valor de potència carcinogènica del benzo(a)pirè és de 7,3 mg/kg/dia, el risc carcinogènic estimat per a un individu adult, durant un període de vida de setanta anys, és de  $2,5 \cdot 10^{-7}$ .

Aquesta xifra indica un valor de probabilitat d'increment de càncer, durant setanta anys de vida d'una persona, atribuïble a l'exposició per via alimentària al benzo(a)pirè, de 2,5 casos per 10.000.000 persones.

Per a totes les poblacions estudiades, el risc és inferior a  $10^{-6}$ , per tant la ingesta diària no suposa un augment significatiu del risc carcinogènic per benzo(a)pirè.



## 4.7 Altres estudis

A la taula 43 es presenten les ingestes diàries estimades d'hidrocarburs aromàtics policíclics obtingudes en diferents estudis. Malgrat la dificultat que presenta comparar dades —ateses les diferències metodològiques de cada estudi—, podem detectar en tots un perfil similar.

**Taula 43. Ingesta diària d'hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP). Resultats d'altres estudis**

HAP	Regne Unit	Holanda	Itàlia	Catalunya
Fenantrè	NE	0,87-4,51	NE	2,370
Antracè	NE	0,03-0,64	NE	0,100
Fluorantè	0,99	0,99-1,66	1,02	0,976
Pirè	1,09	NE	0,18	1,468
Crissè*	0,5	0,86-1,53	0,83	0,641
Benzo(b)fluorantè *	0,18	0,31-0,36	0,16	0,216
Benzo(k)fluorantè *	0,06	0,10-0,14	0,04	0,107
Benzo(a)pirè*	0,25	0,12-0,29	0,12	0,128
Dibenzo(a,h)antracè*	0,03	NE	<0,01	0,055
Benzo(g, h,i)perilè	0,21	0,20-0,36	<0,01	0,246
Inde(1,2,3-c,d)pirè*	0,00	0,08-0,46	NE	0,051

NE: no estudiat.

CQEDTC 2000-2002

Fonts: Regne Unit: Dennis i col., 1983; Holanda: De Vos i col., 1990; Itàlia: Lodovici i col., 1995; Aquest estudi.

\* Evidència suficient o limitada de carcinogenicitat en animals de laboratori. IARC, 1983.