

ARSENICO NELLE ACQUE E NEGLI ALIMENTI: PARANOIA O LEGITTIMA PAURA?

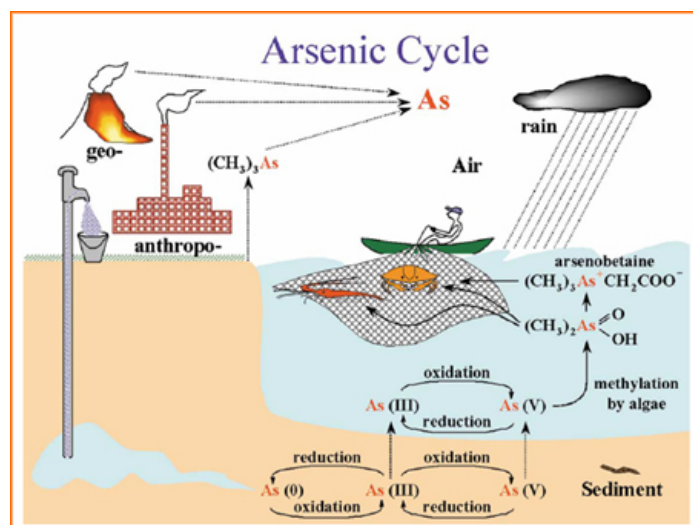
L'arsenico è un elemento afferente alla classe dei semi-metalli presente naturalmente sulla crosta terrestre e nelle acque in piccole concentrazioni. Generalmente si presenta in natura in tre differenti forme allotropiche e presenta 4 diversi numeri di ossidazione. La forma elementare (As) cioè la più stabile è rappresentata da un solido cristallino grigio-argento, non coeso e fragile che si ossida se esposto all'aria. L'arsenico è un membro del gruppo Va della tavola periodica che si lega con estrema facilità a molti elementi.

Dal punto di vista chimico, l'arsenico è molto simile al suo omologo, il fosforo, al punto tale da poterlo parzialmente sostituire in molte reazioni biochimiche, è infatti così che si esplicano la quasi totalità dei suoi effetti tossici

FONTI

Come già detto questo semi-metallo fortunatamente non si trova sulla crosta terrestre in dosaggi elevati. Anche se però non uniformemente distribuiti. Ha infatti una bassa concentrazione media, quantificabile in 1,8 mg/kg.

L'arsenico atmosferico risulta provenire da varie fonti: i vulcani liberano circa 3000 tonnellate all'anno ed i microorganismi liberano metilarsine volatili nella misura di 20.000 tonnellate all'anno. Ma la vera imputata principale per l'immissione di As in forme volatili è l'attività umana, responsabile infatti, della liberazione in aria di più di 80.000 tonnellate all'anno derivanti perlopiù dalla combustione dei carburanti fossili.



Purtroppo però l'insieme delle attività antropiche è imputabile anche per molti altri tipi di inquinamenti sempre riguardanti questo elemento. Infatti nonostante la maggior parte dell'As terrestre presente sia prontamente estraibile ed utilizzabile sotto forma di arsenopirite (minerale in cui sono legati tra loro As, Fe e S), l'arsenico non viene estratto in questa forma. È invece ottenuto come sottoprodotto dalla raffinazione di minerali ed altri metalli, come ad esempio rame e piombo e questo fa pensare all'imponenza di inquinamenti incrociati ed inevitabili che queste produzioni industriali e minerarie si trascinano dietro. La produzione mondiale di arsenico, sotto forma del relativo ossido, è intorno a 50.000 tonnellate all'anno, molto al di sopra della richiesta industriale. La Cina è il paese esportatore principale, seguito da Cile e Messico.

DIFFUSIONE

Il ciclo dell'arsenico si è di molto ampliato come conseguenza dell'interferenza umana (prima la sua presenza e mobilitazione nei biosistemi era perlopiù dovuta a fenomeni di erosione). A causa di ciò grandi quantità di questo elemento finiscono nell'ambiente e negli organismi viventi con gravissimi danni acuti e cronici, anche se durante la sua permanenza in habitat e catene alimentari può subire processi di parziale detossificazione, passando da forme inorganiche a quelle organiche.

Gli usi principali dell'arsenico riguardano la fabbricazione del vetro, la produzione di leghe con rame e zinco e la produzione di semiconduttori. Composti dell'arsenico sono anche utilizzati in medicina veterinaria, oppure come pesticidi ed infine come conservanti per il legno. Numerose fonti riportano che fino a circa metà del XX secolo l'arseniato di piombo veniva usato come pesticida

sugli alberi da frutto. Addirittura in campo alimentare, diversi resoconti riportano l'uso di arseniato di rame come colorante per prodotti dolciari fino al 1800.

TOSSICITA' ED ESPOSIZIONE

È ormai scientificamente stato accertato che le forme inorganiche dell'arsenico sono più tossiche di quelle organiche. Normalmente le specie inorganiche si trovano nei sedimenti naturali o in corrispondenza di intense e specifiche attività industriali. Proprio per tale tossicità i composti inorganici dell'As sono stati inseriti nel gruppo 1 dall'*International Agency for Research on Cancer* "IARC", del quale fanno parte tutti quei composti **sicuramente** cancerogeni per l'uomo. L'*Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare* "EFSA" riporta con maggiore incidenza casi di tumori della pelle, dei polmoni e della vescica.

Queste specie decisamente pericolose (As III e As V) risultano prevalentemente riscontrabili in analisi ambientali o comunque nei primi anelli della catena alimentare, perché come già detto in tutti i viventi c'è una forte tendenza ad organicare questo metalloide per renderlo più eliminabile o comunque meno tossico.

Valutando la presenza di As nei corpi idrici bisogna prima di tutto capire il grado di ossigenazione di queste acque. In un ambiente ossidante la forma in cui prevalentemente si trova l'arsenico è quella pentavalente (arseniati). Viceversa in un ambiente riducente come per esempio potrebbe essere quello lacustre o paludoso (ma anche più semplicemente quello di una risaia) la forma sicuramente più riscontrata è quella trivalente (arseniti), che poi è anche la più tossica.

Purtroppo però, come fa notare il gruppo di esperti scientifici dell'EFSA sui contaminanti nella catena alimentare (CONTAM) nel suo parere scientifico sull'arsenico negli alimenti (2009) finora quasi tutti i dati sulla presenza di arsenico negli alimenti, riportano solo l'arsenico totale, senza distinzioni tra le varie specie di arsenico.

Poiché numerose ricerche hanno dimostrato che l'arsenico è in genere presente in forme organiche, meno tossiche, sono evidentemente necessari dati di speciazione. Risulta perciò evidente che un risk assessment che non tenesse conto delle diverse specie, ma considerasse l'arsenico presente come se fosse esclusivamente arsenico inorganico, porterebbe ad una sovrastima del rischio per la salute derivante dall'esposizione alimentare ad arsenico.

Per valutare il grado di pericolosità di un contaminante involontario come l'arsenico bisogna addentrarsi in studi di tossico-cinetica utilizzando strumenti (per esempio l'ADME, acronimo di Assorbimento, Distribuzione, Metabolismo, Eliminazione) utili nel descrivere le sorti di un contaminante chimico all'interno di un organismo.

L'arsenico inorganico viene ben assorbito dall'apparato gastroenterico e a livello polmonare generalmente oltre il 50% della dose assunta. I composti di arsenicali organici sono generalmente considerati poco assorbibili e il loro assorbimento è relativo alla loro idrosolubilità. Inoltre tali composti, una volta assorbiti, vengono facilmente eliminati con le feci e le urine; infatti sono soggetti a biometilazione epatica detossificante, pertanto gli arsenicali organici sono meno tossici e più facilmente escreti. L'arsenico inorganico può invece passare la placenta e determinare un danno fetale

L'esposizione all'arsenico può essere più elevata per le persone con professioni legate al suo impiego, per i forti bevitori di vino, per le persone che vivono o lavorano in edifici costruiti con legno trattato con vecchi metodi tradizionali (ora dichiarati illegali). Inoltre ne andrebbe monitorata

l'esposizione anche per coloro che vivono in corrispondenza di siti rurali dove in passato sono stati utilizzati pesticidi contenenti arsenico.

L'esposizione cronica a questo elemento potrebbe causare molti effetti avversi sulla salute, quali irritazione dello stomaco e degli intestini, produzione ridotta di globuli rossi e bianchi del sangue, cambiamenti della pelle e irritazione dei polmoni. Si ipotizza che l'assorbimento di quantità anche modeste di arsenico inorganico possa significativamente innalzare le probabilità di sviluppo del cancro, soprattutto della pelle, di cancro polmonare, di cancro al fegato e di cancro linfatico.

Un'esposizione acuta ad arsenico inorganico può produrre sterilità e false gestazioni nelle donne e può causare disturbi alla pelle, bassa resistenza alle infezioni, disturbi a cuore e danni al cervello sia negli uomini che nelle donne. Per concludere, l'arsenico inorganico può direttamente danneggiare il DNA. Generalmente la dose di arsenico considerata letale è pari a 100 mg. L'arsenico organico sembra che non possa causare né cancro, né danni diretti al DNA.

Nel marzo del 2014 l'EFSA ha aggiornato la sua analisi sulla presenza di arsenico negli alimenti in Europa. L'analisi ha incluso circa 3 000 dati campione sull'arsenico inorganico. Gli specialisti in materia di gestione dei dati dell'Autorità hanno inoltre affinato le proprie stime dell'esposizione alimentare cronica all'arsenico inorganico utilizzando informazioni desunte dalla banca dati dell'EFSA sui consumi alimentari.

Questa recente analisi ha modificato al ribasso l'esposizione alimentare all'arsenico inorganico stimate sempre dall'EFSA nel 2009. La precisione delle stime è stata migliorata utilizzando dati sul consumo e sulla speciazione, che non erano disponibili nel 2009, e una classificazione più dettagliata degli alimenti.

Contrariamente alla massima parte degli altri contaminati tossici (es. Pb, Cd), Non esistono limiti massimi cogenti per legge di arsenico negli alimenti, a dimensione di Unione europea. Ricordiamo però che alcuni Stati membri dispongono di proprie linee guida e normative nazionali.

CIBI PIU' FREQUENTEMENTE CONTAMINATI

ACQUA

Sicuramente il rischio principale per l'uomo risiede nel consumo di acqua potabile. Come già visto infatti le acque delle falde freatiche possono contenere alte concentrazioni di questo contaminante, e soprattutto in modo non omogeneamente distribuito, a livello geografico e temporale.

Su scala mondiale sono in corso delle vere e proprie epidemie per avvelenamento da arsenico (per esempio in Bangladesh). Infatti al momento dello scavo di pozzi, comunque necessari per non attingere acqua da corpi idrici superficiali, (contaminati da batteri) non si sono svolte le dovute analisi sulle concentrazioni di As. Ora si stima che circa 57 milioni di persone bevano acqua da pozzi con concentrazioni di arsenico al di sopra dei limiti massimi di 50 parti per miliardo stabiliti dall'organizzazione mondiale per la sanità. Si pensa che molti altri paesi del sudest asiatico, come Vietnam, Cambogia e Tibet, abbiano ambienti geologici sotterranei tali da provocare la stessa alta concentrazione di arsenico nelle acque sotterranee.

Facendo riferimento al nostro paese ricordiamo che 10 µg/L è la quota di arsenico permessa dalla legge per l'acqua potabile. Per anni, a colpi di deroghe alla legge, alcuni comuni italiani hanno superato questo limite nei loro acquedotti. In alcuni casi si sono raggiunti livelli addirittura cinque volte superiori al limite consentito. A rischio l'acqua che sgorga dai rubinetti delle case di centinaia di comuni disseminati soprattutto nel Lazio (91 zone) e in Toscana (19 zone). Per porre un freno a

questa situazione, nell'ottobre del 2010 la Commissione europea ha stabilito un limite massimo consentito di 20 microgrammi per litro (pur essendoci già una normativa nazionale cogente). “Se la concentrazione di arsenico è maggiore”, afferma la Commissione, “si va incontro a rischi sanitari superiori, in particolare alcune forme di cancro”, vietandone di fatto l'uso alimentare. Questo significa che, se la concentrazione è maggiore al limite, l'acqua non può essere bevuta, né usata per cucinare.

Tra l'altro, almeno per questo tipo di contaminazione, l'uomo sembra uscirne moderatamente disculpato visto che la presenza di As inorganico nelle acque di falda sembra sia dovuta principalmente alla somma delle attività erosive naturali.

RISO

Tradizionalmente i prodotti dell'agricoltura (perlomeno quelli europei) si sono sempre considerati generalmente esenti da questo tipo di contaminazione. Ultimamente invece studi stanno dimostrando che questo elemento può contaminare partite di cereali, anche in modo puntiforme. A questo proposito non si può non menzionare il riso e i suoi derivati. Questo prodotto infatti presenta peculiarità che lo rendono particolarmente esposto a questo problema (basti pensare alle modalità di coltivazione (anche se l'acqua di risaia non è inquinata promuove comunque un ambiente anossico e perciò riducente: arseniato → arsenito). In più anche il carattere di commodity rende il riso più problematico (interi popoli basano la loro alimentazione su questo cereale, ma anche i celiaci!) infine i prodotti a base di riso del continente asiatico (dove non esiste la stessa sensibilità che ha l'Europa sulla food safety) sono molto globalizzati e mediamente ottenuti con materie prime più esposte a pesticidi arseniosi. Nel riso la metà di As presente è costituita dalla forma inorganica, ed i suoi livelli si attestano in un range compreso tra 0.1 e 0.4 mg/Kg sulla massa secca (Sun *et al.*, 2008; Meharg *et al.*, 2009).

In Gran Bretagna (paese dotato di una legge che norma i livelli massimi di As negli alimenti) nel 2009 è partita una allerta del RASFF per una partita di bevande a base di riso per l'eccessiva presenza di arsenico).

PRODOTTI ITTICI

Infine non si possono citare i prodotti ittici in generale, e con particolare attenzione ai mitili e crostacei. Questa, infatti, dopo acque potabili e riso e derivati (soprattutto di provenienza asiatica) è la terza classe di alimenti in cui la contaminazione da As è significativamente più probabile.

Purtroppo per i prodotti ittici risulta ancora più difficile predire le contaminazioni e perciò anche per questo sono indicati dal gruppo CONTAM come “sorvegliati speciali”. Julshamn *et al.* 2004 riporta valori totali di arsenico compresi tra 2 e 60 mg/Kg su massa secca. Inoltre la situazione per questi prodotti è più complicata perché per la loro posizione nella catena alimentare possono già essere contaminati da specie organiche dell'arsenico es. Arsenobetaina e perciò, anche se meno tossiche, più difficilmente quantificabili dal punto di vista analitico.

CONCLUSIONI

Anche in seguito al parere dell'EFSA per mezzo del suo gruppo di esperti sui contaminanti della catena alimentare, risulta più che mai necessario intraprendere azioni più forti e decise, soprattutto in materia di prevenzione.

L'introduzione, da un lato di limiti più stringenti e dall'altro da controlli più capillari, porteranno ad una diminuzione dell'esposizione di all'arsenico a partire soprattutto dall'acqua potabile.

L'obiettivo è stare abbondantemente al di sotto del provvisorio limite tollerabile settimanale (15 µg per Kg di peso corporeo), stabilito dal comitato sugli additivi alimentari della FAO/WHO. Perlomeno nelle commodities di provenienza europea.

Il problema dell'arsenico non deve essere sottovalutato, l'alimentazione ne è di gran lunga la prima fonte di assorbimento, e un regolamento comunitario che ne fissi i limiti massimi è da più parti auspicato. Per dimostrare ancora una volta che l'Europa è dalla parte dei consumatori e cittadini.



Fonti e sitografia:

Sito ufficiale EFSA:

- Scientific Opinion on Arsenic in Food EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM)
- Scientific report of EFSA: dietary exposure to inorganic arsenic in the European population

<http://www.ing.unitn.it> : Metallurgia dei Metalli non ferrosi. I metalli pesanti e la loro tossicità per gli organismi biologici

www.meteoweb.eu

www.altroconsumo.it/testsalute