



Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
delle Regioni Lazio e Toscana



## EMERGENCY EXPO 2014

La Veterinaria nelle Emergenze: esperienze e  
prevenzione in Sanità Pubblica



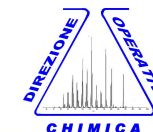
## ARSENICO E VECCHI ALIMENTI



Polo Fieristico Expo Latina - 16 maggio 2014



Alessandro Ubaldi – Laboratorio Contaminanti - D.O. CHIMICA - IZSLT



# ARSENICO

Proprietà : elemento dalle caratteristiche di METALLOIDE o SEMIMETALLO, Numero Atomico pari a 33 e Massa Atomica Relativa di 74,92 a.m.u.

	13	14	15	16	17
2	B Boron	C Carbon	N Nitrogen	O Oxygen	F Fluorine
3	Al* Aluminium	Si Silicon	P Phosphorus	S Sulfur	Cl Chlorine
4	Ga Gallium	Ge Germanium	As Arsenic	Se Selenium	Br Bromine
5	In Indium	Sn Tin	Sb Antimony	Te Tellurium	I Iodine
6	Tl Thallium	Pb Lead	Bi Bismuth	Po* Polonium	At* Astatine

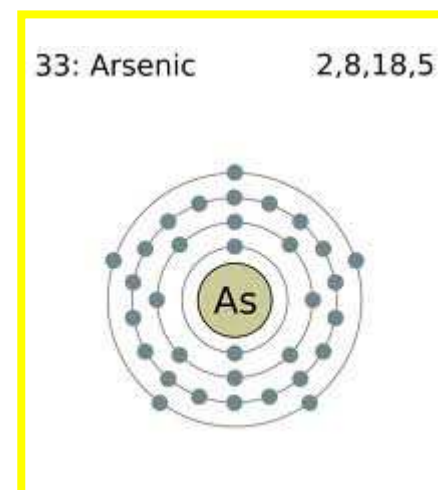
Commonly included

Less commonly included

Uncommonly included

Rarely included

\*The metalloid  
status of Al, Po  
and At is disputed.





Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
delle Regioni Lazio e Toscana

# ARSENICO

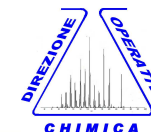
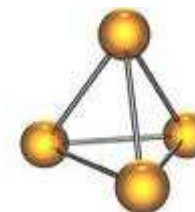


## Forme *allotropiche* dell'Arsenico

As – grigio : densità 5.7g/ml, solido semiconduttore;



As – giallo ( $\text{As}_4$ ) : densità 1.97g/ml, tenero e ceroso, molto volatile ed *estremamente tossico*





Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
delle Regioni Lazio e Toscana

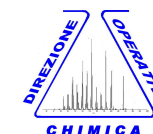
## ARSENICO – Cenni storici



- La sua scoperta viene attribuita ad Alberto Magno, religioso domenicano alchimista del XII secolo.
- Usato per rafforzare metalli (Piombo e Rame);
- Usato per produrre pesticidi (preservanti del legno, erbicidi e insetticidi);
- Usato nei Pigmenti Coloranti ( $\text{As}_2\text{S}_3$  and  $\text{As}_4\text{S}_4$ )



Albertus Magnus



Arsenico e Vecchi Alimenti – A. Ubaldi



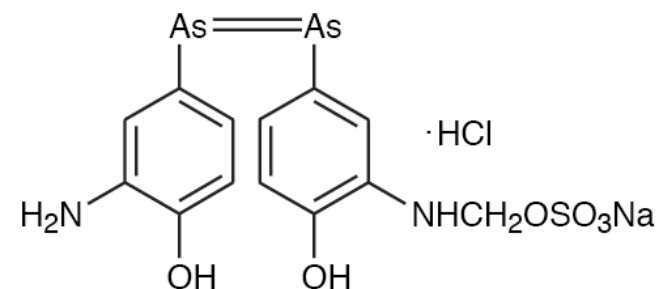


Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
delle Regioni Lazio e Toscana

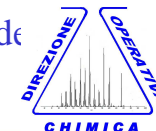


## ARSENICO – Cenni storici

- Principale trattamento per la Sifilide dal 1909 fino all'avvento della penicillina negli anni '40.
- La soluzione di Donovan,  $\text{AsI}_3$ , e la soluzione di Valagin,  $\text{AsCl}_3$ , utilizzate nel XVIII e XIX secolo per trattare psoriasi, lebbra, tubercolosi, tripanosomiasi,.....



Neoarsfenamina : usata come antibiotico  
fino agli anni '40 per combattere la Sifilide





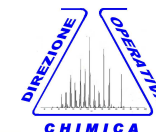


Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
delle Regioni Lazio e Toscana



## ARSENICO – Presenza ambientale

- Nelle acque freatiche.
- Cenere vulcanica.
- Dilavamenti atmosferici di minerale contenente arsenico.



Arsenico e Vecchi Alimenti – A. Ubaldi



## ARSENICO – Presenza ambientale

- Presente in almeno 200 specie minerali.
- Particolare affinità per il solfuro : il più comune minerale è l'*arsenopirite* ( $\text{FeSAs}$ ), presente in vari paesi europei compresa l'Italia.
- Altri minerali rappresentativi dell'arsenico sono il *realgar* ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) e l'*orpimento* ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) .



*Arsenopirite*



*Realgar*



*Orpimento*





Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
delle Regioni Lazio e Toscana



## ARSENICO – Contaminazione Antropogenica

- Fonti antropiche di rilascio nell'ambiente:  
*Emissioni industriali*, principalmente da attività minerarie e di fusione di minerali e prodotti non ferrosi e dall'industria dei metalli;

*Produzione di energia* da combustibili fossili.

- I miglioramenti dei processi industriali hanno portato a sostanziali riduzioni delle emissioni di arsenico provenienti dall'industria dei metalli.



Arsenico e Vecchi Alimenti – A. Ubaldi





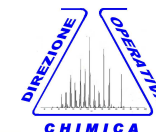


Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
delle Regioni Lazio e Toscana



## ARSENICO – Produzione

- La produzione mondiale di arsenico nel 2008 è stata stimata in 53.500 tonnellate ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), con meno 1.500 tonnellate prodotte nell'EU.
- L'uso principale di arsenico è finalizzato alla produzione di conservanti del legno, erbicidi e insetticidi.
- Nel 2003 gli Stati Uniti erano i più grandi consumatori mondiali di arsenico (richiesta apparente di 21.600 tonnellate ridottasi a 7.200 tonnellate nel 2008).





Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
delle Regioni Lazio e Toscana



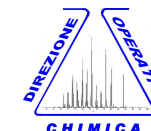
## ARSENICO – Composti

- La sua chimica è molto simile a quella di due importanti elementi come *Azoto* e *Fosforo*, con lui collocati al V gruppo delle tavola periodica degli elementi.
- Analogia con *Azoto* e *Fosforo* : forma composti sia INORGANICI che ORGANICI.
- I suoi composti INORGANICI sono le forme più tossiche.
- Per una corretta valutazione tossicologica dell'esposizione a questo elemento è fondamentale eseguire la sua SPECIAZIONE nel determinarne la presenza negli alimenti.

	13	14	15	16	17
2	B Boron	C Carbon	N Nitrogen	O Oxygen	F Fluorine
3	Al* Aluminium	Si Silicon	P Phosphorus	S Sulfur	Cl Chlorine
4	Ga Gallium	Ge Germanium	As Arsenic	Se Selenium	Br Bromine
5	In Indium	Sn Tin	Sb Antimony	Te Tellurium	I Iodine
6	Tl Thallium	Pb Lead	Bi Bismuth	Po* Polonium	At* Astatine

Commonly included  
Less commonly included  
Uncommonly included  
Rarely included

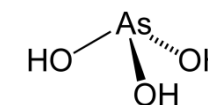
\* The metalloids status of Al, Po and At is disputed.



Arsenico e Vecchi Alimenti – A. Ubaldi

## ARSENICO – Composti

### Composti INORGANICI



Acido arsenioso

Arsenite

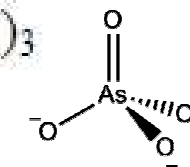
As(III)

As(O<sup>-</sup>)<sub>3</sub>

Arsenate

As(V)

O=As(O<sup>-</sup>)<sub>3</sub>



Ione arseniato

- Forme presenti a bassi livelli (ppb-ug/kg) in molti alimenti
- Lo ione arseniato è la principale forma in cui è presente l'arsenico nell'acqua.
- Entrambe le forme sono altamente tossiche
- LD50 nel ratto : Arsenito 15-145 mg/kg - Arseniato 112-175 mg/kg.



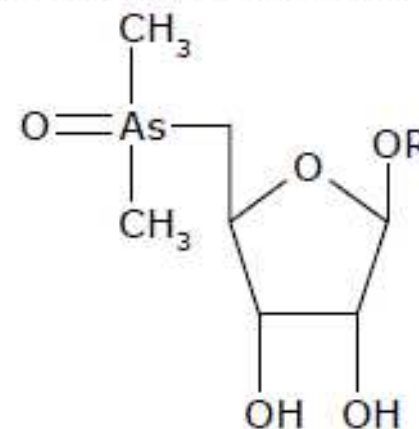
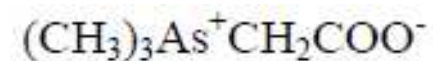
## ARSENICO – Composti

### Composti ORGANICI di maggiore rilevanza

Arsenobetaine

AB

Arsenosugars<sup>(b)</sup>



- Arsenobetaina : principale composto presente negli alimenti di origine acquatica (pesci, molluschi) – *non tossico* (DL50 nel topo > 10000 mg/kg).
- Arsenozuccheri : principale o significativo composto presente nelle alghe edibili e molluschi – *non tossico*.





## ARSENICO – Composti organici

Methylarsonate	MA	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{O}^-)_2$
Methylarsonite	MA(III)	$\text{CH}_3\text{As}(\text{O}^-)_2$
Dimethylarsinate	DMA	$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{O}^-)$
Thio-dimethylarsinate	Thio-DMA	$(\text{CH}_3)_2\text{AsS}(\text{O}^-)$

- Composti dell'arsenico presenti in quantità minori negli alimenti ma tutti riscontrati come metaboliti urinari nell'uomo.





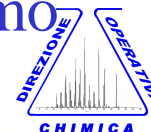


Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
delle Regioni Lazio e Toscana



## ARSENICO – Distribuzione

- Nel sangue si distribuisce fra plasma e eritrociti, dove si lega alla emoglobina.
- L'elemento assunto si ritrova principalmente nel rene, nel fegato, nella milza e nel polmone. In seguito trasloca verso i capelli, le unghie e la pelle (tessuti con alte concentrazioni di proteine contenenti zolfo).
- L'arsenico *passa rapidamente la barriera placentare* con conseguente esposizione del feto simile a quello della madre.
- Nel *latte materno l'escrezione dell'arsenico è molto piccola* (mediana di 1,0 ug/l per livelli di esposizione relativi al consumo di acqua contenente 50 ug/l), assenza di *bioconcentrazione*.



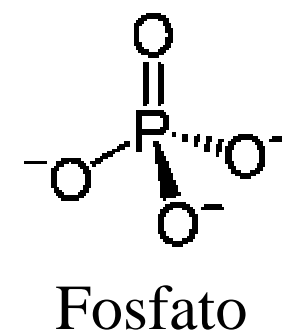
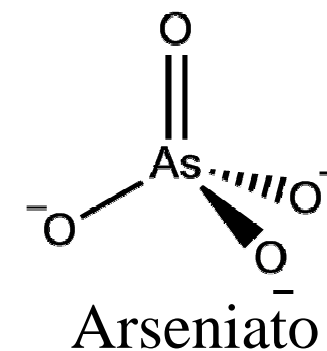
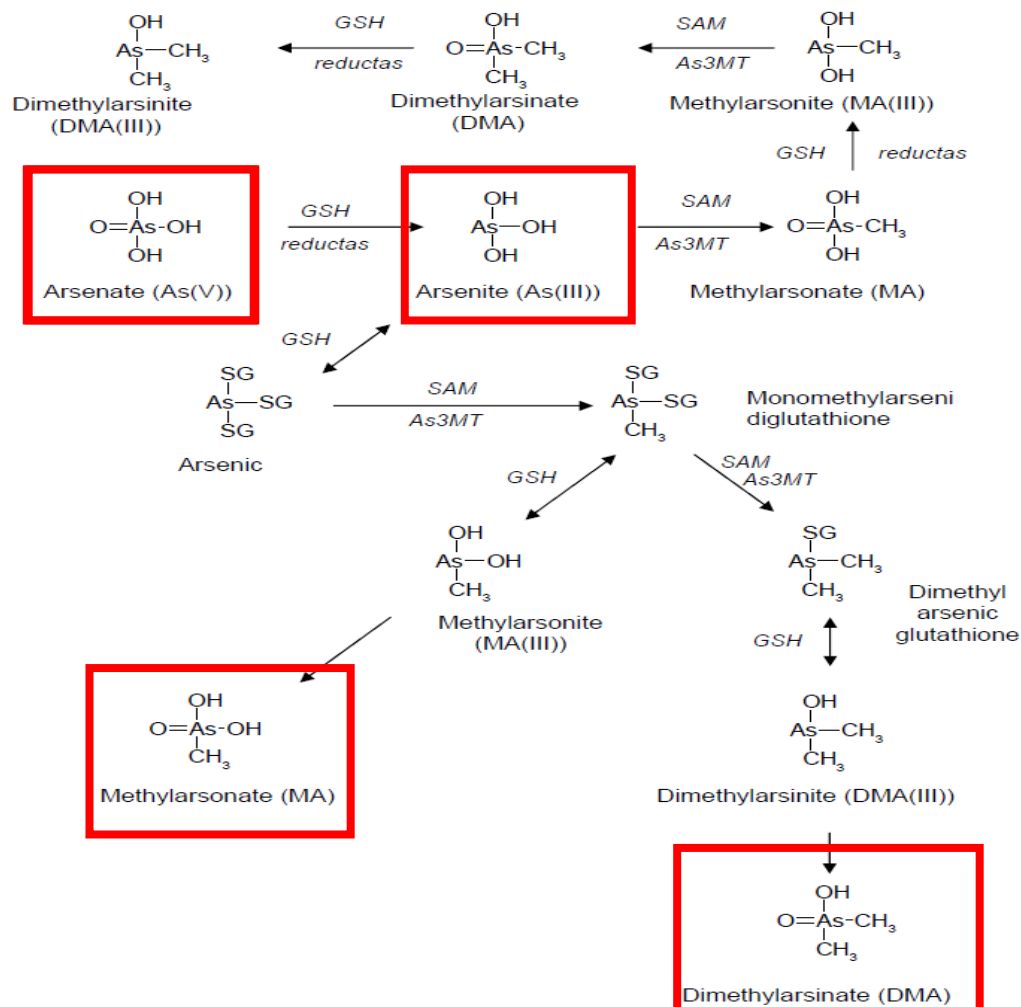


## ARSENICO – Tossicità

- L'elemento è classificato come *cancerogeno* dalla IARC (1987)
- Evidente correlazione fra cancro della pelle e trattamento con la soluzione di Fowler ( $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , 1% in acqua)
- Insorgenza di cancro polmonare negli operatori del settore minerario e dello «smelting».
- Ulteriore recensione della IARC (2004) riguardo l'arsenico nell'acqua potabile che confermava la sua connessione con il cancro della pelle.
- Total Daily Intake (TDI) di  $1 \mu\text{g}/\text{kg}$  di peso corporeo al giorno.



## ARSENICO – Metabolismo



## ARSENICO – Presenza negli alimenti

**Table 21:** Original arsenic occurrence means as reported in the data set and adjusted means for food categories and sub food categories as used for the exposure assessment. Lower (LB) and upper bound (UB) mean values are shown.

EFSA Concise food category	Occurrence values as reported		Occurrence values as used for exposure assessment			
	Mean (mg/kg) as reported		Sub-categories Mean (mg/kg)		Food categories Adjusted mean (mg/kg) <sup>(c)</sup>	
	LB	UB	LB	UB	LB	UB
01. All cereals and cereal products	0.0536	0.0725			0.0671	0.0848
01.A Cereal-based mixed dishes	0.0157	0.0283	0.0157	0.0283		
01.B Cereals and cereal products	0.0542	0.0733	0.0825 <sup>(a)</sup>	0.1017 <sup>(a)</sup>		
15. Tap water	0.0013	0.0022			0.0013 <sup>(d)</sup>	0.0022 <sup>(d)</sup>



## ARSENICO – Presenza negli alimenti

EFSA Concise food category	Occurrence values as reported		Occurrence values as used for exposure assessment			
	Mean (mg/kg) as reported		Sub-categories Mean (mg/kg)		Food categories Adjusted mean (mg/kg) <sup>(c)</sup>	
	LB	UB	LB	UB	LB	UB
10. All meat and meat products, offal	0.0051	0.0150			0.0044	0.0138
10.A Meat and meat products	0.0050	0.0145	0.0042 <sup>(a)</sup>	0.0137 <sup>(a)</sup>		
10.B Edible offal and offal products	0.0049	0.0154	0.0044 <sup>(a)</sup>	0.0139 <sup>(a)</sup>		
10.C Meat based preparations	0.0121	0.0185	0.0121	0.0185		
11. All fish and seafood	2.3818	2.3837			1.6136	1.6159
11.A Seafood and seafood products	5.0111	5.0115	5.5537 <sup>(a)</sup>	5.5545 <sup>(a)</sup>		
11.B Fish and fish products	1.4526	1.4549	1.4526	1.4549		
11.C Fish-based preparations	1.1524	1.1573	1.1524	1.1573		
12. Eggs	0.0042	0.0117			0.0042 <sup>(d)</sup>	0.0117 <sup>(d)</sup>
13. Milk and dairy based products	0.0042	0.0136			0.0044	0.0139
13.A Milk and dairy-based drinks	0.0026	0.0104	0.0026	0.0104		
13.B Dairy-based products	0.0068	0.0184	0.0068	0.0184		
13.C Cheese	0.0065	0.0188	0.0065	0.0188		

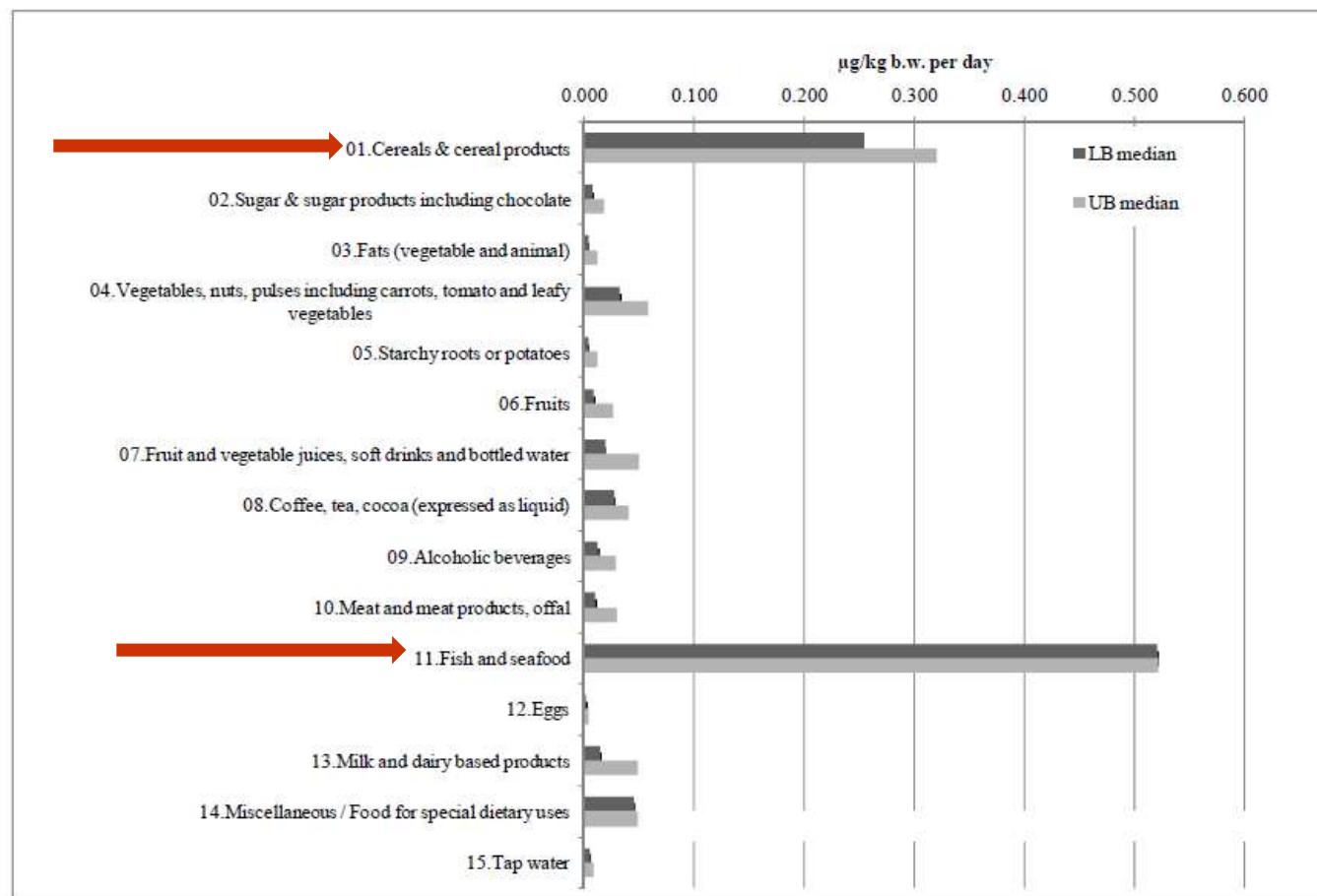




Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
delle Regioni Lazio e Toscana

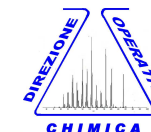
# ARSENICO

## Presenza negli alimenti



b.w.: body weight; LB: lower bound; UB: upper bound

**Figure 9:** Estimated median country consumer exposure to total arsenic by different food groups using adjusted upper and lower bound mean values for occurrence and individual food consumption





## ARSENICO – Presenza negli alimenti

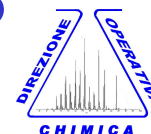
- Si stima un'esposizione all'elemento compresa tra 0.13 e 0.56  $\mu\text{g/kg}$  peso corporeo per il consumatore medio e tra 0.37 a 1.22 a  $\mu\text{g/kg}$  peso corporeo per relativamente al 95° percentile della curva di esposizione in funzione del tipo di consumatore (TDI 1  $\mu\text{g/kg}$  peso corporeo).
- I *cereali*, seguiti da cibi impiegati in *diete speciali* e dall'acqua in bottiglia, sono i principali contributori all'esposizione giornaliera all'**arsenico inorganico** della popolazione Europea.





## ARSENICO – Presenza negli alimenti

- La *speciazione* dell'arsenico negli alimenti è essenziale per stabilirne la sua rilevanza tossicologica rispetto all'alimento in esame.
- I metodi di analisi per la sua speciazione sono più laboriosi rispetto a quelli che consentono la determinazione dell'*Arsenico Totale*.
- I dati disponibili attualmente consentono di stimare un intervallo della percentuale di presenza di *arsenico inorganico* rispetto a quello totale, in funzione del tipo di alimento.





## ARSENICO – % $As_{inorg.}$ negli alimenti

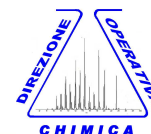
- **Cereali e altri vegetali:** possono contenere  $As_{inorg}$  con percentuali variabili dal 30% al 100% rispetto  $As_{tot}$ .
- **Riso:** contiene normalmente tra 0.1 e 0.4 mg/kg di  $As_{to}$  con circa il 50%-60% di  $As_{inorg}$ .
- **Prodotti della pesca:** percentuali comprese fra 1% e 3% di  $As_{inorg}$  rispetto a  $As_{tot}$ .
- **Acqua e Latte :** % di  $As_{inorg}$  superiori al 90% rispetto a  $As_{tot}$ .





## ARSENICO – Legislazione

- **Alimenti per uso umano:** l'elemento *non è presente nella legislazione Europea*, a differenza del Mercurio, Cadmio, Piombo e Stagno (Reg. 1881/2006 e succ. mod.). Probabile emanazione, entro l'anno, di un L.M. per il riso.
- **Dolcificanti, Coloranti e altri Additivi Chimici:** le Direttive 2008/60/EC<sup>12</sup>, 2008/84/EC<sup>13</sup> e 2008/128/EC definiscono criteri di purezza specifici per gli Additivi Alimentari stabilendo un Limite Massimo di **3.0 mg/kg**.

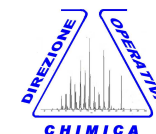






## ARSENICO – Legislazione

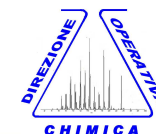
- **Acqua:** Direttiva del Consiglio 98/83/EC recepita con DLgs n.31 del 2001 relativamente alle acque destinate al consumo umano; Direttiva della Commissione 2003/40/EC recepita con D. Min. Salute 26 dicembre 2003 relativamente alle acque minerali naturali.
- Entrambe le norme stabiliscono un Limite Massimo Ammissibile di **0,010 mg/L** di Arsenico calcolato come  $As_{tot}$ .





## ARSENICO – Legislazione

- **Acqua:** Direttiva del Consiglio 98/83/EC recepita con DLgs n.31 del 2001 relativamente alle acque destinate al consumo umano; Direttiva della Commissione 2003/40/EC recepita con D. Min. Salute 26 dicembre 2003 relativamente alle acque minerali naturali.
- Entrambe le norme stabiliscono un Limite Massimo Ammissibile di **0,010 mg/L** di Arsenico calcolato come  $As_{tot}$ .





Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
delle Regioni Lazio e Toscana



## ARSENICO – Legislazione

- Alimenti per gli Animali: Reg.UE 1725/2013**

L'allegato I della direttiva 2002/32/CE è così modificato:

1) La riga 1 della sezione I, arsenico, è sostituita dalla seguente:

Sostanza indesiderabile	Prodotti destinati all'alimentazione degli animali	Contenuto massimo in mg/kg (ppm) di mangime con un tasso di umidità del 12 %
«1. Arsenico ( <sup>1</sup> )	Materie prime per mangimi	2
	Mangimi complementari	4
	Mangimi completi	2
	ad eccezione di: — mangimi completi per pesci e per animali da pelliccia	10 ( <sup>2</sup> )



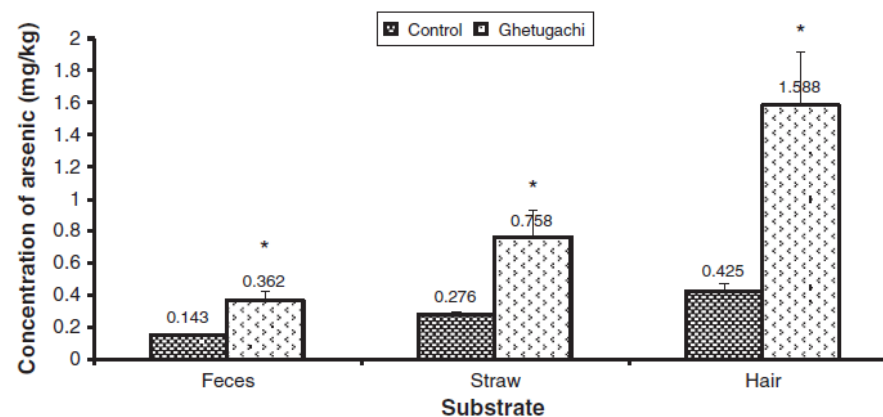


Fig. 1. Mean with SE of residue of arsenic in feces, straw and hair samples of control and experimental village. (\* denotes significant changes against control,  $P < 0.05$ ,  $n = 30$ ).

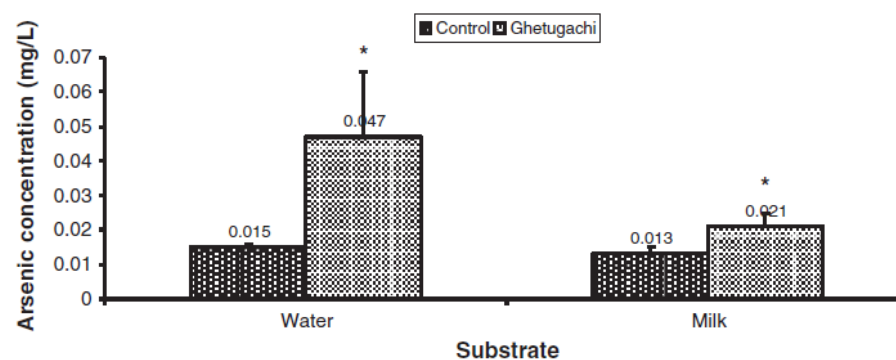
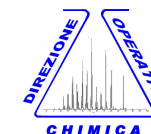


Fig. 2. Mean with SE of residue of arsenic in water and milk of control and experimental village. (\* denotes significant changes against control,  $P < 0.05$ ,  $n = 30$ ).

Arsenico in matrici da ambito a diversi gradi di compromissione ambientale – West Bengala (INDIA).





Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
delle Regioni Lazio e Toscana

## ARSENICO – Esempi di contaminazione

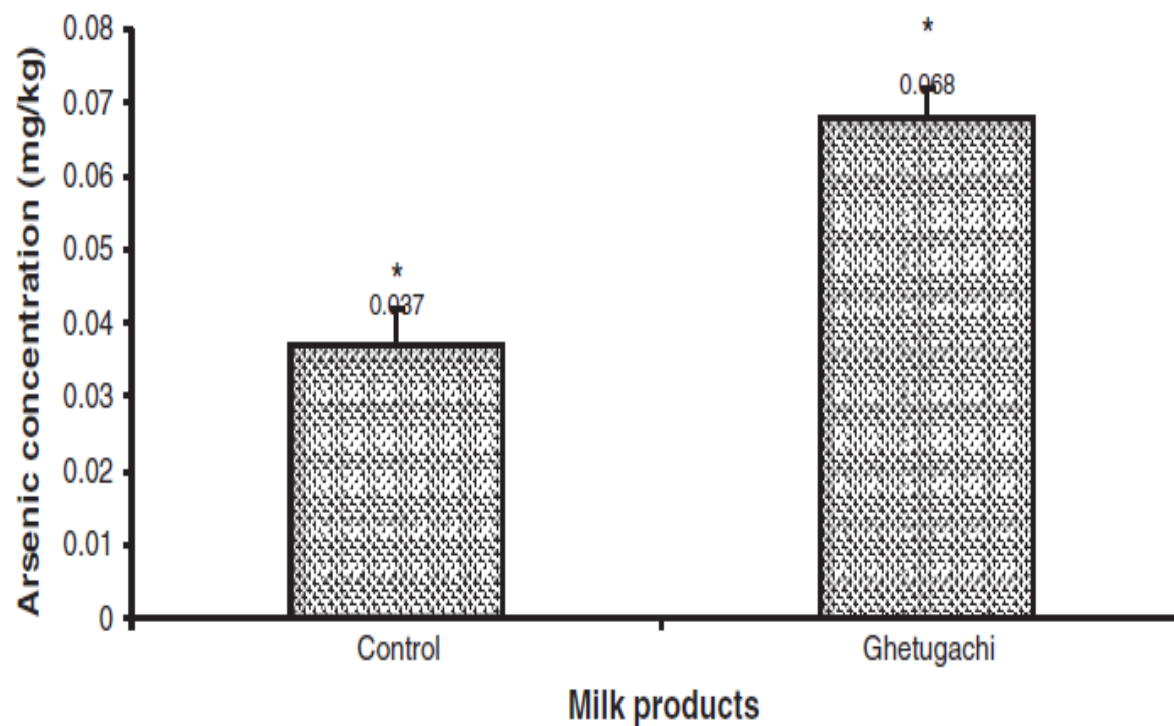
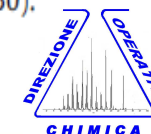


Fig. 3. Mean with SE of residue of arsenic in milk products of control and experimental village. (\* denotes significant changes against control,  $P < 0.05$ ,  $n = 30$ ).

Arsenico in matrici da ambito a diversi gradi di compromissione ambientale – West Bengala (INDIA).



Arsenico e Vecchi Alimenti – A. Ubaldi



# ARSENICO – Esempi di contaminazione



Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
delle Regioni Lazio e Toscana

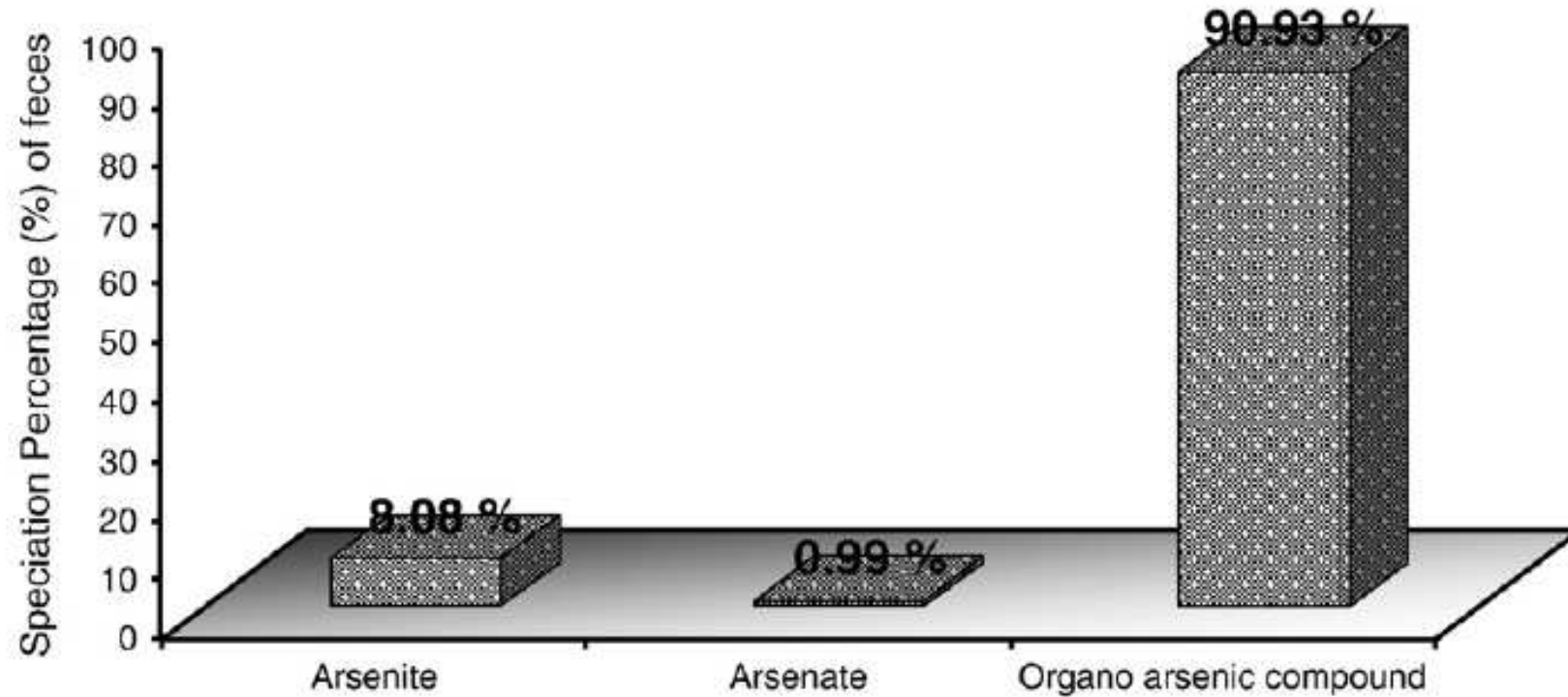
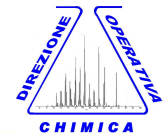


Fig. 5. Mean percentage of arsenite, arsenate and organoarsenic compound in feces samples ( $n = 30$ ).

Arsenico in matrici da ambito a diversi gradi di compromissione ambientale – West Bengala (INDIA).



Arsenico e Vecchi Alimenti – A. Ubaldi





Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
delle Regioni Lazio e Toscana

## ARSENICO – Esempi di contaminazione



B.K. Datta et al. / Science of the Total Environment 409 (2010) 284–288

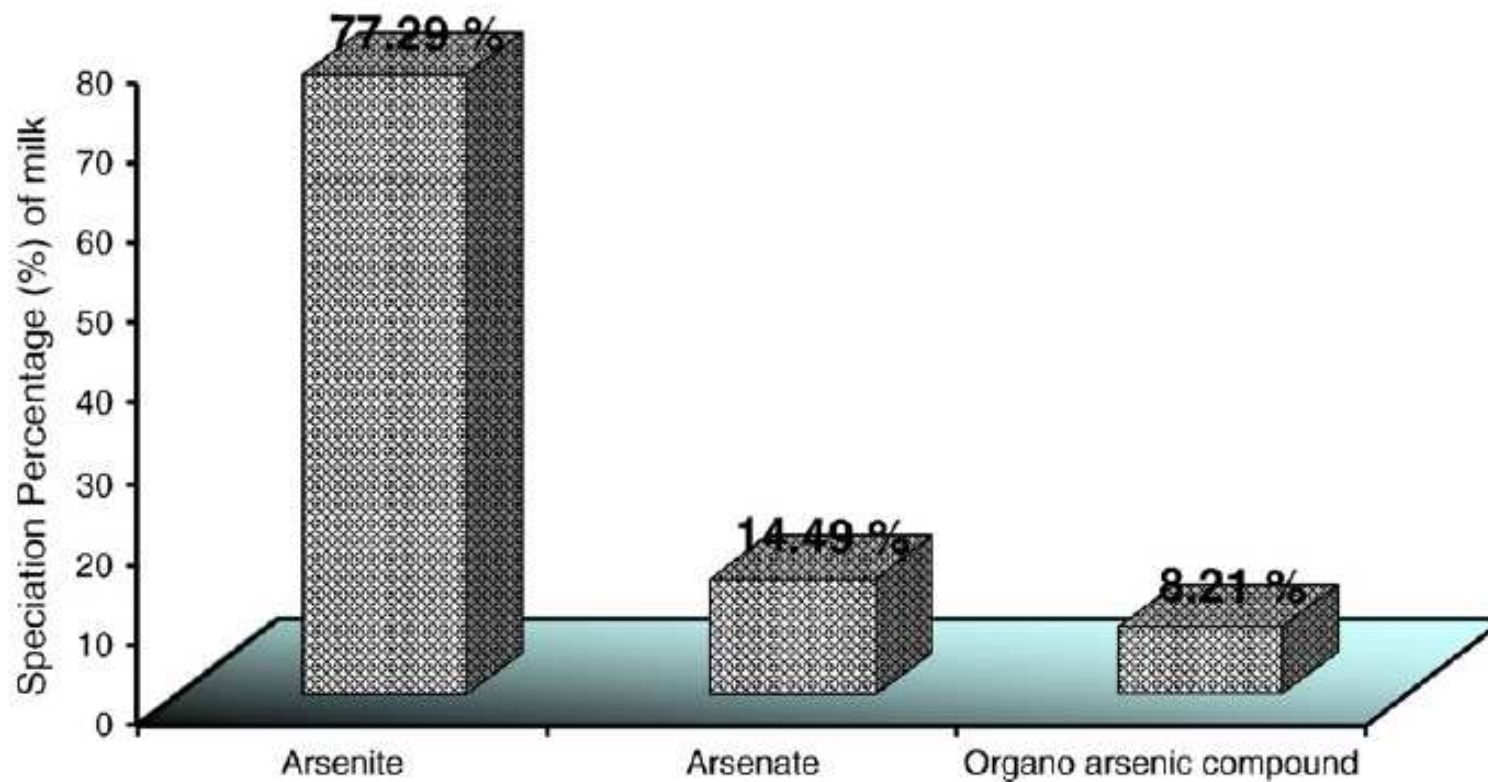
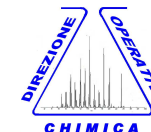


Fig. 4. Mean percentage of arsenite, arsenate and organoarsenic compound in milk samples ( $n = 30$ ).



Arsenico in matrici da ambito a diversi gradi di compromissione ambientale – West Bengala (INDIA).

Arsenico e Vecchi Alimenti – A. Ubaldi



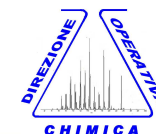


Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
delle Regioni Lazio e Toscana



## ARSENICO – CONCLUSIONI

- *Diffuso ampiamente in natura.*
- *Evidenza, oltre alla sua nota tossicità acuta, anche della accertata tossicità cronica (cancerogeno).*
- *Esposizione tramite l'alimentazione : prodotti della pesca con maggiore  $As_{tot.}$  (cereali : maggiore INTAKE di  $As_{inorg.}$ ).*





Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
delle Regioni Lazio e Toscana



## ARSENICO – CONCLUSIONI

- *Gli alimenti derivati da animali terrestri non bioaccumulano e bioconcentrano.*
- *Acqua : matrice potenzialmente significativa ai fini dell'esposizione umana.*



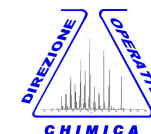




Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
delle Regioni Lazio e Toscana



# GRAZIE PER L'ATTENZIONE



Arsenico e Vecchi Alimenti – A. Ubaldi

