

COLABORACIONES EN QUÍMICA

ARSÉNICO: URBI ET ORBI

El arsénico (As) es un elemento químico tóxico clasificado como metaloide. Puede encontrarse en la naturaleza en estado elemental en forma de sólido grisáceo, aunque mayoritariamente se encuentra combinado con diversos elementos entre los que destacan el azufre, el oxígeno o el hidrógeno.

Su ubicuidad en el medioambiente se hace patente al encontrarse a nivel de trazas en la atmósfera, la corteza terrestre y en los mares y océanos (ver Figura 1).

El ser humano está expuesto al arsénico de numerosas maneras y a diferentes grados, tanto de forma natural como derivada de la actividad antropogénica. Esto convierte al arsénico en un elemento de alto riesgo toxicológico y medioambiental.

La toxicidad de este elemento depende en gran medida del tipo de especie química de arsénico así como del grado de exposición al mismo.

Por lo que respecta a las especies químicas de arsénico, se pueden englobar en dos grandes grupos:

- Arsénico inorgánico: engloba la mayor parte de los compuestos existentes en la naturaleza. Cabe destacar los arsenitos y arseniatos, muy abundantes en ríos, mares y océanos, o la arsenopirita (ver Figura 2), uno de los minerales con mayor contenido de arsénico.
- Arsénico orgánico: se genera como consecuencia de la ingesta de arsénico inorgánico y su posterior me-



Figura 2. El mineral arsenopirita es abundante en arsénico y se utiliza como fuente de obtención a nivel industrial. Fuente: http://nevada-outback-gems.com/mineral_information/arsenopyrite_mineral_info.htm.

tabolismo por parte de los seres vivos aunque también se encuentra en muy pequeña proporción en cierto tipo de suelos. Un ejemplo de estos compuestos lo suponen la arsenobetaina, principal especie química de arsénico en el pescado, o los arsenozúcares en el arroz y las algas.

ARSÉNICO EN LA TIERRA

La fuente primigenia de este elemento reside en el suelo. Está presente en numerosos minerales siendo la esferalita, la galena y la arsenopirita los depósitos minerales más abundantes de la corteza terrestre. Ahora bien, los depósitos de arsénico no suponen un riesgo ambiental por sí mismo. La capacidad del suelo para movilizar ese arsénico constituye el verdadero peligro. Factores como el pH y el potencial redox del suelo (Eh) y la proporción de ciertos elementos como los silicatos o los oxi-hidróxidos de Fe y Mn determinan su capacidad de retención o movilización.

Adam et al. (2014) realizó un estudio sobre sedimentos naturales recogidos en Avondale, Canadá con el objeto de estudiar la influencia de los silicatos en la liberación o captación del arsénico. Concluyó que los silicatos tienden a retener el arsénico en su interior for-

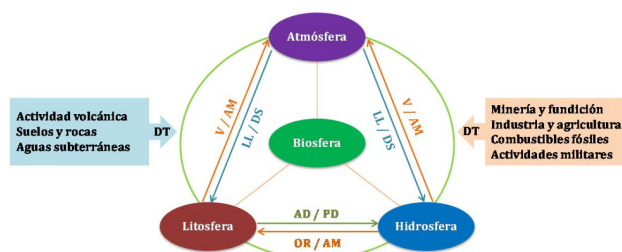


Figura 1. Ciclo biogeoquímico del arsénico. V=volátiles; AM=actividad microbiana; LL=lluvia; DS=deposición seca; AD=adsorción-desorción; PD=precipitación-disolución; OR=oxidación-reducción;DT=descarga-transporte. Fuente: García (2013).

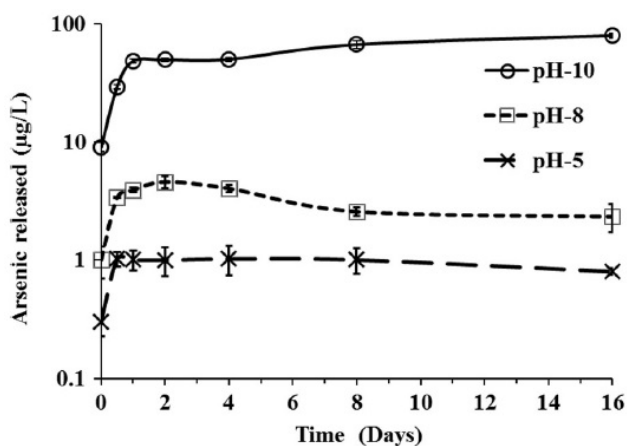


Figura 3. Concentración de arsénico vs pH en un sedimento compuesto mayoritariamente por silicatos.

mando enlaces arsénico-oxígeno mientras que otros minerales retienen el arsénico únicamente a nivel superficial. Los oxi-hidróxidos, entornos reductores (Eh baja) y el pH básico favorecen la liberación del arsénico retenido al medio (ver Figura 3).

Ahora bien, la composición de la corteza terrestre es variada por lo que cada tipo de suelo con sus características geofísicas presenta un comportamiento diferente frente a la liberación de agentes tóxicos. Por ejemplo, zonas como Bangladesh o Chile tienen una elevada concentración de arsénico en el suelo.

Por otro lado, y aunque su contribución es infinitamente menor, las actividades extractivas mineras liberan pequeñas partículas de especies arsenicales en forma de polvo a la atmósfera. A modo de ejemplo, la explotación de menas de arsenopirita es la fuente principal de obtención de arsénico a nivel industrial.

Aquí subyace el verdadero riesgo toxicológico y medioambiental de la existencia y la acumulación del arsénico en la litosfera: la propagación de dicho tóxico a la hidrosfera y atmósfera, desde donde entra en contacto directo con los seres vivos.

ARSÉNICO EN EL AIRE

El aire está compuesto por partículas microscópicas a las que se adhiere el arsénico y con las que viaja por la atmósfera.

Pero, ¿de dónde procede? Como ya se ha comentado, el arsénico se encuentra en grandes proporciones en forma de minerales. Estos minerales pueden ser absorbidos por las raíces de las plantas y/o árboles durante el proceso de nutrición de los mismos e incorporados a su

metabolismo, donde el arsénico sufre reacciones de transformación a derivados orgánicos, de mucha menor toxicidad.

Los incendios tienen numerosas consecuencias catastróficas para el ecosistema pero una de ellas es la liberación del arsénico orgánico acumulado en la flora en forma de especies volátiles de naturaleza inorgánica que posteriormente se adhieren a las partículas existentes en la atmósfera.

Otros desastres naturales como los volcanes están compuestos por hornos o calderas donde se acumulan minerales a altas temperaturas. Éstas tienen consecuencias análogas a las ya explicadas anteriormente y los compuestos volátiles se incorporan al aire a través del humo desprendido. La diferencia estriba en que los compuestos arsenicales de partida son inorgánicos.

A las ya mencionadas causas naturales se le unen las debidas al ser humano. Las actividades antropogénicas como la minería y la industria suponen una contribución importante al arsénico atmosférico. El arsénico es un componente presente en las planchas metálicas que se utilizan para la fabricación a gran escala de numerosos productos. De nuevo, la temperatura juega un papel importante, facilitando la generación in situ de derivados arsenicales como son las arsinas y los haluros de arsénico, gases que se liberan por las chimeneas y que en el proceso, pueden entrar en contacto con el ser humano convirtiéndose en una fuente de exposición crónica, especialmente, en las industrias madereras y de semiconductores.

Ciertos conservantes de la madera, pesticidas y herbicidas contienen trazas de arsénico. Estos últimos constituyen una fuente de exposición importante no solo a la flora, sino a la fauna y al ser humano entrando en la cadena trófica tanto directa como indirectamente.

Aún con todo, los niveles de arsénico atmosférico registrados son considerablemente más bajos comparados con otros medios como el acuático o el terrestre. No obstante, la OMS en su Directiva 2004/107/EC establece criterios de toma de muestra, análisis y recomienda aceptar como valor máximo 6 ng/m³ de arsénico en aire debido a evidencias empíricas de riesgo de daño pulmonar a dosis de exposición superiores.

Sorprendentemente, no existe legislación adicional que contemple un valor fijo para el caso del arsénico. Esto da lugar a un control menos exhaustivo de este agente tóxico. Taylor *et al.* (2014) publicó un estudio en

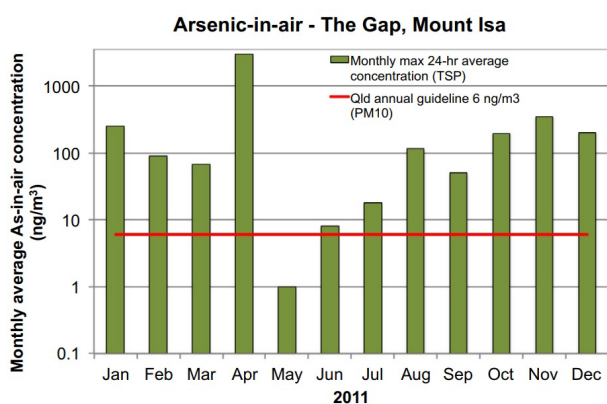


Figura 4. Niveles máximos de arsénico en 2011 de la zona de explotación minera conocida como Monte Isa. Los valores altos de cada mes se ponderan en forma de media. Fuente: Taylor y col. (2014).

el que se recogen los niveles de arsénico en aire de varias estaciones ubicadas en zonas de explotación minera de Australia. Destaca especialmente la ubicada en el monte Isa, en el estado de Queensland (ver Figuras 4 y 5). Este país tiene una importante actividad minera e industrial por lo que el control de los niveles de contaminantes aéreos es de una relevancia vital.

Según Taylor, hasta el año 2011 en el documento conocido como *Mount Isa Mines Limited Agreement Act* que regula el nivel máximo de contaminantes ambientales en dicha zona no figuraba el arsénico entre los elementos a determinar.

La estación encargada de tomar las medidas se denomina *The Gap*. Éstas se registran cada 24h y cada pico es promediado y tabulado mensualmente. Como puede observarse, los valores mensuales son 10 veces superiores a los establecidos por la OMS, que se toma como referencia en esta gráfica. Estos datos fueron tomados de

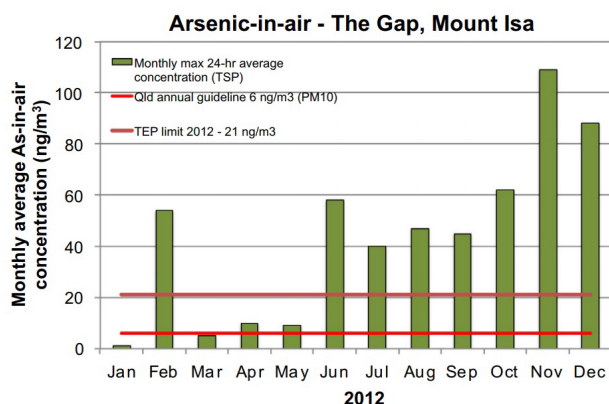


Figura 5. Niveles máximos de arsénico en 2012 de la zona de explotación minera conocida como Monte Isa. Los valores altos de cada mes se ponderan en forma de media. Fuente: Taylor y col. (2014).

una fuente pública a través de la agencia de protección medioambiental del gobierno de Queensland (*Queensland Government Department of Environment and Heritage Protection*).

Tras los datos arrojados por el estudio en 2011, el gobierno de Queensland adoptó medidas para reducir los niveles de arsénico. Para ello, estableció un valor provisional de 21 ng/m³ y monitorizó los niveles durante el año 2012. Se observó un descenso significativo en los niveles de arsénico pero lamentablemente se incumplió el límite establecido.

En definitiva, el arsénico además de tóxico es un contaminante ambiental que si no se regula, puede convertirse en un foco de contaminación e intoxicación difícil de erradicar lo que supone un grave riesgo para la salud del ser humano.

ARSÉNICO EN EL AGUA

Los mares y océanos de nuestro planeta contienen, también, trazas de arsénico. Su introducción en la hidrosfera se produce por los procesos de movilización en los suelos de la corteza terrestre lo que provoca su difusión desde ríos subterráneos cercanos hasta los mares y océanos.

La inclusión en este medio supone una serie de riesgos tanto ecológicos como sanitarios. Un factor clave de la alta toxicidad en este medio es la capacidad para bioacumularse lo que facilita su integración en organismos marinos desde donde asciende en la cadena alimentaria siendo asimilado por los depredadores de dichos animales.

El ser humano, por tanto, está expuesto al arsénico por medio de la dieta. Alimentos como el pescado y las algas son reservorios de arsénico. El riesgo toxicológico no se limita exclusivamente a la dieta. El agua de consumo constituye un riesgo para aquellas poblaciones con escasos medios de potabilización del agua y que por razones hidrogeológicas estén catalogadas zonas de alto riesgo.

A principios del siglo XX, en Argentina se encontraron niveles epidémicos de arsénico en el agua potable de ciertas zonas del país (ver Figura 6). El escaso conocimiento de los procesos de difusión del arsénico en el medio ambiente y la falta de límites legislativos de la época fueron las principales causas del caso más grave hasta la fecha de intoxicación aguda por la ingesta de este tóxico.



Figura 6. Niveles de arsénico en el suelo de Argentina. Fuente: Servicio Provincial de Agua Potable y Saneamiento Rural (SPAR).

Los supervivientes y sus descendientes hoy en día están siendo monitorizados por diversos servicios de salud tanto locales como internacionales. Los primeros debido al hidroarsenicismo o HACRE, una enfermedad grave derivada de la elevada exposición a este agente tóxico. Los síntomas incluyen cefaleas, hiperqueratosis y en última instancia, desorden sistémico. Los descendientes siguen expuestos al arsénico aunque en menor medida a tenor de los controles más rigurosos y de las medidas preventivas establecidas por agencias entre las que destaca la OMS. La OMS fija el límite de arsénico en aguas en 10 µg/L (ppb). Aún así, la población sufre cuadros de exposición crónica por ser una zona natural de

acumulación de arsénico como ya se ha comentado. Estos síntomas varían desde erupciones cutáneas hasta enfermedades cardiovasculares y cierto tipo de cánceres.

Afortunadamente, los seres vivos somos capaces de metabolizar pequeñas cantidades de arsénico, en forma de arsenitos y arseniatos, en especies orgánicas, que se consideran de menor toxicidad. Los peces los transforman en arsenobetaina y arsenocolina, las algas en arsenozúcares y el ser humano en DMA y MMA. Los tres primeros se incorporan por la dieta y no tienen impacto sobre el ser humano, en otras palabras, son inocuos. Por el contrario el DMA y el MMA sí presentan cierta toxicidad pero muy baja comparada con la del arsénico inorgánico, además de excretarse de manera habitual por la orina.

En resumen, la hidrosfera constituye la fuente de exposición al arsénico con mayor riesgo debido, en primer lugar, por un contacto directo con el agente tóxico y, en segundo lugar, por la concentración de las especies presentes, que son variadas y provienen de diferentes fuentes, entre ellas, la dieta y el agua de consumo.

CONCLUSIÓN

El arsénico es un agente tóxico con muchas caras cuya presencia *urbi et orbi* en la vida del ser humano (alimentación, trabajo, naturaleza) tiene un impacto, en ocasiones, inapreciable, en otras muchas, predecible y en unas pocas, inevitable. Las numerosas fuentes de exposición generan un caldo de cultivo de enfermedades y trastornos de diversa naturaleza, que en ciertos casos, pueden dar lugar a intoxicaciones silenciosas a la hora de rastrear el posible origen. Afortunadamente, nuestro cada vez más creciente conocimiento sobre la prevalencia del arsénico en el medioambiente es y será un faro contra sus posibles funestas sombras.

REFERENCIAS

- [1] García S (2013). Estudios de especiación de Arsénico y acumulación de metales en muestras de interés medioambiental. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Madrid.
- [2] Chung JY, Yu SD, Hong YS (2014). Environmental Source of Arsenic Exposure. *Journal of preventive medicine and public health* 47, 253–257.

- [3] Alam S, Wu Y, Cheng T (2014). Silicates minerals as a Source of arsenic contamination in groundwater. *Water, Air, & Soil Pollution* 225, 2201.
- [4] Mínguez I (2015) Ecotoxicología del arsénico en suelos de la Comunidad de Madrid. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- [5] Directiva 2004/107/EC. Diario Oficial de la Unión Europea.
- [6] Department of Environment, Transport and the Regions Scottish Executive (2000). A review of arsenic in ambient air in the UK.
- [7] Taylor MP, Davies PJ, Kristensen LJ, Csavina JL (2014). Licenced to pollute but not to poison: the ineffectiveness of regulatory authorities at protecting health from atmosphere arsenic, lead and other contaminants resulting from mining and smelting operations. *Aeolian Research* 14, 35–52.
- [8] US Department of Health and Human Services (2007). Toxicological profile for arsenic. ATSDR.
- [9] Organización Mundial de la Salud (2011). Arsenic in Drinking-water. WHO Guidelines for Drinking-water Quality.
- [10] Servicio Provincial de Agua Potable y Saneamiento Rural (2005). Niveles de arsénico en Argentina.
- [11] Francesconi K, Tangaard R, Mckenzie CJ, Goessler W (2002). Arsenic metabolites in human urine after ingestion of an arsenosugar. *Clinical Chemistry* 48, 92–101.
- [12] Watanabe T, Hirano S (2012). Metabolism of arsenic and its toxicological relevance. *Archives of Toxicology* 87, 969–979.

Pablo Fernández Rodríguez
 José Luis López Colón
Instituto de Toxicología de la Defensa
 Jorge Hurtado de Mendoza
 GRILab