

## MINI REPORT HTA n° 2/2016

<b>TECNOLOGIA RICHIESTA:</b>	<b>La spettroscopia di emissione atomica per la determinazione di metalli nelle acque potabili.</b>	
<b>DESTINAZIONE:</b>	Laboratorio di Sanità Pubblica	
<b>PROPONENTE:</b>	Dipartimento Igiene Pubblica	
<b>DATA DELLA RICHIESTA:</b>	6 luglio 2015	
<b>AUTORI DEL REPORT:</b>	<b>TEAM AZIENDALE HTA</b>	
Francesco Barletta	Responsabile Servizio Infermieristico	Componente
Angelo Capizzi	Dirigente Responsabile Servizio Ingegneria Clinica	Referente
Vincenzo Di Mattea	Tecnico Sanitario di Radiologia Medica	Componente
Emilia Fisicaro	Dirigente Medico, Responsabile Rischio Clinico	Componente
Pietro Galatà	Dirigente Amministrativo dell'U.O.C. Provveditorato	Componente
Delia Imbrogiano	Dirigente Fisico Sanitario	Componente
Vincenzo Inzirillo	Dirigente Farmacista	Componente
Vito Litrico	Dirigente Medico, Responsabile Sistemi Informativi e Statistici	Componente
Vincenzo Ricceri	Direttore del Dipartimento di Scienze Radiologiche	Componente
Laura Salerno	Dirigente Farmacista, Responsabile Controllo di Gestione	Componente
Renato Scillieri	Dirigente Medico, Responsabile U.O. Centro Gestione Screening	Componente
Giuseppe Spampinato	Dirigente Responsabile U.O. Coordinamento Attività Direzione Sanitaria	Componente
Salvatore Squillaci	Dirigente Sociologo – Documentalista	Componente – Documentalista
<b>Autore per la corrispondenza:</b>	Angelo Capizzi Servizio Ingegneria Clinica Tel: 095/254 5062 – e_mail: <a href="mailto:angelo.capizzi@aspct.it">angelo.capizzi@aspct.it</a>	
<b>CONTRIBUTI:</b>	Antonino Signorelli – Dirigente Chimico, Laboratorio Sanità Pubblica	
<b>REVISIONE ESTERNA:</b>	Non prevista	

## Sommario

1 -	INTRODUZIONE.....	3
2 -	DESCRIZIONE DELLA TECNOLOGIA E DEL CONTESTO DI APPLICAZIONE.....	3
2.1 -	<b>Il Laboratorio di Sanità Pubblica dell'ASP di Catania</b> .....	3
2.2 -	<b>L'analisi della acque potabili</b> .....	5
2.3 -	<b>Spettroscopia di emissione atomica</b> .....	6
2.4 -	<b>Considerazioni sull'utilizzo della Spettroscopia di emissione atomica</b> .....	7
3 -	OBIETTIVI E QUESITO DI RICERCA.....	8
3.1 -	<b>Popolazione target</b> .....	8
3.2 -	<b>Intervento</b> .....	8
3.3 -	<b>Comparatori</b> .....	8
3.4 -	<b>Outcomes</b> .....	8
4 -	METODI DI RICERCA .....	9
4.1 -	<b>Ricerche nella letteratura secondaria</b> .....	9
4.2 -	<b>Ricerche nella letteratura primaria</b> .....	9
5 -	ANALISI DEI RISULTATI .....	9
6 -	DISCUSSIONE .....	12
7 -	CONCLUSIONI .....	12
8 -	ALLEGATI.....	12

## 1 - INTRODUZIONE

Il controllo delle acque adibite al consumo umano è uno dei compiti istituzionali del Laboratorio di Sanità Pubblica dell'ASP di Catania, il cui potenziamento è oggetto di uno specifico finanziamento regionale finalizzato all'acquisizione della strumentazione necessaria.

L'acqua destinata al consumo umano deve essere salubre e pulita, e soddisfare quindi i requisiti stabili dalla vigente normativa in materia, e cioè dalla Direttiva 98/83/EC (DWD – Direttiva acque potabili – recepita in Italia con il D.Lgs. 31/2001).

Per i parametri chimici trattati nel presente report (metalli pesanti, e in particolare per la zona etnea vanadio, contaminante naturale presente in alcune rocce vulcaniche) *valori di parametro* indicati dalla predetta normativa rappresentano concentrazioni dell'ordine di pochi µg/l. La normativa specifica altresì l'esattezza, la precisione ed il limite di rivelabilità per la determinazione dei parametri.

Le tecniche analitiche utilizzate devono quindi potere soddisfare dei livelli di sensibilità più bassi di quelli previsti dai valori di parametro con determinate caratteristiche di precisione ed accuratezza. La spettrometria di emissione atomica soddisfa questi requisiti.

Pertanto l'obiettivo del presente report, che è stato espressamente richiesto dal Soggetto finanziatore, come propedeutico all'erogazione del finanziamento stesso, è la ricerca di evidenze idonee a valutare l'indicazione di utilizzare la spettrometria di emissione atomica nelle analisi delle acque potabili, al fine di individuare la presenza di metalli pesanti, e in particolare di vanadio.

Sui siti WEB e sui motori di ricerca specifici per HTA non è stata rinvenuta nessuna pubblicazione HTA sull'argomento in esame.

Tuttavia sono stati rinvenuti alcuni studi di letteratura primaria ed una pubblicazione dell'IRSA (Istituto di Ricerca sulle Acque – CNR), che evidenziano l'efficacia delle metodiche basate sulla spettrometria di emissione atomica per la determinazione di metalli pesanti nelle acque potabili

Le evidenze rinvenute ed esaminate hanno quindi favorevolmente confermato le indicazioni ad utilizzare uno spettrometro ad emissione atomica per la ricerca di metalli pesanti nelle acque potabili, e quindi a dotare di tale tecnologia il Laboratorio di Sanità Pubblica, in relazione alle attività svolte.

## 2 - DESCRIZIONE DELLA TECNOLOGIA E DEL CONTESTO DI APPLICAZIONE

### 2.1 - Il Laboratorio di Sanità Pubblica dell'ASP di Catania

Laboratorio di Sanità Pubblica dell'ASP di Catania svolge diverse attività, articolate in due principali macro-aree: Laboratorio di Sanità Pubblica e Laboratorio di Chimica Tossicologica.

Le attività analitiche offerte dal Laboratorio di Sanità Pubblica comprendono principalmente il controllo microbiologico delle acque adibite al consumo umano secondo il D.L. 31/01, quello delle acque di balneazione in attuazione del D.L. 30.05.2008 n. 166 (per un totale, nell'anno 2015, di circa 417 campioni), nonché l'esecuzione di alcuni esami chimico-fisici delle acque adibite al consumo umano (997 campioni nell'anno 2015).

Su richiesta di privati vengono eseguite analisi di campioni di acque superficiali ad uso irriguo (26 campioni nell'anno 2015). Sono eseguite analisi delle acque degli impianti ad uso natatorio (nel 2014, 7 impianti per un totale di 17 campioni).

Il Laboratorio di Sanità Pubblica svolge inoltre la funzione di laboratorio di base, per come previsto dal Decreto Assessoriale del 29 agosto 2012 (GURS del 21.09.2012), per l'individuazione ed il controllo della Legionellosi in Sicilia (108 campioni nell'anno 2015).

Il Laboratorio non svolge invece attività finalizzate al controllo degli alimenti, non essendo attualmente accreditato a queste ultime. I campioni vengono inviati al Laboratorio di Sanità Pubblica dell'ASP di Siracusa.

L'altra articolazione è il Laboratorio di Chimica Tossicologica, le cui attività sono finalizzate a:

- Prevenzione, controllo e cura del fenomeno delle tossicodipendenze e dell'alcolismo;
- Rilascio di patenti e porto d'armi;
- Dosaggio farmaci in pazienti in trattamento terapeutico;
- Avvelenamenti e antidoping;
- Certificati per adozioni;
- Certificati per immissione in ruolo dei volontari nelle Forza Armate;
- Medicina del lavoro.

Il Laboratorio è stato inserito nel progetto nazionale "PROGETTO QUADRO N.E.W.S. 2010", sistema nazionale di allerta precoce e risposta rapida per le droghe, organizzato dalla Presidenza del Consiglio – Dipartimento Politiche Antidroga.

Alla fine dell'anno 2012 il Laboratorio è stato approvvigionato, da parte del Ministero della Salute, di standard di sostanze stupefacenti relativi alla Tabella I, di nuova introduzione sul mercato illegale.

I Committenti del Laboratorio sono:

- Commissione Medica Locale.
- Servizio di Medicina legale e Fiscale (adozioni, porto d'armi, personale addetto alla sicurezza, etc...).
- Concorsi per militari.
- Privati a pagamento ed ad accesso con ricettario regionale.
- Ditte di trasporto ed altre ditte contemplate nell'accordo Stato-Regioni del 18.09.2008.
- Presidi Ospedalieri dell'ASP di Catania.
- Aziende Ospedaliere e Sanitarie Regionali.
- Ser.T.
- Case Circondariali.
- Polizia Giudiziaria (art. 186 e 187 del CdS)

Il volume dell'attività svolta dal Laboratorio di Chimica Tossicologica negli ultimi anni, in termini di campioni pervenuti ed analisi eseguite è riepilogato nella seguente tabella.

ANNO	CAMPIONI	ANALISI
2009	24.543	203.246
2010	25.972	214.927
2011	24.765	188.983
2012	26.016	206.278
2013	27.664	224.000
2014	28.396	232.500
2015	27338	234107

Si osserva un trend complessivo di aumento degli esami. In particolare l'anno 2014 ha fatto registrare un incremento del 4% rispetto al 2013, ed un volume di esami corrispondente al valore di € 1.315.883,15 calcolato secondo il tariffario dei LEA. Inoltre i campioni eseguiti per le norme del codice della strada articoli 186 e 187 sono stati 321 con un aumento del 14% rispetto all'anno precedente.

Il potenziamento del Laboratorio di Sanità Pubblica è oggetto di uno specifico finanziamento regionale finalizzato all'acquisizione della strumentazione necessaria.

In seguito agli studi ed alle valutazioni svolte dal Direttore del Laboratorio, detto finanziamento sarà destinato all'accreditamento del Laboratorio di Sanità Pubblica, in ordine ad alcuni nuovi ulteriori

parametri relativi all'analisi delle acque, nonché al potenziamento delle attività del Laboratorio di Chimica Tossicologica, che possiede le potenzialità per diventare un punto di riferimento Regionale, o quanto meno per la Sicilia Orientale.

L'acquisizione della strumentazione oggetto del presente report ricade nell'ambito del predetto finanziamento ed investe l'analisi delle acque destinate al consumo umano.

Il presente report è stato espressamente richiesto dal Soggetto finanziatore, come propedeutico all'erogazione del finanziamento stesso.

## 2.2 - L'analisi della acque potabili

Il contesto normativo nazionale in vigore è costituita dal D.Lgs. n° 31/2001 e dal D.lgs n° 27/2002, che disciplinano la qualità delle acque ad uso umano, al fine di proteggere la salute dagli effetti negativi della contaminazione delle acque.

L'acqua destinata al consumo umano deve essere salubre e pulita, quindi deve soddisfare i requisiti fissati dall'allegato I del predetto decreto – parte A riguardante i parametri microbiologici, parte B relativa ai parametri chimici e parte C, riferita ai parametri indicatori. Per ciascun parametro è indicato un **“valore di parametro”**, cioè un valore limite superato il quale occorre l'intervento dell'autorità competente con attuazione di misure atte a ripristinare la qualità dell'acqua.

In particolare la normativa indica il *valore di parametro* per una serie di parametri:

- parametri indicatori quali odore, colore, sapore, pH, durezza, etc... (vedi allegato I, parte C del D.Lgs. n. 31).
- parametri chimici concernenti sostanze tossiche quali arsenico, piombo, antiparassitari, ecc. (vedi allegato I, parte B del D.Lgs. nr.31).

Nell'acqua è possibile evidenziare e determinare un grandissimo numero di elementi e composti sia inorganici che organici.

Le sostanze chimiche selezionate per la definizione delle linee guida fissate nelle normative includono quelle potenzialmente pericolose per la salute umana, quelle ritrovate con relativa frequenza nell'acqua potabile e quelle rilevate a concentrazioni relativamente alte.

Per i parametri chimici trattati nel presente report (metalli) i valori di parametro indicati nella tabella di cui all'allegato I – parte B del citato D.Lgs 31/2001 rappresentano concentrazioni dei parametri dell'ordine di pochi  $\mu\text{g/l}$  (e.g. cadmio 5  $\mu\text{g/l}$ , antimonio 5  $\mu\text{g/l}$ ).

Parametro	Unità di misura	Valore di parametro
Alluminio	$\mu\text{g/l}$	200
Antimonio	$\mu\text{g/l}$	5,0
Arsenico	$\mu\text{g/l}$	10
Boro	$\text{mg/l}$	1,0
Cadmio	$\mu\text{g/l}$	5,0
Cromo	$\mu\text{g/l}$	50
Rame	$\text{mg/l}$	1,0
Piombo	$\mu\text{g/l}$	10
Mercurio	$\mu\text{g/l}$	1,0

Nichel	µg/l	20
Selenio	µg/l	10
Vanadio	µg/l	140
Ferro	µg/l	200

## 2.3 - Spettroscopia di emissione atomica

La **spettroscopia di emissione atomica**, spesso indicata con la sigla **AES** dall'inglese *Atomic emission spectroscopy* o **OES** da *Optical emission spectroscopy*, è una tecnica spettroscopica di emissione utilizzata in analisi chimica. Essa sfrutta la somministrazione di energia relativamente elevata, tanto da provocare la dissociazione in atomi e l'eccitazione di questi ultimi. In base alla lunghezza d'onda emessa è possibile risalire alla specie incognita, dato che gli spettri di ciascuna sostanza sono caratteristici, mentre misurando l'intensità dell'emissione si può effettuare anche l'analisi quantitativa.

In un ICP-OES (Optical Emission Spectroscopy) viene analizzata la composizione spettrale della luce emessa dalla sorgente tramite un monocromatore (reticolo di diffrazione) che scinde la luce entrante in spettri che vengono intercettati da un fotomoltiplicatore. L'ICP-AES (Atomic Emission Spectrometry) non è altro che un modo diverso per chiamare un ICP ottico.

L'utilizzo di una sorgente al plasma accoppiato induttivamente (**ICP-OES**) è caratterizzata dalle elevate temperature peculiari del plasma (6500-10000 K) che consentono di atomizzare o ionizzare ed eccitare quasi tutti gli elementi. I limiti di rivelabilità sono molto bassi e vanno da poche unità di µg/L fino a frazioni centesimali di µg/L. Si tratta di una strumentazione con limiti di rivelabilità dell'ordine dei ppt (ng/l) per molti elementi della tavola periodica

Il segnale risulta stabile e altamente riproducibile, con la possibilità di effettuare agevolmente analisi multicomponenti avendosi basse interferenze chimiche.

La base del metodo consiste nella misura delle intensità delle radiazioni elettromagnetiche emesse dagli atomi/ioni eccitati delle specie presenti nel campione, mediante tecniche spettrometriche con sorgente al plasma (ICP-OES).

Il plasma è un gas altamente ionizzato, prodotto, in strumenti ICP, per induzione elettromagnetica generata da un campo di radiofrequenze. Le più comuni radiofrequenze usate sono dell'ordine di 27 o 40 Mhz. Il campione e le soluzioni di taratura vengono opportunamente nebulizzate e l'aerosol viene trasportato nel plasma, dove, in seguito a fenomeni di eccitazione, avviene la produzione dello spettro di emissione composto dalle righe caratteristiche degli elementi presenti.

Tali righe, dopo essere state separate mediante un sistema di dispersione vengono inviate su un rivelatore (fotomoltiplicatore o a stato solido) che produce un segnale elettrico di intensità proporzionale all'intensità delle righe di emissione. Le intensità di emissione vengono rilevate, simultaneamente o in sequenza, e la concentrazione di analita presente nel campione viene determinata per confronto con una soluzione di riferimento a concentrazione nota. Il metodo consente la determinazione delle frazioni disciolta, particolata e totale di 34 elementi chimici in acque reflue, superficiali, di falda e potabili.

La spettroscopia di emissione con sorgente al plasma (ICP-OES) rappresenta una tecnica analitica "relativa" con la quale è possibile determinare la concentrazione degli analiti solo se essi vengono confrontati con soluzioni di riferimento a concentrazione nota. Qualsiasi caratteristica del campione che provoca una variazione dell'ampiezza del segnale di emissione rispetto ai campioni di riferimento, genera un disturbo. L'insieme di tutti i potenziali disturbi che conducono ad errori di

misura viene definito “interferenza”. In considerazione poi dell’origine del disturbo, si definiscono interferenze chimiche, fisiche, spettrali (del fondo o di riga).

L’insieme delle interferenze menzionate (che possono essere potenzialmente presenti), se non adeguatamente corrette, producono variazioni dell’intercetta sull’asse Y della retta di taratura (effetto di tipo additivo) oppure variazione del coefficiente angolare della retta (effetto di tipo moltiplicativo). L’effetto di tipo additivo è riconducibile ad interferenze dovute al fondo o di riga mentre l’effetto di tipo moltiplicativo è riconducibile ad interferenze di natura chimica e/o fisica che alterano i processi di trasporto alla torcia o di eccitazione, producendo modificazioni nel processo di nebulizzazione o di eccitazione.

## 2.4 - Considerazioni sull’utilizzo della Spettroscopia di emissione atomica

Tra i componenti inorganici che possono essere presenti nelle acque e analizzati con questa tecnica, alcuni sono tossici: si tratta di quelli comunemente noti come “metalli pesanti” (cadmio, cromo, piombo, arsenico, mercurio, nichel, vanadio ecc.) pur rientrandovi anche elementi a basso peso atomico o che non manifestano proprietà tipicamente metalliche (arsenico e selenio).

I metalli pesanti possono essere presenti in natura o derivare da attività umane. Mentre nel primo caso si trovano nelle rocce quasi sempre sotto forma di composti pochissimo solubili (ossidi, solfuri, ecc.), così che le acque circolanti solo raramente risultano contaminate da questi metalli, i metalli pesanti rilasciati nell’ambiente dalle attività umane non sono sempre in forma innocua.

I metalli pesanti, data la loro tossicità, hanno una soglia di concentrazione ammessa molto bassa, generalmente dell’ordine dei microgrammi (milionesimi di grammo) per litro. Un metallo è tanto più tossico quanto più basso è il suo valore limite: talvolta è sufficiente una quantità piccolissima di un qualsiasi metallo pesante per rendere un’acqua non idonea all’uso potabile: ad es. sono sufficienti 5 milligrammi di cadmio per contaminare 1 metro cubo di acqua; fanno eccezione il rame e il ferro che per la loro minore tossicità hanno valori limite più alti.

Parametro	Esattezza in % del valore di parametro	Precisione in % del valore di parametro	Limite di rilevazione in % del valore di parametro
Alluminio	10	10	10
Antimonio	25	25	25
Arsenico	10	10	10
Boro	10	10	10
Cadmio	10	10	10
Cromo	10	10	10
Rame	10	10	10
Piombo	10	10	10
Mercurio	20	10	20
Nichel	10	10	10
Selenio	10	10	10
Ferro	10	10	10

La tecnologia in esame non presenta limitazioni operative, poiché è automatizzata e molto semplice da utilizzare. Richiede quindi un impegno di tempo limitato da parte del personale del Laboratorio. Non presenta quindi sostanziali limiti operativi.

### 3 - QUESITO DI RICERCA

Dal contesto di applicazione illustrato nel precedente paragrafo, emerge che i metodi analitici da utilizzare per la ricerca dei metalli nelle acque potabili devono essere in grado di misurare concentrazioni uguali ai valori di parametro specificati nell'allegato I – parte B – del D.Lgs.31/2001, con un'esattezza, una precisione ed un limite di rivelabilità specificati nell'allegato III del medesimo decreto.

#### **Il quesito di ricerca è:**

In relazione ai predetti requisiti, e sulla base delle evidenze disponibili, valutare l'indicazione ad utilizzare un spettrometro ICP-OES a plasma per la ricerca e la determinazione dei metalli nelle acque potabili, tenuto conto delle concentrazioni estremamente basse richieste dalla normativa vigente, e delle caratteristiche di precisione ed esattezza imposte dalla medesima normativa.

Il metodo di valutazione è stato articolato come di seguito specificato.

#### 3.1 - Popolazione target

Le analisi svolte dal Laboratorio di Sanità Pubblica con la tecnologia in esame investono l'intera popolazione della Provincia di Catania che fa uso di acqua potabile. La Provincia di Catania ha una popolazione residente di 1.120.000 abitanti suddivisi in 58 comuni. Sul suo territorio sono presenti 165 sorgenti o pozzi di acqua potabile e circa 70 vasche o depositi di stoccaggio.

Esiste la concreta possibilità, prospettata dal Direttore del Laboratorio Pubblica, che il Laboratorio di Chimica Tossicologica possa diventare un punto di riferimento per la Sicilia Orientale.

Ciò renderebbe ancora più rapida la remunerazione dell'investimento per l'acquisizione della tecnologia in esame.

#### 3.2 - Intervento

Utilizzo della spettrometria ICP per l'analisi di metalli nelle acque destinate al consumo umano.

#### 3.3 - Comparatori

La tecnologia in esame rappresenta quella più innovativa, precisa e sensibile attualmente disponibile.

Le medesime determinazioni possono essere eseguite manualmente con singole metodiche e specifici reagenti per ciascun analita. Ne consegue un notevole dispendio di tempo e quindi costi del personale.

Inoltre un ricorso ad una metodica automatizzata, come quella oggetto dello studio, fornisce risultati più tracciabili e quindi compatibili con un sistema di qualità certificato.

#### 3.4 - Outcomes

La finalità dell'intervento in esame è quella di garantire che l'acqua destinata al consumo umano sia **salubre e pulita**, e in particolare che soddisfi i requisiti dall'allegato I – parte B (parametri chimici) del D.Lgs. n° 31/2001



## 4 - METODI DI RICERCA

Sono state effettuate ricerche sulla presenza di valutazioni HTA riguardanti l'utilizzo della spettrometria ICP-OES a plasma per la ricerca e la determinazione dei metalli nelle acque potabili, nonché di altri documenti o sull'argomento.

### 4.1 - Ricerche nella letteratura secondaria

La presenza di pubblicazioni con metodologia HTA (HTA report e/o systematic reviews) sull'utilizzo della spettrometria di emissione atomica (ICP-OES) per la determinazione di metalli nelle acque potabili è stata ricercata sui siti WEB di seguito elencati.

- INATHA;
- EUNETHA;
- SIHTA
- AGENAS;
- HTAi;
- EUROSCAN;
- CRD

Sui predetti siti non è stata rinvenuta nessuna pubblicazione HTA sull'argomento in esame.

### 4.2 - Ricerche nella letteratura primaria

In mancanza di pubblicazioni di letteratura secondaria sull'argomento in esame è stata svolta una ricerca su **MedLine** per rilevare la presenza di pubblicazioni di letteratura primaria, utilizzando la seguente stringa di ricerca.

**(MH "Drinking Water+") AND (MH "Mass Spectrometry+") AND ("metal" OR "heavy metals" OR "vanadium" OR "lead" OR "antimony" OR "antimony" OR "arsenic" OR "cadmium" OR "mercury" OR "selenium")**

Sono state trovate 39 pubblicazioni, che filtrate sulla data di pubblicazione negli ultimi 5 anni si sono ridotte a 37, per 12 delle quali è disponibile la versione full text. In questo Report sono state incluse 7 di quest'ultime, la cui analisi è svolta nel paragrafo successivo.

Nella tabella in allegato 3 sono elencate le 12 pubblicazioni rinvenute in full text, ed i motivi di esclusione.

È stata presa inoltre in considerazione la seguente pubblicazione dell'IRSA (Istituto di Ricerca sulle Acque – CNR), indicata dall'Unità Operativa Richiedente.

Quaderno IRSA N° 100 – Metodi Analitici per le Acque – Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato, Roma 1994 – sezione 3020 Determinazione di elementi chimici mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma (ICP-OES).

Anche l'analisi di quest'ultima è esposta nel successivo paragrafo.

## 5 - ANALISI DEI RISULTATI

**Merola RB** 2014 “Arsenic exposure of rural populations from the Rift Valley of Ethiopia as monitored by keratin in toenails”

Lo scopo dello studio è quello di esaminare l'esposizione ad arsenico nell'acqua potabile nella popolazione rurale della Rift Valley (Etiopia) e valutarne il conseguente accumulo attraverso una matrice cheratinica, le unghie dei piedi.

Per esaminare le 34 sorgenti di acqua potabile prese in esame è stata utilizzata la tecnica di spettrometria ad emissione ottica con corrente diretta di plasma (DCP-OES) per determinare i contaminanti principali. Per la determinazione accurata degli elementi rinvenuti in tracce è stata utilizzata la spettrometria di massa con accoppiamento induttivo al plasma (ICP-MS).

**Niedzwiecki MM 2013** “A dose-response study of arsenic exposure and global methylation of peripheral blood mononuclear cell DNA in Bangladeshi adults”

L'obiettivo di questo studio era quello di esaminare la relazione dose-risposta tra l'esposizione ad arsenico e la metilazione del DNA delle cellule periferiche del sangue, in una popolazione adulta apparente sana in Bangladesh, soggetta ad esposizione cronica di elevate concentrazioni di arsenico nell'acqua potabile.

I campioni di acqua sono stati analizzati mediante spettrometria di massa con accoppiamento induttivo al plasma (ICP-MS), che ha permesso di correlare gli effetti biologici osservati ad incrementi di concentrazione di 1- $\mu\text{g/l}$ .

**Chen Y 2013** “A prospective study of arsenic exposure, arsenic methylation capacity, and risk of cardiovascular disease in Bangladesh”

Questo studio ha l'obiettivo di correlare l'esposizione ad arsenico nell'acqua potabile con il rischio di malattie cardiovascolari.

La concentrazione grossolana di arsenico è stata determinata con una tecnica di GFAAS (spettrometria ad assorbimento atomico con fornace di grafite). I campioni, per cui si ipotizzava una concentrazione al di sotto del limite di rivelazione di questa tecnica, sono stati successivamente esaminati mediante spettrometria di massa con accoppiamento induttivo al plasma (ICP-MS), con un limite di rivelazione di 0.1  $\mu\text{g/l}$ .

**Chen Y 2013** “Arsenic Exposure from Drinking Water and QT-Interval Prolongation: Results from the Health Effects of Arsenic Longitudinal Study”

La presenza di arsenico nell'acqua potabile può essere causa di malattie cardiache.

L'obiettivo di questo studio è quello di valutare, lungo un periodo di tempo di alcuni anni, la correlazione tra l'esposizione ad arsenico nell'acqua potabile ed il prolungamento degli intervalli PR e QRS.

Le informazioni sull'esposizione all'arsenico sono state raccolte misurando la concentrazione in acqua potabile ed urina.

La concentrazione di arsenico è stata analizzata mediante spettrometria di massa con accoppiamento induttivo al plasma (ICP-MS), con un limite di rivelazione di 0.2  $\mu\text{g/l}$

**Seow WJ 2012** “Arsenic reduction in drinking water and improvement in skin lesions: a follow-up study in Bangladesh”

L'esposizione cronica ad arsenico nell'acqua potabile è causa di lesioni alla pelle. Non è chiaro se ridurre l'esposizione all'arsenico migliora le condizioni della pelle.

Lo scopo di questo studio è quello di valutare la correlazione tra la riduzione dell'esposizione ad arsenico ed il ripristino delle lesioni alla pelle.

L'esposizione all'arsenico è stata valutata determinandone la concentrazione con spettrometria di massa con accoppiamento induttivo al plasma (ICP-MS).

Il limite di rivelazione osservato è stato di 1 µg/l.

**Abdul RM 2012** *“Assessment of drinking water quality using ICP-MS and microbiological methods in the Bholakpur area, Hyderabad, India”*

In seguito ad episodio di malattie diarroiche nell'area di Bholakpur (India) nel maggio 2009, con 16 morti e 500 ricoverati in ospedale, furono condotti degli studi per valutare le caratteristiche fisico-chimiche e microbiologica dell'acqua potabile nell'area coinvolta.

In particolare le analisi chimiche dei campioni di acqua furono eseguiti usando lo strumento ICP-MS Elan DRC II, di fabbricazione Perkin-Elmer Sciex). Fu scelto questo strumento perché la ICP-MS è una metodica molto sensibile per separare e rivelare gli elementi; ha un'elevata sensibilità ed ha un limite di rivelazioni di metalli e non metalli dell'ordine di una parte su 10<sup>12</sup>.

Nei campioni di acqua furono analizzati 27 elementi (Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba and Pb) e per alcuni di essi furono trovate concentrazioni molto alte.

**Parvez F 2011** *“Arsenic exposure and motor function among children in Bangladesh.”*

In diverse pubblicazioni sono indicati gli effetti dell'arsenico e del manganese nell'acqua potabile esposizione sulle funzioni intellettive dei bambini. Sono stati poco studiati gli effetti su altre funzioni neurologiche, come quelle motorie.

Questo studio si propone di valutare la correlazioni di arsenico e manganese con le funzioni motorie di 304 bambini del Bangladesh, tra 8 ed 11 anni. È stata misurata la concentrazione di As ed Mn nell'acqua potabile, nel sangue, nelle urine e nelle unghie. Le funzioni motorie sono state valutate con il test di Bruininks-Oseretsky.

I campioni di acqua sono stati analizzati con uno spettrometro di massa con accoppiamento induttivo al plasma (ICP-MS). Il limite di rivelazione della metodica è di 0,1 µg/l.

**IRSA 1994** *“Metodi Analitici per le Acque – sezione 3020 – Determinazione di elementi chimici mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma (ICP-OES)”*.

Lo studio adotta la tecnologia oggetto del presente report come metodica ufficiale per la determinazione degli elementi chimici.

Dopo avere descritto la metodica

*“La base del metodo consiste nella misura delle intensità delle radiazioni elettromagnetiche emesse dagli atomi/ioni eccitati delle specie presenti nel campione, mediante tecniche spettrometriche con sorgente al plasma (ICP-OES). Il plasma è un gas altamente ionizzato, prodotto, in strumenti ICP, per induzione elettromagnetica generata da un campo di radiofrequenze.*

*Le più comuni radiofrequenze usate sono dell'ordine di 27 o 40 MHz. Il campione e le soluzioni di taratura vengono opportunamente nebulizzate e l'aerosol viene trasportato nel plasma, dove, in seguito a fenomeni di eccitazione, avviene la produzione dello spettro di emissione composto dalle righe caratteristiche degli elementi presenti. Tali righe, dopo essere state separate mediante un sistema di dispersione vengono inviate su un rivelatore (fotomoltiplicatore o a stato solido) che produce un segnale elettrico di intensità proporzionale all'intensità delle righe di emissione. Le intensità di emissione vengono rilevate, simultaneamente o in sequenza, e la concentrazione di analita presente nel campione viene determinata per confronto con una soluzione di riferimento a concentrazione nota.”*

Indica il campo di applicazione, che comprende 34 elementi chimici, prevalentemente metallici, e specifica i limiti di rivelabilità per ciascun elemento, che vanno da pochi mg/l a frazioni di µg/l.

## 6 - DISCUSSIONE

Sui siti WEB e sui motori di ricerca specifici per HTA non è stata rinvenuta nessuna pubblicazione inerente la gas-cromatografia con rilevatore di massa a singolo quadrupolo per la ricerca e la determinazione dei composti organici volatili nelle acque potabili.

La mancanza di pubblicazioni HTA, a parere del team, è verosimilmente dovuta al fatto che si tratta di un prodotto di nicchia, con una diffusione limitata, e quindi con un impatto complessivo, sotto il profilo economico e commerciale, poco rilevante, tenuto conto del costo abbastanza limitato [€ 45.000,00] rispetto alle tecnologie oggetto della maggior parte degli studi HTA pubblicati.

Il Team ha tuttavia rinvenuto alcuni studi di letteratura primaria, e ne ha selezionate 7 sulla base dei criteri di inclusione/esclusione stabiliti.

Gli studi rinvenuti e selezionati sono di natura epidemiologica, e sono finalizzati a correlare effetti nocivi sulla salute umana all'esposizione a contaminanti nell'acqua potabile.

Appare chiaro che in questo tipo di studi le concentrazioni dei contaminati devono essere misurate con una precisione adeguata a potervi correlare con sufficiente confidenza gli effetti biologici conseguenti.

Per quanto concerne le evidenze oggetto di questo Report, tutti gli studi utilizzano la tecnica della spettrometria di massa con accoppiamento induttivo al plasma (ICP-MS), per misure la concentrazione dei contaminanti nell'acqua, evidenziandone il limite di rivelazione molto basso (dell'ordine di 0,1 µg/l).

Il Team ha inoltre preso in considerazione una pubblicazione dell'IRSA nella quale la tecnologia oggetto del Report viene adottata come metodica ufficiale per la determinazione dei metalli nelle acque potabili.

## 7 - CONCLUSIONI

Sulla base delle evidenze rinvenute ed esaminate, il Team ritiene che siano favorevolmente confermate le indicazioni ad utilizzare uno spettrometro ICP-OES a plasma per la ricerca e la determinazione dei metalli nelle acque potabili, tenuto conto delle indicazioni dell'IRSA che ha adottato questa tecnologia come metodica ufficiale per la determinazione dei metalli acque potabili.

Ritiene altresì che le evidenze in questione confermino l'indicazione di dotare di tale tecnologia il Laboratorio di Sanità Pubblica, in relazione alle attività svolte

## 8 - ALLEGATI

Al presente report sono allegati i documenti sotto elencati.

- allegato 1. Richiesta formale di valutazione HTA da parte del Direttore Sanitario.
- allegato 2. Modulo di richiesta di valutazione di nuove tecnologie sanitarie, redatto dal Direttore del Laboratorio di Sanità Pubblica.
- allegato 3. Esito delle ricerche di letteratura primaria, con l'indicazione degli studi inclusi ed esclusi.
- allegato 4. Riferimenti bibliografici degli studi inclusi.



Catania, 30 novembre 2016

Ing. Angelo Capizzi .....  
Dott. Vincenzo Ricceri .....  
Dott. Vincenzo Inzirillo .....  
Dott. Vito Litrico .....  
Dott. Pietro Galatà .....  
Dott. Vincenzo Di Mattea .....  
Dott.sa Emilia Fisicaro .....  
Dott. Giuseppe Spampinato .....  
Dott. Francesco Barletta .....  
Dott. Renato Scillieri .....  
Dott.sa Laura Salerno .....  
Dott.sa Delia Imbrogiano .....  
Dott. Salvatore Squillaci .....