



Team Aziendale HTA

## MINI REPORT HTA n° 3/2016

<b>TECNOLOGIA RICHIESTA:</b>	<b>Gas Cromatografo con rilevatore di massa a singolo quadrupolo per la ricerca dei Composti Organici Volatili 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 Fiscaro	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 delle acque potabili</b> .....	5
2.3 -	<b>Sistema Purge &amp; trap abbinato ad un Gas Cromatografo con rilevatore di massa a singolo quadrupolo per la ricerca dei Composti Organici Volatili nelle acque potabili.</b> .....	7
2.4 -	<b>Considerazioni sull'utilizzo della gascromatografia con rivelatore massa</b> .....	7
3 -	QUESITO DI RICERCA .....	8
3.1 -	<b>Popolazione target</b> .....	8
3.2 -	<b>Intervento</b> .....	8
3.3 -	<b>Comparatori</b> .....	9
3.4 -	<b>Outcomes</b> .....	9
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 .....	10
6 -	DISCUSSIONE.....	11
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 (Idrocarburi e Composti Organici Volatili – VOC) i valori di parametro indicati dalla predetta normativa rappresentano concentrazioni dell'ordine dei 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 cromatografia a scambio ionico 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 evidenza idonee a valutare l'indicazione di utilizzare un gas-cromatografo con rilevatore di massa a singolo quadrupolo per la ricerca di idrocarburi e composti organici volatili nelle acque potabili.

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 gas-cromatografiche combinate con rilevatore di massa a singolo quadrupolo per la ricerca di idrocarburi e composti organici volatili nelle acque potabili,

Le evidenze rinvenute ed esaminate hanno quindi favorevolmente confermato le indicazioni ad utilizzare un gas-cromatografo con rilevatore di massa a singolo quadrupolo per la ricerca di idrocarburi e composti organici volatili 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 (25 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 delle 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.

La classe dei **composti organici volatili**, (**COV**) o **VOC** (dall'inglese **Volatile Organic Compounds**), comprende diversi composti chimici formati da molecole dotate di gruppi funzionali diversi, aventi comportamenti fisici e chimici differenti, ma caratterizzati da una certa volatilità, caratteristica, ad esempio, dei comuni solventi organici aprotici apolari, come i diluenti per vernici e benzine.

Tali composti vengono classificati come COV (o VOC in inglese) e comprendono gli idrocarburi (contenenti, come elementi unici, carbonio e idrogeno, e che si dividono in alifatici e aromatici) e i composti contenenti ossigeno, cloro o altri elementi oltre al carbonio e l'idrogeno, come gli aldeidi, gli eteri, gli alcoli, gli esteri, i clorofluorocarburi (CFC) ed gli idroclorofluorocarburi (HCFC). La legislazione italiana definisce composti organici volatili quei composti organici che, alla temperatura di 293,15 K (20 °C), abbiano una pressione di vapore di 0,01 kPa o superiore.

I THMs (Triometani) in particolare, sono una classe di sostanze, appartenenti alla famiglia dei composti organo-alogenati volatili, i cui principali rappresentanti sono il Triclorometano (cloroformio, CHCl<sub>3</sub>), il Diclorobromometano (CHBrCl<sub>2</sub>), il Dibromoclorometano (CHBr<sub>2</sub>Cl) ed il Bromoformio.

Queste molecole si formano nell'acqua destinata al consumo umano soprattutto come risultato della reazione del cloro (sodio ipoclorito e/o sodio clorito) con la materia organica presente naturalmente nelle acque grezze, durante processi di disinfezione. La quantità dei THMs che si forma è in relazione alla concentrazione del cloro, degli acidi umici e degli ioni bromuro, della temperatura, del pH.

Il cloroformio è il principale sottoprodotto della disinfezione; in presenza di bromuri per la disinfezione i bromo-trialometani sono quelli che si formano maggiormente e la concentrazione di cloroformio diminuisce.

La maggior parte dei THMs, in quanto volatili, passano nell'aria una volta che si sono formati. È possibile perciò essere esposti anche per via inalatoria attraverso la doccia o durante le pulizie domestiche.

Il ruolo patogenetico dei Trialometani è ancora in discussione a livello scientifico, tuttavia diviene sempre più oggetto di studio il nesso di causalità tra esposizioni croniche umane a concentrazioni elevate di THMs ed aumento del rischio di insorgenza di patologie con base mutazionale e, quindi, cancerogene.

Cloroformio: l'effetto tossico universalmente riconosciuto causato dal cloroformio è il danno alla regione centro lobulare del fegato; la gravità di questi effetti per unità di dose dipende dalla specie, mezzo e modalità di somministrazione. Lo IARC lo ha classificato come possibile cancerogeno per l'uomo (gruppo 2B), sulla base di limitate evidenze di cancerogenicità nell'uomo ma sufficienti negli animali di laboratorio.

Bromoformio: induce tumori rari del grosso intestino nei ratti di entrambi i sessi ma non nei topi; lo IARC lo ha classificato nel gruppo 3.

Dibromoclorometano: induce i tumori epatici nei topi femmine e possibilmente anche nei maschi. Lo IARC lo ha classificato nel gruppo 3,

Bromodichlorometano: risulta mutageno e genotossico in molti test in vivo e in vitro; induce tumori epatici e renali nei topi e tumori rari del grosso intestino nei ratti. L'esposizione a bromodichlorometano è stata anche correlata ad effetti sulla riproduzione (aumentato rischio di aborti spontanei o parti prematuri). Lo IARC lo ha classificato nel gruppo 2B (possibile cancerogeno per l'uomo).

L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS), ha stabilito dei valori guida per i THMs. La direttiva 98/83 CE ed il suo recepimento il D.lvo 31/2001 e s.m.i. hanno fissato un valore di parametro di 30 microgrammi/litro ( $\mu\text{g/l}$ ) come somma delle concentrazioni di composti specifici (i composti specifici sono: cloroformio, bromoformio, dibromoclorometano, bromodichlorometano).

Oltre ai composti organo-alogenati volatili indicati come Trialometani, il D.lvo 31/2001 del 2001 prevede valori di parametro per Benzene e composti organo-alogenati di sintesi quali il tricloroetilene, tetracloroetilene, 1,2dicloroetano, molecole anch'esse volatili riconosciute tossiche e sospette cancerogene e/o mutagene.

Parametro	Unità di misura	Valore di parametro
Trialometani-Totali	$\mu\text{g/l}$	30 (Somma delle concentrazioni di composti specifici: Cloroformio, Bromoformio, Dibromoclorometano, Bromodichlorometano)
Tetracloroetilene + Tricloroetilene	$\mu\text{g/l}$	10 (Somma delle concentrazioni di composti specifici)
1, 2 dicloroetano	$\mu\text{g/l}$	3,0
Benzene	$\mu\text{g/l}$	1,0

### 2.3 - Sistema Purge & trap abbinato ad un Gas Cromatografo con rivelatore di massa a singolo quadrupolo per la ricerca dei Composti Organici Volatili nelle acque potabili.

I protocolli comunemente utilizzati per la determinazione di Composti Organici Volatili (VOC) ed in particolare dei Trialometani (THMs) nelle acque destinate al consumo umano, prevedono il prelievo del campione, il suo trasporto in laboratorio e la successiva analisi generalmente mediante sistema “Purge and Trap” accoppiato ad un sistema gas cromatografico con rivelatore di massa a singolo quadrupolo.

Il *Purge and Trap* è la tecnica di elezione per l'analisi di contaminanti volatili nelle acque.

L'estrazione mediante “purge and trap” è una variante della tecnica dello spazio di testa. In questo caso i composti volatili sono estratti da un campione liquido mediante il gorgogliamento di un gas inerte direttamente all'interno matrice liquida.

I VOC, poco solubili in acqua, possono essere infatti estratti dalla matrice acquosa attraverso il gorgogliamento di un gas inerte (generalmente Elio) in un determinato volume di campione (*purging*). I composti così estratti vengono intrappolati in un apposito materiale adsorbente (*trapping*).

Terminata l'estrazione, la trappola viene riscaldata e gli analiti trascinati da un flusso di gas inerte in testa alla colonna cromatografica di un gas cromatografo, separati e quindi rivelati attraverso un rivelatore di massa, generalmente a singolo quadrupolo.

### 2.4 - Considerazioni sull'utilizzo della gascromatografia con rivelatore massa

La metodologia analitica del gas massa (GC/MS), combina la tecnica gas-cromatografica (GC) con le potenzialità della spettrometria di massa (MS) per la determinazione qualitativa e quantitativa di una ampia gamma di sostanze, prevalentemente organiche, a bassa polarità e basso peso molecolare accomunate da una temperatura di ebollizione sempre inferiore a 300°C.

La spettrometria di massa è una tecnica analitica di delucidazione strutturale e di analisi quantitativa a bassi limiti di determinazione, particolarmente usata in campo ambientale, che consente di misurare masse molecolari e trarre utili informazioni sulla formula di struttura di componenti sconosciuti, anche avendone a disposizioni piccole quantità.

Viene comunemente usata in combinazione con tecniche separative, quali la gascromatografia e la cromatografia in fase liquida (HPLC).

Il principio su cui si basa la spettrometria di massa è la possibilità di separare una miscela di ioni in funzione del loro rapporto massa/carica generalmente tramite campi magnetici statici o oscillanti. Tale miscela è ottenuta ionizzando le molecole del campione, principalmente facendo loro attraversare un fascio di elettroni ad energia nota. Le molecole così ionizzate sono instabili e si frammentano in ioni più leggeri secondo schemi tipici in funzione della loro struttura chimica.

Gli spettrometri di massa tradizionalmente in uso sono quelli con analizzatore quadrupolare semplice. L'analizzatore a singolo quadrupolo è schematicamente costituito da quattro barre di metallo tra le quali è applicata una differenza di potenziale, generata da una corrente continua ed alternata.

Gli ioni, generati nella sorgente per impatto elettronico, a causa di tale differenza subiscono nel loro transito delle oscillazioni, che possono essere stabili, permettendo così allo ione di attraversare il quadrupolo, o instabili portando alla collisione dello ione con le barre del quadrupolo.

A determinati valori della tensione applicata, solo gli ioni aventi un certo rapporto M/Z escono dal quadrupolo stesso. Variando nel tempo la tensione applicata, tutti gli ioni saranno messi in condizione di attraversare (a tempi diversi) il quadrupolo e di essere rivelati

Per i parametri indicati di seguito, il metodo di analisi utilizzato deve essere infatti in grado, al minimo, di misurare concentrazioni uguali al valore di parametro con una esattezza, una precisione ed un limite di rilevamento specificati.

Parametri	Esattezza in % del valore di parametro	Precisione in % del valore di parametro	Limite di rivelabilità in % del valore di parametro
Tetracloroetilene	25	25	10
Tricloroetilene	25	25	10
Triometani Totali	25	25	10
1,2 dicloroetano	25	25	10
Benzene	25	25	25

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 composti organici volatili 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 di utilizzare un gas-cromatografo con rilevatore di massa a singolo quadrupolo per la ricerca e la determinazione dei composti organici volatili nelle acque potabili, tenuto conto delle concentrazioni estremamente basse richieste dalla normativa vigente.

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 di un sistema Purge & Trap abbinato ad un gas-cromatografo con rilevatore di massa a singolo quadrupolo per la determinazione dei composti organici volatili nelle acque potabili



### 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 gas-cromatografia con rilevatore di massa a singolo quadrupolo per la ricerca e la determinazione dei composti organici volatili 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 cromatografia a scambio ionico HPLC gas-cromatografia con rilevatore di massa a singolo quadrupolo per la determinazione dei composti organici volatili nelle acque potabili è stata ricercata sui siti WEB e sui motori di ricerca specifici per HTA 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 "Gas Chromatography-Mass Spectrometry") AND (MH "Drinking Water+") AND (MH "Volatile Organic Compounds" OR "trihalomethanes" OR "THM" OR THMs" OR "hydrocarbons" OR "aromatic hydrocarbons" OR "chlorofluorocarbons" OR "CFC" OR "hydrochlorofluorocarbons" OR "HCFC")**

Sono state trovate 9 pubblicazioni, per come riportate nella tabella in allegato 3, delle quali 2 strettamente attinenti sono incluse in questo Report e discusse nel paragrafo successivo.

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 5150 Solventi clorurati

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

## 5 - ANALISI DEI RISULTATI

**Domínguez-Tello A 2015** “*Application of hollow fiber liquid phase microextraction for simultaneous determination of regulated and emerging iodinated trihalomethanes in drinking water*”

Tra i sottoprodotti della disinfezione, i Trialometani (THM) sono quelli più comunemente analizzati durante il controllo della qualità delle acque, a causa dei loro noti effetti nocivi sulla salute, mentre non si dispone di dati sufficienti sugli iodo-trihalometanes (I-THMs), presenti nelle acque potabili in bassissime concentrazioni (pochi ng/l).

L'estrazione è stata eseguita con una metodica di micro–estrazione liquida in due fasi attraverso una fibra cava, per la determinazione simultanea determinare simultaneamente i 4 trialometani tabulati (Allegato I – parte B – D.Lvo 31/2001) e 6 iodo-trialometani.

L'analisi è stata eseguita con GC-MS, ottenendo un limite di rivelazione dell'ordine di pochi ng/l.

Le curve di calibrazione mostrano buona linearità ( $R > 0,995$ ) e buona ripetibilità (3-22%).

Il metodo è stato applicato per la determinazione simultanea di trialometani in campioni di acqua, provenienti da sette sistemi di distribuzione dell'acqua nella zona di Huelva (Spagna), che utilizzano diversi processi di trattamento delle acque.

Le maggiori concentrazioni di I-THM sono stati rilevati nelle acque trattate con i processi più moderni, che utilizzando pre–ozonizzazione; tuttavia questi composti non sono stati rilevati anche nella rete di distribuzione.

Nei campioni di acqua trattata con metodiche convenzionali sono state rilevate concentrazioni molto basse ( $1 \div 18 \text{ ng/l}$ ) di I-THM, che invece non sono rilevati nelle acque sotterranee, trattate con la sola aggiunta di ipoclorito di sodio, senza fasi di ossidazione.

**Luo Q 2014** “*Simultaneous and high-throughput analysis of iodo-trihalomethanes, haloacetonitriles, and halonitromethanes in drinking water using solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry: an optimization of sample preparation*”

La presenza simultanea di ioduri e composti organici naturali in acque non trattate può dare luogo alla formazione iodo-trialometani (I-THM), iodo–trialoacetoni (HAN), e alonitrometani (HNM), che rappresentano un potenziale rischio per la salute, poiché è stata segnalata la loro maggiore tossicità rispetto ai loro analoghi bromurati o clorurati.

In questo studio viene proposta l'analisi cromatografica per l'analisi simultanea di I-THMs, HANs, e HNMs nell'acqua potabile.

La fibra DVB/CAR/PDMS è stata identificata come quella più adatta per gli analiti esaminati. Dopo l'ottimizzazione dei parametri cromatografici, i limiti di rivelazione ottenuti variano da 1 a 50 ng/l in relazione ai differenti analiti.

Gli autori giudicano il metodo proposto idoneo all'analisi delle acque potabili

Un'indagine svolta su due impianti di trattamento delle acque potabili ha mostrato che la concentrazione di I-THM, HAN ed HNMS era maggiore nelle acque trattate, e che le concentrazioni dei 13 composti rilevati variava tra il ng/l ed il mg/l.

### **IRSA 1994 “Metodi Analitici per le Acque – sezione 5150 – Solventi clorurati”**

Lo studio adotta la tecnologia oggetto del presente report come metodica ufficiale per la determinazione dei composti organici volatili.

Dopo avere descritto la metodica

*“Il metodo prevede la determinazione di composti organoalogenati in campioni acquosi mediante gascromatografia accoppiata a spazio di testa statico (HS) ed a spazio di testa dinamico (“Purge & trap”). Soltanto i composti scarsamente solubili in acqua, relativamente volatili, tendono ad occupare lo spazio di testa e quindi possono essere trasferiti nel gascromatografo; in tal modo è possibile minimizzare eventuali interferenze e/o contaminazioni della colonna gascromatografica e del rivelatore”.*

Indica il campo di applicazione, che comprende i composti volatili richiamati nel presente Report, e specifica i limiti di rivelabilità caratteristici della metodica stessa

*“I composti pluri-alogenati sono generalmente rivelabili anche in concentrazioni molto basse (a partire da 0,1 µg/L), i composti meno alogenati hanno limiti di rivelabilità sensibilmente superiori (anche in questo caso variabili da composto a composto e che possono arrivare a qualche decina di µg/L).*

*Il metodo dinamico è in grado di rivelare concentrazioni di 0,1 µg/L per ogni singolo analita (in qualche caso anche inferiori). Per la sua elevata sensibilità questo metodo è applicabile anche alle acque sotterranee”.*

Illustra quindi in dettaglio le modalità che devono essere adottate per il campionamento, per la conservazione dei campioni, le apparecchiature e i reattivi da utilizzare, le modalità di esecuzione della misura, e di validazione dei risultati.

## **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 [€ 40.000,00] rispetto alle tecnologie oggetto della maggior parte degli studi HTA pubblicati.

Il Team ha tuttavia rinvenuto 9 studi di letteratura primaria inerenti l'utilizzo della gas-cromatografia per la ricerca dei composti organici volatili. Ne ha selezionati poiché specificamente focalizzati sull'utilizzo della tecnologia in esame e sui risultati ottenuti. 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 composti organici volatili nelle acque potabili.

Gli studi selezionati evidenziano la rilevazione simultanea di diversi COV: in particolare *Domínguez-Tello A 2015* osserva 4 THT e 6 I-THT, mentre *Luo Q 2014* analizza diversi I-THMs, HANs e HNMs

Entrambi gli studi mostrano limiti di rilevabilità notevolmente inferiori rispetto a quelli previsti dalla tabella di cui all'allegato I – parte B – del D.Lvo 31/2001.

La pubblicazione dell'IRSA illustra in dettaglio le modalità di utilizzo e di applicazione della metodica, ne evidenzia i limiti di rilevabilità conformi alle indicazioni dell'allegato I – parte B – del D.Lvo 31/2001.

## 7 - CONCLUSIONI

Sulla base delle evidenze rinvenute ed esaminate, il Team ritiene che siano favorevolmente confermate le indicazioni ad utilizzare un gas-cromatografo con rilevatore di massa a singolo quadrupolo per la ricerca di idrocarburi e composti organici volatili nelle acque potabili, tenuto conto delle indicazioni dell'IRSA che ha adottato questa tecnologia come metodica ufficiale per la determinazione dei composti organici volatili nelle 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 .....