

**ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ**

Convegno nazionale

**Arsenico nelle catene alimentari**

Istituto Superiore di Sanità  
Roma, 4-5 giugno 2015

**RIASSUNTI**

A cura di  
Federica Aureli, Marilena D'Amato, Andrea Raggi,  
Maria Cristina Barea Toscan, Francesco Cubadda  
*Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria e Sicurezza Alimentare*

ISSN 0393-5620  
**ISTISAN Congressi**  
**15/C3**

Istituto Superiore di Sanità

**Convegno nazionale. Arsenico nelle catene alimentari. Istituto Superiore di Sanità. Roma, 4-5 giugno 2015. Riassunti.**

A cura di Federica Aureli, Marilena D'Amato, Andrea Raggi, Maria Cristina Barea Toscan, Francesco Cubadda  
2015, xi, 72 p. ISTISAN Congressi 15/C3

Il convegno, primo incontro nazionale sul tema organizzato dal Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria e Sicurezza Alimentare dell'Istituto Superiore di Sanità in collaborazione con l'Associazione Italiana di Epidemiologia, ha rappresentato un'occasione di confronto per la comunità nazionale di ricercatori che a vario titolo lavorano sull'arsenico in relazione al suo impatto sulle catene alimentari e la salute umana, in un'ottica di integrazione multidisciplinare delle conoscenze. Attraverso tre sessioni - Arsenico e filiere alimentari, Caratterizzazione dei rischi per la salute umana, Determinanti per la gestione del rischio e la sorveglianza di popolazione - il convegno ha avuto l'obiettivo di realizzare un bilancio sulla ricerca orientata alla valutazione del rischio e alla prevenzione e di rafforzare la collaborazione fra tutti i soggetti coinvolti, identificando temi prioritari per ulteriori studi interdisciplinari.

*Parole chiave:* Arsenico, Salute umana, Sicurezza alimentare, Valutazione del rischio, Speciazione.

Istituto Superiore di Sanità

**National Conference. Arsenic in food chain. Istituto Superiore di Sanità. Rome, June 4-5, 2015. Abstract book.**

Edited by Federica Aureli, Marilena D'Amato, Andrea Raggi, Maria Cristina Barea Toscan and Francesco Cubadda  
2015, xi, 72 p. ISTISAN Congressi 15/C3 (in Italian)

The conference, the first national meeting on the topic organized by the Department of Food Safety and Veterinary Public Health of the Italian National Health Institute in collaboration with the Italian Association of Epidemiology, was an opportunity for exchanging views within the national community of researchers that from different standpoints deal with the impact of arsenic on the food chains and human health, in a perspective of multidisciplinary integration of knowledge. By way of three sessions - Arsenic and agri-food chains, Characterization of risks to human health, Determinants for risk management and population surveillance - the conference aimed to take stock of risk assessment - and prevention-oriented research and strengthen cooperation among all the interested parties, identifying priority topics for further interdisciplinary studies.

*Keywords:* Arsenic, Human health, Food safety, Risk assessment, Speciation.

*Responsabile scientifico:* Francesco Cubadda

Per informazioni su questo documento scrivere a: [francesco.cubadda@iss.it](mailto:francesco.cubadda@iss.it)

Il Rapporto è disponibile online sul sito di questo Istituto: [www.iss.it](http://www.iss.it)

Citare questo documento come segue:

Aureli F, D'Amato M, Raggi A, Barea Toscan MC, Cubadda F (Ed.). *Convegno Nazionale. Arsenico nelle catene alimentari. Roma, 4-5 giugno 2015. Riassunti.* Roma: Istituto Superiore di Sanità, 2015 (ISTISAN Congressi 15/C3).

---

Legale rappresentante dell'Istituto Superiore di Sanità: *Gualtiero Ricciardi*  
Registro della Stampa - Tribunale di Roma n. 119 del 16/5/2014 (cartaceo) e n. 120 del 16/5/2014 (online)  
Direttore Responsabile della serie: *Paola De Castro*  
Redazione: *Paola De Castro, Egiziana Colletta e Patrizia Mochi*  
La responsabilità dei dati scientifici e tecnici è dei singoli autori, che dichiarano di non avere conflitti di interesse.

© Istituto Superiore di Sanità 2015  
Viale Regina Elena, 299 – 00161 Roma



Il convegno è organizzato dall'Istituto Superiore di Sanità (ISS) Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria e Sicurezza Alimentare in collaborazione con l'Associazione Italiana di Epidemiologia.

***Responsabile Scientifico***

Francesco Cubadda                      Istituto Superiore di Sanità

***Comitato Scientifico***

Federica Aureli                              Istituto Superiore di Sanità  
Elisabetta Barberis                        Università degli Studi di Torino  
Gian Maria Beone                         Università degli Studi di Piacenza  
Fabrizio Bianchi                            Istituto di Fisiologia Clinica, Consiglio Nazionale delle Ricerche  
Lucia Cavalca                                Università degli Studi di Milano  
Marilena D'Amato                         Istituto Superiore di Sanità  
Cristina Gonnelli                         Università degli Studi di Firenze  
Alberto Mantovani                         Istituto Superiore di Sanità  
Maria Martin                                 Università degli Studi di Torino  
Paola Michelozzi                         Dipartimento di Epidemiologia, ASL RM E, Regione Lazio  
Massimo Pigna                                Università degli Studi di Napoli

***Segreteria Scientifica***

Maria Cristina Barea Toscan            Istituto Superiore di Sanità  
Emiliana Falcone                         Istituto Superiore di Sanità



## INDICE

<b>Programma</b> .....	iii
<b>Note per la consultazione</b> .....	ix
<b>Premessa</b> .....	xi
<b>Prima sessione</b>	
Arsenico e filiere alimentari .....	1
<b>Seconda sessione</b>	
Caratterizzazione dei rischi per la salute umana .....	11
<b>Terza sessione</b>	
Determinanti per la gestione del rischio e la sorveglianza di popolazione .....	19
<b>Poster</b> .....	33
<b>Indice degli autori</b> .....	71



## PROGRAMMA

### Giovedì 4 giugno 2015

- 9.00 Registrazione dei partecipanti  
9.40 Indirizzi di benvenuto  
10.00 Introduzione ai lavori  
**Francesco Cubadda**

#### Prima sessione

#### ARSENICO E FILIERE ALIMENTARI

*Moderatori:* **Gian Attilio Sacchi, Francesco Cubadda**

#### Relazioni su invito

- 10.20 *Fattori che influenzano la mobilità e la biodisponibilità dell'arsenico nel sistema suolo*  
**Antonio Violante**
- 10.40 *Meccanismi di assorbimento e di accumulo dell'arsenico nelle parti eduli dei vegetali*  
**Gian Attilio Sacchi**
- 11.00 Coffee break
- 11.30 *Arsenico e filiere zootecniche*  
**Alberto Mantovani**
- 11.50 *Esposizione alimentare all'arsenico inorganico della popolazione italiana: lo studio di dieta totale nazionale 2012-14*  
**Marilena D'Amato**

#### Relazioni

- 12.10 *Nella rizosfera del riso la sommersione continua seleziona popolazioni batteriche coinvolte nel ciclo dell'arsenico*  
**Lucia Cavalca**
- 12.35 *L'arsenico nell'acqua e nel riso nel Sud-Est Asiatico. Bangladesh: food security vs food safety?*  
**Maria Martin**
- 12.50 Pranzo

## **Seconda sessione**

### **CARATTERIZZAZIONE DEI RISCHI PER LA SALUTE UMANA**

*Moderatori: Fabrizio Bianchi, Alberto Mantovani*

#### **Relazioni su invito**

- 14.00 *Valutazione degli effetti cancerogeni dell'arsenico inorganico*  
**Eugenia Dogliotti**
- 14.20 *Effetti epigenetici e marcatori di effetto precoce*  
**Fabrizio Bianchi**
- 14.40 *Arsenico: un interferente endocrino?*  
**Stefano Lorenzetti**
- 15.00 *Arsenico nelle acque potabili e mortalità per tumori e malattie croniche: risultati di uno studio di coorte sulla popolazione residente nella Provincia di Viterbo*  
**Paola Michelozzi**

#### **Relazioni**

- 15.20 *Arsenico nelle acque potabili e salute riproduttiva in 91 Comuni del Lazio*  
**Enrica Santelli**
- 15.35 Discussione
- 15.50 Sessione poster
- 17.00 Chiusura del primo giorno

## **Venerdì 5 giugno 2015**

### **Terza sessione**

#### **DETERMINANTI PER LA GESTIONE DEL RISCHIO E LA SORVEGLIANZA DI POPOLAZIONE**

*Moderatori: Paola Michelozzi, Francesco Cubadda*

#### **Relazioni su invito**

- 9.15 *Presenza dell'arsenico nei suoli agricoli e nelle acque sotterranee in Italia: importanza dei determinanti geogenici e antropici per la gestione del rischio per la salute umana*  
**Rosario Napoli**

- 9.35 *La risicoltura italiana affronta il problema arsenico: situazione e prospettive*  
**Marco Romani**
- 9.55 *L'importanza della speciazione e le sue criticità nell'applicazione alle attività di sorveglianza e di controllo*  
**Federica Aureli**
- 10.15 *Fattori che modulano la vulnerabilità in popolazioni residenti in aree ad elevata presenza ambientale di arsenico*  
**Francesco Cubadda**

### **Relazioni**

- 10.35 *Distribuzione dell'arsenico nei suoli agricoli e nelle acque in Italia nell'abito delle attività dell'EuroGeoSurvey Geochemistry Expert Group*  
**Benedetto De Vivo**
- 10.50 *Arsenico nelle acque sotterranee e nei suoli della pianura veneta*  
**Fabio Tateo**
- 11.05 Coffee break e sessione poster
- 11.40 *Speciazione, biodisponibilità ed ecotossicità dell'arsenico nei suoli contaminati*  
**Onofrio Panzarino**
- 11.55 Discussione
- 12.15 Conclusioni  
**Francesco Cubadda**
- 12.30 Chiusura della manifestazione



## **NOTE PER LA CONSULTAZIONE**

Il presente volume raccoglie tutti i contributi presentati al Convegno. I lavori sono divisi in relazioni orali e poster.

Per comodità di consultazione, i riassunti delle relazioni orali vengono presentati secondo l'ordine del programma. Per ciascuna sessione, le relazioni su invito vengono presentate prima, seguite dalle relazioni su contributo. I riassunti dei poster sono contrassegnati da una lettera "P" seguita da un numero che indica la collocazione.

Alla fine del volume è incluso un indice degli autori.



## PREMESSA

La dieta è la prima via di esposizione all'arsenico - in particolare alle sue forme inorganiche a maggiore tossicità - per la popolazione generale. A livello nazionale la tematica riveste particolare rilevanza in virtù sia delle ricadute su produzioni agroalimentari sia della presenza di aree con arricchimenti di arsenico. Alla luce dei risultati dello studio di dieta totale nazionale che ha quantificato l'esposizione della popolazione italiana all'arsenico inorganico, coordinato dall'Istituto Superiore di Sanità, e all'indomani dell'introduzione di limiti massimi per l'arsenico inorganico in prodotti alimentari a livello europeo, il convegno "Arsenico nelle catene alimentari" ha rappresentato un necessario momento di discussione e di approfondimento finalizzato all'analisi del rischio e alla prevenzione. Il convegno, organizzato dall'Istituto Superiore di Sanità in collaborazione con l'Associazione Italiana di Epidemiologia, è stato il primo incontro nazionale dedicato a questa tematica e ha costituito un'occasione di confronto per la comunità nazionale di ricercatori che a vario titolo lavorano sull'arsenico in relazione al suo impatto sulle catene alimentari e la salute umana, in un'ottica di integrazione multidisciplinare delle conoscenze. Attraverso tre sessioni - Arsenico e filiere alimentari, Caratterizzazione dei rischi per la salute umana, Determinanti per la gestione del rischio e la sorveglianza di popolazione - il convegno si è posto l'obiettivo di realizzare un bilancio sulla ricerca orientata alla valutazione del rischio e alla prevenzione e di rafforzare la collaborazione fra tutti i soggetti coinvolti, identificando temi prioritari per ulteriori studi interdisciplinari. Il presente volume raccoglie contributi scientifici su una varietà ampia di temi, quali la speciazione dell'arsenico in matrici alimentari e biologiche, il trasferimento suolo-pianta di arsenico, la geochimica ambientale dell'arsenico in relazione alle catene alimentari, la presenza e il significato sanitario dell'arsenico inorganico in alimenti, mangimi e nelle produzioni agricole e zootecniche, la contaminazione delle acque per il consumo umano e agro-zootecnico, arsenico e produzioni alimentari, biodisponibilità delle specie chimiche dell'arsenico, valutazione dell'esposizione, biomarcatori di esposizione e di effetto, effetti dell'arsenico sulla salute delle piante, degli animali e dell'uomo, valutazione e gestione del rischio.

*Francesco Cubadda*  
*Responsabile Scientifico*



**Prima sessione**

**Arsenico e filiere alimentari**

*Moderatori*

Gian Attilio Sacchi, Francesco Cubadda



# FATTORI CHE INFLUENZANO LA MOBILITÀ E LA BIODISPONIBILITÀ DELL'ARSENICO NEL SISTEMA SUOLO

Antonio Violante

*Dipartimento di Agraria, Università degli Studi di Napoli Federico II, Portici, Napoli*

L'arsenico è un elemento presente sulla crosta terrestre, estremamente tossico nelle sue forme inorganiche per gli uomini, gli animali e le piante. La sua presenza ambientale è dovuta a processi naturali e ad elevata attività antropica. Nei suoli, dove il contenuto medio di questo metalloide è dell'ordine di 5-10 mg/kg, l'arsenico si trova in diversi stati di ossidazione (-3, 0, +3, +5), ma le specie prevalenti sono l'arseniato e l'arsenito. L'arsenito è 25-60 volte più tossico e più mobile dell'arseniato. L'interazione tra suolo, pianta e microrganismi influenza la mobilità e biodisponibilità dell'arsenico. La mobilità dell'arsenico nei suoli è influenzata da processi di adsorbimento/desorbimento, da reazioni di ossido-riduzione e di coprecipitazione. L'arsenico è adsorbito su minerali a carica variabile quali gli ossidi di Fe, Al e Mn, sugli spigoli di fillosilicati e a pH  $\geq 9,0$  sui carbonati. Gli anioni non sono facilmente adsorbiti sulla sostanza organica, ma l'arsenico è stato riscontrato fissato a componenti umici probabilmente attraverso ioni Fe, Al, Ca che agiscono da ponte tra la sostanza organica e il metalloide. L'adsorbimento di arsenico nei suoli è influenzato dal pH. In particolare, l'adsorbimento di arseniato aumenta al diminuire del pH, diminuendo rapidamente a pH  $>7,0$ , mentre l'arsenito è maggiormente adsorbito a pH alcalini. Arsenito e arseniato formano prevalentemente complessi bidentati binucleari sui componenti inorganici del suolo. Tuttavia mentre l'arsenito forma complessi sia *inner-sphere* (molto forti) che *outer-sphere* (deboli) su minerali di Fe e Mn, e complessi *outer-sphere* su gli ossidi di Al, l'arseniato forma complessi prevalentemente *outer-sphere* su tutti i minerali a carica variabile e fillosilicati. Gli ioni arsenito adsorbiti su ossidi di Mn e Fe possono essere ossidati completamente o in parte a ioni arseniato. Anioni inorganici (fertilizzanti) ed organici (essudati radicali) influenzano l'adsorbimento dell'arsenico poiché competono con esso per i siti di adsorbimento dei colloidi del suolo e di complessi organo-minerali. La competizione di leganti diversi è influenzata dall'affinità dei singoli anioni per le superfici dei materiali adsorbenti, dalla natura dei minerali e suoli, dal pH e dal tempo di contatto del metalloide sulle superfici adsorbenti. Il fosfato è l'anione che più fortemente compete con l'arsenico e più facilmente desorbe il metalloide rendendolo più mobile e biodisponibile. Per poter conoscere con discreta precisione le frazioni di arsenico presenti su vari colloidi del suolo al fine di determinare le quantità più facilmente desorbibili e quindi più mobili e biodisponibili, si ricorre ad analisi di laboratorio con estrazioni sequenziali utilizzando soluzioni con crescente capacità estraente.

## MECCANISMI DI ASSORBIMENTO E DI ACCUMULO DI ARSENICO NELLE PARTI EDULI DEI VEGETALI

Gian Attilio Sacchi

*Dipartimento di Scienze Agrarie e Ambientali, Università degli Studi, Milano*

Gli alimenti di origine vegetale contribuiscono significativamente all'ingresso dell'Arsenico (As) nella catena alimentare. Le forme più comuni di As presenti nelle soluzioni circolanti del suolo sono l'Arsenato [As(V)], l'Arsenito [(AsIII)] e le due forme organiche acido Monometilarsinico (MMA) e Dimetilarsinico (DMA). L'As(V) è assorbito dalle radici attraverso i sistemi di trasporto del fosfato, Pht1;1 e Pht1;2, mentre l'As(III) è assunto per mezzo dei trasportatori appartenenti alla famiglia delle *Nodulin 26-like Intrinsic Proteins* (NIPs), normalmente deputati all'acquisizione dell'anione silicato. In riso un membro di questa famiglia, Lsi1, sembra responsabile anche dell'assorbimento radicale di MMA e DMA. Indipendentemente dalla forma di As inorganico prevalente nel suolo, la forma predominante che si riscontra nello xilema delle piante è l'As(III) libero, suggerendo che: a) nelle radici sia presente una attività arsenato reductasica, ad oggi non meglio identificata, omologa a quella (ACR2P) descritta in lievito; b) il caricamento dello xilema sia effettuato dalla NIP LSi2 presente del parenchima radicale che normalmente media l'efflusso di Si dalle cellule e che risulta essere permeabile anche all'As(III). Pochissime informazioni esistono invece a proposito delle forme di As prevalenti nel floema e dei trasportatori implicati nel caricamento dell'elemento nei tubi cribrosi e del suo successivo scaricamento verso semi e/o frutti. L'As(V) danneggia la cellula interferendo con il metabolismo del fosfato, mentre la spiccata tossicità dell'As(III) è dovuta alla sua alta affinità per i gruppi tiolici delle proteine enzimatiche e del glutatione (GSH). La coniugazione dell'As(III) con il GSH genera nei tessuti condizioni di stress ossidativo, ma induce anche la sintesi di fitochelatine (PCs), peptidi non proteici costituiti da unità ripetute di  $\gamma$ -glutamilcisteina, che chelano l'As(III) e lo detossificano accumulandolo nel vacuolo per mezzo di trasportatori attivi presenti sul tonoplasto e appartenenti alla classe delle proteine ABC. L'identificazione di varianti alleliche delle attività citate potrebbe permettere la costituzione di nuovi genotipi di specie coltivate più sicure per la salute dell'uomo in quanto in grado di discriminare meglio l'As a favore degli elementi nutritivi loro substrati naturali o perché più efficaci nella sua immobilizzazione nelle radici sottraendolo alla traslocazione verso il germoglio. Una valutazione in tal senso del germoplasma di riso italiano è in corso. I risultati di tali ricerche saranno al centro dell'intervento.

## ARSENICO E FILIERE ZOOTECNICHE

Alberto Mantovani

*Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria e Sicurezza Alimentare, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

L'Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare (EFSA) si è espressa in due occasioni sull'Arsenico (As) nelle filiere zootecniche. Nel 2004 EFSA ha valutato il nitarosone, un organoarsenicale non autorizzato in Europa, come antiprotozoario di massa nel tacchino. Benché gli studi tossicologici mostrassero una tossicità minore rispetto all'As inorganico (As-i), ed in particolare l'assenza di un potenziale cancerogeno, i dati erano insufficienti per definire un ADI e soprattutto per stimare il rischio per il consumatore; infatti gli animali trattati mostravano un incremento dell'As totale nei tessuti edibili, ma l'eventuale accumulo di As-i non era valutabile. La sicurezza d'uso, pertanto, non era dimostrata. Studi successivi al parere EFSA condotti negli USA, ove gli organoarsenicali nei mangimi sono autorizzati, hanno rafforzato gli elementi di preoccupazione: si osservano, infatti, aumentate concentrazioni di As-i sia nelle carni, sia nei reflui zootecnici con un conseguente aumento della presenza ambientale. Nel 2006 EFSA ha invece valutato l'As come contaminante di pascoli e mangimi, rilevando che parte dei dati analitici disponibili, all'epoca, riguardavano ancora l'As totale ed avevano, quindi, un significato modesto per la valutazione del rischio. I livelli più alti di As totale si riscontrano nei mangimi per acquacoltura, composti di organismi marini: in questo caso l'As, tuttavia, è rappresentato soprattutto da arsenobetaina e arsenocolina. Queste specie organiche sono anche quelle predominanti nei pesci edibili e hanno una tossicità molto bassa: EFSA, tuttavia, considera utili ulteriori studi sulla speciazione dell'As nel pesce alimentato con mangimi contenenti alti livelli di arsenobetaina e arsenocolina. Nelle altre specie di interesse zootecnico (mammiferi e uccelli), l'As-i mostra un modesto bioaccumulo. Tuttavia, in aree con elevati livelli ambientali di As-i si osserva un significativo aumento (As totale) nei tessuti edibili e nel latte di ruminanti e monogastrici. La valutazione dell'esposizione alimentare a As-i effettuata da EFSA nel 2014 mostra un dato interessante: il latte e i latticini sono tra gli alimenti che danno un contributo significativo, sino a oltre il 20% nella prima infanzia. EFSA rileva che il ruolo di latte e latticini è dovuto alla presenza diffusa di basse concentrazioni (medie 1,6-6,6 µg/kg nel latte) in un gruppo di alimenti ad elevato consumo. Questo dato suggerisce che nelle zone ad alta presenza di As è opportuno dare attenzione anche alle produzioni zootecniche, in particolare a quelle, come i ruminanti in lattazione, particolarmente esposte all'ambiente.

# **ESPOSIZIONE ALIMENTARE ALL'ARSENICO INORGANICO DELLA POPOLAZIONE ITALIANA: LO STUDIO DI DIETA TOTALE NAZIONALE 2012-14**

Marilena D'Amato, Federica Aureli, Andrea Raggi, Francesco Cubadda  
*Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria e Sicurezza Alimentare, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

Gli studi di dieta totale (TDS, *Total Diet Studies*) sono la metodologia riconosciuta a livello internazionale per la valutazione dell'esposizione di una popolazione a contaminanti chimici attraverso la dieta e sono stati oggetto di una recente linea guida congiunta EFSA-FAO-OMS (1). Lo studio di dieta totale nazionale 2012-14, finanziato dal Ministero della Salute e coordinato dall'Istituto Superiore di Sanità, ha comportato la raccolta di alcune migliaia di campioni di prodotti alimentari consumati abitualmente in quattro città distribuite sul territorio nazionale, la loro preparazione come per il consumo (es. cottura), il raggruppamento in 51 categorie alimentari rappresentative, l'omogeneizzazione e l'analisi chimica degli omogenati (2). La selezione delle categorie alimentari rappresentative della dieta italiana è stata effettuata sulla base dell'indagine nazionale sui consumi alimentari INRAN-SCAI 2005-06. Nei campioni analitici, dopo opportuni trattamenti per la solubilizzazione degli analiti, sono stati determinati l'arsenico totale (mediante ICP-MS), l'arsenico inorganico e la somma delle altre specie arsenicali solubili in acqua mediante HPLC-ICP-MS. Sulla base dei livelli di presenza dell'arsenico inorganico, è stato stimato l'apporto di ciascun gruppo (es. cereali e derivati) e sottogruppo alimentare (es. pane, pasta, riso) all'assunzione del contaminante sotto diverse ipotesi che tenevano conto della speciazione e all'efficienza di estrazione osservate. Sono state elaborate stime di esposizione all'arsenico inorganico per la popolazione generale e per i soli consumatori nell'ipotesi di consumo medio ed elevato (95° percentile). La valutazione dell'esposizione è stata condotta sia per la popolazione nazionale che per quella residente nelle quattro macroaree geografiche italiane (Nord-Ovest, Nord-Est, Centro, Sud e Isole) e per gruppi di popolazione specifici indentificati sulla base del sesso e dell'età. In particolare è stata valutata l'esposizione dei bambini fino a 3 anni, dei bambini fra i 3 e i 10 anni, degli adolescenti (10-18 anni), degli adulti (18-65 anni) e degli anziani (oltre i 65 anni). Per la caratterizzazione del rischio, l'esposizione stimata è stata confrontata con il valore inferiore dell'intervallo di BMDL<sub>01</sub> identificato dall'Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare (EFSA), pari a 0,3-8 µg/kg pc/giorno. Lo studio rappresenta, al meglio delle conoscenze degli autori, il primo TDS condotto a livello mondiale in cui i dati analitici relativi all'arsenico inorganico sono ottenuti con una metodologia analitica specie-specifica. I risultati ottenuti sono presentati e discussi.

## **Bibliografia**

1. European Food Safety Authority (EFSA), Food and Agriculture Organization (FAO), World Health Organization (WHO). Towards a harmonised total diet study approach: a guidance document. *EFSA J* 2011, *9(11):2450-2515*.
2. D'Amato M, Turrini A, Aureli F, Moracci G, Raggi A, Chiaravalle E, Mangiacotti M, Cenci T, Orletti R, Candela L, di Sandro A, Cubadda F. Dietary exposure to trace elements and radionuclides: the methodology of the Italian Total Diet Study 2012-2014. *Ann Ist Sup San* 2013, *49(3):272-280*.

## NELLA RIZOSFERA DEL RISO LA SOMMERSIONE CONTINUA SELEZIONA POPOLAZIONI BATTERICHE COINVOLTE NEL CICLO DELL'ARSENICO

Sarah Zecchin (a), Anna Corsini (a), Raffaella Zanchi (a), Maria Martin (b), Gian Maria Beone (c), Marco Romani (d), Lucia Cavalca (a)

(a) *Dipartimento di Scienze per gli Alimenti, la Nutrizione e l'Ambiente, Università degli Studi, Milano*

(b) *Dipartimento di Scienze Agrarie, Forestali e Alimentari, Università degli Studi, Grugliasco, Torino*

(c) *Facoltà di Scienze Agrarie, Alimentari e Ambientali, Università Cattolica del Sacro Cuore, Piacenza*

(d) *Centro Ricerche sul Riso, Ente Nazionale Risi, Castello d'Agogna, Pavia*

Il riso è tra le colture maggiormente colpite dalla contaminazione da arsenico. Per il riso coltivato in suoli non contaminati (<40 mg/kg) la gestione idrica è cruciale influenzando pesantemente la biodisponibilità dell'arsenico. Recenti studi indicano che il contenuto e la speciazione dell'arsenico nella granella non può essere spiegata solo dal metabolismo della pianta, ma anche dall'attività dei microrganismi rizosferici. Molte specie microbiche compiono diverse trasformazioni dell'arsenico. Inoltre l'attività dei batteri ferro-riduttori può contribuire alla solubilizzazione dell'arsenico dagli ossidi di ferro del suolo. Per analizzare le popolazioni di batteri rizosferici coinvolte nel ciclo dell'arsenico, piante di riso sono state coltivate in un suolo non contaminato (arsenico totale 18,4 mg/kg) secondo diversi regimi idrici. La comunità microbica è stata caratterizzata attraverso il pirosequenziamento dell'rRNA 16S e la quantificazione *real-time* PCR del gene per l'rRNA 16S di batteri ferro-riduttori, di geni codificanti per l'arsenito ossidasi (aioA) e di quelli codificanti per una pompa ad efflusso dell'arsenito (ACR3). In condizioni di sommersione continua l'arsenato è aumentato da 1,40 µg/L a 190 µg/L nella soluzione circolante, mentre l'arsenito è aumentato fino a 40 µg/L. Il rilascio di arsenico è stato trascurabile nel riso aerobico. In sommersione la granella ha accumulato 237 µg/kg di metalloide, rispetto ai 4,67 µg/kg misurati nel riso aerobico. Le popolazioni batteriche della rizosfera capaci di trasformare l'arsenico sono state marcatamente selezionate in sommersione continua, con abbondanza relativa da 8% nel suolo prima della semina a 13% a pre-raccolta. In queste condizioni le copie del gene ACR3 sono aumentate e sono state di due ordini di grandezza più abbondanti rispetto al gene aioA. Il ferro solubile è aumentato da 0,75 mg/L a 51,1 mg/L in condizioni di sommersione continua. Nelle stesse condizioni è stato osservato un concomitante aumento dei batteri ferro-riduttori da 4,6% a 8,7%. La *real-time* PCR ha confermato l'aumento del gene per l'rRNA 16S delle Geobacteraceae da  $10^7$  a  $10^9$  copie/(g suolo secco). Questi risultati indicano che la sommersione continua seleziona positivamente popolazioni batteriche coinvolte nei cicli di arsenico e ferro nella comunità rizosferica del riso, promuovendo il rilascio di arsenico dagli ossidi di ferro e la conseguente contaminazione della granella.

*Si ringraziano la Scuola di Dottorato PhD in Scienze per i Sistemi Alimentari (Università di Milano) e il progetto PRIN (2010JBNLJ7-004) per il contributo a questa ricerca.*

## **L'ARSENICO NELL'ACQUA E NEL RISO NEL SUD-EST ASIATICO. BANGLADESH: FOOD SECURITY VS FOOD SAFETY?**

Maria Martin (a), Rakiba Ferdousi (b)

*(a) Dipartimento di Scienze Agrarie, Forestali e Alimentari, Università degli Studi, Grugliasco, Torino*

*(b) Rishilpi Development Project, NGO, Satkhira, Bangladesh*

La contaminazione da arsenico della falda nella pianura del delta del sistema fluviale Gange-Brahmaputra-Meghna rappresenta forse il caso più eclatante al mondo, con milioni di persone esposte a elevate concentrazioni di Arsenico (As) nell'acqua e nel cibo. Anche quando, con molte difficoltà, si riesce ad accedere a fonti più sicure di acqua potabile, l'agricoltura resta dipendente per lo più dall'acqua di falda. La coltivazione del riso, che può fornire fino a tre raccolti l'anno, comporta l'aggiunta al suolo di grandi quantità di As, che può raggiungere la pianta o direttamente attraverso l'acqua, o ri-mobilizzandosi dalle superfici del suolo su cui tende ad accumularsi. Quando l'acqua di falda, che ha in genere un potenziale redox molto basso, viene a contatto con l'ossigeno atmosferico, inizia rapidamente l'ossidazione e la flocculazione del Fe disciolto e la coprecipitazione con l'As e altre specie chimiche in soluzione, secondo una cinetica apparente del I ordine. Questo fenomeno, in parte sfruttato per la decontaminazione spontanea dell'acqua per uso domestico, avviene allo stesso modo in campo. In una risaia irrigata con acqua contenente circa 600 ppb di As [As(III) >80%], tutto il Fe e la maggior parte dell'As erano rimossi dalla soluzione dopo 6 ore. Campioni di suolo, prelevati a diversa distanza dal pozzo di irrigazione, mostravano un arricchimento, nel topsoil, di As e delle forme di Fe a scarso ordine cristallino più reattive, che possono essere facilmente ri-mobilizzate, insieme all'As coprecipitato, in seguito alle oscillazioni del potenziale redox tipiche della risaia. Confrontando due suoli irrigati dallo stesso pozzo, uno coltivato a riso, l'altro a legumi e ortaggi, si è notata una distribuzione dell'As lungo il profilo leggermente diversa, ma soprattutto una maggior mobilità dell'As nel suolo di risaia. La mobilità dell'As proveniente dall'acqua di falda e la sua biodisponibilità dipende in larga parte, dunque, dalla natura e dalla stabilità dei prodotti di precipitazione che si formano, in funzione della composizione chimica della soluzione e delle caratteristiche ambientali in cui la precipitazione avviene. Il rischio del passaggio dell'As nella catena alimentare attraverso i prodotti agrari può essere limitato attraverso la gestione dei suoli e delle colture, in primo luogo del riso.



**Seconda sessione**

**Caratterizzazione dei rischi per la salute umana**

*Moderatori*

Fabrizio Bianchi, Alberto Mantovani



## **VALUTAZIONE DEGLI EFFETTI CANCEROGENI DELL'ARSENICO INORGANICO**

Eugenia Dogliotti

*Dipartimento Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria, Istituto Superiore di Sanità,  
Roma*

Risalgono al 1888 le prime osservazioni di un'associazione causale tra l'uso in medicina dell'arsenico inorganico e l'insorgenza di cancro della pelle (1). Ad oggi una solida evidenza epidemiologica lega l'esposizione all'arsenico inorganico allo sviluppo di tumori nell'uomo in vari organi (es. polmone, vescica, pelle). L'arsenico inorganico induce sia danno genotossico (anche se non diretto) che modificazioni epigenetiche quali la metilazione di regioni geniche coinvolte nella regolazione dell'espressione genica e la modificazione degli istoni che regolano l'accessibilità dell'apparato trascrizionale al genoma. La doppia capacità dell'arsenico d'indurre sia mutazioni che epimutazioni è considerata la maggiore causa dei suoi effetti cancerogeni. L'Agenzia Europea di Sicurezza Alimentare (EFSA) ha condotto la valutazione del rischio dell'esposizione ad arsenico attraverso la filiera alimentare (2) utilizzando i dati di dose-risposta derivati da studi epidemiologici chiave. La strategia utilizzata e i risultati ottenuti saranno brevemente presentati.

### **Bibliografia**

1. Hutchinson J. On some examples of arsenic-keratosis of the skin and of arsenic cancer. *Trans Path Soc London* 1888, 39:352-363.
2. European Food Safety Authority. Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain. Scientific opinion on arsenic in food. *EFSA J* 2009, 7(10):1351.

## ARSENICO: EFFETTI EPIGENETICI E MARCATORI DI EFFETTO PRECOCE

Fabrizio Bianchi, Elisa Bustaffa

*Istituto di Fisiologia Clinica, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Pisa*

L'arsenico è un contaminante diffuso, di origine naturale o antropica, classificato come cancerogeno per l'uomo. I meccanismi coinvolti nella cancerogenesi indotta dall'arsenico non sono tuttora pienamente compresi. La letteratura suggerisce che l'arsenico inorganico possa indurre cancerogenesi attraverso diverse modalità di azione a causa della sua capacità di indurre effetti sia genotossici sia epigenetici. Quando l'arsenico entra nella cellula la sua biotrasformazione genera uno sbilanciamento nel metabolismo dei folati e nella produzione di ROS. Come risultato il genoma subisce a mutazioni ed epimutazioni. Tutti questi effetti sono probabilmente in grado di generare cancerogenicità. Le mutazioni inattivanti nei geni che controllano l'epigenoma hanno il potenziale di distruggere il *pattern* di metilazione del DNA, la modificazioni degli istoni e l'espressione di micro RNA e quindi l'espressione genica. I processi epigenetici aberranti possono causare mutazioni puntuali, inibendo, per esempio, l'espressione dei geni di riparazione del DNA. Questa "doppia capacità" dell'arsenico di causare genotossicità ed epimutazioni induce instabilità genomica ed espressione alterata dei geni generando poi processi cellulari cancerogenici. La letteratura mostra che esiste una elevata variabilità inter-individuale per quanto riguarda la suscettibilità alla tossicità indotta dall'arsenico. Alcuni fattori genetici specifici hanno probabilmente un ruolo importante nel causare questa variabilità come i polimorfismi genetici nei geni che codificano per gli enzimi coinvolti nel metabolismo dell'arsenico. Il polimorfismo AS3MT Met287Thr è associato all'aumento della capacità del primo step della metilazione dell'arsenico e quindi alla variazione inter-individuale nel metabolismo dell'arsenico. GST-T1 e GST-M1 sono enzimi coinvolti nella detossificazione dell'arsenico caratterizzati dal genotipo nullo; questo porta ad una completa perdita dell'attività enzimatica associata ad un aumento della suscettibilità individuale agli agenti genotossici e cancerogenici. I polimorfismi dei geni coinvolti nel sistema di riparazione del DNA, come hOGG1 Ser326Cys (rs1052133) e XRCC1 Arg399Gln (rs25487), riducono la capacità di riparare il danno ossidativo indotto dall'arsenico. I marcatori di danno al DNA, stress cellulare e apoptosi sono l'istone H2AX e l'attivazione della proteina PARP-1, un sensore per situazioni potenzialmente pericolose per la cellula. Questi geni sono stati studiati nell'ambito del progetto CCM SEpiAs. La recente letteratura riporta altri geni candidati (PLS2G2C, SQSTM1, SLC4A4 e IGH) che possono essere utilizzati nel biomonitoraggio umano. La conoscenza dei meccanismi genotossici ed epigenetici indotti dall'arsenico è fondamentale per definire e condurre studi epidemiologici che non possono prescindere da misure di marcatori genetici ed epigenetici che esercitano il ruolo di modificatori di effetto e di interazione tra esposizioni ad arsenico e *outcomes* di cancerogenesi.

## ARSENICO: UN INTERFERENTE ENDOCRINO?

Stefano Lorenzetti

*Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria e Sicurezza Alimentare, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

Nella popolazione generale l'esposizione ad arsenico, un elemento in traccia naturale ampiamente diffuso nell'ambiente, avviene principalmente per via orale tramite il consumo di acqua potabile (il cui limite regolatorio per l'As nell'UE è di 10 ppb o 0,13 µM) e alimenti con un tasso di assorbimento nel tratto gastrointestinale elevato (tipicamente >70%). La maggior parte della tossicità dell'arsenico nell'uomo è associata alle forme inorganiche, [Arsenito As(III) e Arsenato As(V)], che sono state classificate come cancerogene (IARC, gruppo 1). Il metabolismo dell'Arsenico inorganico (As-i) è un processo complesso che dà luogo a diverse forme organiche. Nell'uomo il prodotto di prima metilazione è l'acido monometilarsinico (MMA), mentre il prodotto di seconda metilazione e metabolita finale è l'acido dimetilarsinico (DMA). DMA e MMA sono stati classificati come potenzialmente cancerogeni (IARC, gruppo 2B). Diversi meccanismi di carcinogenesi per l'As-i sono stati proposti e, ad oggi, la IARC ha confermato l'associazione tra esposizione all'As-i e tumori di pelle, polmoni e vescica, mentre limitate ma in aumento sono le evidenze relative ad altri tumori (es. fegato, reni e prostata). Tra gli effetti non cancerogeni dell'arsenico, che essendo in grado di attraversare la placenta può influenzare lo sviluppo fetale, sono stati riportati: i) le anomalie neuro-comportamentali durante la pubertà e i cambiamenti neuro-comportamentali negli adulti, in particolare i deficit nel quoziente di intelligenza verbale e nella memoria a lungo termine, in seguito ad esposizione infantile; ii) gli effetti diabetogeni; e iii) gli effetti sul sistema riproduttivo e, in particolare, le complicazioni in gravidanza (mortalità fetale, nascite pretermine e/o basso peso alla nascita, disfunzioni della placenta) in seguito ad esposizione in utero. Il coinvolgimento del sistema endocrino come bersaglio dell'azione dell'As-i è stato dimostrato sia in colture cellulari che in modelli animali (1,2). L'azione dell'As-i (e recentemente sembrerebbe anche l'MMA), infatti, è tipica di un Interferente Endocrino e sarebbe mediata, a concentrazioni rilevanti per l'ambiente, sia da tutti e cinque i recettori nucleari steroidei [*i.e.*, il recettore androgeno (AR), estrogeno (ER), del progesterone (PR), dei glucocorticoidi (GR) e dei mineralocorticoidi (MR)] che dai recettori nucleari dell'acido retinoico (RAR) e degli ormoni tiroidei (TR).

### Bibliografia

1. Davey JC, Nomikos AP, Wungjiranirun M, Sherman JR, Ingram L, Batki C, Lariviere JP, Hamilton JW. Arsenic as an endocrine disruptor: arsenic disrupts retinoic acid receptor– and thyroid hormone receptor–mediated gene regulation and thyroid hormone–mediated amphibian tail metamorphosis. *Environment Health Perspect* 2008, 116(2):165-72.
2. Gosse JA, Taylor VF, Jackson BP, Hamilton JW, Bodwell JE. Monomethylated trivalent arsenic species disrupt steroid receptor interactions with their DNA response elements at non-cytotoxic cellular concentrations *J Appl Toxicol* 2014, 34(5):498-505.

## ARSENICO NELLE ACQUE POTABILI E MORTALITÀ PER TUMORI E MALATTIE CRONICHE: RISULTATI DI UNO STUDIO DI COORTE SULLA POPOLAZIONE RESIDENTE NELLA PROVINCIA DI VITERBO

Paola Michelozzi, Daniela D'Ippoliti, Enrica Santelli, Manuela De Sario, Matteo Scortichini, Marina Davoli

*Dipartimento di Epidemiologia del Servizio Sanitario Regionale del Lazio, Roma*

La popolazione della Provincia di Viterbo è stata esposta per lungo tempo ad Arsenico (As) poiché in molti comuni le concentrazioni nelle acque potabili superano i limiti di legge (10 µg/L). Nonostante siano numerosi gli studi sugli effetti sulla salute associati ad esposizioni elevate di As inorganico, rimane aperto il dibattito sugli effetti associati a dosi medio-basse quali quelle osservate nell'area del viterbese. Lo studio ha avuto come obiettivi: (i) stimare l'esposizione individuale ad As attraverso indicatori basati sulla durata di esposizione e l'*intake* giornaliero di acqua, (ii) valutare l'associazione tra esposizione ad As e mortalità per tumori e malattie croniche, (iii) definire la relazione dose-risposta. È stata arruolata una coorte di 165.609 residenti nel 1990-2010 in 17 comuni della Provincia di Viterbo. È stata ricostruita e georeferenziata la storia residenziale dei singoli soggetti e sono stati definiti 3 indicatori di esposizione: indicatore di esposizione a livello comunale ( $As_E$ ); indicatore di esposizione individuale stimato con metodi di analisi geografica ( $As_I$ ), indicatore di esposizione individuale cumulata basato sulla durata di residenza e l'*intake* medio giornaliero di acqua (CAI). Il rischio di mortalità è stato stimato con modello di Cox con variabili tempo-dipendenti considerando come confondenti età, periodo di calendario, livello socioeconomico, esposizione a gas-radon, occupazione nella ceramica. La relazione dose-risposta è stata studiata con una spline quadratica con 3 nodi sulla distribuzione dell'As. Per il 33% della coorte l'esposizione individuale ad As è <10 µg/L, per il 29% tra 10-20 µg/L, per il 38% >20 µg/L. la durata di esposizione è di 39,5 anni. L'analisi di mortalità evidenzia eccessi significativi nelle categorie più estreme dei diversi indicatori, i rischi sono più elevati se si considera la durata di esposizione e l'*intake* di acqua. L'indicatore CAI evidenzia eccessi di mortalità per: tumore al polmone (HR=2,61 uomini; HR=2,09 donne), infarto del miocardio e BPCO negli uomini (HR=2,94; HR=2,54 rispettivamente) e diabete nelle donne (HR=2,56). Una curva dose-risposta è stata individuata per cause Cardiovascolari (CV) e Tumore del Polmone (TP). La relazione segue una spezzata lineare (*breakpoint*=15 µg/L). Si osservano incrementi maggiori per basse concentrazioni (RR=2,12 , IC 95%: 1,92-2,34 per CV e RR=2,37, IC 95%: 1,95-2,88 per TP) per incrementi di As di 10 µg/L. Un'inclinazione minore si osserva per le elevate concentrazioni (RR=1,18 CV e RR=1,31 TP). I risultati forniscono un importante contributo sulle evidenze degli effetti sulla salute dell'esposizione ad As inorganico per dosi medio-basse, evidenziando come il rischio di mortalità aumenti anche per concentrazioni inferiori al limite definito dall'Unione Europea (10 µg/L).

## ARSENICO NELLE ACQUE POTABILI E SALUTE RIPRODUTTIVA IN 91 COMUNI DEL LAZIO

Enrica Santelli, Daniela D'Ippoliti, Manuela De Sario, Marina Davoli, Paola Michelozzi  
*Dipartimento di Epidemiologia del Servizio Sanitario Regionale del Lazio, Roma*

L'Arsenico (As) rappresenta un rilevante fattore di rischio per la salute umana. Studi epidemiologici hanno documentato associazioni positive tra esposizione ad As inorganico e malattie cardiovascolari, respiratorie, diabete, tumori e effetti sulla salute riproduttiva. Questi ultimi includono natalità pretermine, basso peso alla nascita, alterazione del rapporto tra i sessi (*sex ratio*) e mortalità infantile più elevata. In 91 comuni della Regione Lazio, le concentrazioni di As nelle acque potabili sono state per lungo tempo superiori al valore imposto dall'Unione Europea ( $\leq 10 \mu\text{g/L}$ , DW 98/83/CE). L'Obiettivo del presente studio è stato quello di indagare l'associazione tra esposizione materna ad As durante la gravidanza e gli effetti sulla salute riproduttiva delle donne residenti nei 91 comuni del Lazio esposti a concentrazioni  $\geq 10 \mu\text{g/L}$ . I 91 comuni si trovano nelle province di Viterbo (60), Roma (22) e Latina (9). La popolazione in studio è costituita dai nati da donne residenti nei 91 comuni (anni 2001-2010) identificati attraverso i Certificati Di Assistenza al Parto (CEDAP). La misura di esposizione utilizzata è la concentrazione media comunale stimata dai dati forniti dall'ARPA Lazio (anni 2005-2010). Gli esiti indagati sono stati: natalità pretermine (età gestazionale  $< 37$  settimane), basso peso alla nascita ( $< 2.500$  g), mortalità infantile e *sex ratio*. Il *sex ratio* è stato confrontato con il valore atteso (106 maschi/100 femmine, test binomiale), gli altri indicatori sono stati analizzati attraverso un modello Multilevel con regressione di Poisson, aggiustato per età materna, fumo e livello socioeconomico. Sono stati stimati Rischi Relativi (RR) e Intervalli di Confidenza (IC 95%) aggregando i comuni secondo tre livelli ( $\text{As} < 10 \mu\text{g/L}$ ,  $10 < \text{As} < 20 \mu\text{g/L}$ ,  $\text{As} > 20 \mu\text{g/L}$ ) per la Provincia di Viterbo; mentre per le province di Roma e Latina i comuni esposti sono stati confrontati con i non esposti. Tra il 2001-2010, i nati da donne residenti nell'area in studio sono stati 96.392. Nei comuni della Provincia di Viterbo, in particolare nei comuni maggiormente esposti ( $\text{As} > 20 \mu\text{g/L}$ ), è stato osservato un aumento di nati maschi rispetto alle femmine significativamente diverso da quello atteso (*sex ratio*=108,8). Eccessi, anche se non significativi, sono stati osservati per la mortalità infantile nei comuni più esposti della Provincia di Viterbo (RR=1,12) e nella Provincia di Roma (RR=1,14), e per le nascite pretermine nella Provincia di Latina (RR=1,06). Lo studio ecologico non mette in evidenza alterazioni di rilievo negli indicatori della salute riproduttiva. Sebbene questi risultati sembrano essere rassicuranti dal punto di vista di sanità pubblica rispetto ai possibili effetti sulla salute riproduttiva, sono necessari studi che valutino l'esposizione a livello individuale.



**Terza sessione**

**Determinanti per la gestione del rischio  
e la sorveglianza di popolazione**

*Moderatori*

Paola Michelozzi, Francesco Cubadda



## **PRESENZA DELL'ARSENICO NEI SUOLI AGRICOLI E NELLE ACQUE SOTTERRANEE IN ITALIA: IMPORTANZA DEI DETERMINANTI GEOGENICI E ANTROPICI PER LA GESTIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA**

- Rosario Napoli (a), Giovanna Armiento (b), Marilena D'Amato (c), Gabriele Fabietti (d), Adriano Garlato (e), Stefano Ghergo (f), Marina Guermandi (g), Nazaria Marchi (g), Elisabetta Preziosi (f), Marco Proposito (b), Francesca Ragazzi (e), Francesco Cubadda (c)
- (a) *Centro di Ricerca per lo Studio delle Relazioni tra Pianta e Suolo, Consiglio per la Ricerca e la Sperimentazione in Agricoltura, Roma*
- (b) *Laboratorio di Biogeochimica Ambientale, Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie, l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile, Roma*
- (c) *Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria e Sicurezza Alimentare, Istituto Superiore di Sanità, Roma*
- (d) *Dipartimento Tematico Geologia e Dissesto-Monitoraggi e Studi Geologici, Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale del Piemonte, Torino*
- (e) *Servizio Osservatorio Suolo e Bonifiche, Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione dell'Ambiente del Veneto, Treviso*
- (f) *Istituto di Ricerca sulle Acque, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Monterotondo, Roma*
- (g) *Servizio Geologico Sismico e dei Suoli, Regione Emilia-Romagna, Bologna*

In Italia, la complessità dell'assetto geologico e l'estrema varietà dei litotipi determinano una marcata variabilità delle concentrazioni di fondo naturale. Elevati tenori di arsenico totale sono stati misurati nei suoli agricoli di Piemonte e Lombardia, nelle pianure alluvionali formate dai sedimenti dei fiumi Adige e Brenta (Veneto), in Toscana meridionale, in aree del Lazio e della Campania, in buona parte della Puglia, nella Calabria centrale e in alcune aree in Sardegna (1). Un'indagine nazionale sull'arsenico fitodisponibile condotta mediante approccio biogeochimico ha identificato livelli elevati nella Provincia di Novara, in Veneto (Verona, Padova, Treviso, Venezia), nella Provincia di Viterbo e in Puglia (specialmente nelle province di Foggia e Brindisi) (2). Laddove sono stati svolti progetti di cartografia pedogeochimica più approfonditi sono emerse specifiche aree con valori di fondo elevato come in Emilia Romagna (vedi contributo di Marchi N., Poster 23, in questo stesso volume), Veneto (3), Piemonte (4). Le determinazioni del contenuto di fondo sono state in alcuni casi accompagnate da analisi ulteriori per discriminare la componente geologica e pedogenetica da quella derivante dagli impatti antropici (deposizione atmosferica, presenza di sorgenti puntiformi, pratiche agricole). In termini di gestione del rischio, è essenziale non limitare la valutazione al contenuto totale di elemento nel suolo e accertarne mobilità e fitodisponibilità, utilizzando metodi di estrazione selettiva e di determinazione della frazione tossica dell'elemento, quella inorganica, nella porzione edule dei vegetali. Elevati livelli di fondo naturale sono stati determinati anche nelle acque sotterranee destinate al consumo umano in numerose aree del territorio

nazionale. Negli ultimi dieci anni, in aree più o meno estese di Piemonte, Lombardia, Trentino-Alto Adige, Emilia Romagna, Toscana, Lazio e di altre Regioni italiane si è fatto ricorso a fonti alternative o all'uso di sistemi di trattamento per poter disporre di acqua che rispettasse il limite legale di 10 µg/L. Acque con tenori elevati di arsenico sono talvolta utilizzate nell'ambito delle produzioni agricola e zootecnica, determinando un potenziale trasferimento di arsenico inorganico nelle filiere alimentari. Nel complesso, le anomalie geogeniche riscontrate sul territorio nazionale nei suoli e nelle acque sono riconducibili a tre distinte ambientazioni: i) mineralizzazioni a solfuri in plutoniti e metamorfiti (Arco Alpino, Toscana, Sardegna); ii) apparati vulcanici (Toscana, Lazio, Campania, Sicilia); iii) pianure alluvionali derivanti dallo smantellamento dei precedenti (sistema multi-falda della pianura padano-veneta). Una completa caratterizzazione delle anomalie esistenti nelle diverse regioni, insieme allo studio dei determinanti geochimici, pedogenetici, antropici e alla valutazione dell'impatto potenziale sulle catene alimentari e la salute umana, sono elementi essenziali per la gestione del rischio.

### **Bibliografia**

1. Cicchella D, Giaccio L, Dinelli E, Albanese S, Lima A, Zuzolo D, Valera P, De Vivo B. GEMAS: Spatial distribution of chemical elements in agricultural and grazing land soil of Italy. *J Geochem Expl* 2015, in press, doi 10.1016/j.gexplo.2014.11.009.
2. Cubadda F, Ciardullo S, D'Amato M, Raggi A, Aureli F, Carcea M. Arsenic contamination of the environment-food chain: a survey on wheat as a test plant to investigate phytoavailable arsenic in Italian agricultural soils and as a source of inorganic arsenic in the diet. *J Agric Food Chem* 2010, 58(18):10176-10183.
3. ARPA Veneto. *Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto*. Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione ambientale del Veneto; 2011.
4. ARPA Piemonte. *Risultati della Rete di monitoraggio ambientale dei suoli del Piemonte (Metalli, metalloidi e contaminanti organici)* Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione ambientale del Piemonte; 2014.

## LA RISICOLTURA ITALIANA AFFRONTA IL PROBLEMA ARSENICO: SITUAZIONE E PROSPETTIVE

Marco Romani (a), Eleonora Miniotti (a,b), Daniele Tenni (a), Maria Martin (b), Gian Maria Beone (c), Ilenia Cattani (d), Francesco Cubadda (e), Gian Attilio Sacchi (f)

*(a) Centro Ricerche sul Riso, Ente Nazionale Risi, Castello d'Agogna, Pavia*

*(b) Dipartimento di Scienze Agrarie, Forestali e Alimentari, Università degli Studi, Grugliasco, Torino*

*(c) Facoltà di Scienze Agrarie, Alimentari e Ambientali, Università Cattolica del Sacro Cuore, Piacenza*

*(d) Facoltà di Scienze Agrarie, Alimentari e Ambientali, Università Cattolica del Sacro Cuore, Cremona*

*(e) Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria e Sicurezza Alimentare, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

*(f) Dipartimento di Scienze Agrarie e Ambientali, Università degli Studi, Milano*

A seguito di recenti valutazioni del rischio dell'Arsenico (As) negli alimenti da parte di organismi internazionali (ESFA, JECFA), è emersa la necessità di limitare l'assunzione della forma di questo elemento a maggiore tossicità, l'As inorganico (As-i). Per le popolazioni che basano la dieta sul riso, esso rappresenta la principale fonte di As-i, in quanto le condizioni di anaerobiosi che si instaurano nelle risaie sommerse promuovono la dissoluzione dell'As, che può essere assorbito dalla pianta di riso. Al fine di valutare l'influenza dei diversi fattori sull'accumulo di As nel riso sono state effettuate attività di monitoraggio e prove sperimentali, in parte tuttora in corso. Nel 2012, 168 campioni di risone proveniente dalle principali aree risicole italiane sono stati analizzati per il contenuto di As totale (As-t) e As-i. Nel riso bianco l'As-t è risultato compreso nell'intervallo 49-523 µg/kg (media 155 µg/kg), mentre l'As-i era pari a 40-184 µg/kg (media 101 µg/kg). In prove di campo, sono state confrontate 3 tecniche di gestione dell'acqua (FLD=semina in acqua e sommersione continua, DRY=semina interrata e sommersione posticipata, IRR=semina interrata e irrigazione turnata) e quattro varietà (Gladio, Baldo, Selenio, Loto). I risultati hanno mostrato più alte concentrazioni di As-i nella granello per DRY (146 µg/kg), seguito da FLD (125 µg/kg). Con IRR l'As-i ha mostrato i tenori minori (42 µg/kg), ma con concentrazioni di cadmio oltre dieci volte più elevate. Nel 2012, il confronto di 21 varietà di riso ha mostrato un ampio intervallo di concentrazioni di As-t tra i differenti genotipi, pari a 201-352 µg/kg. L'As-i ha rappresentato dal 45 al 65% del totale. L'esperimento è stato ripetuto nell'anno successivo con analoghi risultati. Nel 2014, è stata valutata l'influenza dei processi di lavorazione e parboilizzazione sul contenuto di As nel prodotto finale. La parboilizzazione ha favorito il trasferimento del contaminante dagli strati esterni delle cariossidi all'endosperma, generando un incremento sia di As-t (+35%) sia di As-i (+54%), accompagnato da un decremento nel semigreggio (As-t 8%, As-i 3%) e nella pula (As-t 67%, As-i 69%). La sbiancatura, invece, ha comportato un decremento delle concentrazioni di As-t (49%) e Asi (64%), mentre valori simili sono stati riscontrati

tra riso bianco e semigreggio parboiled. Nel 2015, infine, sarà valutato l'effetto di differenti matrici a base di silicio sull'As nella granella, in quanto recenti studi hanno dimostrato una correlazione negativa tra contenuto di silicio nel suolo e As nel riso.

## **L'IMPORTANZA DELLA SPECIAZIONE E LE SUE CRITICITÀ NELL'APPLICAZIONE ALLE ATTIVITÀ DI SORVEGLIANZA E DI CONTROLLO**

Federica Aureli, Marilena D'Amato, Andrea Raggi, Francesco Cubadda  
*Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria e Sicurezza Alimentare, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

L'arsenico esiste in natura sotto forma di un numero estremamente elevato di forme organiche che, insieme ad alcuni composti organici di origine sintetica e all'Arsenico inorganico (As-i), rappresentano le diverse specie chimiche dell'arsenico caratterizzate da proprietà biologiche differenti e in particolare da differente tossicità. L'analisi del rischio si incentra sull'As-i, che presenta elevata tossicità acuta e cronica - con effetti a carico di numerosi organi e sistemi - ed è un potente cancerogeno umano. L'esposizione cronica all'As-i per via orale determina effetti a carico della cute e un aumento del rischio d'insorgenza di tumori in siti specifici quali pelle, polmoni, vescica e rene. Gli organismi marini presentano concentrazioni molto elevate di arsenico legate alla capacità di bioaccumulo di arsenocomposti organici. Fra queste specie organiche dell'arsenico domina, specialmente nei pesci, l'arsenobetaina, un composto virtualmente innocuo. In alcuni molluschi e soprattutto nelle alghe prevalgono gli arsenoribosidi (o arsenozuccheri), la cui tossicità non è ancora del tutto caratterizzata ma che presentano come metabolita finale *in vivo* l'acido dimetilarsinico (DMA), il composto principale derivante dal metabolismo dell'As-i. Nelle matrici grasse (olio di pesce, pesci grassi) l'arsenico è presente sotto forma di arsenolipidi, composti liposolubili che pure presentano il DMA come metabolita finale *in vivo*. Le concentrazioni di arsenico nelle altre matrici animali e vegetali sono generalmente contenute ma domina la forma inorganica tossica. Gli alimenti che destano maggiore attenzione sono il riso e i prodotti da esso derivati, tuttavia in tutti i cereali e in generale nei vegetali l'As-i rappresenta, sebbene in concentrazioni inferiori al riso, la forma chimica prevalente e talvolta esclusiva. L'analisi di speciazione rappresenta un caposaldo essenziale nelle attività di sorveglianza e di controllo in quanto consente di discriminare e quantificare selettivamente le specie chimiche dell'arsenico aventi rilevanza in termini di impatto sulla salute umana. La legislazione europea sui contaminanti alimentari si è recentemente evoluta introducendo limiti massimi per l'As-i nel riso e nei prodotti derivati. Se l'estrazione chimica seguita dall'analisi in HPLC-ICP-MS rappresenta il metodo universalmente adottato dai laboratori con maggiore esperienza, si pone l'esigenza di disporre di metodi rapidi e più alla portata di laboratori di controllo. Nel biomonitoraggio umano, l'arsenico urinario rappresenta il biomarcatore di esposizione più frequentemente utilizzato. Tuttavia la sua validità è limitata se non si discrimina la frazione rappresentata dall'As-i e dai suoi metaboliti e non si tiene conto delle possibili interferenze della dieta sul DMA urinario. L'importanza della speciazione e le sue criticità nei casi menzionati sono illustrate con esempi tratti dagli studi condotti dagli autori.

## **FATTORI CHE MODULANO LA VULNERABILITÀ IN POPOLAZIONI RESIDENTI IN AREE AD ELEVATA PRESENZA AMBIENTALE DI ARSENICO**

Francesco Cubadda, Marilena D'Amato, Francesca Romana Mancini, Federica Aureli,  
Andrea Raggi, Luca Busani, Alberto Mantovani  
*Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria e Sicurezza Alimentare, Istituto Superiore di  
Sanità, Roma*

Lo “Studio per valutare l'esposizione alimentare all'arsenico in popolazioni residenti nelle aree del Lazio caratterizzate dalla presenza di arsenico di origine geologica nelle acque destinate al consumo umano” (1-2) (vedi contributo di Cubadda, F., Poster 18, in questo stesso volume) ha consentito di identificare una serie di fattori potenzialmente importanti per la valutazione e la gestione del rischio in aree ad elevata presenza ambientale di arsenico in quanto determinanti della vulnerabilità individuale nelle popolazioni esposte. Il primo fattore è rappresentato dai costumi alimentari, inclusa la scelta della tipologia di acqua impiegata su base quotidiana. Il consumo regolare di acque di rubinetto e di sorgente ricche in arsenico o di alimenti vegetali prodotti localmente con tenori di arsenico più elevati determinano un'aumentata esposizione alimentare. Nel caso dell'arsenico inorganico, l'intensità dell'esposizione non è importante solo in sé, ma anche per i riflessi sulla capacità di metabolizzazione e quindi detossificazione dell'organismo. Questo effetto è stato studiato valutando il peso percentuale del prodotto finale del metabolismo, l'acido dimetilarsinico (DMA), sulla somma di arsenico inorganico e suoi metaboliti urinari, nonché il rapporto DMA/acido monometilarsinico (MMA), anche denominato indice di metilazione secondario. Un abbassamento di questi indici segnala un'inibizione della metilazione dell'arsenico inorganico, in particolare della seconda metilazione da MMA a DMA, che si riflette in una maggiore percentuale di MMA urinario ed è associata a un maggiore rischio di effetti sulla salute. Nel campione di popolazione oggetto di studio, suddiviso in tre gruppi differenziati dall'uso dell'acqua e dalle concentrazioni di arsenico in essa contenute, all'aumentare dell'esposizione sia la proporzione di DMA che il rapporto DMA/MMA diminuivano significativamente ( $p < 0,01$ ). Un secondo importante fattore sono le differenze fra i sessi: nelle femmine entrambi gli indici erano significativamente più elevati che nei maschi, confermando il più efficiente metabolismo dell'arsenico inorganico nel genere femminile emerso in altri studi. Altri fattori di rilievo sono l'età e l'indice di massa corporea: sia la proporzione di DMA che il rapporto DMA/MMA mostrano un abbassamento nella popolazione adulta rispetto a quella giovanile (<18 anni) e anziana (>65 anni) e al crescere dell'IMC. Infine la proporzione di DMA è risultata essere superiore nei soggetti che non facevano uso di bevande alcoliche. La popolazione studiata ha mostrato una considerevole variabilità interindividuale nell'efficienza del metabolismo dell'arsenico inorganico. Questa variabilità viene ascritta alla presenza di polimorfismi genetici nella regolazione degli

enzimi coinvolti nella biotrasformazione dell'arsenico inorganico. Essa indica che un sottogruppo della popolazione è più suscettibile agli effetti tossici dell'arsenico inorganico a causa di un'inferiore capacità di metilazione e questo è un elemento chiave la cui importanza va considerata nella valutazione e gestione del rischio.

### **Bibliografia**

1. Cubadda F, Aureli F, D'Amato M, Raggi A, Turco AC, Mantovani A. Speciated urinary arsenic as a biomarker of dietary exposure to inorganic arsenic in residents living in high-arsenic areas in Latium, Italy. *Pure Appl Chem* 2012, 84(2):203-214.
2. Cubadda F, D'Amato M, Mancini FR, Aureli F, Raggi A, Busani L, Mantovani A. Assessing human exposure to inorganic arsenic in high-arsenic areas of Latium: a biomonitoring study integrated with indicators of dietary intake. *Ann Ig* 2015, 27(1):39-51.

## ARSENICO NELLE ACQUE SOTTERRANEE E NEI SUOLI DELLA PIANURA VENETA

Anna Carraro (a), Paolo Fabbri (a,b), Aurelio Giaretta (a), Luca Peruzzo (a), Fabio Tateo (a), Fabrizio Tellini (a)

(a) *Istituto di Geoscienze e Georisorse, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Padova, c/o Dipartimento di Geoscienze, Università degli Studi, Padova*

(b) *Dipartimento di Geoscienze, Università degli Studi, Padova*

Nella pianura veneta è nota la presenza di aree con alte concentrazioni di arsenico in suoli, acque sotterranee (1) e grano (2), soprattutto per i sistemi fluviali di Adige e Brenta. Per costruire un modello delle interazioni acqua-roccia che governano la mobilità dell'arsenico, sono stati raccolti dati idrogeologici, campioni di acque sotterranee filtrate e non-filtrate e di sedimenti acquiferi. È stata scelta un'area rappresentativa dell'organizzazione socio-economica dei Paesi occidentali e priva di locali emissioni di arsenico (antropiche o naturali). Le acque sotterranee di una vasta porzione della zona studiata hanno alta probabilità di superare il limite potabile (10 ppb) e *hot-spot* di As (>300 ppb) sono stati identificati al passaggio fra acquiferi ghiaiosi e siltoso-argillosi. Le acque con potenziale redox ossidante e fortemente riducente contengono meno arsenico di quelle debolmente riducenti. Sia gli *hot-spot* che i valori di fondo dell'arsenico nelle acque appaiono stabili durante gli ultimi 20 anni. Le acque sono Ca-bicarbonate, in accordo con la composizione dei sedimenti attraversati. I sedimenti acquiferi sono costituiti da ghiaie, sabbie e silt argillosi; il loro contenuto di sostanza organica (fino a 40%) è fortemente correlato alla concentrazione di arsenico. Nei sedimenti è stata osservata anche la peculiare presenza di cristalli sub-microscopici composti solo da arsenico e zolfo. Le osservazioni al microscopio elettronico indicano che si sono formati all'interno dei pori, soprattutto in materiali torbosi, in accordo con la modellazione geochemica che richiede condizioni molto riducenti per la formazione di solfuri di As. Il modello geochemico dell'acquifero indica che in condizioni ossidanti l'arsenico viene adsorbito e comincia a entrare in soluzione quando il potenziale redox diventa negativo. La progressiva riduzione del potenziale causa il graduale desorbimento dell'arsenico. Quando le condizioni riducenti diventano molto intense, possono precipitare solfuri che sequestrano l'arsenico in soluzione, originando acque molto riducenti e poco contaminate (anche con basse concentrazioni di solfuro di arsenico nei sedimenti). I suoli e le acque sono il primo anello della catena alimentare; la loro contaminazione si ripercuote su tutta la catena e può diventare critica in prodotti agro-alimentari con forte affinità per l'arsenico e per bio-magnificazione. Un metodo semplice che possa indicare la qualità delle acque di irrigazione è cruciale per la sicurezza alimentare. Il modello di interazione acqua-roccia messo a punto permette di stimare la contaminazione di arsenico nell'acqua misurando il potenziale redox sul campo.

### Bibliografia

1. Carraro A, Fabbri P, Giaretta A, Peruzzo L, Tateo F, Tellini F. Arsenic anomalies in shallow Venetian Plain (Northeast Italy) groundwater. *Environ Earth Sci* 2013, 70:3067-3084.

2. Cubadda F, Ciardullo S, D'Amato M, Raggi A, Aureli F, Carcea M. Arsenic contamination of the environment-food chain: a survey on wheat as a test plant to investigate phytoavailable arsenic in Italian agricultural soils and as a source of inorganic arsenic in the diet. *J Agric Food Chem* 2010, 58(18):10176-10183.

## **DISTRIBUZIONE DELL'ARSENICO NEI SUOLI AGRICOLI E NELLE ACQUE IN ITALIA NELL'AMBITO DELLE ATTIVITÀ DELL'EUROGEOSURVEY GEOCHEMISTRY EXPERT GROUP**

Benedetto De Vivo (a), Domenico Cicchella (b), Enrico Dinelli (c), Stefano Albanese (a),  
Lucia Giaccio (a), Paolo Valera (d) Annamaria Lima (a)

*(a) Dipartimento di Scienze della Terra, dell'Ambiente e delle Risorse, Università degli  
Studi di Napoli Federico II, Napoli*

*(b) Dipartimento di Scienze e Tecnologie, Università degli Studi del Sannio, Benevento*

*(c) Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico Ambientali, Università degli Studi,  
Bologna*

*(d) Dipartimento di Geoingegneria e Tecnologie Ambientali, Università degli Studi,  
Cagliari*

Il presente lavoro è stato realizzato nell'ambito delle attività promosse dall'EuroGeoSurvey Geochemistry Expert Group. L'obiettivo principale è stato quello di caratterizzare dal punto di vista geochimico i suoli e le acque di tutta Europa. A tal fine sono stati raccolti due diverse tipologie di suolo (agricolo e da pascolo) ad una densità media di campionamento di 1 sito ogni 2.500 km<sup>2</sup>. Entrambi i tipi di suolo sono stati analizzati, con diverse metodologie, per 53 elementi chimici incluso l'arsenico. Relativamente alle acque, 157 campioni di acque di rubinetto e 186 di acque minerali imbottigliate sono stati analizzati dal Servizio Geologico Tedesco. I suoli italiani sono caratterizzati da concentrazioni di arsenico alquanto elevate con un valore mediano intorno agli 8 mg/kg contro i 5,5 mg/kg dei suoli europei. L'intervallo di concentrazione dei suoli italiani va da un minimo di 0,8 mg/kg ad un massimo di 62,2 mg/kg. Le concentrazioni più elevate sono state riscontrate nei suoli del Nord Italia tra Milano e Aosta, ad Ovest di Padova ed in Toscana a Sud-Ovest di Firenze; altri valori elevati sono stati misurati nelle aree vulcaniche del Lazio e della Campania, in Puglia, nel Sud della Sardegna e nella Calabria centrale. In vaste aree della Lombardia, del Lazio, della Liguria e del Piemonte i tenori di fondo naturale sono superiori ai 20 mg/kg che rappresenta la soglia di concentrazione limite per i suoli destinati ad uso residenziale/ricreativo. Il DL 31/2001 sulle acque destinate al consumo umano e il DM 29/12/2003 sulle acque minerali impongono entrambi, relativamente all'arsenico, un limite di 10 µg/L. Tale limite viene superato nelle acque di rubinetto nella sola città di Viterbo, dove la concentrazione riscontrata è di 27,2 µg/L. Il valore mediano delle acque di rubinetto analizzate è di 0,25 µg/L; valori anomali sono stati misurati nelle città di Grosseto (7,3), Catanzaro (7,3), Mantova (5,5), Cremona (5,2), Lecco (4,5), Albano Laziale (4,4), Sondrio (4,4) e Como (4,0). L'analisi delle acque minerali non ha evidenziato superamenti della soglia di 10 µg/L ma, rispetto al valore mediano di 0,29 µg/L, alcune presentano valori estremamente anomali: Egeria (8,9), Ferrarelle (6,8), Levissima (6,2), Orvieto (6,0), Acqua di Nepi (5,7), Fonte Fria (5,7), Frisia (5,6), Vaia (5,3), Sant'Anna di Vinadio (5,2), Leggera (4,7), Santagata (4,2). Perlopiù le sorgenti di queste acque si trovano in regioni come Lazio, Lombardia, Campania e Piemonte e le concentrazioni anomale hanno un'origine legata alle caratteristiche geochimiche delle rocce che ospitano gli acquiferi.

## **SPECIAZIONE, BIODISPONIBILITÀ ED ECOTOSSICITÀ DELL'ARSENICO NEI SUOLI CONTAMINATI**

Onofrio Panzarino, Carlo Porfido, Ignazio Allegretta, Giuseppe Bari, Roberto Terzano,  
Enrico de Lillo, Matteo Spagnuolo

*Dipartimento di Scienze del Suolo, della Pianta e degli Alimenti, Università degli Studi  
Aldo Moro, Bari*

La pericolosità dell'Arsenico (As) nei suoli è strettamente correlata alla sua speciazione, che ne influenza la frazione biodisponibile e quindi il reale rischio per le catene alimentari. Il presente contributo vuole fornire i risultati preliminari di analisi di speciazione, bioaccumulo e tossicità acuta e cronica nei lombrichi in suoli contaminati da attività minerarie e industriali che presentano differenti e crescenti concentrazioni di As (35, 60, 170, 730, 3000 e 14000 µg/g). I lombrichi sono potenti bioindicatori largamente usati in studi di ecotossicità di suoli inquinati grazie alla loro capacità di ingerire le particelle del suolo e di avere la superficie corporea continuamente a contatto con il suolo. Lombrichi della specie *Eisenia andrei* (Bouché) sono stati esposti a microcosmi contaminati e successivamente adoperati per saggi biologici e chimici. Dopo 14 giorni di esposizione il tasso di sopravvivenza, la variazione in peso e lo stress ossidativo dei lombrichi sono stati misurati per una stima della tossicità acuta. La stima della tossicità cronica è stata effettuata valutando la capacità riproduttiva dopo esposizione per 28 giorni (OECD Test). La distribuzione e il bioaccumulo dell'As nei tessuti dei lombrichi sono stati determinati mediante spettroscopia di microfluorescenza di raggi X (µXRF), che consente una mappatura e quantificazione elementare di sezioni dei lombrichi inclusi in resina epossidica. Su tutti i suoli sono state effettuate analisi chimiche e mineralogiche mediante spettrometria XRF (sui suoli tal quali) e µXRF (suoli in sezione sottile), e per diffrazione di raggi X su polveri (XRPD). I risultati preliminari mostrano che in nessun caso l'esposizione ai suoli contaminati è stata letale dopo 14 giorni; il tasso di riproduzione mostra una correlazione negativa con la quantità di As; in tutte le tesi lo stress ossidativo è risultato maggiore rispetto ai suoli di controllo. L'analisi della distribuzione dell'arsenico nelle sezioni trasversali dei lombrichi mediante µXRF ha evidenziato un notevole accumulo dell'elemento nella cavità celomatica piuttosto che nei tessuti. Campioni di fluido celomatico sono in fase di analisi mediante fluorescenza di raggi X a riflessione totale (TXRF) per determinarne il contenuto di As. Per una migliore interpretazione dei risultati sono in corso l'acquisizione di mappe di sezioni longitudinali dei lombrichi con la µXRF ed ulteriori test per valutare altri *biomarkers* (metallotioneine, malondialdeide, danno genotossico, enzimi antiossidanti come catalasi, superossido dimutasi e glutatione S-transferasi).



**Poster**



## **P01 STUDIO DELLA GESTIONE DELL'ACQUA PER LIMITARE LA FITODISPONIBILITÀ DELL'ARSENICO PER IL RISO**

Elena Zanzo (a), Maria Martin (a), Daniele Tenni (b), Eleonora Miniotti (a,b), Marco Romani (b)

(a) *Dipartimento di Scienze Agrarie, Forestali e Alimentari, Università degli Studi, Grugliasco, Torino*

(b) *Centro Ricerche sul Riso, Ente Nazionale Risi, Castello d'Agogna, Pavia*

La presenza di arsenico nel riso è prevalentemente dovuta alla particolare tecnica di coltivazione in sommersione. Per questo motivo risulta fondamentale ottimizzare la gestione dell'acqua d'irrigazione in modo da ridurre la disponibilità di questo elemento. Diversi studi hanno dimostrato che la coltivazione di riso in condizioni aerobiche minimizza la presenza di Arsenico (As) nella granella. Tale tecnica, però, in climi temperati causa una diminuzione della produzione ed un allungamento del ciclo colturale. È quindi necessario individuare una gestione dell'acqua che permetta di ridurre il contenuto di As nel riso (largamente presente nella forma inorganica a maggiore tossicità) garantendo al contempo alte rese produttive. L'obiettivo è stato quello di valutare l'effetto di asciutte programmate in fasi diverse del ciclo colturale sulla composizione della soluzione tellurica e di capire come questa si rifletta sulla quantità di As accumulato nella pianta. Sono state sperimentate singole asciutte in corrispondenza degli stadi fenologici di: accestimento, metà levata, fine fioritura; oppure combinazioni di due asciutte: accestimento e metà levata, o metà levata e fine fioritura. Per confronto, sono state previste due tesi in sommersione continua. La soluzione circolante è stata campionata a cadenza settimanale e le piante sono state prelevate nelle principali fasi di sviluppo. Nelle tesi in sommersione continua l'As disciolto aumenta progressivamente durante tutto il ciclo colturale così come Ferro (Fe), Manganese (Mn), sostanza organica disciolta (DOC). La concentrazione di As scende fino al limite di rivelabilità analitico in corrispondenza di ciascuna asciutta, per poi tornare a crescere pur senza raggiungere i valori delle tesi in sommersione continua. Tale aumento è ulteriormente limitato da una seconda asciutta. Fe, Mn e DOC seguono andamenti simili. L'effetto sulla concentrazione di As in soluzione si riflette sul suo accumulo nei tessuti vegetali e la scelta dei periodi in cui effettuare le asciutte permette di ridurre l'esposizione della pianta all'As negli stadi fenologici in cui il rischio di assorbimento e accumulo sono maggiori.

## **P02** CONCENTRAZIONI ANOMALE DI ARSENICO INORGANICO IN FRUMENTO COLTIVATO IN UN SUOLO NATURALMENTE RICCO IN ARSENICO FITODISPONIBILE

Marilena D'Amato (a), Gabriele Chilosi (b), Enio Campiglia (c), Silvia Rita Stazi (b), Federica Aureli (a), Andrea Raggi (a), Roberto Mancinelli (c), Rosita Marabottini (b), Francesco Cubadda (a)

(a) *Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria e Sicurezza Alimentare, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

(b) *Dipartimento per l'Innovazione nei Sistemi Biologici, Agroalimentari e Forestali, Università degli Studi della Tuscia, Viterbo*

(c) *Dipartimento di Scienze e Tecnologie per l'Agricoltura, le Foreste, la Natura e l'Energia, Università degli Studi della Tuscia, Viterbo*

A differenza del riso, il frumento ha una limitata capacità di assorbimento dell'arsenico presente nel suolo e di traslocazione dell'elemento nella cariosside. Un recente studio ad estensione nazionale ha individuato un valore medio di arsenico nella granella di frumento pari a 9 µg/kg p.s. (1). Nel medesimo studio, il frumento coltivato nella Provincia di Viterbo ha mostrato un livello medio di arsenico sei volte superiore. Campioni di frumento prelevati da 15 siti dislocati sull'intero territorio della Provincia di Viterbo sono stati analizzati per il loro contenuto in arsenico totale. Quattro hanno mostrato livelli vicini o superiori al doppio della media nazionale e, fra questi, uno in particolare ha fatto registrare un tenore marcatamente elevato. Il sito di provenienza di questo campione, collocato in un contesto esclusivamente agricolo lontano da aree industriali e altre possibili fonti antropiche di contaminazione, fa parte di un'area nei pressi di Viterbo caratterizzata da emergenze termali e da elevata abbondanza di arsenico geogenico. La coltivazione del frumento duro avviene secondo due ordinamenti, convenzionale e biologico, con rotazione colturale. I campioni sono stati raccolti in 3 parcelle diverse per ciascun ordinamento colturale per due anni consecutivi. Il contenuto medio di arsenico totale è risultato pari a 371 µg/kg p.f. per il frumento biologico e a 318 µg/kg p.f. per il frumento convenzionale (differenza non statisticamente significativa), con un valore massimo di 480 µg/kg p.f. L'analisi di speciazione in HPLC-ICP-MS ha mostrato che il 99% dell'arsenico nella granella è presente nella forma inorganica a maggiore tossicità, con l'acido dimetilarsinico (DMA) in tracce quale unica altra specie. Questo dato è in linea con i precedenti studi degli autori, che hanno documentato la presenza pressoché esclusiva di arsenico inorganico nel frumento e nei prodotti derivati (1-2). Il contenuto di arsenico totale nel suolo (profondità 0-30 cm) è risultato compreso nell'intervallo 108-119 mg/kg p.s. La frazione più fitodisponibile, quella non specificamente adsorbita, estratta con (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ha mostrato valori intorno a 0,6 mg/kg p.s. (0,5% dell'arsenico totale). Le concentrazioni di arsenico inorganico misurate sono circa tre volte superiori a quelle tipicamente riscontrate nel riso. La speciazione dell'arsenico è completamente differente: nel riso circa metà dell'arsenico totale è

rappresentato da DMA. Nel sito studiato diversi fattori, incluse le caratteristiche chimico fisiche del suolo, sembrano aver concorso nel determinare la comparsa di concentrazioni di arsenico inusualmente elevate nella granella di frumento.

### **Bibliografia**

1. Cubadda F, Ciardullo S, D'Amato M, Raggi A, Aureli F, Carcea M. Arsenic contamination of the environment-food chain: a survey on wheat as a test plant to investigate phytoavailable arsenic in Italian agricultural soils and as a source of inorganic arsenic in the diet. *J Agric Food Chem* 2010, 58(18):10176-10183.
2. D'Amato M, Aureli F, Ciardullo S, Raggi A, Cubadda F. Arsenic speciation in wheat and wheat products using ultrasound- and microwave-assisted extraction and anion exchange chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal At Spectrom* 2011, 26:207-213.

**P03 EFFETTO DELLA FERTILIZZAZIONE  
CON ACIDI UMICI O COMPOSTI INORGANICI  
SULLA DISPONIBILITÀ DELL'ARSENICO  
NEL SUOLO E SUO ASSORBIMENTO  
DA PARTE DI PIANTE DI CAROTA  
(*DAUCUS CAROTA* L.)  
IRRIGATE CON ACQUE CONTAMINATE**

Antonio Giandonato Caporale, Shah Md. Golam Gousul Azam, Massimo Pigna  
*Dipartimento di Agraria, Università degli Studi di Napoli Federico II, Portici, Napoli*

L'Arsenico (As) è un elemento presente nell'ambiente sia per fattori naturali che antropici, ad elevata tossicità nelle sue forme inorganiche. La coltivazione di suoli contaminati o la somministrazione di acque irrigue con alte concentrazioni di As genera un accumulo dell'elemento nelle biomasse vegetali ed espone l'uomo a rischi derivanti dall'ingestione del contaminante. Lo scopo del lavoro è stato quello di testare l'effetto della fertilizzazione con acidi umici (commerciali) o composti inorganici sulla: i) disponibilità dell'As nel suolo; ii) crescita delle piante di carota; iii) assorbimento ed accumulo di As nei tessuti vegetali. La somministrazione di acque irrigue contaminate da As ha inibito significativamente la crescita delle piante di carota, con diminuzioni progressive delle biomasse prodotte all'aumentare del livello di As somministrato. Al contrario, la fertilizzazione del suolo con acidi umici o composti inorganici ha stimolato la produzione di biomassa, con un miglioramento dello stato nutrizionale delle piante e una contemporanea mitigazione dell'effetto tossico generato dall'As. Le piante fertilizzate con composti inorganici sono cresciute un po' di più di quelle ammendate con acidi umici, probabilmente per una migliore e rapida disponibilità di nutrienti. Concentrazioni progressivamente crescenti di As sono state riscontrate nei tessuti vegetali all'aumentare del livello di As nelle acque irrigue. La maggior parte dell'As è stato accumulato a livello ipogeo, cioè nei fittoni delle piante, mentre una concentrazione minore del contaminante è stata traslocata nella biomassa epigea. Rispetto al controllo non fertilizzato, le piante ammendate con acidi umici hanno assimilato una minore concentrazione di As nelle loro tessuti, mentre il contrario si è verificato nelle piante fertilizzate con composti inorganici. Questi risultati sono strettamente correlati alla diversa disponibilità dell'As nel suolo, particolarmente influenzata dalla tipologia di fertilizzazione. Nei suoli ammendati con acidi umici l'irrigazione con acque contaminate da As ha provocato, in confronto ai suoli non fertilizzati, una significativa diminuzione della frazione disponibile di As (prima fase di estrazione sequenziale) ed un contemporaneo aumento della frazione adsorbita sui colloidi del suolo (seconda fase di estrazione); questa fenomeno dovrebbe essere dovuto alla parziale immobilizzazione dell'As sui gruppi funzionali degli acidi umici, direttamente o tramite ponti cationici. Viceversa, la fertilizzazione del suolo con composti inorganici ha determinato un leggero aumento della frazione disponibile di

As ed una conseguente diminuzione di quella adsorbita, probabilmente per la competizione tra l'As ed il fosforo (fornito mediante fertilizzazione) per i siti di adsorbimento degli (idr)ossidi di Fe e di Al, presenti nel suolo.

## **P04 INFLUENZA DI DUE CEPPI DI *TRICHODERMA* (T22 & P1) SULL'ASSIMILAZIONE DI ARSENICO IN PIANTE DI LATTUGA (*LACTUCA SATIVA* L.) IRRIGATE CON SOLUZIONI CONTAMINATE**

Massimo Pigna, Antonio Giandonato Caporale, Alessia Sommella, Michelina Ruocco, Matteo Lorito

*Dipartimento di Agraria, Università degli Studi di Napoli Federico II, Portici, Napoli*

Le specie appartenenti al genere *Trichoderma* sono dei funghi comuni della rizosfera. Oltre ad essere efficaci nel biocontrollo di vari funghi patogeni del suolo, alcuni ceppi di *Trichoderma* sono capaci di interagire direttamente con le radici delle piante e di indurre effetti benefici, come la stimolazione della crescita e l'incremento di produzione, l'assorbimento di nutrienti e l'aumento della capacità di tollerare stress abiotici, quali la contaminazione da Arsenico (As). La presenza di As nei suoli agricoli e/o nelle acque irrigue, infatti, sottopone le piante coltivate ad un notevole stress, il quale si manifesta essenzialmente con una crescita stentata ed una contrazione di produzione. È quindi opportuno promuovere le interazioni pianta-microrganismi, che possano migliorare la tolleranza delle piante allo stress da As. Lo scopo del lavoro è stato quello di testare l'influenza di due ceppi di *Trichoderma*, *T. harzianum* (T22) e *T. atroviride* (P1), sulla crescita di piante di lattuga irrigate con soluzioni contaminate da As e sull'assimilazione del contaminante da parte delle piante. La crescita delle piante è stata sensibilmente influenzata dalla presenza dell'As nelle acque d'irrigazione. All'aumentare della concentrazione dell'As nelle soluzioni irrigue si è registrata una significativa riduzione nella produzione di biomassa. Al contrario, l'interazione tra i ceppi di *Trichoderma* e le radici delle piante ha stimolato la produzione di tessuti vegetali, in particolare di quelli ipogei. L'elevata fitotossicità dell'As ha determinato una ridotta assimilazione del contaminante da parte delle piante. Inoltre, le maggiori quantità di As assorbito sono state accumulate a livello ipogeo; le piante di lattuga, estremamente sensibile alla presenza di As nei propri tessuti, hanno fortemente limitato la mobilità dello stesso, minimizzando, di conseguenza, la traslocazione verso la porzione epigea. Una ridotta presenza del contaminante nelle parti eduli della pianta (le foglie, nel caso specifico) è di estrema importanza per minimizzare i rischi di salute connessi con l'ingestione dei prodotti contaminati. L'interazione pianta-*Trichoderma* ha inoltre stimolato la nutrizione fosfatica delle piante e limitato, ulteriormente, l'assorbimento dell'As. La presenza dei microrganismi nella rizosfera ha incrementato la mobilità e, quindi, la disponibilità del fosforo nel suolo; di conseguenza, si è verificato un assorbimento più selettivo del fosforo rispetto all'As, mediante i trasportatori di membrana radicali, che regolano l'assorbimento sia del nutriente che del contaminante. L'influenza del ceppo *T. harzianum* (T22) sulla stimolazione della crescita delle piante e sulla riduzione dell'assimilazione dell'As nei tessuti vegetali è risultata essere più significativa rispetto a quella del *T. atroviride* (P1).

## **P05 INFLUENZA DI AMMENDANTI SULLA MOBILITÀ DELL'ARSENICO IN SUOLI NATURALMENTE INQUINATI ED ASSORBIMENTO DA PARTE DI BIETA DA TAGLIO**

Rosita Marabottini, Silvia Rita Stazi, Maria Pia Aleandri, Leonardo Digiesi, Andrea Vannini, Gabriele Chilosi

*Dipartimento per l'Innovazione nei Sistemi Biologici, Agroalimentari e Forestali,  
Università degli Studi della Tuscia, Viterbo*

Negli ultimi anni numerosi studi scientifici hanno focalizzato la loro attenzione sulla problematica della presenza dell'Arsenico (As) nell'ambiente, a causa della documentata tossicità e cancerogenicità delle forme inorganiche di questo elemento, ed il rischio di contaminazione della catena alimentare. Diversi lavori scientifici hanno evidenziato la capacità dell'As di traslocare nel sistema suolo-pianta. I fattori che influenzano la mobilità, la biodisponibilità e la capacità di assorbimento dei composti dell'As da parte di una pianta sono molteplici: stato di ossidazione dell'elemento, forma organica o inorganica, pH, presenza di microrganismi, Eh, specie vegetale. L'obiettivo del presente lavoro è stato quello di valutare in modo comparativo, la mobilità dell'As nel suolo, la sua disponibilità e capacità di traslocazione nella pianta a seguito dell'applicazione di un ammendante compostato e di uno convenzionale, in un suolo naturalmente contaminato da As (55 mg/kg). È stata condotta una sperimentazione agronomica su bieta da taglio, *Beta vulgaris* L. var. *Cycla*. La prova in campo è stata eseguita presso l'azienda agraria didattico-sperimentale dell'Università della Tuscia. Sono state utilizzate una concimazione minerale e una di ammendante compostato. Come controllo è stata usata una parcella in cui non è stata effettuata alcun tipo di concimazione. L'As è stato determinato come As totale, quantificato in ICP-OES (accessoriato con nebulizzatore ad ultrasuoni e/o nebulizzatore di Scott) previa mineralizzazione a microonde delle matrici oggetto di studio. La mobilità dell'As nel suolo è stata valutata mediante frazionamento chimico dello stesso e misurazione dell'As in ogni frazione. Lo scopo della ricerca è stato: a) valutare l'influenza del compost sulla la mobilità dell'As nel suolo e sull'assorbimento da parte dei vari organi della pianta, b) quantificare il Fattore di Traslocazione (FT) (dall'apparato radicale alle foglie) dell'As, ed il fattore di bioaccumulo (BAF) (individuato dal rapporto  $As_{radice}/As_{biodis\ nel\ suolo}$ ). Risultati preliminari evidenziano come la presenza di ammendante compostato, pur aumentando la mobilità di As nel suolo, influenza significativamente l'assorbimento del metalloide diminuendone l'accumulo nella radice (fino al 49% rispetto al convenzionale) e nella foglia (fino al 36% rispetto al convenzionale).

## **P06** CONSIDERAZIONI SUL TRASFERIMENTO DI ARSENICO DA SUOLI CONTAMINATI A PIANTE ORTICOLE NEL COMUNE PIETRASANTA (PROVINCIA DI LUCCA)

Elisa Orlandi, Chiara Luccarelli, Gilmo Vianello, Livia Vittori Antisari  
*Dipartimento di Scienze Agrarie, Università degli Studi Alma Mater Studiorum, Bologna*

Le attività minerarie che per secoli hanno interessato i territori a monte del comune di Pietrasanta (Provincia di Lucca) hanno influito sulla tipologia dei depositi alluvio-colluviali e sui relativi suoli per l'alta concentrazione in solfuri di arsenico, mercurio, tallio ed altri metalli pesanti. Il possibile rischio di trasferimento di tali elementi tossici dal suolo alle piante ed in particolare a quelle di utilizzo alimentare deve essere saggiato. Nell'ambito del monitoraggio avviato per definire il grado di contaminazione dei suoli coltivati è stata condotta un'indagine per lo studio della concentrazione di arsenico nel sistema suolo-pianta, con particolare attenzione ad alcune colture orticole della famiglia delle Brassicacee (cavolo nero e rapa) riconosciute a livello scientifico internazionale come piante accumulatrici di metalli pesanti. Le analisi hanno evidenziato che la concentrazione di arsenico nello strato di suolo interessato dalle radici (10-20 cm di profondità) è compresa tra 7 e 200 mg/kg, mentre tra gli 80-100 di profondità i valori sono compresi tra 11 e 211 mg/kg. Il calcolo del Fattore di Arricchimento (FA), utilizzato per valutare l'intensità di deposizione al suolo di un contaminante antropico mette in evidenza, tranne casi particolari, l'origine prevalentemente geogenica dell'elemento ( $FA < 1$ ). La concentrazione di arsenico nei vari organi (radici, fusti, foglie) delle piante orticole risulta essere più elevata nelle radici con valori compresi tra 0,3 e 11,7 mg/kg, mentre nelle parti aeree delle piante il valore è compreso tra 0,01 e 1,9 mg kg<sup>-1</sup>. Il fattore di bioaccumulo (BF), calcolato dal rapporto della concentrazione misurata nei diversi organi delle piante e quella determinata nella rizosfera, è per tutti i casi minore di 1, indicando come le componenti epigee delle piante orticole non siano accumulatrici di arsenico. A conferma di tale valutazione il Fattore di Traslocazione (TF), calcolato tramite il rapporto della concentrazione di arsenico nelle parti aeree delle piante sulla concentrazione di arsenico contenuta nelle radici, è in quasi tutti i casi  $< 1$ . In un solo caso, infatti, che riguarda la pianta del finocchio, questo indice risulta maggiore di 1. Nonostante gli indici BF e TF siano inferiori a 1, sono necessarie ulteriori indagini (es. speciazione) per escludere il possibile rischio di assunzione di arsenico per via alimentare.

## **P07 EFFETTI FISIOLGICI E PROTEOMICI DELL'ARSENICO(III) SU CULTIVAR COMMERCIALI DI POMODORO (*SOLANUM LYCOPERSICUM L.*)**

Francesca Mussi, Giacomo Lencioni, Davide Imperiale, Nicola Cavarani, Marta Marmiroli  
*Dipartimento di Bioscienze, Università degli Studi, Parma*

L'arsenico è un metalloide tossico e cancerogeno nelle sue forme inorganiche, la cui presenza nelle acque di irrigazione e nei terreni agricoli può aumentare a seguito dell'utilizzo di pesticidi, erbicidi ed insetticidi. Molte piante di interesse agronomico, tra le quali *Solanum lycopersicum L.*, sono in grado di assorbire l'arsenico dai terreni contaminati suscitando preoccupazione per il possibile ingresso del metalloide nella catena alimentare. Pertanto è necessario valutare e prevenire il rischio di esposizione all'arsenico dovuto al consumo di piante edibili cresciute in terreni contaminati. In uno studio precedente è stata osservata una diversa risposta alla presenza di arsenico (III), fornito nel terreno come  $\text{NaAsO}_2$ , da parte di otto cultivar commerciali di *Solanum lycopersicum* (1). Alcune risultarono essere esclusori, altre assorbivano il metalloide a livello radicale ed altre lo traslocavano ai frutti. Tra le cultivar che mostrarono capacità di *uptake* dell'arsenico, Aragon e Gladis sono state prese in considerazione per ulteriori studi. Gladis limita l'assorbimento dell'arsenico alle radici e il suo trasporto alla parte aerea è piuttosto inefficiente, la presenza di  $\text{CaSiO}_3$  nel terreno ne riduce l'assorbimento e la traslocazione, mentre ne determina un aumento in Aragon. In questo lavoro sono stati approfonditi gli effetti a breve (48 ore) ed a lungo termine (14 giorni) della contaminazione del terreno con arsenico (III) alla concentrazione di 5 mg/L, sia in presenza che in assenza di  $\text{CaSiO}_3$  (2 mg/L), sui vari organi (radici, fusto, foglie, bacche mature ed acerbe) delle cultivar Aragon e Gladis. Mediante microscopia ottica sono state ricercate eventuali alterazioni morfologiche in sezioni di radice, fusto, foglie e frutti. La localizzazione dell'arsenico nei diversi tessuti è stata effettuata mediante microanalisi SEM/EDX. Il contenuto di As è stato determinato mediante spettroscopia di assorbimento atomico (AAS). Sono stati misurati, inoltre, alcuni parametri fisiologici: contenuto in clorofille, carotenoidi e composti fenolici. Dato che l'arsenico determina anche stress ossidativo, sono stati valutati i livelli di glutatione (coinvolto nella detossificazione del metalloide) e le variazioni in termini di specie antiossidanti mediante DPPH e ABTS assay. Variazioni qualitative e quantitative sul proteoma dei frutti maturi sono state valutate mediante elettroforesi bidimensionale e successiva analisi in spettrometria di massa MALDI-TOF.

### **Bibliografia**

1. Marmiroli M, Pighi V, Savo-Sardaro ML, Marmiroli N. The effect of silicon on the uptake and translocation of arsenic in tomato (*Solanum lycopersicum L.*). *Environ Exp Bot* 2014, 99:9-17.

## **P08 ARSENICO E *LEPIDUM SATIVUM*: LA RISPOSTA DELLA PROTEOMICA**

Nicoletta Guerrieri (a), Elisa De Benedetto (b), Elisabetta Galanti (b), Alessio Scarafoni (b), Leonardo Scaglioni (b)

(a) *Istituto per lo Studio degli Ecosistemi, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Verbania*

(b) *Dipartimento di Scienze per gli Alimenti, la Nutrizione, l'Ambiente, Università degli Studi, Milano*

L'arsenico presente nell'ambiente può essere di origine naturale o antropica ed è un elemento caratterizzato da una notevole mobilità, essendo in grado di trasferirsi nell'ambiente dall'aria, all'acqua, al suolo, alle piante lungo la catena trofica e quindi anche negli alimenti. Uno dei modelli sperimentali per studiare la fitotossicità dell'arsenico di una matrice ambientale, per esempio nelle acque o nei sedimenti, prevede l'uso di organismi test. Sono diverse le specie vegetali, animali e batteriche che vengono comunemente impiegate, quali *Curcumis sativum*, *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*. Il *Lepidum sativum* (crescione inglese), una pianta utilizzata anche nell'alimentazione umana, viene considerata una specie particolarmente adatta per studiare la traslocazione ambientale di elementi tossici presenti nell'ambiente. I saggi di ecotossicità *in vitro* prevedono la valutazione dell'inibizione della germinazione dei semi e dell'allungamento radicale dei germogli, in condizioni standard. La risposta delle piante all'esposizione dei metalli pesanti coinvolge sia il catabolismo delle proteine di riserva che la sintesi delle nuove proteine strutturali e funzionali. In questi ultimi anni sono stati pubblicati diversi studi che dimostrano che le proteine di riserva dei semi non sono solo la fonte di amminoacidici per la giovane pianta in divenire. Infatti, è provato che, a seguito dei primi fenomeni di proteolisi endogena, vengono prodotti numerosi peptidi intermedi dotati di importanti attività di regolazione cellulare e di difesa nei confronti dei patogeni. L'alterazione di questi meccanismi ha come conseguenza una ridotta capacità di sopravvivenza delle piante. Ulteriori indagini sono necessarie per correlare la presenza di elementi fitotossici durante la germinazione e le primissime fasi della crescita della pianta ed il catabolismo delle proteine del seme. In questo studio abbiamo voluto quindi approfondire questi aspetti, utilizzando principalmente un approccio di tipo proteomico. Semi di *Lepidum sativum* sono stati esposti a concentrazioni crescenti (da 0 a 100 microgrammi/mL) di As(V) ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ed analizzati mediante elettroforesi bi-dimensionale (IEF/SDS-PAGE) allo scopo di identificare eventuali alterazioni del *pattern* di degradazione naturale a carico delle proteine di riserva del seme e l'espressione di particolari proteine che, in condizioni di stress crescenti, possono portare a quelle alterazioni morfologiche di riduzione dell'apparato radicale che si osservano, come è noto, durante i test di fitotossicità. Parallelamente, la quantità di arsenico accumulata nei tessuti è stata misurata mediante spettrometria di massa (ICP-MS), quale parametro di valutazione del grado di tossicità residua in una pianta alimentare cresciuta su suoli irrigati con acque inquinate.

## **P09** MARCATORI DELLA CONTAMINAZIONE DA ARSENICO NEI VEGETALI

Elena Sturchio (a), Priscilla Boccia (a), Claudia Meconi (a), Miriam Zanellato (a), Mauro Mecozzi (b)

(a) *Dipartimento Innovazioni Tecnologiche e Sicurezza degli Impianti, Prodotti ed Insediamenti Antropici, Istituto Nazionale per l'Assicurazione contro gli Infortuni sul Lavoro, Roma*

(b) *Laboratorio di Chemometria ed Applicazioni Ambientali, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Roma*

L'Arsenico (As) è un metalloide la cui presenza è ampiamente rilevabile in tutte le matrici ambientali e, nelle sue forme inorganiche, è classificato dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro come cancerogeno di classe I. In natura si trova solitamente in piccole quantità nelle diverse matrici ambientali. Essendo anche utilizzato nei processi industriali, spesso si rileva nei rifiuti e nelle emissioni, divenendo talora un considerevole contaminante ambientale. Il problema della presenza di As nell'acqua è noto fin dagli anni 80, quando numerosi studi hanno riscontrato elevati livelli di As nelle riserve di acqua freatica, inducendo l'Organizzazione Mondiale della Sanità a fissarne il livello nell'acqua potabile a 10 µg/L. In Italia è stata riscontrata una concentrazione superiore a tale limite particolarmente nel Lazio e in Campania. La presenza di As nei suoli e nei corsi d'acqua fa sì che tale elemento entri nella catena alimentare umana, attraverso l'assorbimento nei tessuti di diverse specie vegetali. I risultati di un nostro precedente Progetto, finanziato dal Ministero della Salute afferente al Programma Strategico "Sviluppo e applicazione di metodologie e tecniche innovative per la valutazione del rischio e degli effetti sulla salute in esposizioni ambientali e occupazionali", hanno evidenziato dei *markers* utili per identificare la contaminazione da As nei vegetali. I nuovi orientamenti di tale ricerca riguardano la valutazione degli effetti di esposizione a diverse concentrazioni di As inorganico (As-i) in radici primarie di una pianta indicatrice (*Vicia faba*), attraverso l'approccio integrato di diverse tecniche di analisi: test di fitotossicità, test di genotossicità (test della cometa e dei micronuclei), analisi di spettroscopia vibrazionale (FTIR e FTNIR) supportate dalla tecnica detta Analisi di Correlazione Bidimensionale (2DCORR). I risultati mostrano come l'As-i produca effetti genotossici significativi che sono confermati dagli spettri di analisi FTIR. Inoltre le tecniche spettroscopiche evidenziano anche cambiamenti conformazionali dei lipidi e denaturazioni proteiche che potrebbero essere ricondotte a meccanismi di detossificazione della cellula vegetale. Inoltre la ricerca tende a individuare se gli effetti fitotossici dovuti all'esposizione ad As-i possano essere mitigati attraverso l'utilizzo di biofertilizzanti utilizzati nelle pratiche agronomiche. I risultati dimostrano che l'uso del biofertilizzante debba essere oggetto di ulteriori approfondimenti considerate le modifiche molecolari evidenziate dagli spettri FTNIR dei campioni trattati. In conclusione l'utilizzo integrato di diverse tecniche analitiche si rivela un buon approccio per lo studio degli effetti dell'As-i su organismi vegetali e l'utilizzo di biofertilizzanti è in grado di incrementare la resistenza e la tolleranza delle piante soggette a stress ambientali.

## **P10 DETERMINAZIONE DI ARSENICO INORGANICO IN CAMPIONI DI MITILI FRESCHI TRAMITE HPLC-ICP-MS: CONFRONTO TRA DIVERSE PROCEDURE ANALITICHE**

Angela Sorbo\*, Francesco Cubadda, Federica Aureli, Marilena D'Amato, Andrea Raggi, Sofia Spidalieri, Anna Chiara Turco\*, Laura Ciaralli\*  
*Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria e Sicurezza Alimentare, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

La determinazione dell'Arsenico inorganico (As-i) in matrici alimentari di origine animale sta suscitando un interesse crescente da parte dei laboratori coinvolti nelle attività di controllo. In particolare, la possibilità di applicare procedure di estrazione, separazione e quantificazione sviluppate *ad hoc* su matrici fresche rappresenta un punto chiave per chi si occupa dell'analisi di routine. Infatti, la maggior parte dei metodi descritti in letteratura sono messi a punto su campioni liofilizzati che possono differire rispetto ai campioni freschi. Il Laboratorio di Riferimento dell'Unione Europea per gli Elementi Chimici in Alimenti di Origine Animale, i cui compiti sono definiti nel Regolamento (CE) 882/2004, ha condotto uno studio per sviluppare un metodo basato sull'utilizzo dell'HPLC-ICP-MS per la determinazione e quantificazione dell'As-i in campioni di mitili freschi. Diverse procedure di estrazione e separazione cromatografica sono state messe a confronto allo scopo di individuare una metodologia rapida, robusta e di facile applicazione. In particolare, sono stati utilizzati mitili provenienti dal Mediterraneo e contenenti 3,8 mg/kg di arsenico totale. I campioni sono stati sottoposti a trattamento sia in forno a microonde che a bagnomaria con le seguenti miscele di estrazione: HCl 0,07M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1% (v/v); TFA 1% (v/v), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1% (v/v); HNO<sub>3</sub> 1% (v/v), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1% (v/v); HNO<sub>3</sub> 0,1% (v/v), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1% (v/v); HNO<sub>3</sub> 0,1% (v/v), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2% (v/v). Inoltre, l'analisi tramite HPLC-ICP-MS è stata condotta utilizzando due diversi tipi di colonne cromatografiche a scambio anionico (PRPX-100 e ION-120). Le fasi mobili considerate sono state le seguenti: 5 mM di acido malonico in 2% (v/v) di metanolo a pH 5,6; 10 mM di fosfato e nitrato di ammonio in 2% (v/v) di metanolo a pH 5,5; 100 mM di carbonato di ammonio. L'As-i, somma di As(III) e As(V), è stato quantificato come As(V) in seguito a completa ossidazione dell'As(III) nella fase di estrazione. I risultati sono stati valutati in termini di resa di estrazione dell'As totale e di recupero dell'As-i mediante aggiunte in matrice a concentrazione nota e mediante uso di un materiale di riferimento in matrice. Il metodo selezionato sulla base dell'equilibrio fra prestazioni analitiche e produttività da parte di laboratori che eseguono routinariamente un numero elevato di analisi è stato sottoposto ad una validazione preliminare per determinarne i principali parametri.

*\*Laboratorio di Riferimento dell'Unione Europea per gli Elementi Chimici in Alimenti di Origine Animale*

## **P11** QUANTIFICAZIONE E SPECIAZIONE DELL'ARSENICO NELLE CATENE ALIMENTARI ATTRAVERSO I RAGGI X

Ignazio Allegretta, Carlo Porfido, Matteo Spagnuolo, Roberto Terzano  
*Dipartimento di Scienze del Suolo, della Pianta e degli Alimenti, Università degli Studi  
Aldo Moro, Bari*

L'Arsenico (As) è un elemento chimico particolarmente dannoso per la salute umana nella sua forma inorganica e la sua quantificazione e speciazione in matrici ambientali, alimentari e biologiche è di estrema importanza. Presso l'Università di Bari è stato di recente realizzato un laboratorio, dal nome "Micro X-Ray Lab", che si avvale di diverse tecniche di raggi X in grado di studiare numerose matrici contaminate da metalli e metalloidi, fra cui l'As. Il laboratorio è dotato di quattro diversi spettrometri di fluorescenza di raggi X (WDXRF, pEDXRF, TXRF e  $\mu$ XRF), un diffrattometro di raggi X per polveri (XRPD) e un microscopio elettronico a scansione a pressione variabile con sorgente ad emissione di campo e detector di raggi X a dispersione di energia (FESEM-EDX). Una prima indagine su campioni contaminati da As può essere effettuata direttamente in campo attraverso l'uso della fluorescenza di raggi X (XRF) portatile con detector a dispersione di energia (pEDXRF). Il contenuto di As può essere poi quantificato in laboratorio con maggior precisione mediante XRF a dispersione di lunghezza d'onda (WDXRF). Nel caso di suoli, sedimenti e materiali geologici è inoltre possibile identificare eventuali forme cristalline di As mediante la diffrazione di raggi X (XRPD). Grazie all'impiego della  $\mu$ XRF è possibile sia determinare la presenza di As in campioni microscopici, che studiarne la distribuzione in campioni biologici o inorganici con una risoluzione spaziale di 25  $\mu$ m. Per materiali ancora più piccoli o per avere una maggiore risoluzione (fino a poche decine di nanometri), è possibile impiegare il microscopio elettronico accoppiato alla microanalisi (FESEM-EDX). Queste tecniche microanalitiche consentono anche di individuare eventuali correlazioni fra l'As e altri elementi in modo da poterne valutare la speciazione. Infine, mediante la XRF a riflessione totale (TXRF), è possibile quantificare l'As, a livello di ppb, in campioni sia liquidi che solidi (in sospensione). Questa tecnica è particolarmente interessante anche perché permette di analizzare micro volumi (10-20  $\mu$ L) di campione, come nel caso di fluidi biologici sia animali che vegetali. Tutte queste tecniche vengono attualmente impiegate per studiare la speciazione dell'As in campioni di suolo contaminati e per valutare il trasferimento di questo elemento dal suolo alla mesofauna, in particolare ai lombrichi. In conclusione, il "Micro X-ray Lab" dispone di un ampio parco di strumentazioni analitiche innovative in grado di quantificare e, in alcuni casi, speciare l'As in ogni singolo componente della catena alimentare, dal suolo, al prodotto agroalimentare, fino ai tessuti e fluidi biologici umani.

*Il Progetto "Micro X-ray Lab" è finanziato dalla Regione Puglia: Reti di Laboratori Pubblici di Ricerca.*

## **P12 ARSENICO TOTALE E INORGANICO NEI MITILI ITALIANI**

Roberta Orletti (a), Cristiano Carloni (a), Francesco Griffoni (a), Paolo Palombo (a),  
Francesco Velieri (a), Rie R. Rasmussen (b), Jens J. Sloth (b)

(a) *Laboratorio Controllo Chimico e Biomonitoraggio, Istituto Zooprofilattico  
Sperimentale dell'Umbria e delle Marche, Ancona*

(b) *National Food Institute, Technical University of Denmark, Søborg, Danimarca*

Per la maggior parte dei consumatori i prodotti ittici rappresentano la principale fonte di esposizione all'arsenico totale. Generalmente nel pescato questo elemento è presente principalmente in forma organica, soprattutto come arsenobetaina, molecola considerata non tossica; il contenuto di arsenico inorganico, estremamente tossico, è invece di solito scarso. Tuttavia alcune specifiche matrici ittiche, come i molluschi bivalvi e determinate specie di alghe, possono accumulare arsenico inorganico fino a concentrazioni molto elevate. Infatti, nonostante numerosi articoli abbiano riportato come il tenore di arsenico inorganico nei mitili sia contenuto (inferiore a 0,1 mg/kg), uno studio eseguito su mitili norvegesi (*Blue mussels*) ha evidenziato che, a fronte di concentrazioni di arsenico totale nei tessuti comprese tra 1,2 e 13,8 mg/kg peso fresco, la percentuale della forma inorganica poteva raggiungere anche il 42 per cento (5,8 mg/kg peso fresco), aumentando proporzionalmente all'incrementare del contenuto di arsenico totale. Recentemente sia l'Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare che il Comitato di Esperti FAO/WHO sugli Additivi Alimentari hanno rivalutato i dati di tossicità dell'arsenico inorganico, sottolineando però come le valutazioni si siano dovute basare quasi esclusivamente su risultati analitici riferibili all'arsenico totale e non sia stato pertanto possibile valutare completamente la problematica legata all'assunzione della forma inorganica di questo elemento. Di conseguenza negli stessi documenti viene ribadita la necessità di acquisire maggiori informazioni sul contenuto di arsenico inorganico nelle matrici alimentari. In tale scenario è stato avviato un piano di campionamento di mitili provenienti da sette regioni italiane, antistanti le coste adriatiche, tirreniche e ioniche; ciascuno di questi è stato analizzato per valutarne il contenuto di arsenico totale, tramite spettrometria di massa a plasma induttivamente accoppiato, e di arsenico inorganico, tramite tecnica ifenata cromatografia liquida-spettrometria di massa a plasma induttivamente accoppiato. I risultati ottenuti nell'ambito di tale progetto hanno consentito di acquisire informazioni finora non disponibili a livello nazionale. I valori più elevati di arsenico totale si sono osservati lungo le coste toscane, mentre le maggiori concentrazioni di arsenico inorganico sono state riscontrate in mitili dell'area campana e marchigiana. Non si evidenzia una correlazione lineare tra il contenuto di arsenico totale e inorganico, come pure una chiara dipendenza geografica. Sicuramente però i dati emersi rivestono notevole interesse per una corretta gestione del rischio sanitario legato al consumo di molluschi bivalvi.

## **P13 L'ARSENICO NEI PRODOTTI DELLA PESCA LAGUNARE IN UN'AREA ESTRATTIVO-INDUSTRIALE**

Roberta Orletti (a), Jens J. Sloth (b), Cristiano Carloni (a), Francesco Griffoni (a), Paolo Palombo (a), Pierluigi Piras (c)

(a) *Laboratorio Controllo Chimico e Biomonitoraggio, Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Umbria e delle Marche, Ancona*

(b) *National Food Institute, Technical University of Denmark, Søborg, Danimarca*

(c) *Servizio Veterinario di Igiene degli Alimenti di Origine Animale, Azienda Sanitaria Locale 7, Carbonia, Carbonia-Iglesias*

La laguna di Boi Cerbus, prospiciente un'importante zona estrattivo-industriale del Sulcis-Iglesiente (Sardegna Sud-occidentale), rappresenta per la popolazione locale un'area tradizionalmente vocata per la pesca. Un precedente monitoraggio sul contenuto di metalli pesanti e metalloidi in molluschi, crostacei e pesci lagunari campionati nel triennio 2008-2010 nell'area d'indagine aveva evidenziato alti tenori di arsenico totale ed erano state avanzate stime per la valutazione del rischio da esposizione alimentare, seguendo gli approcci di riferimento USEPA e JECFA allora in vigore, assumendo inoltre che tutto l'arsenico fosse ipoteticamente presente in forma inorganica. Tale valutazione risultava però inficiata dalla disponibilità di dati relativi esclusivamente all'arsenico totale e non alla sua frazione inorganica. Infatti, le dosi di riferimento per la protezione della salute sono riferite a quest'ultima, mentre le forme organiche, presenti in modo preponderante nelle specie ittiche, risultano essere praticamente innocue. Per una più adeguata valutazione del rischio, nel 2013 sono stati quindi analizzati per arsenico totale ed inorganico 120 campioni di organismi acquatici marini eduli pescati/raccolti nella laguna di Boi Cerbus attraverso cinque calate omogeneamente distribuite nel corso dell'anno e per i quali risultassero infine disponibili almeno cinque aliquote indipendenti per tipo. Nella sola parte edibile delle risultanti 12 specie è stato determinato l'arsenico totale, utilizzando la spettrometria di massa con plasma induttivamente accoppiato, e in parallelo l'arsenico inorganico, mediante una tecnica ipenata, che prevede l'uso di un sistema di cromatografia liquida ad alte prestazioni interfacciato ad uno spettrometro di massa con plasma induttivamente accoppiato (analisi di "speciazione"). I risultati ottenuti hanno evidenziato come la quasi totalità dell'arsenico riscontrato fosse riferibile alla frazione organica, costituendo quella inorganica al massimo l'1 per cento sul totale. Pertanto, anche nella nostra indagine sono stati confermati gli andamenti riportati in letteratura, pur in presenza di concentrazioni di arsenico totale elevate. Il maggior contenuto delle forme inorganiche è stato osservato nei molluschi bivalvi (Famiglia *Cardiidae*), seguiti da granchi (Famiglia *Portunidae*) e gasteropodi marini (Famiglia *Muricidae*), mentre tutte le altre specie (rappresentate da pesci Teleostei di diverso livello trofico, appartenenti alle Famiglie: *Mugilidae*, *Bleniidae*, *Soleidae*, *Gobiidae*, *Anguillidae* e *Moronidae*) hanno evidenziato concentrazioni decisamente inferiori, a volte tanto basse da non essere rilevabili. Si conclude che la mancata valutazione dei dati di "speciazione" nelle catene alimentari acquatiche marino-lagunari genera una netta sovrastima del rischio, rendendo evidente la necessità di disporre di tecniche analitiche capaci di discriminare le specie chimiche al fine di condurre una efficace azione di sanità pubblica.

## **P14** LIVELLI DI ARSENICO NEL GRANCHIO FAVOLLO (*ERIPHIA VERRUCOSA*) IN CAMPANIA

Francesco Paolo Serpe (a), Andrea Ariano (b), Giuseppe Picazio (a), Massimiliano D'Ambola (a), Mauro Esposito (a)

(a) *Dipartimento di Chimica, Istituto Zooprofilattico Sperimentale del Mezzogiorno, Portici, Napoli*

(b) *Dipartimento di Medicina Veterinaria e Produzioni Animali, Università degli Studi Federico II, Napoli*

L'impatto antropico che insiste in aree a rischio può determinare l'incremento del livello di arsenico dovuto alla naturale abbondanza nella crosta terrestre. Tale metalloide tossico, può essere veicolato dall'acqua e successivamente bioaccumulato dagli organismi marini. La fonte principale di esposizione non professionale dell'uomo è rappresentata dagli alimenti. In particolare, i crostacei rappresentano un alimento largamente diffuso in Italia, in cui esiste un importante consumo di prodotti locali. Uno di questi è il granchio favollo o fellone (*Eriphia verrucosa*) specie endemica nel Mediterraneo molto apprezzata nella cucina tradizionale campana. Lo scopo dello studio, preliminare, è stato quello di determinare i livelli di arsenico in esemplari di favollo prelevati lungo la costa. Tra maggio e luglio del 2014 sono stati prelevati in due aree della costa settentrionale campana n. 40 esemplari di favollo maschio. I siti di campionamento sono stati suddivisi in zona A (Napoli, zona Mergellina) e zona B (Castelvoturno, prov. Caserta). Per ciascun campione sono state analizzate la parte muscolare contenuta nelle appendici e l'epatopancreas. In particolare, 0,50±0,01 g di omogenato sono stati mineralizzati per via umida in presenza di HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con l'ausilio di un forno a microonde. Successivamente è stata effettuata l'analisi quantitativa mediante spettrofotometria di assorbimento atomico con fornetto di grafite (GF-AAS). Per i gruppi di dati è stata effettuata l'analisi della varianza ad un fattore, ipotizzando per tutti i gruppi una distribuzione normale. Dai risultati ottenuti si evince una differenza nelle mediane statisticamente significativa, sia per quanto concerne la correlazione tra zona A e zona B, sia per quanto riguarda il confronto per dimensioni del carapace, misura indiretta dell'età dell'esemplare, da cui si nota un'inversa proporzionalità con i livelli di arsenico. Un recente studio di speciazione (1) ha mostrato che il 61% dei granchi campionati presentava livelli rilevabili di arsenico inorganico, tali da far ritenere il granchio una potenziale fonte di arsenico inorganico per l'uomo. In conclusione, si evince che effettivamente sussiste un maggiore livello di presenza ambientale dell'arsenico in un'area fortemente urbanizzata, a supporto dell'ipotesi iniziale. Per quanto concerne invece la correlazione tra arsenico e dimensioni del carapace, i livelli maggiori riscontrati negli esemplari di piccola taglia rappresentano un dato che sarà oggetto di ulteriore approfondimento, principalmente attraverso uno studio di speciazione, al fine di caratterizzare in modo esaustivo il rischio correlato al consumo regolare di tale alimento.

### **Bibliografia**

1. Julshamn K, Valdersnes S, Duinker A, Nedreaas K, Sundet JH, Maage A. Heavy metals and POPs in red king crab from the Barents Sea. *Food Chem* 2015, 167:409-417.

## **P15 ARSENICO IN VALLE ANZASCA: BIOMONITORAGGIO ANIMALE COME STRUMENTO DI SICUREZZA ALIMENTARE**

Rosanna Desiato (a), Ubaldo Natangelo (a), Stefania Squadrone (a), Maria Cesarina Abete (a), Valentina Ciccottelli (a), Germano Cassina (b), Giuseppe Ru (a)

(a) *Istituto Zooprofilattico Sperimentale del Piemonte, Liguria e Valle d'Aosta, Torino*

(b) *Dipartimento di Prevenzione di Omegna, ASL Verbano Cusio Ossola, Omegna, Verbano Cusio Ossola*

La morte di due cavalli al pascolo, avvenuta in un'area nota per la contaminazione da Arsenico (As), ha destato preoccupazione sia per la salute degli animali che per la salubrità degli alimenti ivi prodotti. La presenza di As nel suolo e nell'acqua può dipendere da fenomeni naturali (es. eruzioni vulcaniche), o essere di origine antropica (es. estrazione di minerali). Nel caso dell'area di studio (Valle Anzasca), le elevate concentrazioni di As sono da ricondurre alle attività minerarie di estrazione dell'oro, già presenti ai tempi dell'antica Roma. Precedenti indagini svolte da ARPA Piemonte, avevano individuato una significativa e diffusa contaminazione da As nel suolo. Lo scopo del nostro studio è stato quello di valutare il possibile impatto della contaminazione da As sui prodotti alimentari di origine animale. È stato condotto un biomonitoraggio su animali domestici e selvatici allo scopo di quantificare il livello di contaminazione territoriale e la sua diffusione. Tra ottobre 2012 e gennaio 2013, sono stati raccolti 103 campioni da differenti matrici: cervo (31), cinghiale (18), bovino (27), equino (12, di cui 8 prelevati da 4 animali utilizzati come controlli e provenienti da una zona non contaminata), suino (3), trota (9), api (da 2 arnie), e pollame. Sono state analizzate uova, latte, carne, rene, fegato, pesce, miele e pelo. Quarantanove campioni (46%) sono risultati negativi: quando rilevabili le concentrazioni di As erano molto basse nella carne (0,01 mg/kg), nel latte (<0,01 mg/kg), nelle uova (<0,01 mg/kg) e nel miele (0,097 mg/kg). Tracce di As sono state rilevate in ungulati selvatici (concentrazioni dieci volte superiori nei cinghiali rispetto ai cervi), con livelli più elevati nel pelo (0,752 e 0,160 mg/kg rispettivamente), nel rene (0,021 e 0,002 mg/kg) e nel fegato (0,029 e 0,003 mg/kg). Le concentrazioni maggiori in assoluto sono state riscontrate nel crine di due cavalli (che hanno condiviso lo stesso pascolo dei due cavalli deceduti), che mostravano un'esposizione media di 160 volte superiore rispetto ai controlli. Nonostante la contaminazione ambientale che circonda i siti minerari locali, la salubrità dei prodotti alimentari di origine animale non è stata compromessa, né le concentrazioni di As hanno superato i limiti di legge. Il biomonitoraggio animale ha fornito un chiaro valore aggiunto: gli animali allevati e la fauna selvatica possono fungere da sentinelle per valutare la contaminazione ambientale, integrandosi con gli strumenti che quotidianamente sono impiegati per la salvaguardia della salute pubblica.

## **P16 DETERMINAZIONE DI ARSENICO TOTALE IN CAMPIONI DI MIELE**

Oto Miedico, Giuseppe Paglia, A. Eugenio Chiaravalle  
*Dipartimento di Chimica, Istituto Zooprofilattico Sperimentale della Puglia e della Basilicata, Foggia*

Il miele, prodotto alimentare di largo consumo, grazie al suo processo naturale di produzione può essere considerato un idoneo bioindicatore dello stato di contaminazione ambientale, soprattutto dei comparti suolo, vegetazione e atmosfera. Tra i contaminanti più pericolosi per la salute umana, sia di origine naturale che antropica, rientrano i metalli pesanti, in grado di permanere e accumularsi nell'ambiente e quindi lungo l'intera catena alimentare. Allo scopo di monitorare e definire lo stato di contaminazione ambientale attuale, è stato condotto uno studio dei principali contaminanti inorganici in traccia, tra cui l'arsenico, in 69 campioni di miele provenienti dalle Regioni del Sud dell'Italia (5 dall'Abruzzo, 19 dal Molise, 4 dalla Basilicata, 20 dalla Campania e 21 dalla Puglia) e prodotti nelle stagioni di raccolta 2013 e 2014. Sono stati presi in considerazione vari tipi di miele, con una numerosità campionaria riferita ai rispettivi volumi di produzione: miele millefiori, di girasole, sulla, castagno, edera, coriandolo ed acacia. La determinazione di arsenico totale è stata eseguita mediante tecnica ICP-MS, previa mineralizzazione acida in microonde in presenza di  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La media delle concentrazioni determinate è  $1,33 \mu\text{g}/\text{kg}$ , con una deviazione standard pari a  $2,8 \mu\text{g}/\text{kg}$ ; la mediana dei valori è  $0,530 \mu\text{g}/\text{kg}$ , compresi tra un minimo di  $0,30 \mu\text{g}/\text{kg}$  (valore pari al LOQ del metodo) e un massimo di  $18,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ . 3 campioni ricadono nell'intervallo 10-20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; altri 3 campioni tra 2 e 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 15 campioni tra 1 e 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 27 campioni tra 0,30 e 0,50; infine, 21 campioni sono risultati inferiori al LOQ. Non è stata evidenziata nessuna differenza significativa tra i diversi tipi di miele, mentre la provenienza geografica dei campioni sembra avere una influenza preponderante: i 3 campioni più contaminati, con un tenore di arsenico totale pari a 18,5, 12,9 e 11,3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , sono stati prodotti nell'area del comune di Napoli. Tutte le altre zone di produzione, invece, sono del tutto confrontabili. I livelli di arsenico rilevati nei mieli analizzati sono sensibilmente più bassi rispetto a quelli di studi analoghi sul territorio nazionale (Siena, 2008) e di gran lunga più contenuti se paragonati a studi europei (Croazia, 2014) o extra-europei (Cile, 2013). I dati di concentrazione dell'arsenico nel miele, seppur in assenza di un riferimento legislativo (tenore massimo consentito) nazionale o europeo, sono risultati particolarmente contenuti, denotando in generale una esigua contaminazione da arsenico nelle aree sottoposte ad indagine.

## **P17** TENORI DI ARSENICO TOTALE IN MATRICI ALIMENTARI VEGETALI E DI ORIGINE ANIMALE PRODOTTE IN CAMPANIA

Stefania Cavallo (a), Oto Miedico (b), Eugenio Chiaravalle (b), Guido Rosato (c), Roberta Pellicanò (a), Loredana Baldi (a), Mauro Esposito (d)

(a) *Osservatorio Regionale Sicurezza Alimentare, Istituto Zooprofilattico Sperimentale del Mezzogiorno, Portici, Napoli*

(b) *Dipartimento di Chimica, Istituto Zooprofilattico Sperimentale della Puglia e della Basilicata, Foggia*

(c) *UOD Prevenzione Sanità Pubblica Veterinaria, Regione Campania, Centro Direzionale is.C3, Napoli*

(d) *Dipartimento di Chimica, Istituto Zooprofilattico Sperimentale del Mezzogiorno, Portici, Napoli*

In Campania, una vasta area della Regione è oggetto di indagini per la presenza di attività illecite legate all'incenerimento di rifiuti urbani o industriali o al loro interrimento. La caratterizzazione ambientale di queste aree, attraverso la determinazione della concentrazione di quei contaminanti chimici che più possono costituire un rischio per la salute dell'uomo e dell'ambiente, è diventata dunque una priorità. Nel 2014 sono stati sviluppati Piani di Monitoraggio con l'obiettivo di determinare il contenuto di contaminanti normati nelle matrici alimentari prodotte in Campania. Accanto a questi sono stati determinati altri contaminanti non normati, tra i quali gli elementi chimici ascrivibili alla classe dei metalli/metalloidi, incluso l'arsenico. L'area monitorata è rappresentata dal quadrilatero costituito da Litorale Domitio-Flegreo, Agro Aversano-Atellano, Acerrano-Nolano e Vesuviano, compresa la città di Napoli. Sono stati effettuati campionamenti di diverse matrici alimentari; nello specifico, in campo sono stati prelevati prodotti ortofrutticoli destinati all'alimentazione umana, presso le aziende zootecniche è stato prelevato latte di massa, presso privati uova di pollame allevato a terra per autoconsumo. La determinazione del contenuto di metalli è stata effettuata sulla parte edibile che dopo omogeneizzazione è stata mineralizzata utilizzando un sistema a microonde in presenza di  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e quindi analizzata mediante ICP-MS. Per i prodotti di origine animale sono stati analizzati 29 campioni di latte bufalino e 23 di uova: per i primi i valori riscontrati sono stati inferiori o prossimi al LOQ (4,2 ng/g) mentre per le uova la concentrazione media determinata è di 7,7 ng/g. Una concentrazione più elevata (25,5 ng/g) è stata riscontrata in un campione di uova con presenza di PCDD/F e DL-PCB oltre i limiti consentiti. Per quanto riguarda i vegetali, il contenuto medio di arsenico totale è risultato inferiore al LOQ in matrici quali le patate, i pomodori, le prugne e le pesche. Un dato interessante deriva dai valori relativamente più elevati in nocciole (13,1 ng/g), olive (11,3 ng/g), melanzane (11,4 ng/g) e prodotti della famiglia delle Brassicaceae (14,6 ng/g), che comprendono però un campione di cime di rapa con un contenuto di arsenico pari a 77,8 ng/g. Nell'unico campione di lattuga prelevato, il tenore in arsenico totale è 43,8 ng/g; per questo campione sono stati rilevati valori di piombo superiori al limite massimo consentito.

In assenza di limiti massimi di riferimento, il confronto con dati di letteratura su aree prossime a siti industriali rivela che i valori riscontrati delineano una limitata contaminazione da arsenico.

## **P18 STUDIO PER VALUTARE L'ESPOSIZIONE ALIMENTARE ALL'ARSENICO IN POPOLAZIONI RESIDENTI NELLE AREE DEL LAZIO CARATTERIZZATE DALLA PRESENZA DI ARSENICO DI ORIGINE GEOLOGICA NELLE ACQUE DESTINATE AL CONSUMO UMANO: RISULTATI PRINCIPALI**

Francesco Cubadda, Marilena D'Amato, Francesca Romana Mancini, Federica Aureli, Andrea Raggi, Luca Busani, Alberto Mantovani  
*Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria e Sicurezza Alimentare, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

Nel Lazio, concentrazioni di arsenico eccedenti il limite normativo di 10 µg/L per l'acqua potabile sono presenti in acque sotterranee di un'ampia area di origine vulcanica. In almeno una parte di quest'area sono state rilevate elevate concentrazioni di arsenico anche nel suolo e l'arsenico fitodisponibile di origine geogenica fa ingresso nella catena alimentare. È stato condotto uno studio trasversale per valutare l'esposizione all'Arsenico inorganico (As-i) e il suo metabolismo in 269 residenti (età 1-88 anni) di 27 comuni nelle province di Viterbo, Roma e Latina. L'arsenico totale nelle unghie dei piedi e la somma di As-i e metaboliti metilati nelle urine, la seconda determinata mediante HPLC-ICP-MS (1), sono stati usati come biomarcatori dell'esposizione all'As-i. Tutti i soggetti inclusi nello studio hanno reso disponibili campioni della(e) acqua(e) utilizzate per bere e cucinare e informazioni dettagliate sull'uso dell'acqua. Per acquisire dati sull'assunzione alimentare da prodotti freschi di origine locale e da prodotti trasformati in loco, è stato determinato l'As-i in campioni di vegetali e di pane raccolti in comuni interessati delle tre province e i livelli misurati sono stati confrontati con campioni da aree di riferimento. L'arricchimento in arsenico determinato dalla preparazione domestica degli alimenti è stato valutato mediante uno studio sull'effetto della cottura in un alimento modello (pasta) a concentrazioni crescenti di arsenico nell'acqua. Infine l'esposizione alimentare in 26 soggetti è stata valutata mediante uno studio di dieta duplicata (3 giorni consecutivi). La concentrazione media di arsenico nell'acqua delle residenze era pari a 18,8 µg/L. I dati del biomonitoraggio umano, analizzati attraverso modelli multivariati di regressione lineare corretti per l'età, il sesso, l'indice di massa corporea e la provincia di residenza, hanno evidenziato la correlazione fra dose interna e i livelli di arsenico nell'acqua e le modalità di utilizzo della stessa (solo per cucinare o per bere e per cucinare) (2). I prodotti vegetali e il pane bianco dall'area di studio hanno mostrato livelli di As-i significativamente più elevati rispetto ai campioni dalle aree di riferimento. Lo studio di dieta duplicata ha evidenziato il contributo prevalente degli alimenti solidi nell'assunzione alimentare di As-i per concentrazioni di arsenico nell'acqua <20 µg/L. Nei soggetti che impiegavano l'acqua per tutti gli usi, la concentrazioni urinaria di As-i e metaboliti superava il limite superiore dell'intervallo di concentrazioni di riferimento per la popolazione italiana. Nello stesso gruppo di volontari l'arsenico nelle unghie, un indice di esposizione a lungo termine,

superava il 95° percentile del gruppo di controllo nel 77% dei casi. La variabilità interindividuale nell'efficienza del metabolismo dell'arsenico nella popolazione studiata è risultata essere marcata.

### **Bibliografia**

1. Cubadda F, Aureli F, D'Amato M, Raggi A, Turco AC, Mantovani A. Speciated urinary arsenic as a biomarker of dietary exposure to inorganic arsenic in residents living in high-arsenic areas in Latium, Italy. *Pure Appl Chem* 2012, 84(2):203-214.
2. Cubadda F, D'Amato M, Mancini FR, Aureli F, Raggi A, Busani L, Mantovani A. Assessing human exposure to inorganic arsenic in high-arsenic areas of Latium: a biomonitoring study integrated with indicators of dietary intake. *Ann Ig* 2015, 27(1):39-51.

## **P19 VALUTAZIONE DEL RISCHIO DELL'ESPOSIZIONE AD ARSENICO INORGANICO NEI BAMBINI AFFETTI DA CELIACHIA: STUDIO DEI PROFILI METABOLICI URINARI E DEI POLIMORFISMI GENETICI**

Letizia Da Sacco (a), Federica Aureli (b), Marco Silano (b), Marilena D'Amato (b), Andrea Raggi (b), Cristina Felli (a), Francesca Ferretti (c), Monica Ancinelli (c), Anna Rita Mazzotta (c), Valerio Nobili (c), Massimiliano Copetti (d), Elena Lionetti (e), Ruggiero Francavilla (f), Simona Gatti (g), Carlo Catassi (g), Francesco Cubadda (b)

(a) *Area di Ricerca di Malattie Multifattoriali e Fenotipi Complessi, Ospedale Pediatrico Bambino Gesù, IRCCS, Roma*

(b) *Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria e Sicurezza Alimentare, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

(c) *Unità di Malattie Epato-Metaboliche, Ospedale Pediatrico Bambino Gesù, IRCCS, Roma*

(d) *Unità di Biostatistica, Casa Sollievo della Sofferenza, San Giovanni Rotondo, Foggia*

(e) *Dipartimento di Pediatria, Università degli Studi, Catania*

(f) *Gastroenterologia Pediatrica, Clinica Pediatrica Policlinico, Bari*

(g) *Clinica Pediatrica Università Politecnica delle Marche, Ancona*

Nella popolazione generale la principale fonte di Arsenico inorganico (As-i) è rappresentata dagli alimenti, con il riso che riveste un ruolo importante in relazione alle quantità consumate. Per i bambini affetti da celiachia la dieta consiste in larga parte di alimenti a base di riso, quale sostituto degli alimenti contenenti glutine. Pertanto, la nostra ipotesi è che questa popolazione pediatrica possa essere maggiormente esposta ad As-i attraverso la dieta. Il progetto si propone di verificare questa ipotesi attraverso uno studio multicentrico su 120 bambini celiaci di 3-10 anni e un ugual numero di pari età non celiaci. Attraverso un questionario di frequenza alimentare (FFQ) redatto *ad hoc*, verranno identificati i tipi e le quantità di alimenti senza glutine che vengono consumati dai bambini celiaci. Tutti questi alimenti saranno caratterizzati per il loro contenuto di As-i e l'esposizione aggiuntiva all'As-i associata al consumo di alimenti privi di glutine verrà quantificata combinando i dati analitici e di consumo alimentare. L'esposizione complessiva dei bambini celiaci all'As-i sarà quindi confrontata con quella stimata per la stessa fascia di età nell'ambito dello studio di dieta totale (TDS) recentemente condotto su scala nazionale (1). La suscettibilità di singoli soggetti nei confronti della tossicità indotta da As-i può variare in modo significativo, probabilmente in relazione a differenze interindividuali nel metabolismo dell'As-i, che si riflette nella distribuzione dei suoi metaboliti metilati, l'acido monometilarsonico (MMA) e dimetilarsinico (DMA). È noto che i fattori genetici giocano un ruolo importante nella regolazione della metilazione e detossificazione dell'As-i. Come misura della capacità di metilazione individuale saranno impiegate le proporzioni relative dell'As-i urinario e dei suoi metaboliti metilati determinati mediante HPLC-ICP-MS (2). Per escludere fattori confondenti di natura alimentare, ai soggetti sarà chiesto di astenersi per quattro giorni dal consumo di alimenti ricchi in DMA o in composti organici dell'arsenico metabolizzati a DMA (riso, pesce e prodotti ittici,

alghes). L'arsenico totale nelle unghie verrà utilizzato quale biomarcatore di esposizione a lungo termine ad As-i. Infine, verrà studiata la correlazione tra i profili metabolici urinari e il genotipo/aplotipo di polimorfismi a singolo nucleotide (SNP) in geni responsabili del metabolismo dell'As-i e delle unità monocarboniose, per valutare l'influenza della genetica sulla suscettibilità individuale alla tossicità indotta da As-i. Lo studio fornirà elementi essenziali per valutare e gestire il rischio dell'esposizione ad arsenico inorganico nei bambini affetti da celiachia.

*Progetto di Ricerca Finalizzata GR-2011-02349632 supportato dal Ministero della Salute nell'ambito dei programmi della Ricerca Sanitaria.*

### **Bibliografia**

1. D'Amato M, Turrini A, Aureli F, Moracci G, Raggi A, Chiaravalle E, Mangiacotti M, Cenci T, Orletti R, Candela L, di Sandro A, Cubadda F. Dietary exposure to trace elements and radionuclides: the methodology of the Italian Total Diet Study 2012-2014. *Ann Ist Sup San* 2013, 49(3):272-280.
2. Cubadda F, Aureli F, D'Amato M, Raggi A, Turco AC, Mantovani A. Speciated urinary arsenic as a biomarker of dietary exposure to inorganic arsenic in residents living in high-arsenic areas in Latium, Italy. *Pure Appl Chem* 2012, 84(2):203-214.

## **P20** ESPOSIZIONE ALL'ARSENICO INORGANICO ATTRAVERSO L'ACQUA DEGLI APPROVVIGIONAMENTI AUTONOMI NEL NORD PONTINO

Marilena D'Amato (a), Angelo Fracassi (b), Marilena Rocchi (b), Fabrizio Dall'Agata (b), Alfonso Frongillo (b), Federica Aureli (a), Andrea Raggi (a), Francesco Cubadda (a)

(a) *Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria e Sicurezza Alimentare, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

(b) *Servizio Igiene degli Alimenti, Azienda USL, Latina*

Il territorio posto a Nord della Provincia di Latina è caratterizzato dalla presenza di acquiferi che originano dal sistema vulcanico laziale e che presentano in molti siti concentrazioni di arsenico nell'acqua al di sopra del limite di 10 µg/L. Tale territorio, oltre ai pubblici acquedotti, presenta soprattutto nelle aree rurali numerosi micro-impianti autonomi di approvvigionamento idrico (pozzi), che rappresentano per numerose famiglie la fonte di acqua destinata al consumo umano e all'uso irriguo. Il presente studio, effettuato grazie alla collaborazione tra il SIAN dell'Azienda USL Latina, l'Istituto Superiore di Sanità ed i Comuni interessati alla ricerca, ha mirato a caratterizzare la concentrazione dell'arsenico nell'acqua di tali impianti autonomi, a stabilire la percentuale della popolazione potenzialmente esposta alle differenti concentrazioni di arsenico e a valutare l'esposizione mediante l'uso di opportuni biomarcatori in un gruppo di volontari. Ai fini dello studio l'intero territorio dei comuni di Aprilia, Cisterna, Cori è stato suddiviso in un reticolo di circa 4 km per lato e all'interno di ciascuna maglia del reticolo sono state effettuate una o più misurazioni della concentrazione di arsenico su campioni di acqua di pozzi privati, prelevati in funzione delle caratteristiche del territorio e, soprattutto, dell'intensità abitativa. I 130 campioni di acqua analizzati hanno mostrato un intervallo di concentrazioni di 0,3-189,9 µg As/L, con una media di 16,7 µg/L e il 64% dei campioni >10 µg/L. In termini di destinazione d'uso dichiarata, il 6% viene utilizzato come acqua da bere e per gli altri usi domestici o agricoli, il 72% prevalentemente per la cottura di alimenti e il 22% in ambito agricolo-zootecnico (uso irriguo e allevamento del bestiame). Sebbene solo 2 dei 14 volontari inclusi nello studio di biomonitoraggio abbiano dichiarato l'uso dell'acqua di pozzo sia per bere che per cucinare, l'esposizione recente valutata misurando l'arsenico inorganico e i suoi metaboliti nelle urine con analisi di speciazione mediante HPLC-ICP-MS è risultata pari a 14 µg As/L, vicina alla soglia di 15 µg As/L che rappresenta l'estremo superiore dell'intervallo di valori di riferimento proposto per la popolazione italiana. Il 36% dei soggetti superava quest'ultima. Il biomarcatore di esposizione a lungo termine all'arsenico inorganico (arsenico totale nelle unghie) ha rivelato che l'86% dei soggetti mostrava valori superiori al 95° percentile del gruppo di controllo, probabilmente per esposizioni pregresse significativamente più alte, successivamente mitigate col ricorso ad altre tipologie di acqua da bere. Lo studio ha consentito di individuare i siti con concentrazioni di arsenico al di sopra dei limiti e mettere in atto opportune misure preventive, quali specifiche indicazioni sull'uso ed il trattamento delle acque ai nuclei famigliari interessati.

## **P21 LIVELLI AMBIENTALI DI ARSENICO INORGANICO NELL'AREA DEL LAGO DI VICO E VALUTAZIONE DELL'ESPOSIZIONE UMANA MEDIANTE BIOMONITORAGGIO**

Marilena D'Amato (a), Milena Bruno (b), Federica Aureli (a), Andrea Raggi (a), Francesco Cubadda (a)

(a) *Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria e Sicurezza Alimentare, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

(b) *Dipartimento Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

Il Lago di Vico è un lago di origine vulcanica situato nella Provincia di Viterbo al centro del comprensorio dei Monti Cimini. Il complesso eruttivo dei Cimini è composto da due distinti apparati vulcanici, il Monte Cimino, più antico e Vico, più recente, che ospita nel suo cratere l'omonimo lago. È il terzo lago laziale per estensione con una superficie di circa 12,9 km<sup>2</sup> e presenta una profondità media di circa 20 metri e massima di circa 50 metri. In una serie di studi compiuti a partire dal 2007 il lago è risultato ospitare per diversi mesi all'anno fioriture di cianobatteri tossici produttori microcistine, che raggiungono le falde circostanti contaminando i pozzi artesiani. La concentrazione media di arsenico totale nelle acque del lago, saggiata in 8 stazioni con 3 ripetizioni in mesi diversi, è risultata pari a 17 µg/L, con minime variazioni fra siti e fra campionamenti successivi. Gli elevati livelli ambientali di arsenico (analoghi campionamenti nel Lago di Albano, pure di origine vulcanica, hanno rivelato ad esempio una concentrazione media di 3 µg/L) pongono il problema del potenziale trasferimento del metalloide negli organismi appartenenti all'ecosistema lacustre e oggetto di potenziale consumo umano. In particolare, una prima fase esplorativa dello studio si è indirizzata alle risorse ittiche, con il campionamento di esemplari di coregone, persico e luccio. Il tessuto muscolare delle diverse specie, sottoposto ad estrazione chimica, verrà sottoposto ad analisi di speciazione per la determinazione selettiva dell'arsenico inorganico mediante HPLC-ICP-MS. L'abbondanza di arsenico di origine geogenica si riflette anche nei livelli storicamente riscontrati nelle acque destinate al consumo umano nei comuni adiacenti al Lago di Vico. Nel corso dello "Studio per valutare l'esposizione alimentare all'arsenico in popolazioni residenti nelle aree del Lazio caratterizzate dalla presenza di arsenico di origine geologica nelle acque destinate al consumo umano" (vedi contributo di Cubadda, F., Poster 18, in questo stesso volume) le concentrazioni di arsenico nelle acque della rete idrica dei comuni di Caprarola, Ronciglione, Carbognano sono risultate superiori al limite normativo di 10 µg/L e fino a 34 µg/L. Elevati livelli di arsenico sono riscontrati anche nei pozzi utilizzati a scopo irriguo nelle attività agricole. Per valutare l'esposizione dei residenti in questi comuni è stata determinata la concentrazione di arsenico totale nelle unghie dei piedi, un biomarcatore di esposizione a medio-lungo termine all'arsenico inorganico. L'impiego di questo biomarcatore ha consentito di ricostruire l'esposizione pregressa dei soggetti studiati indipendentemente delle variazioni recenti dovute alla selezione di fonti alternative di

acqua potabile, una scelta adottata da molte famiglie per ridurre l'assunzione di arsenico. I risultati preliminari (11 su 47 soggetti), indicano un valore medio (mediano) di 192 (187) ng As/g, superiore al 95° percentile del gruppo di controllo.

## **P22 ARSENICO A MANFREDONIA. INDAGINE SULLO STATO DI SALUTE DELLA POPOLAZIONE QUARANT'ANNI DOPO**

Maria Angela Vigotti (a), Emilio Gianicolo (b,c), Rosa Porcu (d), Cristina Mangia (e), Marco Cervino (f), Antonella Bruni (b), Nunzia Linzalone (a), Elisa Bustaffa (a), Bruna De Marchi (g), Annibale Biggeri (h,i,l)

(a) *Istituto di Fisiologia Clinica, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Pisa*

(b) *Istituto di Fisiologia Clinica, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Lecce*

(c) *Institut für Medizinische Biometrie, Epidemiologie und Informatik, Universität di Mainz, Mainz, Germania*

(d) *Associazione Bianca Lancia, Manfredonia, Foggia*

(e) *Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Lecce*

(f) *Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Bologna*

(g) *Centre for the Study of the Sciences and the Humanities, Università di Bergen, Bergen, Norvegia*

(h) *Dipartimento di Statistica, Informatica, Applicazioni G. Parenti, Università degli Studi, Firenze*

(i) *SC Biostatistica, Istituto per lo Studio e la Prevenzione Oncologica, Firenze*

(l) *Epidemiologia e Prevenzione Giulio A. Maccacaro, Impresa Sociale No-profit, Milano*

La città di Manfredonia, sede in passato di un impianto Enichem, ha subito nel tempo diversi episodi di pesante inquinamento ambientale. Il più grave di essi è legato all'incidente del 26/9/1976 in cui circa 15 tonnellate di differenti composti dell'arsenico sono state riversate in atmosfera a causa dello scoppio della colonna di lavaggio dell'impianto di sintesi dell'ammoniaca dello stabilimento ANIC, posto a circa 1.2 chilometri dal centro abitato nella direzione Nord-Est. La nube di contaminanti ha investito lo stabilimento e le aree circostanti per alcuni chilometri sottovento nella direzione OSO. Per effetto della ricaduta sono stati contaminati almeno 800 ettari di terreni, alcuni dei quali coltivati, per una profondità di almeno 9 centimetri. Dopo l'incidente, una commissione nazionale ha svolto le indagini ambientali e l'Istituto Superiore di Sanità (ISS) ha condotto uno studio epidemiologico sulla coorte dei lavoratori di ANIC, nell'ambito di una perizia richiesta dalla Procura di Foggia. Dal 1986 la città di Manfredonia è elencata tra le aree definite ad elevato rischio di crisi ambientale e dal 1999 è uno dei Siti di Interesse Nazionale per le bonifiche. La bonifica dell'area industriale ex-Enichem, cominciata nel 2000, non è ancora terminata. Analisi di mortalità sono state condotte dall'Organizzazione Mondiale della Sanità per i periodi 1980-1987 e 1990-1994 e dall'ISS, nello studio Sentieri, per il periodo 1995-2002. L'area presa in esame in tali studi include anche i residenti nei Comuni di Manfredonia, Monte S. Angelo e S. Giovanni Rotondo. La popolazione e la città di Manfredonia sono profondamente segnate dalle vicende menzionate e nessuna delle indagini condotte ha permesso di arrivare ad un'analisi condivisa della situazione su cui

basare una gestione dei rischi credibile ed efficace. Partendo da questa situazione, nel gennaio 2015 è stata avviata un'indagine epidemiologica sullo stato di salute della popolazione residente nel Comune di Manfredonia basata su un differente paradigma di ricerca volto ad instaurare una sorveglianza "partecipata" di popolazione. Si è costituito un gruppo di lavoro composto da ricercatori, tecnici e cittadini per definire il disegno dello studio, i suoi obiettivi, i metodi e le possibili implicazioni in termini di salvaguardia della salute della popolazione ([www.ambientesalutemanfredonia.it](http://www.ambientesalutemanfredonia.it)). Verrà presentata l'impostazione dello studio e lo stato attuale del suo avanzamento.

## **P23 LA CARTA DEL FONDO NATURALE-ANTROPICO DELL'ARSENICO DELLA PIANURA EMILIANO-ROMAGNOLA**

Nazaria Marchi, Marina Guermandi

*Servizio Geologico Sismico e dei Suoli, Regione Emilia-Romagna, Bologna*

Tra il 2005 e il 2012 la Regione Emilia-Romagna ha raccolto ed analizzato circa 700 campioni di suolo ad uso agricolo nell'ambito del progetto "Cartografia Pedogeochimica". I punti di campionamento sono stati individuati (secondo la ISO 19258:2005) con il criterio tipologico ovvero con l'ausilio della carta dei suoli alla scala 1:50.000 della pianura emiliano-romagnola e di altri strati informativi (geologia, bacini idrografici, uso del suolo, censimento agricoltura). I campioni di suolo sono stati analizzati con il metodo UNIEN 13346+ EPA 6020 e i dati elaborati geostatisticamente al fine di ottenere le carte del fondo naturale antropico di As, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn, V, Zn. L'approccio geostatistico utilizzato (Simulazioni Sequenziali Gaussiane) ha utilizzato come *proxy* il tipo di suolo e le colture agricole al fine di sommare l'influenza della componente genetica naturale e quella antropica prevalente nell'area. L'andamento dei valori di arsenico mostra che in generale i suoli della pianura, non avendo cave di prestito dei sedimenti in cui si sono formati i suoli con litologie arricchite in arsenico, hanno un contenuto minore o uguale al valore medio dei suoli a scala mondiale (1) ovvero 10 mg/kg e coerente con quanto proposto nella cartografia a scala nazionale ed europea (2-3). Alcune aree risultano maggiormente arricchite e corrispondono sostanzialmente all'antico delta del fiume Po, al margine appenninico e ad una parte della piana a meandri nella parte occidentale della pianura; le cause di arricchimento, in corso di approfondimento, possono dipendere dalla natura torbosa dei depositi, dalle variazioni di pH dei suoli a seguito della bonifica idraulica o dalla gestione agronomica nelle zone intensamente utilizzate a frutticoltura e/o a colture da legno specializzate. Il metodo chimico adottato per la determinazione dell'arsenico, estrazione in acqua regia (UNIEN13346 metodo C), è conforme a quanto richiesto dal Testo Unico Ambientale (D.lgs152/06) per la definizione dello stato di contaminazione o non contaminazione di un suolo. Si è poi ritenuto importante esplorare la mobilità di questo metalloide verso le piante e le acque sotterranee dai diversi tipi di suoli per verificarne la loro capacità protettiva. A tal scopo la Regione ha avviato un'attività di analisi chimiche e valutazioni dei dati, ottenuti con diversi metodi di attacco, per determinare, a partire dal contenuto estratto in acqua regia, la porzione dell'arsenico contenuto nei suoli potenzialmente bioaccessibile, scambiabile e solubile in acqua, in due aree sperimentali della pianura.

### **Bibliografia**

1. Alloway BJ. Heavy metals in soils. Ed. Springer Science & Business Media 1995.
2. De Vivo B, Bove M, Lima A, Albanese S, Cicchella D, Grezzi G, Frizzo P, Sabatini G, Di Lella A, Protano G, Raccagni L, Riccobono F. Geochemical Atlas of Italy, Ed. Aracne Editrice 2009.
3. Tarvainen T, Albanese S, Birke M, Ponavic M, Reinmann C, The GEMAS Project Team. Arsenic in agricultural and grazing land soils of Europe. *Appl Geochem* 2013, 28:2-10.

## **P24** CONCENTRAZIONI ANOMALE DI ARSENICO NEI SUOLI DEL VENETO: TRE CASI DI STUDIO

Adriano Garlato, Andrea Dalla Rosa, Francesca Ragazzi, Paolo Giandon  
*Servizio Osservatorio Suolo e Bonifiche, Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione dell'Ambiente del Veneto, Treviso*

In Veneto, rispetto ai valori di fondo definiti per tutto il territorio regionale (1), sono state riconosciute delle anomalie per il contenuto in arsenico all'interno di 3 aree di diversa dimensione (Asseggiano, Recoaro e Murano). Ad Asseggiano, in comune di Venezia, i suoli si sono originati dalle alluvioni deposte dal fiume Brenta, area che presenta un valore di fondo elevato e pari a 45 mg/kg. Un'indagine ambientale relativa alla gestione dei materiali di scavo, ha interessato 10 punti campionati a due profondità diverse, 0-30 cm e 70-100 cm, secondo una procedura ormai collaudata in ambito regionale (2) che aiuta a distinguere gli apporti antropici del metalloide dalla dotazione naturale. La mediana è risultata pari a 43 mg/kg, con un massimo, rilevato in profondità, di 213 mg/kg; per l'area è stato definito un valore di fondo di 104 mg/kg. In comune di Recoaro (VI), sono state riconosciute delle concentrazioni anomale di arsenico imputabili alla presenza di prodotti di risulta dell'attività mineraria, svolta in sito fin dall'epoca romana. Sono stati raccolti 25 campioni da 14 punti rilevando una mediana pari a 85 mg/kg e un valore massimo di 910 mg/kg. I valori maggiori sono stati trovati in profondità, aspetto che unito alla forte correlazione tra l'arsenico e altri metalli, rafforza l'ipotesi di una loro origine naturale. A fronte dei pochi dati disponibili, si è scelto di non definire un valore di fondo specifico. L'isola di Murano è nota nel mondo per la produzione di vetro, iniziata intorno al XIII secolo, nella quale l'arsenico è utilizzato sotto forma di triossido, in diverse fasi della produzione. Nel corso dei secoli i materiali di risulta sono stati utilizzati per aumentare la superficie insulare e la quota dell'isola. Nell'isola sono stati raccolti 61 campioni da 27 punti, con una profondità di campionamento fino a 3 metri di profondità. L'arsenico presenta una concentrazione media di 45 mg/kg con un massimo pari a 476 mg/kg. Le concentrazioni medie si abbassano all'aumentare della profondità del campione, ma anche nello strato 2-3 metri si osservano valori elevati. Nell'area è stato definito un valore di fondo, in questo caso evidentemente antropico, pari a 78 mg/kg. Le indagini svolte hanno evidenziato la presenza di anomalie imputabili sia a processi pedogenetici che geogenici che antropici. Un approfondimento in corso di realizzazione riguarda la disponibilità dell'arsenico, informazione che dovrebbe permettere una migliore valutazione del rischio dovuto alla presenza di tale metalloide nei suoli.

### **Bibliografia**

1. ARPA Veneto. *Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto*. Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione ambientale del Veneto; 2011.
2. ISO 19258:2005, *Soil quality - Guidance on the determination of background values*. International Organization for Standardization; 2005.

## **P25** EFFETTO DEL CARBONATO SULLA MISURA DELL'ARSENICO MEDIANTE TECNICHE DI SPETTROSCOPIA ATOMICA

Maria Luisa Astolfi, Daniele Frasca, Melissa Marcoccia, Luigi Cofone, Silvia Canepari  
*Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma, Roma*

Il problema dell'inquinamento da arsenico nell'acqua potabile riguarda moltissimi comuni italiani, distribuiti su tutto il territorio nazionale e la situazione è particolarmente critica nel Lazio, in cui molte falde acquifere presentano livelli di concentrazione vicini o superiori ai limiti di legge. Soprattutto in questi casi, è assolutamente irrinunciabile procedere ad un rigoroso controllo della qualità analitica del dato. Spesso le acque che contengono As in concentrazioni vicine al limite di 10 µg/L, imposto dalle normative, sono acque minerali piuttosto dure e quindi ricche di carbonato. Alcuni studi di letteratura evidenziano un aumento del segnale dell'As, con conseguente sovrastima della concentrazione analizzata nelle tecniche a plasma (ottico - ICP-OES e di massa - ICP-MS) in presenza di carbonio organico (1). I pochi studi riguardanti l'effetto sul segnale dell'As dovuto al carbonio inorganico sembrano confermare questo artefatto analitico (2). In questo lavoro è stata studiata la risposta strumentale in presenza di carbonato delle diverse tecniche analitiche (ICP-MS, ICP-OES, spettrometria di fluorescenza - AFS e di assorbimento atomico - AAS) disponibili per la determinazione della concentrazione dell'As nelle acque. In particolare, sono stati posti a confronto diversi campioni sia in matrici sintetiche sia in acque naturali e si è esaminato l'effetto del pretrattamento (acidificazione e sonicazione con ultrasuoni) sulla successiva analisi. Le prove effettuate hanno mostrato come l'analisi dell'As in acque potabili presenti notevoli difficoltà con ciascuna delle tecniche esplorate, soprattutto se il campione contiene quantità rilevanti di carbonato, che non sono facilmente risolvibili con il pretrattamento del campione. In particolare il carbonato produce un effetto matrice che tende ad aumentare il segnale rilevato mediante ICP-OES e ICP-MS, mentre tende a ridurre il segnale registrato mediante AFS. Il comportamento dell'AAS è più complesso di quello delle altre tecniche e sembrano essere presenti due diversi fenomeni in contrapposizione tra loro. Occorre sottolineare che le variazioni osservate sono piuttosto significative ed in grado di apportare un'incertezza di misura che, nei campioni contenenti concentrazioni di carbonato particolarmente elevate, può raggiungere il 20%. Questo artefatto di misura, in assenza di adeguate precauzioni, è di gran lunga superiore ad altre possibili cause di errore, come l'interferenza del cloruro, la variazione dell'efficienza di nebulizzazione e, ad eccezione dell'AAS, la presenza di ioni alcalini e alcalino-terrosi, che sono invece oggetto di numerose pubblicazioni scientifiche. L'effetto matrice dovuto al carbonato merita quindi ulteriori approfondimenti e deve essere tenuto in considerazione per una corretta valutazione della potabilità delle acque.

## **Bibliografia**

1. Grindlay G, Gras L, Mora J, de Loos-Vollebregt MTC. Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochim Acta B* 2008, 63(2):234-243.
2. Pettine M, Casentini B, Mastroianni D, Capri S. Dissolved inorganic carbon effect in the determination of arsenic and chromium in mineral waters by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal Chim Acta* 2007, 599(2):191-198.

## **P26** OSSIDAZIONE BIOLOGICA DELL'ARSENICO IN ACCOPPIAMENTO CON MATERIALI ADSORBENTI IN AZIONI DI DECONTAMINAZIONE DELLE ACQUE

Anna Corsini (a), Patrizia Zaccheo (b), Sarah Zecchin (a), Lucia Cavalca (a)

(a) *Dipartimento di Scienze per gli Alimenti la Nutrizione e l'Ambiente, Università degli Studi, Milano*

(b) *Dipartimento di Scienze Agrarie e Ambientali, Produzione, Territorio, Agroenergia, Università degli Studi, Milano*

In diverse regioni italiane, tra cui la Lombardia, vi sono zone che, in conseguenza di particolari condizioni geopedologiche, presentano acque di falda con concentrazioni di arsenico superiori a 10 µg/L, limite per le acque ad uso potabile ai sensi della vigente normativa italiana (DLgs 152/2006). L'arsenico può essere presente nelle acque di falda in forma di arsenito e arsenato, quest'ultimo più facilmente sequestrabile dalle superfici minerali adsorbenti. Per la rimozione dell'arsenito, è spesso necessaria una fase di pre-ossidazione che lo converte nella forma di arsenato. L'ossidazione biologica, promossa da microrganismi arsenito-ossidanti, rappresenta un'interessante alternativa all'utilizzo di ossidanti chimici. Nell'ambito di un progetto finanziato da Fondazione Cariplo sono state caratterizzate le popolazioni microbiche di acque di falda lombarde a concentrazioni di arsenico comprese tra 0,7 e 171 µg/L, la cui forma dominante era l'arsenito. Sono stati inoltre ricercati ceppi microbici arsenito-ossidanti e testate le capacità adsorbenti di diversi materiali a base di ferro, tra cui goethite e nanoferro caricato su proteina ingegnerizzata (*Pf*-ferritina) in acqua artificialmente contaminata con arsenito (200 µg/L). I materiali sono stati poi saggiati in accoppiamento con l'ossidazione biologica, al fine di valutare l'efficienza del trattamento combinato per la rimozione dell'arsenico da un'acqua di falda contaminata (171 µg/L di arsenico). L'analisi delle comunità microbiche mediante pirosequenziamento dell'rRNA del 16S ha rivelato la presenza di microrganismi coinvolti direttamente, quali ad esempio Beta-proteobatteri, e indirettamente nel ciclo dell'arsenico (batteri ferro-riduttori, ferro-manganese-ossidanti). Mediante l'allestimento di colture microbiche sono stati isolati batteri capaci di trasformare l'arsenico. Tra di essi, il microrganismo *Aliihoeflea* sp. ceppo 2WW, per la sua capacità di ossidare l'arsenito in diverse condizioni ambientali, è stato scelto per la fase di ossidazione biologica nel processo di rimozione dell'arsenico. I diversi materiali adsorbenti hanno dimostrato un'efficienza di rimozione dell'arsenito pari al 70% (*Pf*-ferritina) e all'80% (goethite), quando sperimentati in sistema artificiale, mentre nelle acque di falda tale efficienza è scesa a 40% per *Pf*-ferritina e 75% per goethite. Sebbene in generale l'introduzione della fase di ossidazione biologica abbia incrementato di circa 20% le efficienze di rimozione, solo l'ossidazione biologica accoppiata a goethite ha portato ad un abbattimento significativo del contenuto di arsenito sotto il limite di legge (6 µg/L in soluzione). I risultati sino ad ora ottenuti dimostrano la potenzialità dell'accoppiamento dell'ossidazione biologica con l'adsorbimento su un materiale a base ferrosa nella rimozione dell'arsenico e saranno utilizzati nello scale-up di un processo di trattamento di acque contaminate.

## **P27** BATTERI ARSENICO-RESISTENTI ISOLATI DA SITI CONTAMINATI E LORO RUOLO NELLE MODIFICHE DELLA BIOACCESSIBILITÀ E BIODISPONIBILITÀ DELLE SPECIE CHIMICHE DI ARSENICO

Milva Pepi (a), Silvia Focardi (b), Raffaella Casotti (a)

(a) *Ecologia Marina Integrata, Stazione Zoologica Anton Dohrn, Napoli*

(b) *Dipartimento di Scienze Fisiche, della Terra e dell'Ambiente, Università degli Studi, Siena*

L'esposizione umana all'arsenico tramite pesci, crostacei e molluschi è molto elevata, anche se è importante distinguere le forme presenti in quanto, in particolar modo per i pesci, la forma più tossica - arsenico inorganico - è normalmente presente in concentrazioni minute. Nel corpo umano l'arsenico inorganico va incontro alla trasformazione verso forme meno tossiche tramite la metilazione, sebbene sia stata riscontrata tossicità anche in forme metilate di arsenico. I microrganismi possiedono meccanismi di resistenza all'arsenico, tra i quali il più diffuso è l'operone *ars* che permette la riduzione di As(V) tramite l'arsenato-riduttasi e l'efflusso di As(III) dalla cellula. I geni *arr* in batteri anaerobi codificano per l'arsenato-riduttasi, che permette l'utilizzazione di As(V) come accettore finale di elettroni. I geni *aso* in batteri chemiolitotrofi danno luogo all'arsenito-ossidasi che utilizza l'As(III) come donatore di elettroni. Il ciclo biogeochimico dell'arsenico dipende quindi dalle trasformazioni microbiche che condizionano la mobilità e la distribuzione delle specie di arsenico nell'ambiente. Un'area contaminata da arsenico è la laguna di Orbetello (Toscana meridionale), dove si riscontra la presenza di impianti di acquacoltura. Dai sedimenti della laguna sono stati isolati batteri aerobi resistenti all'As(III) e all'As(V), con valori pari rispettivamente a 16,68 mM e 133,47 mM, ed assegnati ai generi *Aeromonas*, *Bacillus* e *Pseudomonas*. Questi batteri hanno mostrato la capacità di ridurre l'As(V) ad As(III). Dagli stessi sedimenti, ma in condizioni di anaerobiosi, è stato isolato un ceppo batterico anaerobico *Desulfosporosinus* sp. che riduceva l'As(V) ad As(III), in presenza di lattato, dando luogo ad un precipitato di arsenico e diminuendone la biodisponibilità. Un'altra area contaminata da arsenico è la foce del fiume Sarno, Campania, con conseguente contaminazione del golfo di Napoli, dove sono presenti impianti di acquacoltura e mitilicoltura. Diciassette ceppi batterici arsenico-resistenti sono stati isolati da campioni di sedimento contaminato della foce del fiume Sarno. Un ceppo batterico ha mostrato resistenza all'As(III) e all'As(V) con valori rispettivamente pari a 7,8 mM e superiori a 11,45 mM. Studi sui livelli di resistenza alle forme di arsenico e sui meccanismi di trasformazione di arsenico da parte degli altri ceppi isolati sono in corso. La presenza di batteri adattati all'arsenico può modificare l'impatto dell'arsenico nella catena alimentare, evidenziando l'importanza di un monitoraggio delle popolazioni microbiche coinvolte nella trasformazione delle diverse forme di arsenico. Inoltre, l'isolamento di batteri arsenico-resistenti capaci di dar luogo a forme meno tossiche e meno solubili di arsenico può fornire strumenti importanti per la rimozione dell'arsenico tramite biorisanamento.

## **P28 DALLE BANCHE DATI ALL'INFORMAZIONE SCIENTIFICA: L'ARSENICO E I RISCHI CORRELATI ALL'ALIMENTAZIONE DEI BAMBINI**

Mariarosanna De Fina

*Scuola di Specializzazione Farmacia Ospedaliera, Università degli Studi Magna Graecia, Catanzaro*

L'arsenico è un metalloide, con le caratteristiche dei metalli e dei non metalli, ampiamente distribuito in suolo, acqua, aria e rocce. Rispetto ai vari tipi di arsenico, quello inorganico è maggiormente prevalente in alimenti diversi dai prodotti della pesca. Presente in natura a livelli potenzialmente elevati nelle acque sotterranee e assorbito attraverso acqua e terreno può entrare nella catena alimentare pianta-animale-uomo. In alcuni Paesi Asiatici, così come in alcune regioni italiane, dove le risaie sono irrigate con acque sotterranee contenenti sedimenti ricchi di arsenico, la contaminazione nel riso è particolarmente preoccupante. In particolare il riso può assorbire più arsenico rispetto alle altre colture e contribuisce all'esposizione all'arsenico laddove si consideri che rappresenta l'alimento base per milioni di persone. Le specie di arsenico predominanti nel riso sono quello inorganico e acido dimetilarsinico (DMA). È stata condotta una ricerca su motori di ricerca quali Pubmed e Medline con le seguenti Keyword *arsenic in rice and toxicity*. Dei circa 493 risultati, di cui numerosi relativi a contributi strettamente connessi al tema di questo lavoro, il 63% è stato pubblicato in questi ultimi cinque anni. Studi condotti dall'*European Food Safety Authority* e dalla *World Health Organization* hanno stimato che i bambini al di sotto dei 3 anni sono i più esposti all'arsenico inorganico anche attraverso la loro alimentazione strettamente basata sul consumo di riso. Nei bambini al di sotto dei 3 anni, l'esposizione all'arsenico inorganico attraverso l'assunzione di alimenti a base di riso, è generalmente stimata essere circa 2-3 volte quella degli adulti. Nella dieta dei neonati il riso è il costituente principale dei prodotti per lo svezzamento ed ipoallergenici (latte di riso), ma è presente anche negli alimenti utilizzati nella dieta dei bambini (cracker, biscotti, cereali soffiati, budini). Inoltre, considerando l'indice di massa corporea, i neonati ed i bambini sono esposti attraverso l'alimentazione a livelli più elevati di arsenico inorganico rispetto agli adulti. L'arsenico inorganico è stato classificato dalla IARC (*International Agency for Research on Cancer*) come cancerogeno per l'uomo (tipo I). Un'esposizione prolungata può causare tumori e lesioni della pelle; esso inoltre è stato associato a problemi dello sviluppo, malattie cardiache, diabete di tipo II con insulino resistenza, nonché a danni del sistema nervoso. Il monitoraggio dei livelli di arsenico inorganico nel riso e nei prodotti per l'infanzia potrebbe ridurre l'incidenza di patologie tumorali nei bambini.

## INDICE DEGLI AUTORI

- Abete, M.C.; 51  
Albanese, S.; 30  
Aleandri, M.P.; 41  
Allegretta, I.; 31; 47  
Ancinelli, M.; 57  
Ariano, A.; 50  
Armiento, G.; 21  
Astolfi, M.L.; 66  
Aureli, F.; 6; 25; 26; 36; 46; 55; 57; 59;  
60  
Azam, S.M.G.G.; 38  
Baldi, L.; 53  
Bari, G.; 31  
Beone, G.M.; 8; 23  
Bianchi, F.; 14  
Biggeri, A.; 62  
Boccia, P.; 45  
Bruni, A.; 62  
Bruno, M.; 60  
Busani, L.; 26; 55  
Bustaffa, E.; 14; 62  
Campiglia, E.; 36  
Canepari, S.; 66  
Caporale, A.G.; 38; 40  
Carloni, C.; 48; 49  
Carraro, A.; 28  
Casotti, R.; 69  
Cassina, G.; 51  
Catassi, C.; 57  
Cattani, I.; 23  
Cavalca, L.; 8; 68  
Cavallo, S.; 53  
Cavirani, N.; 43  
Cervino, M.; 62  
Chiaravalle, E.; 52; 53  
Chilosi, G.; 36; 41  
Ciaralli, L.; 46  
Cicchella, D.; 30  
Ciccottelli, V.; 51  
Cofone, L.; 66  
Copetti, M.; 57  
Corsini, A.; 8; 68  
Cubadda, F.; 6; 21; 23; 25; 26; 36; 46;  
55; 57; 59; 60  
D'Amato, M.; 6; 21; 25; 26; 36; 46; 55;  
57; 59; 60  
D'Ambola, M.; 50  
D'Ippoliti, D.; 16; 17  
Da Sacco, L.; 57  
Dalla Rosa, A.; 65  
Dall'Agata, F.; 59  
Davoli, M.; 16; 17  
De Benedetto, E.; 44  
De Fina, M.; 70  
de Lillo, E.; 31  
De Marchi, B.; 62  
De Sario, M.; 16; 17  
De Vivo, B.; 30  
Desiato, R.; 51  
Digiesi, L.; 41  
Dinelli, E.; 30  
Dogliotti, E.; 13  
Esposito, M.; 50; 53  
Fabbri, P.; 28  
Fabietti, G.; 21  
Felli, C.; 57  
Ferdousi, R.; 9  
Ferretti, F.; 57  
Focardi, S.; 69  
Fracassi, A.; 59  
Francavilla, R.; 57  
Frasca, D.; 66  
Frongillo, A.; 59  
Galanti, E.; 44  
Garlato, A.; 21; 65  
Gatti, S.; 57  
Ghergo, S.; 21  
Giaccio, L.; 30  
Giandon, P.; 65  
Gianicolo, E.; 62  
Giaretta, A.; 28  
Griffoni, F.; 48; 49  
Guermandi, M.; 21; 64  
Guerrieri, N.; 44

Imperiale, D.; 43  
 Lencioni, G.; 43  
 Lima, A.; 30  
 Linzalone, N.; 62  
 Lionetti, E.; 57  
 Lorenzetti, S.; 15  
 Lorito, M.; 40  
 Luccarelli, C.; 42  
 Mancinelli, R.; 36  
 Mancini, F.R.; 26; 55  
 Mangia, C.; 62  
 Mantovani, A.; 5; 26; 55  
 Marabottini, R.; 36; 41  
 Marchi, N.; 21; 64  
 Marcocchia, M.; 66  
 Marmiroli, M.; 43  
 Martin, M.; 8; 9; 23; 35  
 Mazzotta, A.R.; 57  
 Meconi, C.; 45  
 Mecozzi, M.; 45  
 Michelozzi, P.; 16; 17  
 Miedico, O.; 52; 53  
 Miniotti, E.; 23; 35  
 Mussi, F.; 43  
 Napoli, R.; 21  
 Natangelo, U.; 51  
 Nobili, V.; 57  
 Orlandi, E.; 42  
 Orletti, R.; 48; 49  
 Paglia, G.; 52  
 Palombo, P.; 48; 49  
 Panzarino, O.; 31  
 Pellicanò, R.; 53  
 Pepi, M.; 69  
 Peruzzo, L.; 28  
 Picazio, G.; 50  
 Pigna, M.; 38; 40  
 Piras, P.; 49  
 Porcu, R.; 62  
 Porfido, C.; 31; 47  
 Preziosi, E.; 21  
 Proposito, M.; 21  
 Ragazzi, F.; 21; 65  
 Raggi, A.; 6; 25; 26; 36; 46; 55; 57; 59;  
 60  
 Rasmussen, R.R.; 48  
 Rocchi, M.; 59  
 Romani, M.; 8; 23; 35  
 Rosato, G.; 53  
 Ru, G.; 51  
 Ruocco, M.; 40  
 Sacchi, G.A.; 4; 23  
 Santelli, E.; 16; 17  
 Scaglioni, L.; 44  
 Scarafoni, A.; 44  
 Scortichini, M.; 16  
 Serpe, F.P.; 50  
 Silano, M.; 57  
 Sloth, J.J.; 48; 49  
 Sommella, A.; 40  
 Sorbo, A.; 46  
 Spagnuolo, M.; 31; 47  
 Spidalieri, S.; 46  
 Squadrone, S.; 51  
 Stazi, S.R.; 36; 41  
 Sturchio, E.; 45  
 Tateo, F.; 28  
 Tellini, F.; 28  
 Tenni, D.; 23; 35  
 Terzano, R.; 31; 47  
 Turco, A.C.; 46  
 Valera, P.; 30  
 Vannini, A.; 41  
 Velieri, F.; 48  
 Vianello, G.; 42  
 Vigotti, M.A.; 62  
 Violante, A.; 3  
 Vittori Antisari, L.; 42  
 Zaccheo, P.; 68  
 Zanchi, R.; 8  
 Zanellato, M.; 45  
 Zanzo, E.; 35  
 Zecchin, S.; 8; 68

*Stampato da Tipografia Facciotti srl  
Vicolo Pian Due Torri 74, 00146 Roma*

*Roma, aprile-giugno 2015 (n.2) 1° Suppl.*