

## I CONTROLLI CHIMICI E CHIMICO-FISICI DELLE ACQUE MINERALI NATURALI

<sup>1</sup>Regione Toscana - Direzione generale del Diritto alla Salute, via di Novoli 26, 50127 Firenze

<sup>2</sup>Dipartimento ARPAT di Firenze, via Ponte alle Mosse, 211, Firenze

-----Atti della 24<sup>a</sup> Giornata di Studio di Ingegneria Sanitaria - Ambientale "Acque confezionate per il consumo umano" Facoltà di Ingegneria, Università degli Studi di Brescia, 12 dicembre 2003 ----

### Riassunto

Si riportano le procedure, i riferimenti di legge e le esperienze maturate nel corso di 10 anni di controlli di tipo chimico e chimico-fisico sulle acque minerali naturali in provincia di Firenze. Pur facendo riferimento ad una realtà locale, in questa provincia vi sono differenti tipologie di produzione di acque minerali che possono costituire modelli di realtà produttive diversificate. Tenuto conto dei consistenti flussi commerciali presenti a Firenze, che determinano la disponibilità e la richiesta di molti e differenti prodotti, i campioni sottoposti a controllo sono rappresentativi delle marche più diffuse in Italia. E' rivolta inoltre attenzione anche al controllo dei contenitori per queste acque.

-----

### INTRODUZIONE

Attualmente la materia delle acque minerali è di competenza delle Regioni e delle Province autonome tranne che per il riconoscimento di acqua minerale e l'autorizzazione della pubblicità sanitaria; questi aspetti sono ancora gestiti dal Ministero della Salute. Alcuni autori ritengono, tra l'altro, che le competenze residue statali, siano in realtà divenute regionali a causa della riforma del Titolo V della Costituzione, dopo l'approvazione della legge costituzionale 3/2001.

Esaminando nel dettaglio l'evoluzione storica delle competenze, assume particolare rilievo l'entrata in vigore del D.P.R. 14/01/1972, n. 2, (vedi art. 1), con il quale sono state trasferite alle Regioni le competenze per l'autorizzazione all'utilizzo delle acque minerali, all'esercizio degli stabilimenti di imbottigliamento, alla vigilanza igienico-sanitaria e per la materia mineraria (permessi di ricerca, concessioni, polizia mineraria).

Questa ripartizione delle competenze è stata successivamente confermata dai provvedimenti normativi emanati dopo il 1972 quali la legge 23 dicembre 1978, n. 833 (vedi lettera t, art. 6), il decreto legislativo 25 gennaio 1992, n. 105 (vedi artt. 5 e 14), il decreto legislativo 31 marzo 1998, n. 112 (vedi art. 119, comma 1, lett. d).

Sulla base delle disposizioni normative introdotte dal pacchetto di riforme delle varie "Bassanini", e della riforma del Titolo V della Costituzione (artt. 117 e 118), alcuni Regioni hanno trasferito o stanno per trasferire le competenze ad altri Enti locali. Per adesso i legislatori regionali tendono a far prevalere il trasferimento della materia mineraria alle Province e la gestione in modo accentrato a livello regionale, con l'ausilio delle aziende USL, delle competenze sanitarie. La Giunta Regionale Toscana, nella seduta del 29/09/2003, ha approvato la proposta di legge n° 300 che prevede due importanti novità:

- il trasferimento ai Comuni delle funzioni minerarie (rilascio permessi di ricerca e concessioni minerarie) e delle funzioni igienico-sanitarie (vigilanza, autorizzazioni sanitarie all'utilizzazione, imbottigliamento e vendita);
- un nuovo sistema di determinazione del diritto proporzionale basato sul volume di acqua utilizzata.

Dopo l'approvazione da parte del Consiglio regionale, la nuova legge abrogherà la precedente L.R. 86/94 (aspetti minerari) e supererà la Circolare 2 marzo 1994, n. 1 (aspetti igienico-sanitari).

Da rilevare la presenza di una compenetrazione tra la normativa verticale delle acque minerali con la normativa del settore alimentare. La compenetrazione era già presente nel passato, come dimostra il richiamo dell'art. 15 del D. Lgs 105/92, alle procedure indicate nella L. 283/62 per le denunce all'Autorità giudiziaria, i sequestri e le revisioni di analisi. Tale legame è diventato ancora più stretto con l'entrata in vigore del decreto legislativo 26 maggio 1997, n. 155. Essendo valide contemporaneamente le precedenti disposizioni verticali e le nuove orizzontali di provenienza comunitaria, per le acque minerali vige, di fatto, un doppio regime per la vigilanza igienico-sanitaria che deriva dalle seguenti disposizioni:

- le indicazioni per gli aspetti connessi alla vigilanza ed al commercio delle acque minerali di cui alle Circolari del Ministero della Sanità n. 17 del 13 settembre 1991 e n. 19 del 12 maggio 1993;

- l'autocontrollo igienico della produzione secondo i principi dell'HACCP, di cui al D. Lgs 155/97.
- Alcuni autori ritengono che la validità delle Circolari ministeriali è decaduta in virtù dell'entrata in vigore di uno strumento legislativo come il D. Lgs 155/97 di recepimento di direttive comunitarie. In assenza, però, di una chiara determinazione ministeriale sull'abrogazione delle regole e procedure indicate nelle Circolari 17/91 e 19/93, siamo in presenza di un sistema che vede la vigenza contemporanea di due regimi di vigilanza igienico-sanitaria con conseguenti problemi di interpretazione e di applicazione per tutti gli operatori del settore. In alcuni casi i due regimi sono anche palesemente in contrasto per i seguenti motivi:
- individuazione di soggetti diversi come responsabili del controllo igienico della produzione;
  - indicazione di diverse regole per le frequenze di campionamento, le tipologie di controlli ed i laboratori di analisi;
  - diverse modalità per il ritiro dal commercio delle partite non conformi.

## I CONTROLLI ANALITICI DELLE ACQUE MINERALI

I controlli analitici delle acque minerali seguono le disposizioni di cui al decreto ministeriale 12/11/1992, n. 542, e successive modifiche, ed al decreto ministeriale 13/01/1993. Nelle Circolari Ministero della Sanità 17/1991 e 19/1993 sono riportate indicazioni, rispettivamente, per le procedure relative ai controlli microbiologici e per gli aspetti connessi alla vigilanza ed al commercio delle acque minerali. In Toscana è stata emanata la Circolare 2 marzo 1994, n. 1 "*Disposizioni relative ai controlli igienico-sanitari sulla produzione e vendita delle acque minerali naturali*". In base alla Circolare, le operazioni di vigilanza e controllo in materia igienico-sanitaria sono svolte dai Dipartimenti di prevenzione delle Aziende U.S.L., le analisi chimiche e chimico-fisiche sono eseguite dai dipartimenti provinciali A.R.P.A.T., mentre le analisi microbiologiche sono effettuate dai laboratori di biotossicologia dei Dipartimenti di prevenzione delle Aziende U.S.L., salvo alcuni casi nei quali sono eseguite sempre dai laboratori A.R.P.A.T. Le frequenze e la tipologia dei controlli sono riassunti nel seguente schema:

### CONTROLLI PERIODICI

- 1) **Alla sorgente**: controlli chimici e microbiologici almeno una volta l'anno, preferibilmente nel I trimestre con contestuale ispezione di sorgenti, opere di captazione, opere di adduzione, zone di protezione igienica, depositi di accumulo, stabilimento di imbottigliamento, macchinari e tessere sanitarie.
- 2) **All'impianto di imbottigliamento e ai depositi di produzione**: controlli chimici e microbiologici almeno una volta al mese sul prodotto finito prelevato alla linea di imbottigliamento, con contestuale controllo del rispetto delle norme igieniche del personale, delle operazioni di imbottigliamento e dei locali, dei registri di cui al D.M. 16/07/1941 e della conformità alla legge delle etichette.
- 3) **Ai depositi di distribuzione**: controlli chimici e microbiologici almeno una volta al mese per le acque minerali prodotte sul territorio toscano ed almeno una volta ogni 3 mesi per quelle prodotte fuori Regione.
- 4) **Ai punti di vendita**: il prelievamento di campioni per l'esecuzione dei controlli chimici e microbiologici è effettuato secondo il programma di attività concordato tra l'Azienda USL ed il laboratorio che esegue le analisi, in relazione al numero dei punti vendita situati sul territorio di competenza, al fine di evitare ripetizioni di campioni uguali.

### PARAMETRI CHIMICI DI CONTROLLO

La Circolare 1/94 della Regione Toscana prevede che nell'esecuzione dei controlli chimico-fisici routinari debbano essere ricercati i parametri indicati nell'art. 5 del D.M. n. 542 del 12.11.1992, mentre ogni tre anni, in occasione dei controlli chimici alla sorgente, dovranno essere ricercati i parametri indicati nell'art. 6 del D.M. n. 542/92. Inoltre gli organi sanitari, qualora sia ritenuto opportuno, anche alla luce dei risultati dei controlli chimici routinari e in relazione alle caratteristiche proprie dell'acqua minerale in esame, possono effettuare la ricerca dei parametri indicati nell'art. 6 del D.M. sopracitato con periodicità diversa da quella sopra indicata.

Il giudizio di accettabilità è condizionato al non superamento dei limiti previsti dall'art. 6 del D.M. 542 del 1992. La non conformità rispetto a quanto dichiarato in etichetta non determina giudizio di "non accettabilità", ma una serie più frequente di controlli per verificare se la modifica è occasionale o se c'è un'evoluzione di composizione che possa giustificare la modifica dei parametri riportati in etichetta. In questo caso, si dovrà provvedere al rinnovo dell'etichetta, così come previsto dalla Circolare del Ministero della Sanità 19/1993, ("*...persistendo la modifica della composizione analitica dell'acqua minerale, si dovrà provvedere, in caso di imbottigliamento e con i tempi tecnici necessari, alla modifica dell'etichetta*").

### PROCEDURA IN CASO DI GIUDIZIO DI NON ACCETTABILITÀ

Nel caso in cui ci sia la segnalazione da parte di un laboratorio ARPAT di non conformità per la componente chimica di un'acqua minerale, sono seguite le procedure di cui al decreto legislativo 26 maggio 1997, n. 155. Infatti, le disposizioni

della legislazione nazionale di recepimento delle direttive comunitarie in materia di igiene degli alimenti sono prevalenti rispetto a quelle della Circolare R.T. 1/94 che risultano, quindi, obsolete e non compatibili.

Le procedure di cui al D. Lgs 155/97 prevedono che il titolare dell'Azienda sospenda l'attività di produzione e commercializzazione dell'acqua minerale, e provveda al ritiro delle partite poste in commercio in ogni ambito. La Regione, di concerto con le Aziende USL, deve verificare l'effettivo ritiro delle partite commercializzate attraverso i registri di tracciabilità del prodotto, estendendo l'allerta sanitario alle altre Regioni e Province autonome in caso di merci distribuite in territorio extra-regionale. In caso di merci distribuite all'estero, l'allerta deve essere esteso al Ministero della Salute. In ogni caso la Regione e le Aziende USL hanno la facoltà di provvedere al sequestro cautelativo di merci ed alla chiusura di impianti, in caso di pericolo per la salute pubblica, senza attendere l'intervento dell'Azienda produttrice. La Regione può, inoltre, intervenire sull'autorizzazione sanitaria con provvedimenti di sospensione e decadenza. La ripresa dell'attività produttiva avviene su responsabilità dell'Azienda, successivamente al ripristino della conformità alla legge dell'acqua minerale ed in assenza di provvedimenti sospensivi delle Autorità. È facoltà, comunque, dell'Autorità sanitaria verificare l'effettivo ripristino della conformità. Nel caso in cui, invece, siano stati emessi provvedimenti sospensivi dell'autorizzazione, la ripresa dell'attività produttiva avviene dopo l'accertamento della conformità dell'acqua minerale attraverso le indagini ritenute più idonee dall'Autorità sanitaria in relazione alla valutazione del rischio per la salute pubblica.

#### I CONTROLLI: L'ESPERIENZA TOSCANA

I parametri di analisi per la valutazione della composizione e dei requisiti di qualità delle acque minerali sono indicati negli articoli 5 e 6 del D.M. 12 novembre 1992, n. 542, modificato dal decreto ministeriale 31 maggio 2001. Il D.M. 31/05/2001 apporta modifiche ai limiti delle *sostanze indesiderabili o contaminati* indicate nell'articolo 6 del citato decreto 542/92. Sono stati diminuiti, infatti, i valori limite per alcuni elementi (arsenico, bario, boro, cadmio, piombo, nitrati) mentre, per i microinquinanti organici, indicati dal punto 2) al punto 7), si dispone un tenore massimo ammissibile pari al limite di rilevabilità del metodo facendo riferimento ai metodi riportati negli *"Standard methods for the examination of water and wastewater"*, 20<sup>a</sup> Edizione 2000.

Da un'attenta lettura del decreto 31 maggio 2001 si evidenzia la disposizione a "fare riferimento" agli Standard methods, non l'obbligatorietà del loro uso, peraltro problematico in ragione di diversi metodi proposti per ogni parametro, con limiti di rilevabilità diversi e non sempre univocamente definiti. Inoltre, è da notare che, in tutte le normative che prescrivono metodi analitici, essi devono intendersi metodi utilizzabili dalla maggior parte dei laboratori di controllo e non solo da centri di eccellenza analitica, mentre è sempre possibile un uso di metodi alternativi che l'evoluzione scientifica mette a disposizione, spesso con prestazioni più avanzate. Tutte le leggi e decreti relativi ai controlli, indicano metodi di riferimento che possono essere sostituiti da altri quando sia dimostrata la loro affidabilità. Nel caso delle acque minerali ciò trova conferma anche nella recente Direttiva 2003/40/CE del 16 maggio 2003 *...[omissis]... che determina l'elenco, i limiti di concentrazione e le indicazioni di etichettatura per i componenti delle acque minerali naturali, nonché le condizioni d'utilizzazione dell'aria arricchita di ozono per il trattamento delle acque minerali naturali e delle acque sorgive*, dove non si stabiliscono metodi ufficiali di analisi per i vari parametri, ma viene espressa chiaramente la possibilità di usare differenti metodi. Infatti, nell'Allegato II della direttiva 2003/40/CE, nel paragrafo "Caratteristiche di prestazione per l'analisi dei componenti elencati nell'allegato I", il punto (\*) riportato alla base della tabella riporta: *"I metodi di analisi che servono a misurare le concentrazioni dei componenti elencati nell'allegato I devono potere misurare, come minimo, concentrazioni uguali al valore parametrico, con un'esattezza, una precisione e un limite di rilevazione specificati. Qualunque sia la sensibilità del metodo di analisi impiegato, il risultato è espresso utilizzando almeno lo stesso numero di decimali utilizzato per il limite massimo previsto all'allegato I"*.

In particolare, risulta improponibile che i laboratori che dispongono di metodi accreditati, specialmente su analiti complessi come PCB, IPA e prodotti fitosanitari, debbano modificare le metodiche tutte le volte che sia emanata una nuova norma. In caso contrario si assisterebbe ad una proliferazione di metodiche, spesso su matrici singole, determinando uno spreco di risorse umane ed economiche, senza avere riscontri sulla tutela della salute pubblica. Dovrebbe essere nota agli estensori di tali norme la complessità di messa a punto di un metodo di analisi che prevede spesso apparecchiature complesse e costose interamente dedicate. Si precisa, inoltre, che nella maggior parte dei casi, i metodi di analisi utilizzati derivano da metodi di riferimento (ISTISAN, IRSA-CNR, UNI e altri). Infine, alcuni dei metodi utilizzati dall'ARPA Toscana per alcuni contaminanti previsti dall'art. 6 del D.M. 542/92, presentano una maggiore sensibilità e sono, pertanto, adeguati a verificare lo stato di qualità delle acque minerali naturali nell'ottica della tutela della salute pubblica.

Sulla base della tipologia dei controlli vengono definiti i parametri oggetto di analisi.

- 1) Rinnovo di una etichetta o nuova captazione: tutti i parametri previsti dagli articoli 5 e 6 del D.M. 542/92.

- 2) Controllo ordinario su campioni consegnati dagli organi del Servizio Sanitario e da altre strutture di controllo (NAS): parametri riportati nella tabella 1. Si tratta di campioni prelevati agli stabilimenti, nei magazzini o nella vendita al dettaglio. La scelta di tali parametri discende dalla necessità di verificare la conformità rispetto a quanto dichiarato in etichetta, sia da una ricerca dei possibili contaminanti più diffusi come i composti organoalogenati, parametro introdotto nella routine di controllo.
- 3) Controllo annuale alle sorgenti: gli stessi parametri riportati in tabella 1; ogni tre anni viene effettuata l'analisi di tutti i parametri previsti dagli articoli 5 e 6 del D.M. 542/92.
- 4) Controllo di parametri particolari sulla base di specifiche richieste o su evidenza di possibili contaminazioni (ad esempio, anidride carbonica per verifica del rispetto del contenuto dichiarato di questo gas, prodotti fitosanitari, idrocarburi e solventi per possibile presenza di tali sostanze)

COMPONENTI PRINCIPALI ARTICOLO 5 DEL D.M. 542/92	SOSTANZE CONTAMINANTI ARTICOLO 6 DEL D.M. 542/92
Odore <sup>(1)</sup>	Arsenico
pH	Bario
Torbidità <sup>(1)</sup>	Boro
Conducibilità elettrica	Cadmio
Residuo fisso	Composti organoalogenati
Azoto ammoniacale	Cromo
Fluoruri	Piombo
Cloruri	Manganese
Solfati	Nichel <sup>(1)</sup>
Bicarbonati	Rame
Sodio, potassio, calcio e magnesio	Selenio
Alluminio	Nitriti
Ferro	Nitrati

**Tabella 1** – Parametri analizzati nel controllo ordinario delle acque minerali naturali in campioni consegnati dagli organi del Servizio Sanitario e da altre strutture di controllo (NAS). <sup>(1)</sup>Parametri attualmente non previsti dal D.M. 542/92, comunque inseriti nella normale routine di controllo.

Nel controllo delle sostanze indesiderabili o contaminanti indicate nell'articolo 6 del D.M. 542/92, per quei parametri che sono definiti solo come classi e non in modo specifico nella normativa di riferimento (prodotti fitosanitari, idrocarburi aromatici policiclici, bifenili policlorurati e altri), le scelte si sono basate su vari criteri.

Ad esempio, per i prodotti fitosanitari si è fatto riferimento a quelli più diffusi sul territorio regionale dove è localizzata la produzione delle acque minerali.

Per gli idrocarburi policiclici aromatici e i bifenili policlorurati si sono ricercate le sostanze con maggiore tossicità (prendendo in alcuni casi i riferimenti dal decreto legislativo 31/01 in quanto sono specificati gli isomeri da ricercare), inoltre, si sono acquisiti dati sulla presenza di queste sostanze nelle piogge, principali fonti di ricarica delle acque sotterranee impiegate come acque minerali. Il riferimento agli *Standard Methods* non è d'aiuto nella definizione di alcuni parametri da controllare: per i prodotti fitosanitari tale raccolta riporta, fra l'altro, sostanze non più in uso nel nostro paese, per i PCB sono riportati gruppi di congeneri e non specifici prodotti.

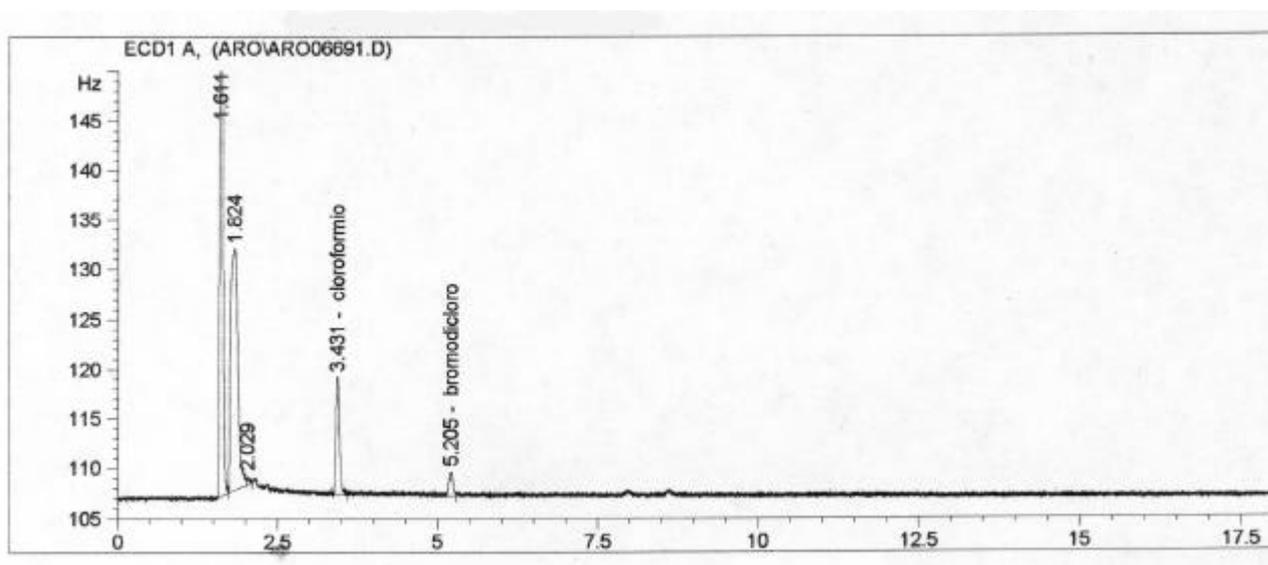
Per gli IPA oggetto di analisi, il dipartimento di Firenze ha preso in considerazione 13 composti; nella serie degli IPA scelti per il controllo delle acque minerali vi sono anche gli IPA previsti per le acque destinate al consumo umano (D. Lgs. 31/01): benzo(a)pirene, benzo(b)florantene, benzo(k)florantene, benzo(ghi)perilene, indeno (1,2,3-cd) pirene. Su altri composti, sono scarse sia le informazioni tossicologiche, sia la loro distribuzione e concentrazione nelle varie matrici.

Per i composti organoalogenati si sono scelti quelli prodotti dal contatto delle acque con derivati del cloro usati come disinfettanti: cloroformio, diclorobromometano, dibromoclorometano, bromoformio. Queste sostanze sono quelle che più frequentemente si riscontrano nelle acque minerali naturali. Nella figura 1 è riportato un classico tracciato gascromatografico di un'acqua minerale in cui sono presenti alofomi dovuti ad operazioni non corrette durante la fase di imbottigliamento. Queste sono prevalentemente imputabili ad un risciacquo insufficiente dopo opere di sanificazione di parti impiantistiche con composti a base di cloro. E' anche possibile che talvolta qualche azienda abbia provveduto a possibili azioni di disinfezione. In tutti i casi fino ad oggi riscontrati, queste contaminazioni non hanno avuto alcuna rilevanza sanitaria: le concentrazioni degli alofomi totali non arrivano spesso a 1 µg/L, ma comunque modificano la "purezza originaria", un requisito richiesto dal D. Lgs 105/92 per classificare un'acqua come minerale naturale.

I composti organoalogenati inseriti nella comune routine di controllo sono riportati in tabella 2.

Cloroformio	0,1
Bromoformio	0,2
Diclorobromometano	0,1
Dibromoclorometano	0,1
Tricloroetilene	0,1
Tetracloroetilene	0,1
Tetracloruro di carbonio	0,05
1,1,1 – tricloroetano	0,1
1,2 – dicloropropano	0,1

**Tabella 2** - Composti organoalogenati e relativi limiti di rivelabilità determinati nel controllo delle acque minerali. Valori espressi in µg/L.



**Figura 1** – Gascromatografia di un campione di acqua minerale in cui si riscontrano organoalogenati (Cloroformio e bromodichlorometano) imputabili a trattamenti con composti del cloro. Concentrazione totale 0,5 µg/L.

Le valutazioni che seguono derivano dall'esperienza dei controlli delle acque minerali realizzati prevalentemente in Provincia di Firenze, comunque su campioni delle marche più diffuse e provenienti da tutto il Paese. Non mancano esperienze relative ad acque minerali provenienti da differenti aree della Toscana, soprattutto relative alle fasi di autorizzazione di nuove captazioni o di rinnovo di etichette essendo il laboratorio del dipartimento ARPAT di Firenze uno fra quelli autorizzati a livello ministeriale. Esperienze e conoscenze sono basate su realtà sia di piccole aziende, alcune a conduzione anche familiare, sia su aziende di dimensioni molto grandi che esportano acque minerali in molti Paesi del mondo.

Date le premesse, le valutazioni che discendono da queste esperienze possono definire un interessante spaccato di una realtà, anche se non esaustiva, dello stato di qualità delle acque minerali naturali in Italia.

Nella tabella 3 sono riportati i dati relativi ai parametri di composizione ed alla maggior parte delle sostanze contaminanti e indesiderabili indicati negli articoli 5 e 6 del D.M. 542/92, in 72 differenti marche (analisi effettuate presso il Dipartimento ARPAT di Firenze nel corso degli anni 1995-2002). Per la restante parte delle *sostanze contaminanti e indesiderabili* (composti riportati nella tabella 4) non può essere presentata la distribuzione ai vari livelli di concentrazione, in quanto queste devono risultare inferiori ai rispettivi limiti di rivelabilità sulla base di quanto indicato dal Decreto 31 maggio 2001. Per quasi tutti questi composti i limiti di rivelabilità (come si osserva nella 4ª colonna della tabella 4), costituiscono per alcuni parametri un “intervallo” in funzione dei vari metodi analitici adottati, della risposta analitica dei singoli componenti e del modo in cui il limite di rivelabilità è calcolato; i limiti adottati sono comunque coerenti con quanto previsto dal decreto 31 maggio 2001.

Sono state escluse dalla trattazione le acque che sono risultate contaminate in seguito ad eventi particolari e quindi non rappresentative del normale stato di qualità. I dati riportati sono tratti da un recente lavoro (Calà & Mantelli, 2003).

DENOMINAZIONE	UNITÀ DI MISURA	N° DIFFERENTI MARCHE	VALORE MINIMO	25 ° PERCENTILE	VALORE MEDIANO	75° PERCENTILE	VALORE MASSIMO	VALORI LIMITE D.M. 542
Torbidità	N.T.U.	72	0,05	0,1	0,1	0,1	0,7	-
pH		72	5,2	7,3	7,6	7,8	8,7	-
Conducibilità elettrica	µS/cm (25°C)	72	19	204	432	728	2390	-
Residuo fisso a 180 °C	mg/L	72	13	122	269	473	2151	-
Durezza totale	° F	69	0,5	10	22,2	29,1	159	-
Calcio	mg/L Ca	71	1,2	30,2	59,7	88,3	522	-
Magnesio	mg/L Mg	70	0,5	3,8	8,3	23,8	69	-
Sodio	mg/L Na	47	1,0	3,55	6,5	17,5	115	-
Potassio	mg/L K	46	0,2	0,7	1,15	1,8	65,5	-
Fluoruro	mg/L F	60	0,10	0,10	0,18	0,25	1,50	-
Cloruro	mg/L Cl	71	0,5	2,6	6,9	17,3	125	-
Nitrato	mg/L NO <sub>3</sub>	68	0,5	1,6	4,0	6,6	21,4	10-45
Solfato	mg/L SO <sub>4</sub>	72	1,2	7,4	23,7	50,9	1390	-
Idrogenocarbonato	mg/L HCO <sub>3</sub>	66	7,6	132	226	355	1379	-
Ammonio	mg/L NH <sub>4</sub>	71	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,25	-
Nitrito	mg/L NO <sub>2</sub>	71	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,02
Alluminio	µg/L Al	25	7,0	7,8	8,5	9,3	10,0	-
Arsenico	µg/L As	42	<2	<2	<2	<2	18,0	50
Bario	µg/L Ba	37	6,3	29	40	59	600	1000
Boro	mg/L B	32	0,035	0,060	0,070	0,080	0,547	5,0
Cadmio	µg/L Cd	70	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,3	3
Cromo	µg/L Cr	70	<1	<1	<1	<1	22	50
Ferro	µg/L Fe	60	5	6	7	9	55	-
Manganese	µg/L Mn	44	1,5	2,6	11,2	173	700	2000
Mercurio	µg/L Hg	35	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1
Nichel	µg/L Ni	10	<5	<5	<5	<5	<5	-
Piombo	µg/L Pb	70	<1	<1	<1	<1	4,6	50
Rame	µg/L Cu	42	<5	<5	<5	<5	<5	1000
Selenio	µg/L Se	30	<5	<5	<5	<5	7	10

**Tabella 3** – Dati relativi ai parametri di composizione ed alla maggior parte delle sostanze contaminanti e indesiderabili indicate negli articoli 5 e 6 del D.M. 12/11/1992 n° 542, in 72 differenti marche (analisi effettuate presso il Dipartimento ARPAT di Firenze nel corso degli anni 1995-2002).

DENOMINAZIONE	UNITÀ DI MISURA	NUMERO MARCHE	LIMITI DI RIVELABILITÀ	VALORI LIMITE D.M. 542/92
<b>Fenoli</b>	µg/L	24	0,5 – 5,0	<i>Assenti al limite di rivelabilità del metodo</i>
<b>Agenti tensioattivi (MBAS anionici)</b>	µg/L	24	0,025	<i>Assenti al limite di rivelabilità del metodo</i>
<b>Oli minerali - disciolti o emulsionati</b>	µg/L	65	0,5 – 10	<i>Assenti al limite di rivelabilità del metodo</i>
<b>Idrocarburi policiclici aromatici</b>	µg/L	24	0,0001 - 0,02	<i>Assenti al limite di rivelabilità del metodo</i>
<b>Pesticidi e bifenili policlorurati</b>	µg/L	24	0,001 - 0,05	<i>Assenti al limite di rivelabilità del metodo</i>
<b>Composti organoalogenati</b>	µg/L	72	0,05 – 0,20	<i>Assenti al limite di rivelabilità del metodo</i>

**Tabella 4** – Dati relativi ai parametri dal n° 2 al n° 7 indicati nell'articolo 6 D.M. 542/92 in differenti marche (analisi effettuate presso il Dipartimento ARPAT di Firenze nel corso degli anni 1995-2002).

Sulla base dell'esperienza acquisita in circa 10 anni di controlli e da una riflessione sui dati riportati nelle tabelle 3 e 4, si propone la sintesi che segue.

- La composizione delle acque minerali in commercio è prevalentemente costituita da acqua con mineralizzazione media e bassa: fino al 75° percentile troviamo acque classificabili come oligominerali (residuo fisso inferiore a 500 mg/L). In una larga parte delle marche delle acque minerali controllate, si osservano bassi valori di sodio e dei nitrati: fino al 75° percentile i rispettivi valori sono 17,5 mg/L Na e 6,6 mg/L NO<sub>3</sub>.
- Metalli ed altri elementi tossici presentano i rispettivi valori massimi abbastanza distanti dai valori limite indicati nell'articolo 6 del D.M. 542/92. È necessario, invece, acquisire un maggior numero di dati per elementi su cui è stata posta particolare attenzione in relazione ai rischi per la salute umana e per una loro diffusa presenza nelle acque sotterranee in Italia (ad esempio, arsenico), a causa della particolare litologia di molte aree del nostro Paese. I dati attualmente disponibili sono relativi ad un numero ridotto di marche di acque minerali, anche se fra le più diffuse a livello nazionale.
- Per i campioni ordinari, non coinvolti in episodi di inquinamento, di acque minerali sottoposte ad analisi estese a tutte le sostanze contaminanti o indesiderabili previste nell'articolo 6 del D.M. 542/92, non si sono verificati superamenti dei limiti per i parametri dal n. 2 al n. 7. I valori dei limiti di rivelabilità dei metodi impiegati soddisfano quanto previsto dal decreto 31 maggio 2001.
- Gli episodi di contaminazione riconducibili alla produzione sono molto rari; in questi casi può essere interessato un intero lotto di produzione. La numerosità di bottiglie contaminate diffusa sul territorio può essere molto variabile. Gli episodi di questo tipo riscontrati sono riconducibili a sporadica presenza di tricloroetilene (proveniente dall'impiego di questa sostanza nell'area di imbottigliamento per operazioni connesse a operazioni di pulizia) e da nitrati prossimi al valore limite. Nel primo caso, la contaminazione molto contenuta e di nessun rischio sanitario è stata risolta eliminando il solvente dall'ambiente di lavoro; nel secondo caso l'azienda ha cessato la produzione non disponendo di un'acqua con i requisiti di qualità previsti dall'articolo 6 del D.M. 542/92.
- Sono più diffuse le contaminazioni che avvengono nel corso della fase distributiva, a causa di numerose e differenti sostanze che possono venire in contatto con le acque minerali. La promiscuità con altri prodotti, che facilita gli sversamenti accidentali di solventi e di altri prodotti volatili nelle vicinanze dove le acque minerali sono immagazzinate, possono determinare evidenti e gravi contaminazioni. In questi casi si sono verificate contaminazioni da benzina, altri idrocarburi e solventi vari, sostanze fra le più diffuse nell'ambiente.
- Gli episodi più gravi di alterazione dei requisiti di qualità avvengono nell'ambito familiare o a livello della vendita al dettaglio, soprattutto quando il contenitore dell'acqua minerale viene utilizzato per porvi liquidi diversi, spesso agenti di pulizia, acidi, ma più frequentemente basi. Purtroppo i contenitori di acqua minerale impiegati per porvi soluzioni di idrossido di sodio con concentrazioni elevate hanno determinato gli eventi di maggiore compromissione della salute umana, fino a causare vittime.

Ulteriori valutazioni e dati sono in parte pubblicati su precedenti lavori (Fiorentino & Mantelli, 1999; Calà & Mantelli, 2003).

## I CONTROLLI SUI CONTENITORI DELLE ACQUE MINERALI

I materiali che trovano maggiore utilizzo nella produzione delle acque minerali, dalla captazione all'imbottigliamento, sono i seguenti:

- *Materie plastiche*
- *Gomme*
- *Vetro*
- *Acciai inossidabili*

Le materie plastiche vengono impiegate per tubazioni, contenitori e bottiglie; le gomme per guarnizioni di macchine e impianti; il vetro per bottiglie e gli acciai per tubazioni, macchine e serbatoi. L'utilizzo di questi materiali, nelle fasi e operazioni consentite, deve avvenire in modo da impedire qualsiasi modifica e alterazione chimico-fisica, chimica e batteriologica dell'acqua minerale. Per quanto riguarda i contenitori per l'imbottigliamento, la maggiore quota è assicurata da:

- *Vetro*
- *Materie plastiche (PET)*
- *Cartoncino poliaccoppiato (CP)*
- *Alluminio (Al)*

Infatti nel confezionamento il Polietilentereftalato (PET) ha raggiunto 79%, segue il VETRO con il 20 % e il Cartone Politenato (CP) con lo 1 %.

## I MATERIALI DESTINATI A VENIRE A CONTATTO CON ALIMENTI E BEVANDE

La normativa a carattere generale fa riferimento all'articolo 11 della Legge 30 aprile 1962, n. 283 che ha per oggetto la "Disciplina igienica della produzione e della vendita delle sostanze alimentari e delle bevande". I criteri di questa normativa sono rimasti praticamente invariati anche a seguito degli aggiornamenti avvenuti con il Decreto del Presidente della Repubblica del 23 agosto 1982, n. 777 e con le modifiche del Decreto Legislativo del 25 gennaio 1992, n. 108. In sintesi, si può affermare che questa legislazione stabilisce il seguente principio generale: *i materiali non devono cedere sostanze nocive e non devono alterare le caratteristiche organolettiche degli alimenti e delle bevande con cui vengono a contatto.*

La normativa specifica inizia, invece, con il Decreto del Ministro della Sanità del 21 marzo 1973, aggiornato ad oggi 30 volte, che stabilisce la regolamentazione d'uso dei seguenti materiali e oggetti:

*materie plastiche (comprese vernici e rivestimenti), cellulosa rigenerata, elastomeri e gomma naturale, carta e cartone, ceramiche, vetro, metalli e leghe, legno (compreso il sughero), prodotti tessili, cera di paraffina e cere microcristalline.*

## IL VETRO

I requisiti fondamentali del vetro sono: inerzia chimica, impermeabilità, facile formatura e colorazione, buona resistenza, e trasparenza e facile sanitizzazione. Questi requisiti spesso trovano alcuni limiti d'uso che derivano dalla sua fragilità e pesantezza. L'uso dei contenitori in vetro per i generi alimentari crea alcuni problemi poiché, nonostante questo materiale sia notevolmente inerte, produce reazioni misurabili con determinate sostanze. Per esempio, nel caso dell'acqua distillata, il sodio viene ceduto come idrossido in ragione di 10-15 ppm in un anno. Invece l'uso di vetro borosilicato (con il 6% di boro) riduce l'azione di cessione a 0,5 ppm/anno.

Per il confezionamento delle acque minerali, le bottiglie in vetro non vengono utilizzate più di venti volte e questo perché si smerigliano con l'usura (sfregamento nei nastri trasportatori) e non mantengono più la trasparenza.

L'idoneità dei contenitori di vetro deve essere accertata con prove di migrazione globale (DM 23.3.1973 - Allegato V, Sezione I). I limiti di riferimento sono: 8 mg/dm<sup>2</sup> per la migrazione globale (DM 21.3.1973 Allegato II-Sezione 5-Vetro).

Il vetro può essere considerato un materiale non inquinante perché possiede tre importanti caratteristiche: è chimicamente inerte, è riciclabile ed è riutilizzabile. Sappiamo, però, che per produrre vetro bianco o giallo è necessario disporre di rottame dello stesso colore, mentre quello di colore misto può essere utilizzato solo per il vetro verde. In Italia, per esempio, si attua la sola raccolta di "vetro misto" e quindi l'impiego del rottame è limitato alla produzione dei contenitori di vetro verde o giallo. Inoltre, non essendo possibile impiegare vetro misto per la produzione dei contenitori di vetro bianco, vi è di fatto una limitazione quantitativa all'impiego del rottame.

Il vetro riciclato è di solito contaminato da svariati materiali di natura vitrea che contengono elevate quantità di metalli pesanti (piombo, mercurio, cadmio, cromo, ecc.): e questo diventa un problema non trascurabile dal punto di vista igienico-sanitario.

Le bottiglie usate per le acque minerali sono prevalentemente di colore verde. Questo vetro appartiene alla categoria dei vetri borosilicati e sodico-calcici, che sono incolori o colorati, e vengono utilizzati come contenitori in qualsiasi condizione di contatto con gli alimenti, compresa la sterilizzazione.

#### LE MATERIE PLASTICHE

I polimeri plastici sono quelli che meglio si prestano alle lavorazioni per produrre manufatti destinati in campo alimentare. Per le bevande e le acque minerali, in questi ultimi anni, le bottiglie e i contenitori di plastica hanno avuto enorme successo perché più leggeri del vetro, prodotti a costi minori e infrangibili.

La bottiglia di plastica nasce nel 1960. A suo vantaggio trova subito un mercato in cui i costi di utilizzo delle bottiglie di vetro sono molto alti. Il PVC è la prima materia plastica che viene usata per l'imbottigliamento delle acque minerali non gassate; questa materia verrà progressivamente abbandonata. A partire dal 1985 anche la bottiglia di PET viene usata per le acque minerali.

Il *Polietilentereftalato (PET)* è un polimero che appartiene alle resine poliestere termoplastiche e si ottiene per esterificazione (policondensazione) dell'acido tereftalico, o del suo estere dimetilico, con il glicole etilenico. E' accertato che esso presenta una buona impermeabilità ai gas (aria e ossigeno) e anche una notevole inerzia nei confronti degli alimenti con cui viene a contatto. Tutto ciò dipende da una corretta tecnologia utilizzata. Infatti, è stato dimostrato che una produzione non corretta del prodotto, in relazione ad alcuni punti critici presenti nel processo e dipendenti in modo particolare dalla temperatura e umidità, potrebbe innescare fenomeni che portano alla decomposizione del polimero con formazione di sostanze inquinanti.

L'idoneità dei contenitori di plastica deve essere accertata con prove di migrazione globale (DM 21.3.1973 -Allegato V, Sezione I), migrazione di coloranti (DM 21.3.1973 - Allegato IV, Sezione VII) e migrazione specifica di particolari costituenti e coadiuvanti tecnologici (DM 21.3.1973 - Allegato IV, Sezione 2 e 3). Nel caso delle bottiglie in PET i limiti di riferimento sono: 10 mg/dm<sup>2</sup> per la migrazione Globale (DM 21.3.1973, art. 5). Per la migrazione dei coloranti la trasmissione ottica, nell'intervallo di lunghezza d'onda tra 400 e 750 nm, deve essere non inferiore al 95% rispetto alla linea di base (DM 21.3.1973 - Allegato IV, Sezione VII). La migrazione specifica dell'acido tereftalico ha come limite 7,5 mg/Kg (DM 26.1.1993, n. 220), quella del glicole etilenico 30 mg/Kg (DM 28.3.2003, n. 123) e dell'acetaldeide 6 mg/Kg (DM 15.6.2000, n. 210).

La raccolta delle materie plastiche per il riciclo all'uso è molto problematica. Ostacolano questo processo varie ragioni: natura chimica delle materie, diversità delle tecnologie di lavorazione, limitazioni d'impiego. Per quanto riguarda il PET le prime applicazioni tecnologiche, in tal senso, si sono avute in Gran Bretagna nel 1981; mentre il primo impianto di recupero funziona in Olanda dal 1990.

#### Alcuni dati sui controlli: le bottiglie in PET

Le bottiglie vuote vengono riempite con acqua distillata e condizionate in frigo-termostato a 40° C per 10 giorni. Sul liquido di contatto sono eseguite prove di migrazione globale e di rivelazione dei coloranti. Anche le bottiglie piene si condizionano in frigo-termostato, a 40° C per 10 giorni, e sull'acqua di contatto vengono eseguite prove di migrazione dei coloranti e di migrazioni specifiche (ftalati, glicole etilenico e aldeide acetica).

In tabella 5 sono riportati i campioni controllati dal Dipartimento di Firenze nel periodo 1996-2002. I parametri determinati sono stati: migrazione globale, rivelazione dei coloranti, ftalati, glicole etilenico e aldeide acetica. In tutti i casi i valori misurati sono risultati al di sotto dei limiti di riferimento stabiliti dalla normativa.

Anno	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	Totali
N° Campioni	79	79	116	89	67	76	50	556

**Tabella 5** – Dati relativi ai controlli delle bottiglie in PET per acque minerali (campioni controllati dal Dipartimento di Firenze nel periodo 1996-2002).

## CONCLUSIONI

Il controllo delle acque minerali naturali condotto nella provincia di Firenze può essere rappresentativo di una metodologia più estesa dato che in tale provincia vi sono realtà produttive di queste acque molto differenziate e una circolazione molto diffusa di merci che vede la distribuzione di numerose marche.

L'entrata in vigore del decreto 31 maggio 2001 che, in seguito a precisazione da parte del Ministero della Salute, ha imposto l'impiego degli *Standard Methods* per il controllo delle acque minerali, sia nella fase autorizzativa che in quella di controllo ordinario, ha determinato gravi difficoltà alle strutture analitiche del controllo pubblico.

La seguente dizione riportata nei rapporti di analisi di numerosi laboratori pubblici: <<*Il limite di rivelabilità cui si fa riferimento è quello riportato negli "Standard methods for the examination of water and wastewater" dell'American Public Health Association - 20<sup>a</sup> ed., 2000" così come previsto dal Decreto 31 maggio 2001. Il laboratorio utilizza metodi analitici con limiti di rivelabilità con ordine di grandezza compatibile ai citati Standard methods*>>, non è stata accettata a livello ministeriale così che i relativi rapporti di analisi non sono stati riconosciuti. In realtà a questi laboratori non è stata lasciata alternativa perché non esiste alcuna possibilità di modificare i metodi di analisi in tempi ragionevoli, specialmente quando questi sono accreditati e addirittura forniscono, in alcuni casi, prestazioni migliori dei citati Standard methods.

La vicenda ha avuto origine dalla procedura di infrazione 1999/4849 dell'U.E. nei confronti dell'Italia. Infatti, in seguito a sollecitazioni da parte di alcune associazioni di consumatori, l'U.E. ha contestato al nostro Paese alcuni dei limiti indicati nell'art. 6 del D.M. 542/92. Il conseguente e necessario atto normativo (D.M. 31/5/2001) di modifica della norma in vigore poteva essere certamente meglio concepito o, quantomeno, più concertato con gli organismi di controllo. La dimostrazione delle evidenti difficoltà nell'applicazione del D.M. 31/5/2001 è la richiesta di convocazione di tutte le Regioni, da parte del Ministero della Salute, per una riunione tecnica "*avente la finalità di assicurare un'uniforme applicazione dei criteri di valutazione delle acque minerali considerando le differenze dei limiti di rivelabilità esistenti tra i vari metodi riportati negli Standard Methods*". La commissione riunita presso L'ISS in data 02/12/2002 ha iniziato i lavori, ma non è stata successivamente riconvocata, nonostante fossero state prodotte le proposte operative richieste. Nonostante l'ISS non ritenga valide le analisi svolte dai laboratori pubblici della Toscana, la Regione ha proseguito nel piano dei controlli programmati sulle acque minerali, sostenendo insieme all'ARPAT, che i laboratori pubblici sul territorio sono in grado di ottemperare alla vigilanza igienico-sanitaria sulla produzione e commercio delle acque minerali, garantendo una qualità del dato analitico in grado di tutelare la salute pubblica.

## BIBLIOGRAFIA

1. Calà P.G. e F. Mantelli – *Le acque minerali naturali: principali caratteristiche, tecniche di analisi, legislazione*. Quaderni di Igiene pubblica e Veterinaria. Pubblicazione a cura della Regione Toscana, Dipartimento Diritto alla Salute. Firenze, settembre 2003, pag. 1-239.
2. Campanella L., Contucci P., Russo M.V. - *Fotodegradazione di contenitori in polietilentereftalato (PET) per acque minerali*, lab 3 marzo 2003 pp. 14-21.
3. Decreto del Presidente della Repubblica 25 agosto 1982, n. 777. *Attuazione della direttiva (CEE) n. 76/893 relativa ai materiali e agli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari* (G.U. n. 293 del 23 ottobre 1982).
4. Decreto Legislativo 25 gennaio 1992, n. 108. *Attuazione della direttiva 89/109/CEE concernente i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari* (G.U.S.G. n. 39 del 17 febbraio 1992).
5. Decreto Lgs. 25 gennaio 1992, n. 105 – *Attuazione della direttiva 80/777/CEE relativa alla utilizzazione e alla commercializzazione delle acque minerali naturali* (G.U. n° 39 del 17/02/1992).
6. Decreto Lgs. 26 maggio 1997, n. 155 *sull'igiene dei prodotti alimentari attuazione della Direttiva 93/43/CEE* (G.U. supp. ord. n° 136 del 13/06/1997).
7. Decreto Lgs. 31 marzo 1998, n. 112 - *Conferimento di funzioni e compiti amministrativi dello Stato alle regioni ed agli enti locali, in attuazione del capo I della L. 15 marzo 1997, n. 59*.
8. Decreto Ministero della Sanità 12 novembre 1992, n. 542 – *Regolamento recante i criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali* (G.U. n° 8 del 12/01/1993).
9. Decreto Ministero della Sanità 13 gennaio 1993 – *Metodi di analisi per la valutazione delle caratteristiche microbiologiche e di composizione delle acque minerali naturali e modalità per i relativi prelievi dei campioni* (G.U. n° 14 del 19/01/1993).
10. Decreto Presidente della Repubblica 14 gennaio 1972, n. 2 - *Trasferimento alle Regioni a statuto ordinario delle funzioni amministrative statali in materia di acque minerali e termali, di cave e torbiere e di artigianato e del relativo personale*.
11. Fiorentino G. P. e F. Mantelli - *Principali cause di alterazione dei requisiti di qualità delle acque minerali naturali*. Boll. Chim. Igien. Vol. 52, pp. 45-53, 2001.
12. Joan Queralt - *Il secolo d'oro del packaging*. Rassegna dell'imballaggio e confezionamento XX (1999) 27-37.
13. Legge 23 dicembre 1978, n. 833 - *Istituzione del servizio sanitario nazionale*.
14. Legge 30 aprile 1962, n. 283. Modifica degli articoli 242, 243, 247, 250 e 262 del testo unico delle leggi sanitarie, approvata con regio decreto 27 luglio 1934, n. 1265: *Disciplina igienica della produzione e della vendita delle sostanze alimentari e delle bevande* (G.U. n. 139 del 4 giugno 1962).
15. Legge Costituzionale 18 ottobre 2001, n. 3 *Modifiche al titolo V della parte seconda della Costituzione* (G.U. n. 248 del 24/10/2001)
16. Mantelli F. – *Sostanze contaminanti nelle acque minerali? Una riflessione sulla base dei dati*. NET Economia Ecologica, anno VII, n. 20, pag. 18-23, gennaio-marzo 2001.
17. Ministero della Sanità – Circolare n° 17 del 13 settembre 1991 - *Analisi microbiologiche di acque minerali naturali*.
18. Ministero della Sanità – Circolare n° 19 del 12 maggio 1993 - *Analisi chimiche e chimico fisiche di acque minerali naturali*.
19. Ministero della Sanità – Decreto Ministeriale 21 marzo 1973. *Disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari o con sostanze d'uso personale* (S.O. alla G.U. n. 104 del 20 aprile 1973).
20. Morgantini M., Simeone A.M., Dadà G., Del Vasto F. - *Determinazione di acetaldeide in acque minerali in recipienti di polietilentereftalato (PET)*. La rivista della Società italiana di Scienza dell'Alimentazione, anno 19, n. 6 1990 pp. 63-65.
21. Odalys Canales Vassello - *PET tra design e qualità*. Imbottigliamento febbraio 2000 pp. 84-88.
22. Pacini M. - *Le bottiglie di PET*, Industrie delle Bevande XXIII (1994) aprile pp. 113-116.
23. Regione Toscana - Circolare 2 marzo 1994, n. 1 *"Disposizioni relative ai controlli igienico-sanitari sulla produzione e vendita delle acque minerali naturali"*
24. Regione Toscana - legge regionale 9 novembre 1994, n. 86 *"Norme per la disciplina della ricerca e coltivazione delle acque minerali e termali"*
25. Regione Toscana - Proposta di legge n. 300/2003 *"Norme per la disciplina della ricerca, della coltivazione e dell'utilizzazione delle acque minerali, di sorgente e termali"*
26. Romani A., Scaringi L., Sciuolo A. - *Il vetro come materiale da imballaggio*. Industrie delle Bevande XXXI Ottobre, 428, 2002.