

PRINCIPALI CAUSE DI ALTERAZIONE DELLA QUALITÀ DELLE ACQUE MINERALI NATURALI

* Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana (ARPAT) – Dipartimento provinciale di Firenze, via del Ponte alle Mosse 211 - 50144 – Firenze

----- *Publicato su: Boll. Chim. Igien. Vol. 52, pp. 45-53, 2001* -----

Summary - THE MAIN CAUSES OF DEFECTS OF MINERAL WATERS' QUALITY

This research shows the consideration about the qualification of natural mineral waters traded in Florence district. Because of the diffusion of many trade marks and the mineral waters huge use, this research can't be representative of Italian mineral waters' quality. Anyway, our research summarises the experience of eight years of checks in a very inhabited area with a large consumption of natural mineral water and with many bottling industries. We have examined the main causes of defects of mineral waters' quality in every step from spring and bottling to consumption and every possible strategy that can be adopted to prevent it. At present there are few defects that regard whole production lots, even though single glass bottles have been often pointed out to our attention because of their uncorrected washing. The role of distributors, traders and consumers is important to maintain mineral water's quality.

Riassunto

Il lavoro riporta una serie di valutazioni sui requisiti di qualità delle acque minerali naturali commercializzate nel territorio della provincia di Firenze. A causa della diffusione di numerose marche produttrici e dell'elevato consumo che viene fatto di acqua minerale, l'indagine svolta non può essere rappresentativa dello stato di qualità delle acque minerali presenti sul territorio nazionale. Essa costituisce, tuttavia, l'esperienza di otto anni di controlli in una provincia densamente abitata con elevati consumi di acqua minerale e con importanti aziende imbottigliatrici. Sono prese in esame le principali cause di alterazione della qualità delle acque minerali nelle varie fasi del processo produttivo fino al consumo e le possibili strategie che possono essere adottate per prevenirle. Attualmente sono rari i difetti che riguardano interi lotti di produzione, tuttavia sono frequenti segnalazioni per anomalie che riguardano singole confezioni prevalentemente in vetro a rendere a dimostrazione del non perfetto lavaggio delle bottiglie. Non è marginale, nel mantenimento della qualità delle acque minerali, il ruolo di distributori, dettaglianti e degli stessi consumatori.

Parole chiave: acque minerali naturali

Key words: natural mineral waters

Introduzione

La qualità delle acque minerali è sempre stata oggetto di sistematico controllo sia da parte delle stesse aziende produttrici (controlli interni) che dai Servizi d'Igiene Pubblica delle Aziende Sanitarie Locali (controlli ufficiali). Lo impone del resto la normativa vigente, il tipo di prodotto e l'enorme espansione dei consumi, che hanno raggiunto in Italia nel 1999 i 9 miliardi di litri (1). I controlli di qualità sono mirati essenzialmente a stabilire la conformità del prodotto a quanto disposto dalla legislazione (D. Lgs. 105/92, integrato e modificato dal D. Lgs. 339/99) (2, 3, 4) e pertanto capaci, con tutte le limitazioni dovute al piano di campionamento, di evidenziare i difetti del prodotto quando si sono già generati.

È evidente che, per garantire la qualità del prodotto, è necessario prevenire l'insorgenza delle alterazioni agendo sulle possibili cause nelle varie fasi del processo produttivo. Per cui, anche nel settore delle acque minerali, il "controllo di qualità" viene incluso nel nuovo concetto di "assicurazione (o garanzia) della qualità" introdotto dalla Direttiva 93/43/CEE sull'igiene dei prodotti alimentari recepita con il D. Lgs. 155/97 (5).

Per molti produttori si è trattato di regolamentare quanto già in pratica veniva fatto e dare metodicità a quanto era saltuario od occasionale, in altri termini produrre secondo le Norme di Buona Fabbricazione, pianificando e registrando tutte le operazioni e istituendo un sistema di autocontrollo sulla base della metodologia HACCP (6). Con questo metodo, conoscendo le reali condizioni in cui viene a trovarsi il prodotto lungo il ciclo di lavorazione fino alla distribuzione, è possibile individuare in quali fasi della

produzione l'inosservanza di vari fattori può determinare un difetto del prodotto (punti critici). La sorveglianza ed il controllo (padronanza) di questi punti critici permette di prevenire i rischi (biologici, fisici e chimici) che possono alterare la qualità delle acque minerali.

La fase successiva può essere quella di implementare un Sistema Qualità che può essere anche certificato in conformità alla norma UNI EN ISO 9002 (certificazione di processo) (7).

Ogni azienda attua il sistema di autocontrollo adatto al proprio processo produttivo e alle proprie esigenze e potenzialità tecnologiche per avere un prodotto con caratteristiche costanti di sicurezza e salubrità.

L'estensione e la complessità degli impianti adibiti alla produzione di acqua minerale, dipendono ovviamente dalla capacità produttiva e variano da azienda ad azienda. Si possono avere piccole produzioni, dell'ordine di 10 milioni di litri/anno, limitate ad un solo tipo di contenitore con una sola linea d'imbottigliamento, talvolta antiquata e funzionante in modo discontinuo, oppure grandi produzioni, anche dell'ordine di 10 milioni di litri/giorno, da più catene di confezionamento per diversi tipi di contenitori. Tra questi due estremi troviamo tutta una varietà di sistemi di produzione attuati con attrezzature quasi personalizzate e di diversa concezione e vetustà, per cui situazioni così disparate necessitano di piani di autocontrollo appositamente studiati.

Per meglio illustrare quali possono essere le cause di alterazione della qualità delle acque minerali ed in quale fase della produzione possono agire, faremo riferimento ad un processo tipo che può essere schematizzato nelle seguenti fasi:

1. Estrazione dal giacimento
2. Adduzione all'impianto di confezionamento e confezionamento
3. Trasporto e immagazzinamento
4. Distribuzione e consumo

Le alterazioni o difetti che possono insorgere in queste fasi riguardano:

- i caratteri fisico-organolettici: colore, odore, sapore;
- i caratteri chimici: modificazione della composizione ionica, contaminazione da sostanze indesiderate o tossiche;
- i caratteri microbiologici: presenza di microrganismi patogeni, di microrganismi indicatori di contaminazione o eccessiva proliferazione di batteri saprofiti;
- presenza di materiale estraneo nelle confezioni.

E' possibile talvolta riscontrare interazioni e combinazioni di più difetti: ad esempio alterazione dei caratteri organolettici provocata da batteri, ione nitroso prodotto da batteri, ecc.

1) *Estrazione dal giacimento*

L'estrazione dell'acqua dal giacimento (mediante sorgenti o pozzi) è per l'industria dell'acqua minerale una fase molto delicata ed un punto di rischio. La captazione di una sorgente o la perforazione di un pozzo se non condotte a regola d'arte possono compromettere l'utilizzo dell'intera risorsa idrica. L'impossibilità di effettuare trattamenti che non siano quelli previsti dalla legge e comunque destinati a modificare il microbismo originario, impone la salvaguardia della qualità microbiologica all'origine. D'altra parte la definizione stessa di acqua minerale fa riferimento alle particolari qualità igieniche ...*"Sono considerate acque minerali naturali le acque che, avendo origine da una falda o giacimento sotterraneo, provengono da una o più sorgenti naturali o perforate e che hanno caratteristiche igieniche particolari ed, eventualmente, proprietà favorevoli alla salute"*... ed inoltre ...*"Le acque minerali naturali si distinguono dalle ordinarie acque potabili per la purezza originaria e sua conservazione"*. (2, 4).

Prima dell'utilizzo di una nuova fonte di acqua minerale, sia sorgente che pozzo, è indispensabile avere l'esatta conoscenza delle caratteristiche chimiche e microbiologiche dell'acqua e valutare i rischi connessi alle possibili influenze di insediamenti agricoli e industriali o per cause naturali; occorre inoltre verificare la stabilità di composizione e l'assenza dei contaminanti o sostanze indesiderabili indicati nell'art. 6 del D.M. 542/92. Spesso la fretta di mettere in produzione nuove fonti senza rispettare i tempi necessari a verificarne la costanza della qualità, la mancanza di un adeguato sistema di protezione di una nuova sorgente e soprattutto l'impiego di acque che per localizzazione e caratteristiche di composizione non si prestano ad essere utilizzate come acque minerali, costituiscono elementi che hanno generalmente ricadute pesanti sulla qualità dell'acqua prodotta. Iniziative inadeguate portano sempre alla mancata messa in produzione dell'eventuale giacimento di acqua minerale individuato in quanto i controlli di tipo chimico e microbiologico sono i primi "giudici" inappellabili della qualità della risorsa. Si è verificato il caso di nuovi pozzi che hanno mostrato fino dai primi controlli intorbidamento delle acque, indice questo di eventi che poi hanno portato al definitivo abbandono della captazione, oppure di sorgenti che, pur localizzate in ambienti a bassissima pressione antropica, per anni hanno mostrato significativi indici di contaminazione microbica.

Pozzi e sorgenti di acque minerali già in produzione da tempo, costituiscono comunque strutture che devono essere monitorate. Le sorgenti richiedono particolari attenzioni: controllo delle eventuali fessurazioni delle rocce di copertura, sorveglianza delle fasce di rispetto, manutenzione delle opere di presa e assenza di fattori di contaminazione nel bacino di ricarica idraulica. Per allestire un buon monitoraggio continuo che garantisca la qualità dell'acqua all'origine, possono essere installati, sulle condutture all'uscita di pozzi e sorgenti, sistemi di controllo costituiti da misuratori di portata, termometri, conducimetri, turbidimetri ed indicatori di livello piezometrico (alcuni di questi strumenti sono previsti dalle norme vigenti). Questi strumenti consentono di tenere sotto controllo la costanza della temperatura e della composizione ionica dell'acqua, permettono di verificare l'eventuale comparsa di torbidità e quindi il manifestarsi di gravi alterazioni all'interno dell'acquifero conseguente a cedimenti strutturali o all'influenza di eventi meteorologici eccezionali. La maggior parte delle acque minerali presenta una torbidità non superiore a 0,2 NTU (Figura 1): superamenti significativi di questo valore indicano una situazione di criticità del sistema. Gli strumenti sono collegati a sistemi di acquisizione ed elaborazione dati che segnalano in tempo reale le anomalie rilevate permettendo di interrompere anche automaticamente la produzione ed evitare i rischi connessi all'alterazione della qualità.

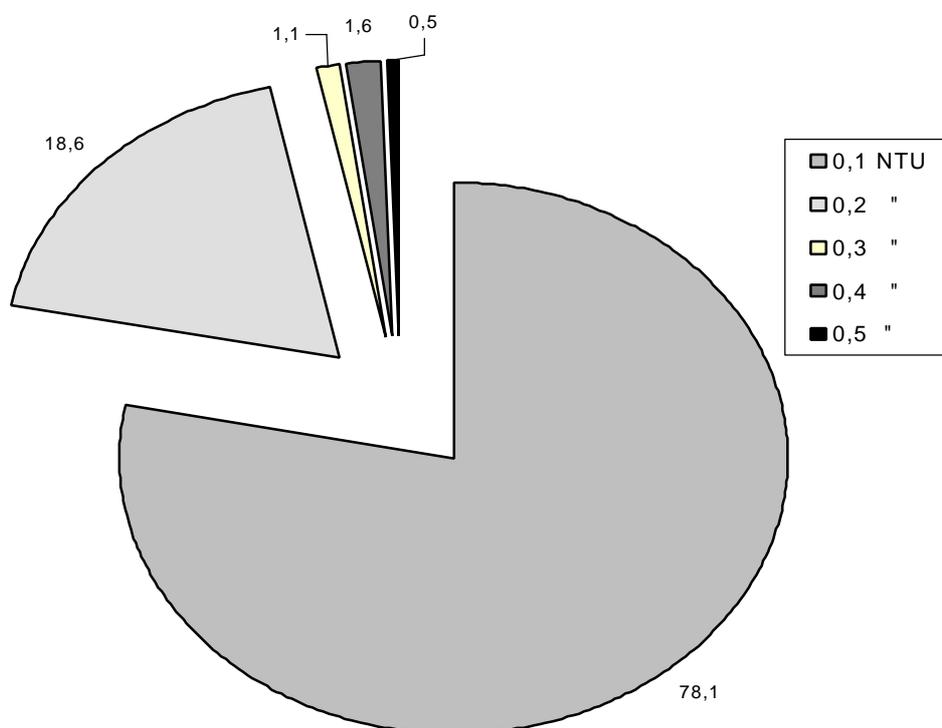


Figura 1 - Distribuzione dei valori della torbidità in 183 campioni di acque minerali italiane (analisi relative agli anni 1997 – 99). Il grafico mette in evidenza che il 96 % di questi campioni presenta una torbidità fra 0,1 e 0,2 NTU. Torbidità intorno a 0,6 NTU sono già visibili ad occhio nudo, pertanto acque con torbidità superiore a questo valore possono costituire anomalie ed indicare alterazioni dell'acquifero.

Un pozzo ben costruito offre, sotto il profilo igienico, maggiori garanzie di una sorgente captata alla vecchia maniera (vasca di calma, stramazzo, ecc.) sicuramente molto suggestiva ma possibile ricettacolo di microrganismi. E' tuttavia da tenere presente che la gestione di un pozzo deve essere molto oculata.

La fase di studio geologico preliminare alla ricerca di nuove captazioni permette di valutare la vulnerabilità dell'acquifero e fornisce indicazioni sulle tecniche più idonee per la messa in produzione di una sorgente o

per la perforazione di un pozzo. Generalmente gli ambienti montani e pedemontani scarsamente antropizzati offrono maggiori garanzie della qualità dell'acqua rispetto agli acquiferi di zone pianeggianti più adatte all'uso agricolo intensivo o industriale; comunque le acque in acquiferi, anche di zone ambientalmente favorevoli, se non sufficientemente protette sotto il profilo geolitologico, possono essere esposte a forti influenze esterne e divenire inutilizzabili: aumento di nitrati, possibili contaminazioni da pesticidi, idrocarburi o altri prodotti d'origine industriale.

Significative alterazioni della qualità dell'acqua all'origine possono essere imputabili ad uno sfruttamento non idoneo della falda. L'abitudine, in certi casi, di considerare i giacimenti di acqua minerale simili a quelli minerari classici o ad altre risorse naturali per le quali non vige il rispetto dei tempi di ripristino secondo i cicli naturali, possono portare rapidamente alla crisi del sistema di approvvigionamento e alla compromissione della risorsa stessa. I primi segnali sono quelli di un cambiamento della composizione ionica. Se le variazioni sono contenute, non determinano sostanziali modifiche delle caratteristiche delle acque; a tale proposito la Circolare n° 19 del Ministero della Sanità del 12 maggio 1993 (8) indica gli intervalli di tolleranza per la variazione della composizione riportata in etichetta. Il superamento di questi limiti di riferimento impone l'adozione di una nuova etichetta con i dati analitici aggiornati. Tuttavia una nuova etichetta è realizzabile solo quando l'acqua assume una composizione ionica stabile. D'altra parte la costanza di composizione ionica è una condizione essenziale che contraddistingue un'acqua minerale da un'ordinaria acqua potabile.

Quando la variazione della composizione ionica è considerevole, si ritiene che l'acqua prodotta non abbia più i requisiti di quella autorizzata e pertanto oltre alle analisi chimiche sono decadute anche le indagini farmacologiche e cliniche. In figura 2 è riportata, a titolo d'esempio, la variazione di concentrazione di ioni sodio e cloruro in campioni reali di un'acqua minerale. Le variazioni sono fuori dagli intervalli di tolleranza indicati dalla Circolare 19/93. Solo riportando l'emungimento del pozzo a livelli compatibili con la produttività dell'acquifero l'acqua ha riacquisito una composizione stabile.

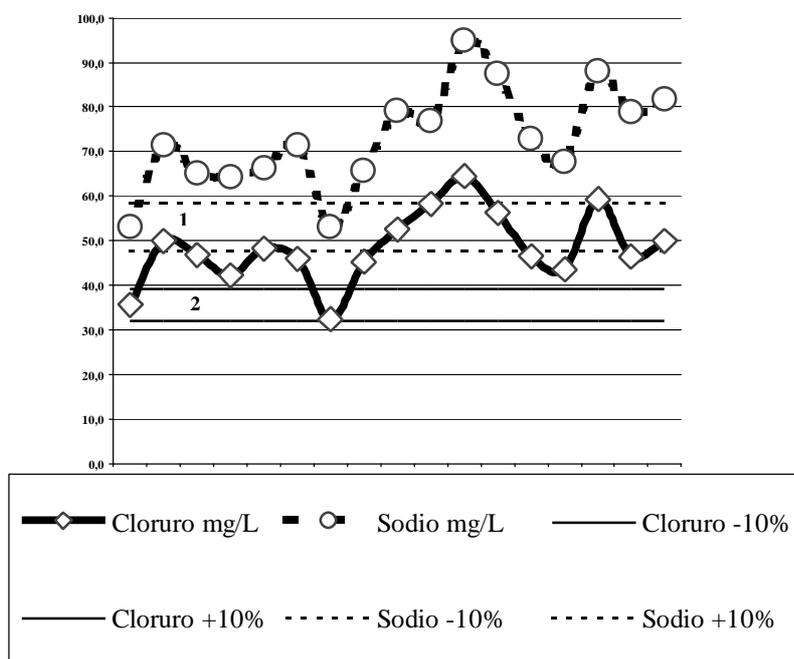


Figura 2 - Variazione di composizione di un'acqua minerale in seguito ad emungimento non corretto (anni 1992-1995). Punti 1 e 2: valori in etichetta di sodio e cloruro. Per semplicità non sono state riportate le variazioni di conducibilità e altre di minore entità riferite a differenti ioni.

Lo sfruttamento non corretto di un pozzo con il richiamo di acque da acquiferi diversi dall'originale può determinare anche la comparsa di contaminanti chimici o di microrganismi indicatori di contaminazione. Un sistema di captazione, sia esso pozzo o sorgente, se gestito correttamente produrrà acqua caratterizzata dalla presenza di pochissimi batteri saprofiti per millilitro, appartenenti a poche specie costituenti la *facies microbica* dell'acqua che è costante e tipica dell'acquifero; le sue variazioni, anche di lieve entità, possono essere predittive di uno squilibrio prodottosi nella falda con il rischio di contaminazioni più gravi. Come abbiamo già detto, la normativa vigente per le acque minerali non permette che su di esse siano eseguite operazioni atte a modificarne il microbismo originario e pertanto è estremamente importante per i produttori disporre di una materia prima non solo esente da microrganismi patogeni o indicatori, ma anche con carica microbica saprofitaria più bassa possibile. Cariche batteriche già elevate all'origine possono avere effetti negativi su tutte le fasi della filiera produttiva con alterazioni o non conformità del prodotto finito. Lavori di manutenzione condotti alle opere di captazione (sostituzione di pompe, tubazioni, ecc.) o lo stesso allestimento delle strutture per lo sfruttamento di un nuovo pozzo, comportano la necessità di procedere a operazioni di disinfezione chimica per evitare che le possibili contaminazioni batteriche si propaghino agli impianti a valle. Questa pratica deve essere eseguita con tutte le cautele del caso e non lasciare residui nel prodotto confezionato. A volte, la disinfezione è stata usata in modo fraudolento, per mascherare difetti microbiologici dell'acqua all'origine. Mentre quella condotta con mezzi fisici (raggi UV, filtrazione) non lascia traccia, quella condotta con mezzi chimici (ozono, sostanze clorattive, acido peracetico ecc.) lascia residui che sono riscontrabili con l'analisi (9). L'impiego di un'altra tecnica ad effetto battericida (elettrokataodinizzazione) viene facilmente smascherata da screening con tecniche analitiche multielementari (ICP-MS) che hanno talvolta rivelato la presenza di argento in concentrazioni superiori ai livelli naturali riscontrabili nelle acque o più semplicemente evidenziato differenze di concentrazioni di questo elemento fra l'acqua nel serbatoio di raccolta e quella campionata direttamente alle sorgenti (Tabella 1).

Campione	Concentrazione argento µg/l
Sorgente n°1	< 0,05
Sorgente n°2	< 0,05
Sorgente n°3	< 0,05
Serbatoio collettore sorgenti 1, 2 e 3	43

Tabella 1 - Presenza di argento in un'acqua minerale. L'assenza di questo elemento nei campioni prelevati direttamente alle sorgenti e la sua comparsa nelle acque del serbatoio di raccolta svela il trattamento delle acque con questo metallo ai fini di disinfezione.

2) Adduzione all'impianto di confezionamento e confezionamento

L'adduzione dell'acqua dalle sorgenti allo stabilimento per il confezionamento avviene tramite condutture che possono estendersi anche per chilometri, anche attraverso zone impervie, talvolta esposte a rischi di dissesto idrogeologico, con l'inconveniente di possibili contaminazioni microbica dell'acqua per sconnessione di tubazioni, infiltrazioni, ecc. Si può rendere necessario anche l'installazione di stazioni intermedie di pompaggio per portare l'acqua ai serbatoi di accumulo anche di notevoli proporzioni (parecchie centinaia di m³ ciascuno) necessari per dare continuità al processo produttivo.

I materiali impiegati per le condutture e i serbatoi sono l'acciaio inox o anche materiale plastico che non produca per contatto rilascio di contaminanti e comunque gli impianti devono essere realizzati tenendo

presenti le norme igieniche. In tutto questo sistema si possono verificare, ad opera di pochi batteri saprofiti presenti nell'acqua all'origine, estese colonizzazioni con formazione di biofilm batterico sulle pareti interne di tubazioni e serbatoi. Questo biofilm di consistenza mucillaginosa può fungere da substrato nutritivo per altri microrganismi o per l'attecchimento di muffe nell'interfaccia aria-acqua-parete interna di serbatoi. L'eccessivo accumulo o il distacco di questo materiale può avere gravi ripercussioni sulla qualità del prodotto confezionato; pertanto l'inconveniente va prevenuto per mezzo di periodiche sanificazioni degli impianti: disincrostazione, deterzione e disinfezione con idonei preparati nelle opportune condizioni di concentrazione, temperatura e tempi di contatto. Risultati migliori si possono ottenere impiegando sistemi a ricircolo CIP (*Cleaning In Place*). Ciò vale anche per le macchine riempitrici: altro anello delicato della catena produttiva. Comunque, i trattamenti di sanificazione si renderanno necessari ogni qualvolta saranno eseguiti interventi di manutenzione dell'impianto idrico o dopo prolungate sospensioni della produzione. La sanificazione deve essere seguita da un prolungato risciacquo fino a verificare la scomparsa dei prodotti disinfettanti usati.

Abbiamo avuto modo di constatare come presso alcune aziende sia ancora invalso l'uso di imbottigliare le bibite con la stessa riempitrice usata per l'acqua minerale. La permanenza nell'impianto di confezionamento di residui di bibite a base di zucchero e succo di frutta anche per tempi brevi, può favorire, se non si procede ad energiche sanificazioni, lo sviluppo di microrganismi con gravi ripercussioni sulla qualità dell'acqua minerale che successivamente viene imbottigliata.

In pratica, aumenti di carica microbica o comparsa di microrganismi indicatori di contaminazione in un punto qualsiasi della catena produttiva avranno ripercussioni sulla qualità del prodotto confezionato.

I locali in cui avviene l'imbottigliamento devono garantire tutte le condizioni igieniche che si richiedono per la produzione di alimenti, deve essere curata in modo particolare la pulizia degli ambienti e la lotta agli animali infestanti. Deve essere allontanato tutto ciò che non è indispensabile alla produzione o che può essere causa di disordine ed intralcio alle operazioni. L'umidità e le macchine in veloce movimento, possono favorire lo sviluppo e la dispersione nell'ambiente di varie specie di microrganismi: alghe, miceti, batteri, ecc. e di conseguenza la contaminazione del prodotto (contaminazione secondaria). Quindi è buona norma che le operazioni di imbottigliamento avvengano in locali adibiti esclusivamente allo scopo e che siano opportunamente protette. I sistemi di protezione sono molteplici, vanno dal semplice tunnel sulla linea dotato di lampade a raggi ultravioletti o aria sterile a flusso laminare, alla realizzazione di camere bianche che proteggono le bottiglie nel percorso dal lavaggio fino alla tappatura. Nel mantenimento delle condizioni igieniche di questa delicata fase della produzione dell'acqua minerale ha un ruolo determinante il personale addetto alle operazioni che deve essere addestrato a seguire ben precise procedure ed aver cura in modo particolare dell'abbigliamento da lavoro e dell'igiene personale.

Per evitare contaminazioni, tutti i gas che per motivi tecnici devono venire a contatto con l'acqua (ad es.: aria impiegata per la pressurizzazione di serbatoi, aria in entrata ai pozzi durante il pompaggio, aria nelle macchine riempitrici ecc.), devono essere opportunamente filtrati, analogamente tutti gli sfiati e le prese d'aria devono essere protetti da appositi filtri. Lo stesso dicasi per l'aria compressa che serve a far muovere le bottiglie in plastica (PET) lungo i nastri ad aria dal soffiaggio al riempimento e per l'anidride carbonica usata per la gassatura dell'acqua.

Proprio l'anidride carbonica può essere causa di gravi alterazioni della qualità dell'acqua "gassata", infatti se il gas non è puro, può impartire all'acqua sapori ed odori fortemente sgradevoli. Responsabili di questi difetti sono i composti solforati: idrogeno solforato, mercaptani e solfuro di carbonile. Quest'ultima sostanza si manifesta solo dopo alcuni giorni dall'imbottigliamento quando per lenta idrolisi libera idrogeno solforato. Altri inconvenienti legati all'anidride carbonica sono dovuti al trasporto di questo gas in cisterne non idonee. Nell'ambito del confezionamento delle acque minerali i contenitori impiegati sono ormai limitati a tre tipi: bottiglie in plastica: PET (polietilentereftalato) 70,5% e PVC (polivinilcloruro) 4%, bottiglie in vetro 24% e brik in CP (cartone politenato) 1,5%. Il PET ha quasi completamente sostituito il PVC (dati del 1999, da rif. bibl. n.1) e si prevede una graduale diminuzione delle quote del vetro e del cartone politenato che sembra destinato a scomparire.

Le bottiglie a perdere, sia in PET che in vetro, offrono al consumatore una buona garanzia di igienicità, ma se non opportunamente riciclate, il loro smaltimento diventa un oneroso problema ambientale, in gran parte ancora da risolvere. Come attenti osservatori avevano previsto fin dalla loro comparsa sul mercato, le bottiglie di plastica per acque minerali sono attualmente il rifiuto più frequente rinvenibile e più impattante dal punto di vista visivo nell'ambiente naturale. Il costo di uno scorretto smaltimento dei contenitori in plastica deve essere pertanto conteggiato come una voce passiva non trascurabile per l'intera comunità. Meno frequentemente si trovano abbandonate bottiglie in vetro, sia per la loro minore diffusione, sia per un flusso di riciclo ancora attuabile. Tuttavia il riciclo delle bottiglie di vetro è limitato dal maggior peso nel trasporto delle acque e dalla produzione di reflui delle operazioni di lavaggio fortemente inquinanti tanto da richiedere

adeguati impianti di depurazione. Rimane infine il rischio, sia pur minimo, che residui di detergente possano contaminare qualche confezione e la possibilità che qualche bottiglia particolarmente sporca non sia completamente bonificata dal lavaggio e superando i controlli elettronici o visivi finisca alla distribuzione. D'altra parte, ma questa non vuol essere una giustificazione per i produttori, vengono rese bottiglie che sono state usate per contenere i materiali più disparati: vernici, oli minerali, ecc.; il consumatore potrebbe evitare di restituirle. In conclusione le operazioni di lavaggio delle bottiglie richiedono particolare attenzione con l'impiego di macchine efficienti e costantemente controllate che lavorino ad idonee condizioni di temperatura, di concentrazione dei detergenti e sanificanti ed in grado di assicurare un perfetto risciacquo. Per quanto riguarda le bottiglie in PET queste devono avere precise caratteristiche, dettate da apposite norme, circa la possibilità di rilascio di sostanze indesiderate. I controlli, a cui sono sottoposti questi contenitori, dimostrano che normalmente rientrano abbondantemente nei limiti stabiliti. Pur tuttavia, se le operazioni non sono perfettamente eseguite, durante la formazione delle bottiglie si può sviluppare aldeide acetica, una sostanza non tossica (è normalmente contenuta nel vino) che però può conferire all'acqua un lieve odore caratteristico.

3) *Trasporto e immagazzinamento*

Anche durante la fase del trasporto, spesso a grande distanza, e nel corso dell'immagazzinamento possono manifestarsi alcune alterazioni della qualità dell'acqua imbottigliata. I rischi più evidenti possono essere i seguenti:

- l'esposizione a fonti di calore. Mentre le aziende produttrici pongono particolare attenzione al trasporto ed allo stoccaggio, i rischi maggiori sussistono per le piccole utenze: grossista e dettagliante.
- Il trasporto promiscuo può determinare inquinamenti dell'acqua imbottigliata: versamenti accidentali di prodotti possono contaminare le acque confezionate. Abbiamo potuto verificare la contaminazione di acqua in bottiglie di PET per uno sversamento accidentale di benzina.

L'immagazzinamento in luoghi non adatti (non è così raro vedere confezioni di acque minerali impilate all'aperto ed esposte al sole in piena estate), determina spesso comparsa di odori e sapori sgradevoli, spie queste di alterazioni del materiale plastico dei contenitori per l'eccessivo riscaldamento con cessione di molecole complesse. Invece si possono avere odori di muffa quando l'immagazzinamento avviene in ambienti umidi senza ventilazione, inoltre la rottura di qualche confezione per una movimentazione dei pallet poco attenta, produce le condizioni adatte affinché all'interno del film termoretraibile che li avvolge, si possano sviluppare muffe e cattivo odore compromettendo l'intera partita.

Abbiamo potuto accertare come in molti casi le cause di alterazione del sapore e odore dell'acqua erano dovute al deterioramento per umidità dei brick o dei fardelli in cartone che tenevano riunite le confezioni di bottiglie in vetro.

Anche l'immagazzinamento di acqua minerale assieme ad altra merce presso piccoli esercizi commerciali, può costituire fonte di possibili contaminazioni. Ad esempio: la rottura di una bottiglietta di "smacchiatore", (spesso costituito da idrocarburi clorurati), merce diffusa anche nei negozi che commercializzano acque minerali, determinerà rapidamente la migrazione di queste sostanze all'interno dei contenitori di acqua eventualmente presenti nelle vicinanze, specialmente se l'ambiente non è ventilato e se non si provvede rapidamente alla rimozione della sostanza sversata. Negli anni scorsi, quando questi fenomeni di contaminazione erano poco conosciuti, il ritrovamento di quantitativi elevati di trielina in alcune bottiglie di acqua minerale di una nota marca determinò ispezioni ed indagini presso le strutture produttive con grave danno per l'immagine dell'Azienda; in realtà la contaminazione era avvenuta con le modalità sopra indicate e nessuna responsabilità era da ascrivere al produttore (10). Analogamente, lo sversamento di altri prodotti (formulati detergenti, oli, cosmetici ecc.) oppure la sola vicinanza a prodotti dall'odore molto intenso possono alterare i caratteri organolettici dell'acqua ("contaminazione per contiguità").

Sulla carica batterica delle acque minerali confezionate e sulla sua evoluzione nel tempo sono stati condotti molti studi. Essa dipende essenzialmente dalla qualità microbiologica e chimica dell'acqua al momento del confezionamento, dal tipo di contenitore, dalle sue condizioni igieniche e dalle condizioni di conservazione.

Sarebbe opportuno che ciascuna azienda promuovesse ricerche in tal senso sui propri prodotti per tenerne poi conto nel *Sistema Qualità* adottando i giusti provvedimenti di protezione per prevenire alterazioni della qualità del prodotto nella fase di distribuzione. Si possono verificare alterazioni dei caratteri organolettici per il rilascio di metaboliti batterici anche a partire dalla degradazione di sostanze emesse dai materiali plastici (11, 12), oppure la comparsa in particolari condizioni di ione nitroso per riduzione dei nitrati ad opera di alcune specie batteriche (13, 14).

Sarebbe auspicabile che le future disposizioni in materia di acque minerali prevedessero la possibilità di

poter effettuare un trattamento di filtrazione sterilizzante dell'acqua all'imbottigliamento. Questo dovrebbe evitare che accidentali contaminazioni batteriche, che possono avvenire in varie parti degli impianti sempre più complessi, possano compromettere la qualità del prodotto e la salute del consumatore. La filtrazione non deve essere un sistema di potabilizzazione per imbottigliare acque di qualità microbiologica scadente all'origine, ma solo un'ulteriore garanzia di qualità per il consumatore. L'acqua, che deve essere batteriologicamente pura alle scaturigini, deve poter mantenere questo requisito fino al consumo e non essere qualitativamente compromessa da contaminazioni batteriche accidentali all'imbottigliamento che dovrà comunque essere condotto con il massimo rigore igienico.

4) Distribuzione e consumo

La fase finale di utilizzo in ambiti di modesto consumo (ristoranti, bar e ambito familiare) è quella durante la quale si possono manifestare vistose alterazioni dei requisiti di qualità, a volte con rilevanti ricadute sulla salute dei consumatori. Generalmente le acque minerali in bottiglie lasciate aperte nei frigoriferi possono acquisire rapidamente odori particolari (quasi mai gradevoli), l'immagazzinamento in ambienti malsani-umidi determina nelle acque l'odore di muffa, prodotto da molecole che possono penetrare nelle confezioni attraversando sia la barriera in materiale plastico, sia le guarnizioni dei tappi a corona che chiudono le bottiglie in vetro oppure impregnandone l'esterno (cartone del brik, etichette ecc.). Dati in nostro possesso indicano che una bottiglia di acqua minerale chiusa, posta in un armadietto in un ambiente dove erano state effettuate operazioni di verniciatura, aveva assorbito solventi fino a 450 µg/L.

Anche nell'ambito domestico si possono produrre alterazioni da esposizione a fonti di calore nonostante i consigli riportati dal produttore in etichetta. Basti pensare alle bottiglie stipate al sole sul balcone di casa oppure a quelle conservate in cantina accanto alla caldaia da riscaldamento. L'abitudine di bere direttamente dalla bottiglia può determinare inavvertitamente l'immissione di sostanze estranee nelle bottiglie (frammenti di alimenti o farmaci) che solo più tardi vengono scoperte con grande disappunto del consumatore.

Casi abbastanza ricorrenti e di una certa risonanza scambiati per difetti di produzione si verificano quando il contenitore per l'acqua minerale viene impiegato per usi non appropriati, spesso per contenere soluzioni di disinfettanti, solventi o detergenti, sostanze di largo impiego sia in ambito familiare che nei pubblici esercizi. Si sono avute da varie zone del nostro Paese segnalazioni per presenza di tali composti in bottiglie di acque minerali: in realtà, svolte le dovute indagini, nessuna Azienda di produzione è mai risultata responsabile di tali alterazioni. E' inevitabile che qualcuno finisca per bere o somministrare ad altri, scambiando per acqua, liquidi destinati ad altri usi ma conservati in bottiglie per acque minerali correttamente etichettate.

Comunque, il rinvenimento di detersivo, caustici, ipoclorito di sodio, in bottiglie di acque minerali aperte consegnate su denuncia del consumatore, potrebbe essere imputato alla responsabilità della Azienda imbottigliatrice che comunemente usa alcune di queste sostanze durante le operazioni del lavaggio bottiglie o di sanificazione. Raramente si sono manifestati episodi di questo genere grazie a corrette procedure che prevedono il risciacquo delle bottiglie e delle parti dell'impianto venute in contatto con il prodotto sanificante, quasi sempre impiegato in concentrazioni molto basse.

Otto anni di controlli: i risultati

Nella nostra provincia, si verificano annualmente da parte di consumatori varie consegne ai Servizi di Igiene Pubblica delle Aziende Sanitarie, ai Nuclei Antisofisticazione e Sanità dei carabinieri (NAS) o ad altri organi di polizia, di campioni costituiti da una sola bottiglia aperta, con acqua minerale contaminata dalle sostanze più varie, nella maggior parte dei casi da resti di cibo, materiale farinaceo e perfino farmaci, comunque da materiale estraneo. Il prelievo di campioni in seguito a segnalazioni è previsto al punto A.7 (Norme generali) della Circolare M. Sanità n. 19 del 12 maggio 1993: *“Eventuali campioni presentati aperti o in confezioni non più integre verranno sottoposti ad analisi...”*. La Circolare 19/93 precisa inoltre che per i campioni presentati aperti o in confezioni non più integre *“Le analisi eseguite sui campioni in questione, qualora sfavorevoli, non potranno essere utilizzate ai fini di provvedimenti contingibili ed urgenti, ma si procederà ai necessari campionamenti su confezioni dello stesso lotto, previa comunicazione all'azienda produttrice”*. Nonostante la chiarezza di questi enunciati, sono stati aperti procedimenti giudiziari nei confronti di Aziende produttrici di acque minerali, che come è ovvio, si sono risolti con assoluzioni o non luogo a procedere.

La conseguente ricerca su confezioni integre appartenenti allo stesso lotto, raramente conferma le alterazioni del campione consegnato. In otto anni di indagini, dal 1992 al 1999, solo in 3 casi su 93 segnalazioni, le anomalie erano estese ad altre confezioni appartenenti allo stesso lotto a conferma della causa all'origine; di solito l'inconveniente è limitato ad una singola confezione. Premesso che lo stesso campione poteva presentare più di un difetto, dalla tabella 2 si evidenzia che le anomalie riscontrate su acqua contenuta in

vetro prevalgono nettamente rispetto a quelle in PET tenendo anche conto della diversa diffusione dei due tipi di contenitore. Ciò depone a sfavore del riutilizzo delle bottiglie di vetro e individua la criticità nelle operazioni di lavaggio. Infatti l'inconveniente più frequente è la presenza di materiale estraneo adeso alle pareti della bottiglia, non asportato dal lavaggio e non evidenziato dai controlli visivi o elettronici, che diventa substrato per varie specie di microrganismi con alterazione anche dei caratteri organolettici. Circa il rinvenimento di farmaci, in più di una occasione abbiamo trovato un noto prodotto che, inizialmente incolore, conferisce all'acqua un colore giallo paglierino. Non sappiamo se la contaminazione è stata accidentale o il risultato di uno scherzo di cattivo gusto. Comunque in questo, come in altri casi, possiamo ipotizzare il sabotaggio o il tentativo di screditare questa o quella marca..

ANOMALIA	Tipo di contenitore di acqua minerale naturale		
	PET	VETRO	BRIK
Odore sgradevole	13	3	6
Colore alterato o torbidità	3	2	0
Particelle solide inerti	5	16	1
Corpi estranei grossolani	2	6	1
Lavaggio inadeguato	0	8	-
Batteri indicatori	3	7	0
Muffe	6	12	0
Alghe	3	2	0
Protozoi	0	1	0
Residui alimentari	1	3	1
Farmaci	5	1	0

Tabella 2 - Principali anomalie riscontrate su 93 campioni di acque minerali presentati aperti da consumatori agli organi del Servizio Sanitario e ad altre strutture di controllo (Nuclei Antisofisticazione e Sanità dei Carabinieri - NAS) della provincia di Firenze (Anni 1992 - 1999).

Per quanto riguarda il controllo di acque minerali confezionate prelevate sia alla produzione che alla distribuzione negli stessi anni dagli organi di vigilanza delle Aziende Sanitarie (campioni ufficiali ¹), su 570 campioni solo 13 (2,3 %) sono risultati non regolamentari (Tabella 3).

ANOMALIA	Tipo di contenitore di acqua minerale naturale		
	PET	VETRO	BRIK
Odore sgradevole	1	1	2
Colore alterato o torbidità	-	1	-
Particelle solide inerti	1	1	-
Corpi estranei grossolani	-	1	-
Nitrati > 45 mg/l	-	1	-
Idrocarburi	1	-	-
Batteri indicatori	0	0	0
Muffe	-	2	-
Alghe	1	-	-

Tabella 3 - Principali alterazioni dei requisiti di qualità riscontrate su alcuni dei 570 campioni ufficiali di acque minerali prelevati dal Servizio Sanitario e da altre strutture di controllo (Nuclei Antisofisticazione e Sanità dei Carabinieri - NAS, ecc.) della provincia di Firenze (Anni 1992 - 1999).

Questa percentuale può sembrare a prima vista elevata ma bisogna considerare che buona parte di questi campioni provengono da prelievi mirati a seguito di segnalazioni di difetti che comunque sono stati limitati a poche confezioni e raramente hanno interessato interi lotti di produzione. Se poi rapportiamo i campioni non

¹ Sono definiti "campioni ufficiali" quelli eseguiti come disposto dalle Circolari del Ministero della Sanità (8; 15)

regolamentari agli elevati quantitativi di acque minerali commercializzati sul territorio controllato ci rassicuriamo della irrilevanza del fenomeno. Come riportato in precedenza le alterazioni della qualità delle acque minerali avvengono prevalentemente nelle fasi di stoccaggio finale e spesso nelle piccole distribuzioni. Ad esempio, le contaminazioni da idrocarburi e le anomalie per odori sgradevoli riscontrate sono sempre relative a poche confezioni e non hanno mai interessato la produzione. I nitrati in concentrazione elevate costituiscono invece gravi compromissioni della risorsa: l'unico caso riscontrato durante questi anni ha determinato l'abbandono della produzione.

Durante la fase di controllo analitico è infine indispensabile differenziare l'eventuale variazione di composizione di un'acqua minerale (e conseguentemente la mancata corrispondenza a quanto riportato in etichetta) dalla conformità all'art. 6 del D.M. 542/92. Nel primo caso, il riferimento normativo è costituito dagli intervalli di tolleranza indicati al punto B3 della Circolare 19/93 del Ministero della Sanità (che ricorda che tali intervalli sono indicativi). A meno che non venga imbottigliata un'acqua non autorizzata, la variazione di composizione non costituisce mai un rischio per il consumatore, ma una difformità per la quale sono previsti precisi strumenti di regolarizzazione (monitoraggio per un certo tempo per valutare i trend parametrici, eventuale modifica dell'etichetta). Invece nel caso in cui si osservi superamento dei limiti indicati nell'articolo nell'art. 6 del D.M. n° 542/92, l'acqua non ha più i requisiti per essere commercializzata, così come indicato al punto B. 2 della Circolare 19/93: *“L'accettabilità di un'acqua minerale è condizionata al non superamento dei limiti indicati nell'art. 6 del D.M. n° 542/92”*.

Conclusioni

L'applicazione della normativa relativa alle acque minerali naturali e le ultime disposizioni in fatto di autocontrollo determinano generalmente dei percorsi sicuri per quanto riguarda l'estrazione dal giacimento, la fase di adduzione agli impianti di confezionamento e di imbottigliamento. Anche il trasporto, per lunghi tragitti, condotto con i criteri che tengono conto della particolarità della merce "acqua minerale", non dovrebbe determinare alterazioni della qualità del prodotto. Rimane il rischio per qualche azienda che opera in modo discontinuo e con distribuzione comunque a livello locale. Prodotti alterati sono poco frequenti e riguardano di solito singole confezioni (lavaggio inadeguato dei contenitori a rendere). Ulteriori miglioramenti possono essere conseguiti con l'applicazione da parte dei produttori di un idoneo sistema di autocontrollo in applicazione del D. Lgs. 155/97 sull'igiene dei prodotti alimentari.

Rimangono critiche le fasi finali della distribuzione (vendita al dettaglio e consumo), anche per la difficoltà di controllo e di applicazione di norme di salvaguardia del prodotto. Quando le acque minerali vengono distribuite al dettaglio, il personale addetto non sempre è preparato ad applicare i corretti criteri di trasporto e immagazzinamento. L'ultima fase, quella del consumo, è sicuramente fuori da ogni controllo e affidata solo al buon senso del consumatore. Al momento, i numerosi interventi di analisi presentano solo il vantaggio di tranquillizzare chi ha presentato il campione difettoso, ma sono anche un costo non trascurabile sia per le strutture analitiche di controllo, che per i Servizi delle Aziende Sanitarie che in alcuni casi devono procedere con atti amministrativi complessi, talvolta fino ad interessare la magistratura.

Difficilmente i controlli casuali possono evidenziare le alterazioni dei requisiti di qualità delle acque minerali a meno che non sia aumentato considerevolmente il numero dei campioni prelevati. Ma questa via è poco praticabile per i costi elevati a carico degli organi di controllo; la frequenza e numerosità di campionamento praticata nella realtà della provincia di Firenze poteva essere un compromesso soddisfacente.

La soluzione del problema sta nelle disposizioni che hanno introdotto l'autocontrollo nelle aziende produttrici. Solo la consapevolezza ed il rispetto di precise regole da parte di quanti operano nella filiera produttiva fino alla distribuzione possono garantire la qualità di un prodotto delicato come l'acqua minerale. Bisogna tuttavia precisare che il controllo del processo di produzione non esclude il controllo ufficiale che non deve più limitarsi ad un semplice campionamento di prodotto da analizzare per accertarne la conformità ma deve essere soprattutto una verifica dell'applicazione delle norme di buona fabbricazione. Il disimpegno dalla vigilanza sulla qualità dei prodotti alimentari è una scelta inaccettabile se si vuole perseguire la tutela della salute dei consumatori.

BIBLIOGRAFIA

1. Zanasi A., Brazzorotto C. - *Guida alle acque minerali italiane in bottiglia* - Copyright GM Servizi s.a.s. IV Edizione, 2000, Ferrara.
2. 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 17.2.1992).
3. Ministero della Sanità: Decreto 12 novembre 1992 n° 542. Regolamento recante i criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali. (G.U. n° 8 del 12.1.1993).
4. Decreto Lgs. 4 agosto 1999 n° 339: Disciplina delle acque di sorgente e modificazioni al D.Lgs. 25 gennaio 1992, n° 105, concernente le acque minerali naturali, in attuazione della direttiva 96/70/CE. (G.U. n° 231 del 1.10.1999).
5. 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 13.6.1997).
6. NACMCF (National Advisory Committee on Microbiological Criteria for Food). *Hazard analysis and critical control point system*. International Journal of Food Microbiology 16, 1 – 23 (1992).
7. Norme UNI EN ISO Serie 9000. UNI, Milano 1994.
8. Circolare del Ministero della Sanità n° 19 del 12 maggio 1993 - Analisi chimiche e chimico fisiche di acque minerali naturali.
9. Innocenti A., Giacosa D., Segatori M. – *La clorazione delle acque destinate al consumo umano* . L'ACQUA 6/1999 pag. 69,77.
10. Abbondanza C., Corradetti E., S. Kerkeni, S. Orilisi, W. Vignaroli e E. Benetti. – *Contaminazione da trielina dell'acqua minerale in contenitori di polivinilcloruro (PVC)*. Boll. Chim. Igien. 43, 345, (1992).
11. Pagnoni U. M., Caroli L. - *La contaminazione del prodotto imbottigliato*. Acque minerali e soft drinks. Atti del 1° Congresso Internazionale. Firenze 15/17 maggio 1996, Pacini Editore.
12. Guerzoni M. E., Lanciotti R., Sinigallia M., Gardini F. - *Analysis of the interaction between autochthonous bacteria and packaging material in PVC bottled mineral water*. Microbiol. Res., 149, 115 - 22, 1994.
13. Leoni V., Castro A., Simeone A.M. - *Nitriti, nitrati e comportamento microbiologico di acque minerali confezionate in contenitori di diverso tipo*. Boll. Chim. Lab.Prov., 33, 611 (1982).
14. Leoni V., Fabiani L., Pupi M. ed altri - *Ulteriori osservazioni sulla formazione dello ione nitroso durante la conservazione di un'acqua minerale in diverse condizioni sperimentali e caratterizzazioni microbiologiche*. Boll. Chim. Igien., 41, 481 (1990).
15. Circolare del Ministero della Sanità n° 17 del 13 settembre 1991 - Analisi microbiologiche di acque minerali naturali.

* * *