

# OLTREPÒ PAVESE: SUOLO, NATURA E ACQUA

## Salice Terme ( PV ) – 13-14 Ottobre 2004

### ACQUE TERMALI: ANALISI DI CONTROLLO

Augusto Galli

ARPA Lombardia – Dipartimento di Bergamo

Responsabile U.O. Laboratorio e Acque Minerali

### PREMESSA

Lo sfruttamento e la valorizzazione delle acque termali sparse sul territorio nazionale sono noti fin dall'antichità; infatti già nel I° sec d.C Plinio il Vecchio. cita la presenza di fonti termali nella sua "Naturalis Historia".

Nell'Impero Romano si diede grande importanza alla questione termale che ebbe un forte sviluppo sotto molti punti di vista a partire dalla cultura del bagno e dell'igiene personale per arrivare allo sfruttamento delle sorgenti per usi terapeutici specifici.

Proprio per il fatto che queste acque vengono utilizzate a fini terapeutici, diventa molto importante sapere che cosa prevede la normativa dal punto di vista dei controlli.

### NORMATIVA

Le acque termali sono acque minerali caratterizzate da una particolare composizione salina; la loro classificazione, da un punto di vista normativo, non è affatto semplice anche se presentano molti elementi comuni alle tradizionali acque minerali.

La Direttiva Europea 80/777CEE(1), da cui trae origine il Decreto L.vo 25 gennaio 1992 n. 105 (2) sulle acque minerali, esclude che le acque termali siano soggette alla stessa normativa; infatti all'art. 2 si legge: "*la presente Direttiva non si applica alle acque minerali naturali utilizzate ai fini curativi alla sorgente degli stabilimenti termali o idrotermali*".

A tutt'oggi, la legislazione italiana in materia, D. L.vo 105/92 (2)– DM 542/92 (3) e succ. modifiche - DL 13/01/93 (4)– DM 339/99 (5) – DM 31/05/2001 (6)- DM 29/12/2003 (7) e succ. rettifica, non fa cenno alle acque minerali naturali utilizzate ai fini curativi negli stabilimenti termali.

La legge 24 ottobre 2000 n. 323 (8) " Riordino del settore termale, la più recente in ordine di tempo, definisce Acque Termali: "...*le acque minerali naturali di cui al regio decreto n. 1924 del 28/09/1919 e succ. modifiche, utilizzate ai fini terapeutici*".

Sarebbe utile avere maggior chiarezza su quelle che sono le successive modifiche in quanto il quadro normativo appare abbastanza confuso, e tale confusione è andata man

mano aumentando con la pubblicazione delle 2 Circolari del Ministero della Sanità, la n. 17 del 1991 (9) e la n. 19 del 1993 (10).

La Circ. Min. n° 17 (9), relativa a campionamenti ed analisi per quanto attiene la parte microbiologica, recita al 6 e 7 capoverso: "...restano esclusi dalla presente disciplina i campionamenti da effettuarsi agli stabilimenti termali, in attesa di risolvere la problematiche relative alla costruzione, manutenzione e vigilanza sulle piscine termali che, come è noto, costituisce parte rilevante degli impianti termali." Non risulta che siano state emanate normative successive.

La Circ. Min. n° 19 (10), relativa alle analisi chimiche e chimico fisiche, al punto A2, riporta invece le modalità di campionamento che devono essere eseguite sia da parte degli organi sanitari competenti che da parte dell'aziende "Agli impianti termali per acque destinate ad uso interno."

Tali campionamenti dovrebbero essere eseguiti dagli organi competenti almeno in due punti dell'impianto a monte dell'utilizzo, all'inizio di ogni stagione termale e almeno una volta all'anno.

La scarsa chiarezza può trarre origine dal fatto che talune acque termali utilizzate nelle cure idropiniche presso gli stabilimenti termali sono anche imbottigliate e messe in commercio.

## **ANALISI**

La qualità delle acque termali è sempre stata oggetto di sistematico controllo sia da parte degli organi competenti ( ASL – ARPA ) sia da parte delle stesse aziende produttrici ( autocontrollo ) .

La procedura per i controlli chimici, chimico-fisici e microbiologici rispecchia la prassi prevista per le acque minerali, mirando essenzialmente a stabilire la conformità dei prodotti a quanto disposto dalle legislazioni vigenti.

Il Decreto 12 Novembre 1992 n° 542 (3), oltre a fissare criteri di valutazione delle caratteristiche idrogeologiche, chimiche, chimico fisiche e microbiologiche, stabilisce che le domande di riconoscimento debbano essere corredate da almeno 4 analisi eseguite nelle quattro stagioni da laboratori autorizzati in base al Decreto del Capo del Governo del 7 Novembre 1951 e sue integrazioni.

All'art. 5 dello stesso Decreto, modificato il 29/12/2003 (7), si trova un elenco di 23 parametri che devono essere determinati e per i quali non è stato fissato alcun limite in quanto considerati caratterizzanti l'acqua.

## Art. 5

Dalle analisi chimiche e fisico-chimiche deve risultare la determinazione dei seguenti parametri relativi all'acqua minerale, oltre alla temperatura dell'aria al momento del prelievo:

- 1) Temperatura alla sorgente
- 2) Concentrazione degli ioni idrogeno (pH) alla temperatura dell'acqua alla sorgente
- 3) Conducibilità elettrica specifica a 20°C
- 4) Residuo fisso a 180°C
- 5) Ossidabilità
- 6) Anidride carbonica libera alla sorgente
- 7) Silice
- 8) Bicarbonati
- 9) Cloruri
- 10) Solfati
- 11) Sodio
- 12) Potassio
- 13) Calcio
- 14) Magnesio
- 15) Ferro disciolto
- 16) Ione ammonio
- 17) Fosforo totale
- 18) Grado solfidrometrico
- 19) Stronzio
- 20) Litio
- 21) Alluminio
- 22) Bromo
- 23) Iodio

Sono i cosiddetti parametri di base in grado di fornire un'impronta di un'acqua e orientare l'analista per le determinazioni successive.

Le analisi di questi parametri sono condotte con le tecniche tradizionali quali la potenziometria, la gravimetria, la cromatografia ionica, la spettrometria UV-VIS e di Assorbimento Atomico.

Le difficoltà che a volte si incontrano sono date proprio dalle notevoli quantità di sali presenti nelle acque termali. Non dimentichiamo che queste mostrano un esteso campo di valori per quanto riguarda il residuo fisso: si va da quelle a bassissima mineralizzazione fino ad acque con residuo di 20-30 grammi /litro.

Le difficoltà in questi casi sono rappresentate dalle interferenze che si possono avere nella determinazioni di alcuni anioni o cationi in presenza di migliaia di mg/l si specie ioniche simili

( tracce di bromuri accanto a migliaia di mg/l di cloruri oppure tracce di potassio e stronzio in acque che contengono 1000 o 2000 mg/l di sodio ).

Sempre al Capo II del Decreto 542 (3) sono elencate 19 sostanze definite come contaminanti o indesiderabili che possono essere suddivise in 2 gruppi ben definiti: il primo comprende Nitriti, Nitrati, Cianuri e i cosiddetti metalli tossici ( Cromo,

Mercurio, Cadmio, Piombo ecc. ) mentre il secondo famiglie di contaminanti organici quali Tensioattivi, Oli minerali, Pesticidi, IPA, PCB, Fenoli e Solventi Organoalogenati E' proprio l'art. 6 ad aver generato polemiche, sia per i limiti di alcune sostanze meno restrittivi di quelli per le acque destinate al consumo umano che per la scarsa chiarezza del testo legislativo: dalla sua lettura infatti non si capisce se i valori indicati debbano essere considerati veri e propri limiti oppure soglie oltre le quali diventi obbligatoria la segnalazione in etichetta.

Per i motivi sopracitati il Ministero della Sanità ha emanato il Decreto 31 maggio 2001 che modifica sostanzialmente l'art. 6 del D.M. 542 (3), ridimensionando la notevole discrepanza esistente tra acque minerali e acque potabili in merito ai valori relativi alle sostanze indesiderabili.

Nel "nuovo" art. 6 si specifica che i valori elencati sono veri e propri limiti ma con scarsa chiarezza sono definiti i metodi per la loro determinazione.

Infatti i 6 parametri relativi a contaminanti organici devono risultare assenti al limite di rivelabilità del metodo facendo riferimento ai metodi pubblicati sull'ultima edizione degli Standard Methods.

All'analizzatore si presenta un duplice problema interpretativo: da un lato gli Standard Methods prevedono per alcuni parametri più modalità di analisi, ognuna caratterizzata da un proprio livello di sensibilità, dall'altro risulta sempre più problematico definire l'assenza di una sostanza al limite di rivelabilità del metodo.

Il Decreto 29/12/2003 (7), recepimento della Direttiva 2003/40/CE (11), ha ulteriormente modificato i Decreti precedenti ponendo dei limiti ben precisi sia per quanto riguarda i metalli che per i contaminanti organici a condizioni che si raggiungano determinati limiti di rivelabilità utilizzando metodi riconosciuti a livello nazionale o internazionale.

Rispetto alle precedenti normative non si fa più cenno ai "fenoli" mentre compaiono per la prima volta il "benzene" e alcuni idrocarburi policiclici aromatici con limiti ben definiti ( un limite più basso per il benzo(a) pirene rispetto agli altri ). Il parametro "composti organoalogenati" è sostituito da 2 classi di sostanze con limiti differenti tra loro: la prima comprende gli aloformi e la seconda il tricloroetilene, tetracloroetilene e altri.

	<b>PARAMETRO</b>	<b>LIMITE MASSIMO AMMISSIBILE</b>
1	Antimonio	0,0050 mg/l
2	Arsenico	0,010 mg/l calcolato come As totale
3	Bario	1,0 mg/l
4	Boro	5,0 mg/l
5	Cadmio	0,003 mg/l
6	Cromo	0,050 mg/l
7	Rame	1,0 mg/l
8	Cianuro	0,010 mg/l
9	Fluoruri	5,0 mg/l (1,5 mg/l per le acque destinate all'infanzia)
10	Piombo	0,010 mg/l
11	Manganese	0,50 mg/l
12	Mercurio	0,0010 mg/l
13	Nichel	0,020 mg/l
14	Nitrati	45 mg/l (10 mg/l per le acque destinate all'infanzia)
15	Nitriti	0,02 mg/l
16	Selenio	0,010 mg/l

<b>N°</b>	<b>PARAMETRO</b>	<b>LIMITE MINIMI DI RENDIMENTO RICHIESTI AI METODI ANALITICI (LMRR) (µg/l)</b>
1	Agenti tensioattivi	50 (come LAS)
2	Oli minerali – idrocarburi disciolti o emulsionati	10
3	Benzene	0,5
	Idrocarburi policiclici aromatici	0,006
	Benzo(a)pirene	0,003
	Benzo(b)fluorantene	0,006
4	Benzo(k)fluorantene	0,006
	Benzo(g,h,i)perilene	0,006
	Dibenzo(a,h)antracene	0,006
	Indeno(1,2,3-cd)pirene	0,006
	altri	0,006
5	Antiparassitari (singolo composto) (insetticidi, erbicidi, fungicidi, nematocidi, acaricidi, algicidi, rodenticidi, prodotti connessi e i pertinenti metabolici, prodotti di degradazione e di reazione)	0,05
	Aldrin, dieldrin, eptacoloro, eptacoloro epossido (singoli composti)	0,01
6	Policlorobifenili (per singolo congenere)	0,05

7	Composti organoalogenati che non rientrano nelle voci 5 e 6 (singolo composto): cloroformio, clorodibromometano, diclorobromometano, bromoformio	0,5
	Tricloroetilene, tetracloroetilene, 1,2-dicloroetano ed altri	0,1

Nelle acque termali si possono riscontrare tenori di certi elementi ( boro, arsenico, bario e altri ) superiori ai valori limite previsti per la acque minerali imbottigliate: ciò non deve destare meraviglia perché il loro uso è limitato nel tempo e l'ambito di impiego è sotto il controllo medico, inoltre alcuni elementi possono determinare l'attività farmacologia delle acque termali.

Dal punto di vista legislativo, per poter fare chiarezza su questo aspetto delicato, a più riprese Federterme ha posto quesiti al Ministero della Sanità: il primo a richiedere *“esplicita declaratoria di totale esclusione delle acque termali dal campo di applicazione del decreto 542 per quanto riguarda le sostanze contaminanti”* e il secondo a chiedere che non vengano applicate le tolleranze di concentrazione previste dalla Circolare Ministeriale n. 19 quale principio di costanza di composizione dell'acqua, tenendo conto della forte mineralizzazione di talune acque termali.

Il Ministero della Sanità con note 14834 del 23/07/93 e 14890 del 19/10/93 precisa che non si possano applicare i limiti dell'art. 6 in quanto tale articolo si riferisce esclusivamente alle acque minerali imbottigliate, anche se, al capoverso successivo, indica che *“ non si può non tenersi conto dei limiti fissati nel suddetto art. 6, trattandosi di limiti relativi a sostanze contaminanti o indesiderabili “*. Questa *“ risposta sibillina”*, a nostro avviso, non contribuisce a far luce sull'argomento.

Per quanto riguarda le tolleranze, queste debbano essere considerate puramente indicative, pur dovendo verificare periodicamente che restino sensibilmente costanti i rapporti di concentrazione tra i componenti principali.

## CONCLUSIONI

Si auspica che al più presto il Legislatore faccia chiarezza su questo tema per rendere più semplice ed efficace il compito di chi è preposto al controllo e per valorizzare la grande risorsa che rappresentano le terme in Italia. Per antica tradizione esse infatti costituiscono un sistema di cura valido per diverse patologie e favorisco il turismo terapeutico a livello internazionale.

## BIBLIOGRAFIA

1. Direttiva 80/777/CEE 15 luglio 1980, -- *Riavvicinamento delle legislazioni degli stati membri sull' utilizzazione e la commercializzazione delle acque minerali naturali.*
2. Decreto legislativo 25 gennaio 1992, n°105 – *Attuazione della direttiva 8/777/CEE relativa all' utilizzazione e alla commercializzazione delle acqua minerali naturali* (G.U. n°39 del 17/02/1992)
3. Decreto ministeriale 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).
4. Decreto ministeriale della Sanità 13 gennaio 1993 – *Metodi di analisi per le caratteristiche microbiologiche e di composizione delle acque minerali naturali e modalità per i relativi prelievi di campioni* (G.U. n°14 del 19/01/1993)
5. Decreto legislativo 4 agosto 1999, n°339 – *Disciplina delle acque di sorgente e modificazioni al decreto legislativo 25 gennaio 1992, n°105, concernente le acque minerali naturali, in attuazione della direttiva 96/70/CE.*
6. Decreto 31/05/2001 – *Modificazioni al decreto 12 novembre 1992 , concernente il regolamento recante i criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali* (G.U. n°147 del 27/06/2001)
7. Decreto 29 dicembre 2003 – *Attuazione della direttiva n° 2003/40/CE della Commissione nella parte relativa ai criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali di cui al decreto ministeriale 12 novembre 1992, n°542, e successive modificazioni, nonché alle condizioni di utilizzazione dei trattamenti delle acque minerali naturali e delle acque di sorgente –* (G.U. n°302 del 31/12/2003)
8. Legge 24 ottobre 2000 n°323 – *Riordino del settore termale* (G.U. n°261 del 8 novembre 2000)
9. Circolare del Ministero della Sanità n°17 del 13 settembre 1991 – *Analisi microbiologiche di acque minerali naturali.*
10. Circolare del Ministero della Sanità n°19 del 12 maggio 1993 – *Analisi chimiche e chimico – fisiche di acque minerali naturali.*
11. Direttiva 2003/40/CE della Commissione del 16 maggio 2003, *che determina l'elenco, i limiti di concentrazione e le indicazioni di etichettatura per i componenti delle acque minerali naturali, nonché le condizioni di utilizzazione dell'aria arricchita di ozono per il trattamento delle acque minerali naturali e delle acque sorgive.*
12. Temporelli, G. 2003 – *L'acqua che beviamo-* Franco Muzzio Editore, Roma
13. Quaderni di igiene pubblica e veterinaria 16 – *Le acque minerali naturali. Principali caratteristiche, tecniche di analisi, legislazione.-* Edizioni Regione Toscana 2003.