

Caratterizzazione del chimismo delle Acque dell'Appennino Meridionale: risultati di una indagine decennale sull'Acqua Minerale effervescente naturale "Lete"

Chemical Characterization of Appennino Meridionale waters: ten years analysis (1998/2008) of "Acqua Lete"

L. RASTRELLI¹, P. BRANCACCIO², I. PAOLILLO¹, A.L. PICCINELLI¹, F. DE SIMONE¹

¹Università degli Studi di Salerno, LICA (Laboratorio di Idrologia e Chimica degli Alimenti) Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Via Ponte don Melillo, 84084, Fisciano (SA), Italy.

²Università degli Studi di Napoli "Federico II", Istituto di Medicina dello Sport.

RIASSUNTO

Nell'ambito di uno studio volto alla caratterizzazione chimico-fisica delle acque che nascono dall'Appennino Meridionale in Campania, sono esposti i risultati delle analisi effettuate sul chimismo dell'Acqua Lete nel corso del decennio 1998-2008. Le analisi di numerosi campioni prelevati con scadenza quadrimestrale presso la sorgente ricadenti nell'area di concessione mineraria "Lete" hanno riguardato la determinazione dei 23 parametri chimico-fisici caratterizzanti previsti dal D.M. 542/92 allo scopo di valutare la qualità delle acque e considerare eventuali variazioni del chimismo nel periodo considerato. È stata rivolta inoltre attenzione alle analisi delle *sostanze indesiderabili o contaminati* di natura inorganica ed organica in linea con i decreti ministeriali succedutisi e che hanno stabilito di volta in volta nuovi parametri e nuove metodi per effettuare le valutazioni. L'Acqua Minerale Lete oltre ad avere caratteristiche chimico-fisiche peculiari per la presenza di CO₂, calcio e bicarbonati e lo scarso contenuto di sodio ha mostrato un ampio margine di sicurezza d'uso con valori di contaminazione sempre al di sotto dei limiti di rilevabilità dei metodi, evidente segno della purezza e dell'integrità sia delle aree di ricarica della falda che delle aree prossimali all'utilizzazione delle risorse acquifere.

ABSTRACT

Water is essential for life and contains minerals which play an important role in human nutrition. The market of mineral water has been growing steadily over the last few years. Italy is the country with the highest production and consumption in the world. Società Generale delle Acque Minerali produces two of Italy's best known brands of mineral water (Acqua Lete and Acqua Prata). This study presents the concentrations of about 29 metals and ions in 30 different samples of Acqua Lete mineral water analysed for ten years from 1998 to 2008. The analysis shows that Acqua Lete is rich in natural elements that unequivocally characterise its taste and quality. Acqua Lete showed calcium (Ca) concentrations of 311.9-334.1 mg/L, magnesium (Mg) levels of 13.93-15.14 mg/L and bicarbonate (HCO₃) levels of 956.5-998.7 mg/L, implying very high calcium and bicarbonate mineral water. Such waters may make a substantial contribution to the daily intake of Ca high water consumers. Chemical analysis of inorganic and organic contaminants reported in Italian drinking water regulation (D.M. 29/12/2003), was performed on all Acqua Lete samples collected from 1998 to 2008. The analysis was performed according to APAT IRSA-CNR Methods. All water samples were found to be completely free of organic and inorganic contaminants.

PAROLE CHIAVE

Appennino Meridionale, Caratterizzazione chimica, Acque bicarbonato-calciche, Acqua Lete, Decennio 1998/2008.

KEYWORDS

Appennino Meridionale, Mineral Water, Chemical Characterization, Acqua Lete, Years 1998/2008.

INTRODUZIONE

Il contenuto di sali nelle acque naturali dipende essenzialmente, sia sotto l'aspetto qualitativo che quantitativo, dalla composizione chimica e dalle proprietà chimico-fisiche delle formazioni rocciose con le quali l'acqua viene a contatto, nonché dalla durata del contatto stesso. Le sorgenti delle acque minerali "LETE" sono localizzate al piede dell'estremo versante Nord-Occidentale del massiccio del Matese, nel Comune di Pratella, provincia di Caserta; nella medesima regione si realizza tutto il ciclo idrogeologico della falda di acqua minerale, dall'area di ricarica ai processi di mineralizzazione ed al deflusso sotterraneo verso i recapiti sorgivi nella bassa valle del Fiume Lete. I riferimenti topografici sono IGM 25000 Foglio 161 quadrante III-NE, cartografia 1:25000 della Provincia di Caserta Tav. 2 Capriati al Volturmo quadrante 161-III.

L'assetto stratigrafico e strutturale del Matese è stato da sempre, per la sua complessità, oggetto di numerose dispute scientifiche; la maggior parte di questa dorsale montuosa è compresa nel "Foglio n° 161 Isernia" della carta geologica d'Italia. L'acquifero, che si estende su tutta l'area dell'attuale concessione, si identifica sotto l'aspetto geologico-stratigrafico, ad una formazione descritta come "dolomie e calcari dolomitici allo stato cataclastico".

Nel caso delle acque coltivate nella concessione Lete, nelle aree di ricarica della falda le litologie con cui il flusso idrico viene in contatto e da cui l'acqua acquista la mineralizzazione ionica sono in massima parte formate da rocce carbonatiche (calcari, calcari dolomitici e dolomie) ed in minima parte e solo in superficie da suoli residuali di processi carsici (terre rosse) misti a ceneri vulcaniche (vulcanismo di Roccamonfina).

Nel percorso ipogeo le acque pertanto interagiscono praticamente solo con rocce calcaree e subordinatamente calcareo-dolomitiche. I calcari dolomitici hanno come costituente caratteristico la dolomite, un vero e proprio sale doppio di calcio e magnesio $[MgCa(CO_3)_2]$.

Le acque di etichetta "Lete" oltre al primo processo di mineralizzazione comune a tutte le acque del "ciclo lungo", vengono, in un secondo tempo, arricchite di CO_2 di origine endogena; questa seconda mineralizzazione è quella che caratterizza l'acqua perché, oltre ad apportare quantità rilevanti di gas carbonico, riattiva ed aumenta la capacità dell'acqua di interagire con le rocce con cui viene ancora in contatto. Questa ulteriore naturale fase di evoluzione geochimica può essere definita come un "secondo processo di mineralizzazione".

Le acque minerali carboniche coltivate nella concessione Lete sono classificate come "bicarbonato calciche" e per l'alto contenuto in CO_2 "effervescenti naturali"; sotto l'aspetto ponderale la CO_2 disciolta supera la somma di tutti gli altri elementi che ne caratterizzano la mineralizzazione.

Nell'ambito di uno studio teso alla valorizzazione del patrimonio idrico e termale della Regione Campania ed in linea con lavori precedentemente pubblicati (1, 2), si riportano i dati di un monitoraggio decennale sulla qualità e sicurezza d'uso dell'Acqua Minerale Lete dell'Appennino Meridionale, marchio leader nel settore delle acque minerali. Le analisi sono state effettuate presso il LICA (Laboratorio di Idrologia e Chimica degli Alimenti) dell'Università di Salerno, struttura certificata UNI EN ISO 9001-2000 (Italcert N° 297/08-D) e autorizzata dal Ministero della Salute (Ministeriale del 27.05.99 n°IX 406/A.G.L. 102/1005h) e dalla regione Campania (Prot. N° 764 del 29.02.2000) a svolgere analisi previste dall'attuale DM 29/12/2003 riguardanti le acque minerali e termali. Nella maggior parte dei casi, i metodi di analisi utilizzati derivano da metodi di riferimento (ISTISAN, IRSA-CNR, UNI e altri). I controlli analitici hanno seguito le disposizioni di cui al decreto ministeriale 12/11/1992, n. 542 (3) e successive modifiche, che stabilisce nell'articolo 5 e nell'articolo 6 che vengano effettuati analisi riguardanti tutti i parametri chimico, chimico-fisici, biologici e microbiologici su campioni di acqua minerale al fine di stabilirne purezza e potabilità nonché per valutare eventuali variazioni dei suddetti. Si è fatto inoltre riferimento agli articoli 1 e 2 e all'allegato II del Decreto del Ministero della Salute datato 29 dicembre 2003, pubblicato in Gazzetta ufficiale n. 302 del 31 dicembre 2003 (4), che fissa i valori massimi ammissibili per i parametri chimici delle acque minerali naturali, la natura ed i limiti massimi ammessi per i contaminanti inorganici ed organici e supera in tal senso i regolamenti 542/1992 e 31/05/2001 (5).

RISULTATI E DISCUSSIONE

Parametri caratterizzanti

Le disposizioni legislative relative alle analisi sulle acque minerali naturali hanno origini molto lontane. Il regio decreto 28/09/1919, n. 1924, definiva le acque minerali come acque di sorgente dotate di attività terapeutica o di caratteristiche igieniche particolari e, pur con modifiche non sostanziali, è rimasto in vigore per più di 70 anni, cioè fino a quando è stata data attuazione alla Direttiva comunitaria

CEE/80/777. Tale citata Direttiva è stata introdotta, in Italia, con il decreto legislativo 25 gennaio 1992, n. 105 (6); questa, è la prima di tre direttive emanate nel corso degli anni dalla Comunità Europea relative al riavvicinamento delle legislazioni degli Stati membri sull'utilizzazione e la commercializzazione delle acque minerali naturali. I decreti attuativi sono: decreto del Ministero della Sanità 12 novembre 1992 n.542, recante il regolamento sui criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali e Decreto 13 gennaio 1993 (7), recante i metodi di analisi per la valutazione delle caratteristiche microbiologiche e di composizione delle acque minerali naturali e modalità per i relativi prelievi dei campioni. Nel Decreto Legge n. 105 del 1992 viene completamente trasformato il concetto di acqua minerale naturale; mentre nel passato la legislazione Italiana aveva privilegiato le proprietà terapeutiche anteponevole a quelle igieniche, con le nuove norme si antepone a tutto: la purezza batteriologica, l'origine profonda, la caratterizzazione in minerali e oligoelementi.

Per quanto attiene gli elementi caratterizzanti di un'acqua minerale, l'articolo 5 del D.M. 542/92 indica i parametri che devono risultare dalle analisi chimiche e fisico-chimiche, oltre alla temperatura dell'aria al momento del prelievo. Nella Tabella 1 si riportano i dati di uno studio decennale (1998/2008) sulla qualità dell' Acqua Minerale Lete, valutata dall'analisi dei principali parametri caratterizzanti indicati nel suddetto articolo. Le analisi hanno riguardato la determinazione dei principali parametri chimico-fisici (temperatura pH, conducibilità elettrica) e quella di una gran serie di anioni e cationi (Tabella 1). Nella maggior parte dei casi, i metodi di analisi utilizzati derivano da metodi di riferimento (ISTISAN, IRSA-CNR, UNI e altri). Nel decennio considerato è stata rilevata una variazione dei parametri che non ha superato il 5%, risultato che dunque evidenzia la purezza e l'affidabilità dell'acqua considerata.

L'acqua Lete (Tabella 1) è risultata essere un'acqua carbonica, bicarbonato-calcica. La classificazione di Marotta e Sica (8) definisce carboniche le acque con contenuto minimo di CO₂ di 300 mg/L, vengono poi ulteriormente distinte le acque carboniche leggere (300-500 mg/L di CO₂ libera), medie (500-1000 mg/L) e forti (>1000 mg/L). In Acqua Lete l'anidride carbonica libera alla sorgente è presente in quantità tale (1890-2012 mg/L nel decennio considerato) da determinare di per se effetti biologici rilevanti. Solitamente le acque carboniche sono per la maggior parte bicarbonate, in tali acque l'elevato contenuto di CO₂ è determinato in prima istanza da

variazioni di pH verso l'acidità; sono infatti le acque acide quelle nelle quali i bicarbonati liberano CO₂, mentre a pH alcalino (>8.5) prevalgono i bicarbonati (HCO₃⁻) e lo ione carbonato (CO₃²⁻). In acqua Lete a pH medi di 6.1 troviamo HCO₃⁻ e CO₂. Diversi autori riportano l'azione positiva sull'apparato digerente da parte di acque bicarbonato-carboniche, in particolare si riportano fenomeni di regolazione della secrezione e del tono delle pareti gastriche, attività colagoga, coleretica e tampone (prevalentemente per l'azione dei bicarbonati) (9). Viene ancora riportata in letteratura l'azione vasodilatatrice della CO₂ a livello della mucosa gastrica con conseguente maggiore assorbimento dell'acqua e dei minerali in essa contenuti, tale effetto di riflesso può indurre un aumento della diuresi (10). Per quanto riguarda i bicarbonati acqua Lete ha presentato valori nel range di 956.5-998.7 mg/L nel decennio considerato nello studio. Si definiscono bicarbonato-alcaline le acque nelle quali prevalgono, accanto allo ione bicarbonato, il catione sodio e spesso il potassio e bicarbonato-alcalino terrose quelle più ricche in calcio e magnesio. Acqua Lete con contenuti modesti di sodio e (4.88-5.01 mg/L) e potassio (1.93-2.11 mg/L) e con valori significativi di calcio (311.9-334.1 mg/L) e magnesio (13.93-15.14 mg/L) riscontrati dalle analisi chimico-fisiche effettuate nel decennio 1998-2008 appartiene al gruppo delle bicarbonato-calciche. La bevuta di acque bicarbonate a digiuno eleva il pH gastrico ed inibisce la secrezione per stimolazione riflessa duodenale. Assunte durante i pasti l'effetto è prosecretorio. L'anione HCO₃⁻ sembra possedere un'attività protettiva specifica sulla mucosa gastrica nei confronti dell'eccesso di secrezione acida, calcio e magnesio sembrano implicati nella liberazione di gastrina e di altri enterormoni (11). A livello duodenale le acque bicarbonate favoriscono l'azione degli enzimi pancreatici. Numerose ricerche hanno indicato l'attività positiva sulla colecistochinina di calcio e magnesio (12).

Un precedente studio ha dimostrato che la somministrazione quotidiana per 10 giorni di Acqua Lete induce una riduzione significativa dei sintomi della dispepsia funzionale (13). Acqua Lete inoltre può essere considerata una sorgente alimentare di calcio (314 mg/L), con azione coadiuvante nella terapia dell'osteoporosi. Diversi studi hanno dimostrato la biodisponibilità del Ca²⁺ nelle acque minerali ricche di calcio, e tra questi una recente metanalisi contenente dati pubblicati fino al 2005 (14). L'assorbimento intestinale del calcio contenuto in tutte le acque minerali testate è risultata simile a quella del Calcio contenuto nel latte negli studi condotti in condizioni sperimentali analoghe (15). Per i soggetti

Tabella 1 – Dati relativi ai parametri caratterizzanti indicati nell'articolo 5 del D.M. 12/11/1992 n° 542, in Acqua Lete (analisi effettuate presso il LICA di Salerno nel decennio 1998-2008)¹.

Parametro	Unità di misura	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	Valori limiti DM 542
Conducibilità elettrica 20°C	µS/cm	1321.4	1240.2	1290.6	1338.1	1256.7	1267.5	1280.5	1297.2	1301.3	1276.6	1336.4	-----
Attività ioni idrogeno	pH	6.14	6.11	6.24	6.12	6.20	6.03	6.01	6.20	6.12	6.17	6.17	-----
Residuo fisso a 180°C	mg/l	878.4	834.9	875.7	841.1	861.0	841.9	845.3	857.2	849.1	835.0	875.1	-----
CO ₂ libera alla sorgente	mg/L	1890.1	1910.1	2010.6	1976.1	1930.6	1935.1	1930.6	1899.1	1924.6	2012.9	1988.8	-----
Silice	mg/l	3.81	3.77	3.80	3.54	3.62	3.61	3.70	3.84	3.71	3.73	3.68	-----
Bicarbonato	mg/l	998.7	960.5	976.5	993.1	980.7	980.9	980.5	966.6	970.4	956.5	990.0	-----
Cloruri	mg/l	8.24	8.42	8.16	7.97	7.82	8.09	8.14	8.11	8.23	8.46	8.43	-----
Solfati	mg/l	6.60	6.42	6.52	6.41	6.84	6.77	6.59	6.53	6.60	6.62	6.84	-----
Nitrati	mg/l	4.34	4.44	4.33	4.67	4.55	4.57	4.59	4.63	4.71	4.46	4.62	10-45
Nitriti	mg/l	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.02
Sodio	mg/l	4.91	4.81	4.80	5.01	4.90	4.91	4.90	4.88	4.81	4.82	4.93	-----
Potassio	mg/l	2.10	2.08	2.11	2.03	2.01	2.04	2.07	1.93	2.06	2.06	2.05	-----
Calcio	mg/l	311.5	311.9	312.4	314.9	334.1	321.2	314.2	318.2	314.7	314.9	313.2	-----
Magnesio	mg/l	15.02	14.91	13.93	14.76	14.97	14.23	14.50	14.51	14.02	15.14	14.72	-----
Ferro disciolto	mg/l	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	-----
Ione ammonio	mg/l	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	-----
Fosforo totale	mg/l	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	-----
Stronzio	mg/l	0.15	0.15	0.16	0.15	0.16	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14	0.15	-----
Litio	mg/l	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	-----

¹Media di tre analisi annuali

affetti da ipertensione arteriosa è consigliabile, oltre all'acqua a bassa concentrazione di sodio (Acqua Lete = 4.9 mg/L), l'utilizzo di acque bicarbonato-calciche. Infatti, un'inadeguata assunzione di calcio è stata correlata a un incremento dell'incidenza d'ipertensione; più precisamente, in soggetti di sesso maschile l'incidenza d'ipertensione aumenta di tre volte quando l'assunzione con la dieta di calcio è inferiore ai 500 mg/die. È stato accertato, altresì, che un'assunzione costante dei livelli raccomandati di calcio contribuisce a ridurre il rischio di malattie cardiovascolari (9).

Contaminanti

I parametri di analisi per la valutazione della composizione e dei requisiti di qualità delle acque minerali e per la verifica dello stato di qualità delle acque minerali naturali nell'ottica della tutela della salute pubblica, 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,

nitriti) 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”*, 20a Edizione 2000 (16).

In generale è bene affermare che tutte le leggi e decreti relativi ai controlli, indicano metodi di riferimento che possono essere sostituiti da altri quando sia dimostrata la loro affidabilità.

Il successivo Decreto 29/12/2003 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 rilevabilità utilizzando metodi riconosciuti a livello nazionale o internazionale, in questo modo recependo la recente Direttiva 2003/40/CE del 16 maggio 2003, dove non si stabiliscono metodi ufficiali di analisi per i vari parametri nelle acque minerali, ma viene espressa chiaramente la possibilità di usare differenti metodi, purché vengano garantite prestazioni analitiche sufficienti e conformi a quanto riportato negli allegati del D.M. Il testo specifica semplicemente che i metodi *“...devono essere quelli che si avvalgono delle più moderne tecniche analitiche e che sono indi-*

Tabella 2 – Dati relativi ai contaminanti inorganici indicati nell' articolo 5 del D.M. 12/11/1992 n° 542, in Acqua Lete (analisi effettuate presso il LICA di Salerno nel decennio 1998-2008)¹.

Parametro	Unità di misura	Risultati 1998-2008	Metodo ²	Limite di rilevabilità	Limite massimo ammissibile (DM 2003)
Antimonio	mg/l	<0.001	3060 APAT IRSA-CNR	0.001 mg/L	0.0050 mg/L
Arsenico	mg/l	<0.0001	3080 APAT IRSA-CNR	0.0001 mg/L	0.010 mg/L calcolato come As totale
Bario	mg/l	<0.1	3090 APAT IRSA-CNR	0.1 mg/L	1.0 mg/L
Boro	mg/l	<0.08	3110 APAT IRSA-CNR	0.080 mg/L	5.0 mg/L
Cadmio	mg/l	<0.002	3120 APAT IRSA-CNR	0.002 mg/L	0.003 mg/L
Cromo totale	mg/l	<0.002	3150 APAT IRSA-CNR	0.002 mg/L	0.050 mg/L
Rame	mg/l	<0.01	3250 APAT IRSA-CNR	0.01 mg/L	1.0 mg/L
Cianuro	mg/l	<0.001	4070 APAT IRSA-CNR	0.001 mg/L	0.010 mg/L
Fluoruri	mg/l	0.078-0.085	4020 APAT IRSA-CNR	0.070 mg/L	5.0 mg/L (1.5 mg/L per acque destinate all'infanzia)
Piombo	mg/l	<0.0002	3230 APAT IRSA-CNR	0.0002 mg/L	0.010 mg/L
Manganese	mg/l	<0.01	3190 APAT IRSA-CNR	0.01 mg/L	0.50 mg/L
Mercurio	mg/l	<0.0001	3200 APAT IRSA-CNR	0.0001 mg/L	0.0010 mg/L
Nichel	mg/l	<0.0004	3220 APAT IRSA-CNR	0.0004 mg/L	0.020 mg/L
Selenio	mg/l	<0.0002	3260 APAT IRSA-CNR	0.0002 mg/L	0.010 mg/L

¹Media di due analisi annuali. ²Le caratteristiche di prestazione della metodica analitica sono quelle riportate nell'Allegato I del D.M. del Ministero della Salute del 29-12-2003.

cati da organismi internazionali o comunitari o nazionali...". Inoltre si aggiunge che "...i livelli minimi di rendimento riportati saranno riesaminati alla luce di nuove metodologie analitiche e di regola ogni tre anni..." Sostanzialmente ogni laboratorio cui sia demandato il controllo sanitario delle acque minerali può scegliere il metodo analitico più idoneo, fatto salvo che abbia i requisiti minimi in termini di sensibilità, accuratezza e precisione.

Nella Tabella 2 si riportano i risultati delle analisi dei contaminanti inorganici in acqua Lete nel decennio 1998/2008. Le analisi hanno riguardato la determinazione di metalli (Sb, As, Ba, B, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se) e anioni inorganici (NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , F^- , CN^-), nella maggior parte dei casi, i metodi di analisi utilizzati derivano da metodi di riferimento (ISTISAN, IRSA-CNR, UNI e altri). Tra i metalli che possono essere presenti nelle acque sono di rilevanza tossicologica quelli comunemente noti come metalli pesanti (Cd, Cr, Pb, Hg, Ni) per i quali la contaminazione naturale è piuttosto rara. La loro origine è infatti quasi sempre antropica: scarichi industriali, attività agricole, ecc. I metalli pesanti, data la loro tossicità, hanno una soglia di concentrazione ammessa molto bassa, dell'ordine dei $\mu\text{g/L}$. Gli effetti tossici dei metalli pesanti sono molteplici e notevoli, a causa della loro persistenza nell'ambiente: gli ioni positivi Cd^{2+} , Hg^{2+} e Pb^{2+} , ad esempio, riescono a sostituire ioni essenziali in reazioni fisiologicamente importanti come il trasporto dell'ossigeno o reazioni enzimatiche. Gli anioni inorganici nitriti (NO_2^-) e

nitriti (NO_3^-) possono essere prodotti in natura dallo ione ammonio oppure da fenomeni conseguenti all'impiego dei fertilizzanti azotati in agricoltura. Lo ione nitrato è infatti presente come componente di sali molto solubili impiegati come fertilizzanti e può passare velocemente nelle acque sotterranee per dilavamento del suolo agricolo. Questi anioni sono precursori di sostanze cancerogene. Altri anioni comunemente presenti in acque contaminate sono i fosfati (PO_4^{3-}) che hanno un'origine quasi sempre antropica, essendo contenuti nei detersivi o nei fertilizzanti.

Fra le sostanze che possono contaminare le acque si trovano numerosi composti organici. Si tratta di sostanze che contengono carbonio e che sono presenti in natura ma che sono anche prodotte dall'attività umana (chimica della plastica, del legno, della carta, del petrolio e derivati, dei solventi e delle vernici). Spesso si tratta di sostanze non degradabili o che impiegano tempi lunghissimi per decomporre. Per questi composti è stato dunque stabilito un livello soglia di sicurezza al di sotto del quale si presume che non si verifichi l'evento patologico. È fondamentale che questi composti organici al momento delle analisi non vengano rilevati. In Tabella 3 sono riportati i dati relativi ai contaminanti organici indicati nell' articolo 6 del D.M. 12/11/1992 n° 542, in Acqua Lete negli anni 1998-2003, in Tabella 4, in linea con le variazioni indicate nell'allegato II del D.M. 29/12/2003, sono riportati i dati relativi ai contaminanti organici in Acqua Lete nel corso degli

Tabella 3 – Dati relativi ai contaminanti organici indicati nell' articolo 6 del D.M. 12/11/1992 n° 542, in Acqua Lete (analisi effettuate presso il LICA Salerno anni 1998-2003)¹.

Parametro	Unità di misura	1998-2003 ²	Limite di rilevabilità (LR)	Valori limiti DM 542
Fenoli	$\mu\text{g/l}$	<0.5	0.5-5.0	Assenti al limite di rilevabilità del metodo
Agenti tensioattivi (MBAS anionici)	$\mu\text{g/l}$	<0.025	0.025	Assenti al limite di rilevabilità del metodo
Oli minerali - disciolti o emulsionati	$\mu\text{g/l}$	<0.5	0.5-10	Assenti al limite di rilevabilità del metodo
Idrocarburi policiclici aromatici	$\mu\text{g/l}$	<0.0001	0.0001-0.02	Assenti al limite di rilevabilità del metodo
Pesticidi e bifenili policlorurati	$\mu\text{g/l}$	<0.001	0.001-0.05	Assenti al limite di rilevabilità del metodo
Composti organoalogenati	$\mu\text{g/l}$	<0.05	0.05-0.20	Assenti al limite di rilevabilità del metodo

¹ Media di due analisi annuali. ² Risultati sono riportati in unica colonna essendo i dati sempre al di sotto dei limiti di rilevabilità dei metodi.

Tabella 4 – Dati relativi ai contaminanti organici indicati nell'allegato II del D.M. 29/12/2003, in Acqua Lete (analisi effettuate presso il LICA Salerno nel corso degli anni 2003-2008)¹.

N.	Parametro	Unità di misura	Risultati 2003-2008 ²	Metodo ³	Limite di rilevabilità DM 2003	LMRR ⁴
1	Agenti tensioattivi	µg/l	<5	5170 APAT IRSA-CNR Tensioattivi anionici 5180 APAT IRSA-CNR Tensioattivi non anionici	5	50 (come LAS)
2	Oli minerali-idrocarburi disciolti o emulsionati	µg/l	<0.05	ISO 9377-2 (2000)	0.05	10
3	Benzene	µg/l	<0.1	5140 APAT IRSA-CNR	0.1	0.5
	Idrocarburi policiclici aromatici	µg/l	<0.002	5080 APAT IRSA-CNR	0.002	
	Benzo (a) pirene	µg/l	<0.002	5080 APAT IRSA-CNR	0.002	0.003
	Benzo (b) fluorantene	µg/l	<0.002	5080 APAT IRSA-CNR	0.002	0.006
4	Benzo (k) fluorantene	µg/l	<0.002	5080 APAT IRSA-CNR	0.002	0.006
	Benzo (ghi) perilene	µg/l	<0.002	5080 APAT IRSA-CNR	0.002	0.006
	Dibenzo (a, h) antracene	µg/l	<0.002	5080 APAT IRSA-CNR	0.002	0.006
	Indeno (1, 2, 3 – cd) pirene	µg/l	<0.002	5080 APAT IRSA-CNR	0.002	0.006
	Altri	µg/l	<0.002	5080 APAT IRSA-CNR	0.002	0.006
5	Antiparassitari* (singolo composto) (insetticidi, erbicidi, fungicidi, nematocidi, acaricidi, algicidi, rodenticidi, prodotti connessi e i pertinenti metaboliti, prodotti di degradazione e di reazione)	µg/l	<0.005	5060 APAT IRSA-CNR	0.005	0.05
	.aldrin dieldrin .eptacoloro .eptacoloro epossido (singoli composti)	µg/l	<0.001	5090 APAT IRSA-CNR	0.001	0.01
6	Policlorobifenili (per singolo congenere)	µg/l	<0.001	5110 APAT IRSA-CNR	0.001	0.05
7	Composti organoalogenati che non rientrano nelle voci 5 e 6 (singolo composto): cloroformio clorodibromometano diclorobromometano bromoformio	µg/l	<0.05	5150 APAT IRSA-CNR	0.05	0.5
	Tricloroetilene Tetracloroetilene 1-2 dicloroetano Altri	µg/l	<0.05	5150 APAT IRSA-CNR	0.05	0.1

¹Media di due analisi annuali. ²I Risultati sono riportati in unica colonna essendo i dati sempre al di sotto dei limiti di rilevabilità dei metodi. ³Le caratteristiche di prestazione della metodica analitica sono quelle riportate nell'Allegato I del D.M. del Ministero della Salute del 29-12-2003. ⁴Limiti minimi di rendimento richiesti ai metodi analitici.

anni 2004-2008. Acqua Minerale Lete ha mostrato un ampio margine di sicurezza d'uso con valori di contaminazione sempre al di sotto dei limiti di rilevanza dei metodi, evidente segno della purezza e dell'integrità del sottosuolo e delle aree di ricarica della falda.

CONCLUSIONI

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 e da Laboratori Universitari Riconosciuti (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 (17). Nelle passate decadi, il consumo di acqua minerale in bottiglia è aumentato significativamente (18). Nel 2003, il consumo annuale ha raggiunto i 189 litri pro-capite (19).

Pertanto, poiché l'acqua in bottiglia sta iniziando ad assumere un ruolo di primo piano nella dieta degli adulti e dei bambini, i suoi effetti sulla salute ne richiedono una attenta valutazione. In questo studio, effettuato nel decennio 1998/2008, abbiamo analizzato il contenuto dei 23 parametri chimico-fisici caratterizzanti previsti dal D.M. 542/92 di una tra le più importanti acque minerali commercializzate in Italia, Acqua Lete, in considerazione dell'importanti implicazioni cliniche legate all'introito di questi minerali. Acqua Lete ha mostrato di avere caratteristiche chimico-fisiche costanti e peculiari per gli elevati contenuti di calcio e bicarbonati e lo scarso apporto di sodio.

L'analisi dei contaminanti organici ed inorganici in linea con le disposizioni legislative hanno mostrato un ampio margine di sicurezza d'uso con valori di contaminazione nel decennio considerato sempre al di sotto dei limiti di rilevanza dei metodi, evidente segno della purezza e dell'integrità del sottosuolo e delle aree di ricarica della falda.

BIBLIOGRAFIA

1. Rastrelli L., Nappi P., Pianese L. Caratterizzazione del chimismo delle acque dell'isola di Ischia e suo patrimonio termale: risultati di una indagine decennale. *Medicina Clinica e Termale*, 2002; 48:279-284.
2. Rastrelli L., Vacca G., Nappi P. Il bacino idrotermale della Valle del Sele. *Medicina Clinica e Termale*, 2002; 48:293-296.
3. 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).
4. Decreto Ministero della Sanità 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).
5. Decreto Ministero della Sanità 31 maggio 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).
6. 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).
7. 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).
8. Marotta e Sica. Classificazione italiana delle acque minerali. *Annali di Chimica applicata*. Vol. 19 fasc. 12, 1929; Vol. 23 fasc. 6, 1933.
9. Nappi G. *Medicina Clinica e Termale*. Edizioni Selecta Medica. Gennaio 2001.
10. Holm M., Johansson B., Pettersson A., Fändriks L. Carbon dioxide mediates duodenal mucosal alkaline secretion in response to luminal acidity in the anesthetized rat. *Gastroenterology*, 1998; 115:680-685.
11. Hearty R.F., Maico D.G., Mc Guigan E.J.: Role of calcium in antral gastrin release. *Gastroenterology*, 1981; 80:491.
12. Layer P., Hotz J., Schmitz-Moormann H.P., Goebell H. Effects of experimental chronic hypercalcemia on exocrine pancreatic enzyme secretion by intravenous calcium infusion in rats: inhibition by atropine. *Gastroenterology*, 1979; 76:1181.
13. Tarocchi M., Dabizzi E., Ninotta MGO, Casanova B, Violanti C., Surrenti C. Effetti della somministrazione di acqua minerale bicarbonato calcica Lete nella dispepsia funzionale. *Medicina Clinica e Termale*, 2006; 61:49-54.
14. Heaney R.P. Absorbability and utility of calcium in mineral waters. *American Journal of Clinical Nutrition* 2006; 84:371-374.
15. Van Dokkum B.W., De La Gueronniere V., Schaafsma G., Bouley C., Luten J., Latge C. Bioavailability of calcium of fresh cheeses, enteral food and mineral water. A study with stable calcium isotopes in young adult women. *British Journal of Nutrition*, 1996;75:893-903.
16. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th Edition) Edited by Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg and Andrew D. Eaton Published by the American Public Health Association. 1998, Alexandria VA.
17. Zanasi A., Brazzorotto C. *Guida alle acque minerali italiane in bottiglia* - Copyright GM Servizi s.a.s. IV Edizione, 2000, Ferrara.
18. Prince GW. Smoke on the water. *Beverage World* 1996; 50-54.
19. Annuari del Bere. Annuario 2005-2006. *Beverfood* 2000 Edizioni, Milano Italy.