

ESPOSIZIONE A METALLI PESANTI DERIVANTI DAL CONTATTO DI ACQUE DESTINATE AL CONSUMO UMANO CON LE RETI NAZIONALI DI DISTRIBUZIONE

Enrico Veschetti
Reparto di Igiene delle Acque Interne

Introduzione

L'approvvigionamento d'acqua potabile riveste un'importanza fondamentale ai fini della tutela della salute umana. Oltre alla qualità all'origine della risorsa idrica sfruttata e degli eventuali trattamenti successivi, è di particolare rilevanza, dal punto di vista sanitario, il mantenimento delle caratteristiche di qualità durante il trasporto nella rete acquedottistica. Garantire il rispetto dei parametri all'uscita degli impianti di potabilizzazione è condizione necessaria ma tuttavia non sufficiente per garantire che detti parametri siano altrettanto rispettati presso l'utilizzatore finale. La qualità dell'acqua viene infatti alterata a seguito del transito nella rete di distribuzione e nell'impianto interno dell'utente del servizio.

Il passaggio dell'acqua in una tubazione, di qualsivoglia tipologia, non è esente da modifiche o alterazioni delle sue caratteristiche. La tubazione si comporta come un vasto reattore distribuito sul territorio all'interno del quale si svolgono processi chimici, fisici e biologici.

La Direttiva Europea 98/83/CE sulla qualità delle acque destinate al consumo umano (DWD), recepita in Italia con il DL.vo 31/2001 (1), fissa le condizioni per assicurare un elevato livello di protezione della salute del consumatore; al contempo impone agli Stati Membri l'obbligo di garantire la qualità dei materiali e dei prodotti impiegati nella preparazione e nella distribuzione dell'acqua potabile al fine di non compromettere tale livello di protezione. Nel caso di acque erogate attraverso una rete di distribuzione, il rispetto della conformità deve essere assicurato al punto di consegna; ciò implica la necessità di verificare il comportamento chimico di tutti i materiali da costruzione (CPDW) posti a contatto con l'acqua potabile, inclusi quelli impiegati in condutture, raccordi e dispositivi installati all'interno delle abitazioni private.

I problemi più rilevanti derivanti dal passaggio dell'acqua all'interno delle tubazioni riguardano principalmente cessione di materiali metallici a seguito della corrosione, incrostazioni, sedimentazioni, reazioni diverse fra le sostanze contenute nell'acqua e i materiali usati in acquedottistica; fra questi il fenomeno della corrosione dei sistemi di distribuzione è uno dei più rilevanti sia in termini di relativi costi economici per i conseguenti deterioramenti strutturali sia per i possibili riflessi sulla sicurezza per il consumatore (2).

Diversi fattori possono influenzare l'interazione tra acqua e materiali metallici: la composizione e le proprietà superficiali del materiale; il numero delle connessioni e delle installazioni per unità di lunghezza della tubazione; il rapporto superficie/volume dei materiali impiegati; la loro disposizione nel sistema di distribuzione; il tempo intercorso dalla loro installazione; le caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua; la velocità di flusso di quest'ultima. Il rilascio di metalli nell'acqua è influenzato in modo differente da ciascuno di questi fattori (2).

Indipendentemente dagli effetti provocati da ogni singolo fattore sopra riportato, la presenza di ioni metallici in acqua è sempre correlato al suo tempo di residenza nelle tubazioni (3). Per quanto riguarda in modo specifico le abitazioni private il tempo di residenza dell'acqua è funzione sia della capacità delle tubature che delle abitudini del consumatore; ciò implica delle

forti variazioni nel tempo di migrazione e di conseguenza nella concentrazione dei metalli. In generale il tempo medio di migrazione in una abitazione varia tra 15 min (nel migliore dei casi) e diverse ore (nel peggiore dei casi). Diventa pertanto rilevante, prima di effettuare un campionamento, stabilire appropriati tempi di migrazione e ritmi di flussaggio.

L'attività di monitoraggio condotta sul territorio europeo ha spesso evidenziato un incremento della concentrazione di metalli nelle acque destinate al consumo umano a seguito dell'impiego di condutture e raccordi metallici. Tale variazione di concentrazione può presentarsi come un fenomeno transiente legato ai processi di stabilizzazione/passivazione dei nuovi materiali installati nella rete di distribuzione o, in alcuni casi, come un fenomeno persistente di rilascio che accompagna tutta la vita utile del materiale utilizzato. È, pertanto, evidente la necessità di un attento riesame del comportamento chimico dei materiali metallici attualmente impiegati nelle reti di distribuzione, alla luce dei limiti particolarmente stringenti imposti dalla DWD.

È in questo ambito che il Reparto Igiene delle Acque Interne dell'Istituto Superiore di Sanità ha ritenuto opportuno sviluppare un progetto di ricerca nazionale, interamente finanziato dal Ministero della Salute, finalizzato all'approfondimento del livello di conoscenza sull'impatto delle principali reti di distribuzione sulla qualità delle acque potabili italiane, in relazione alla tipologia dei materiali metallici attualmente installati e ai metodi di campionamento. Il progetto ha avuto come obiettivo lo studio di eventuali modifiche della qualità dell'acqua in relazione alla tipologia di materiali impiegati per il suo trasporto, anche in considerazione delle norme di settore di recente entrate in vigore.

Lo studio, condotto a livello nazionale, è stato caratterizzato da una particolare estensione e capillarità, coinvolgendo n. 29 Unità Operative, di cui n. 15 Gestori e n. 14 Laboratori Pubblici adeguatamente selezionati al fine di assicurare un'opportuna distribuzione geografica dei dati e un'efficiente interazione gestore-laboratorio per le diverse aree. Nell'ambito del progetto è stato elaborato e realizzato un database relazionale operante in ambienti informatici di diffusione generale che ha consentito la costituzione presso l'ISS della prima banca dati nazionale sulla cessione di metalli in reti di adduzione e distribuzione di acque destinate a consumo umano. Nel corso dello studio sono state effettuate circa 6.000 analisi per ciascuno dei diversi metalli esaminati, Ferro, Cromo, Nichel, Piombo, Rame, Zinco, in campioni prelevati con differenti modalità, quali RDT (prelievo casuale senza scorrimento), 30 MS (flusso per 5 min e prelievo dopo 30 min di stagnazione) e 240 MS (flusso per 5 min e prelievo dopo 30 min di stagnazione).

Materiali e metodi

Elaborazione di procedure operative per l'armonizzazione delle attività di campionamento, determinazioni analitiche e raccolta dati

Si è stabilito di coinvolgere nel progetto, in qualità di Unità Operative, un numero rappresentativo, sia per potenzialità che per distribuzione geografica, di Gestori acquedottistici e di Laboratori pubblici di controllo (ARPA). I primi rappresentano, per propria finalità statutaria, i responsabili della gestione dell'approvvigionamento idrico e dei relativi impianti di distribuzione, mentre i laboratori, responsabili del controllo della qualità dell'acqua potabile, sono, tra l'altro, incaricati del campionamento e delle indagini analitiche, lungo tutta la filiera distributiva. In Figura 1 è riportata la loro distribuzione geografica.

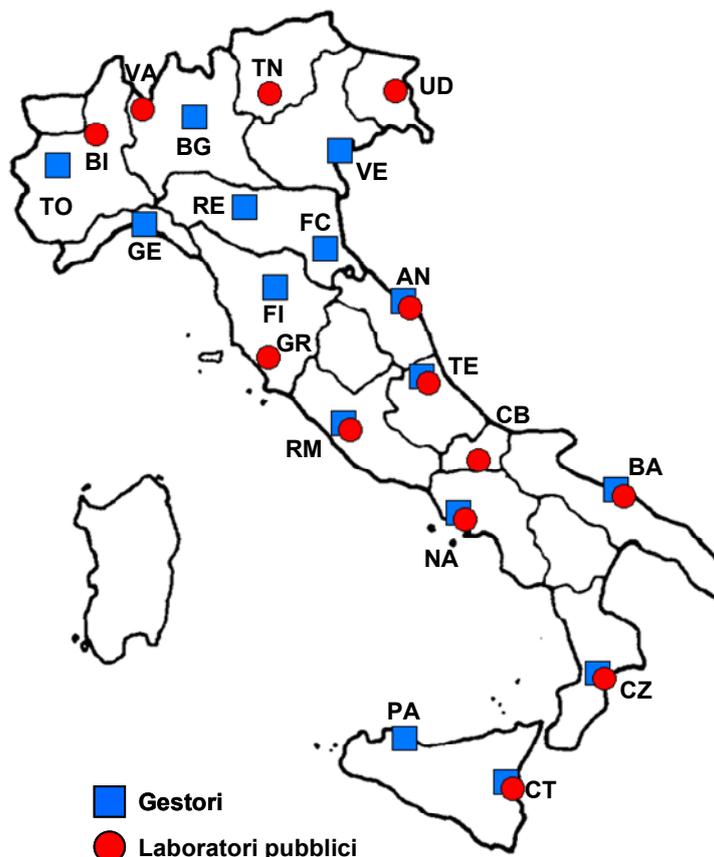


Figura 1. Distribuzione delle Unità Operative sul territorio nazionale

Attraverso una serie di incontri di studio tra le Unità Operative e con il coordinamento degli enti organizzatori, sono state definite e condivise le variabili strategiche da considerare quali parametri critici oggetto di indagine ai fini degli obiettivi del progetto. In particolare si è ritenuto opportuno acquisire dati su:

- i parametri da indagare e che risultano essere in relazione con i fenomeni di cessione delle reti idriche, quali in particolare, piombo, cromo, nichel, ferro, rame e zinco;
- i dati storici, da acquisire nel corso delle indagini, che risultano rilevanti ai fini della caratterizzazione della qualità dell'acqua nelle reti di distribuzione;
- i metodi di analisi e i relativi limiti di quantificazione;
- le modalità e il punto di prelievo, tenendo in considerazione le linee guida, in fase avanzata di predisposizione da parte della Commissione Europea *Drinking Water Directive*, in materia di controllo di metalli nelle acque destinate a consumo umano.

Al fine di valutare a livello nazionale quale modalità di prelievo fosse maggiormente rappresentativa dell'*intake* settimanale degli elementi considerati si è stabilito di confrontare un certo numero di campionamenti effettuati a seguito di differenti tempi di stagnazione e precisamente con modalità *random day time* (RDT), e dopo 30 e 240 minuti di stagnazione.

Archiviazione ed elaborazione dei risultati prodotti

I dati acquisiti da ciascuna Unità Operativa sono stati trascritti in un opportuno database, realizzato utilizzando un software di ampia diffusione, Microsoft Access 2000, incluso nel pacchetto Microsoft Office 2000 Professional in lingua italiana. Le operazioni di trascrizione sono state automatizzate impiegando apposite routine scritte in linguaggio Visual Basic. Il database è stato inviato a ciascuna Unità Operativa assieme ad un manuale di istruzione redatto mediante programmi convenzionali di editing, quali Microsoft Word 2000 e Microsoft Photo Editor 3.0. Per consentire l'interscambio universale del file, i documenti elettronici prodotti sono stati convertiti nel formato compatto e consultabile Adobe PDF (*Portable Document Format*), utilizzando il software Adobe Acrobat 5.0.

Analisi dei risultati

Nel corso degli studi del progetto sono stati eseguiti più di 6.000 prelievi in ca. 3.800 utenze, distribuite tra pubbliche e private. Per ogni campione sono state acquisite informazioni mediante analisi di dati storici relativi alle strutture delle reti e alla qualità dell'acqua e determinazioni analitiche in laboratorio, relativamente a numerosi parametri tra i quali parametri indicatori (pH, temperatura, durezza, solfato) e parametri chimici (concentrazione di Cr, Ni, Pb, Fe, Cu, Zn). Per quanto riguarda gli elementi target l'analisi dei dati relativi alle concentrazioni di questi, acquisiti con la modalità di prelievo random, è stata effettuata con i metodi dell'analisi statistica descrittiva. Nell'ambito di tale fase sono stati calcolati alcuni parametri descrittivi quali numero di dati, somma, minimo, massimo, intervallo, media aritmetica, media geometrica, media armonica, devianza, varianza, deviazione standard, errore standard, curtosi, asimmetria, 25° percentile e 75° percentile. Ai fini della valutazione del significato sanitario dei risultati riscontrati, i valori risultanti dalle analisi statistiche sono stati anche confrontati con i valori di parametro stabiliti dalla normativa vigente (DL.vo 31/2001) e, limitatamente al caso dello Zn, con la concentrazione massima ammissibile prevista dal precedente DPR 236/1988.

Oggetto di studio è stato anche il confronto tra i risultati acquisiti con le diverse modalità di campionamento. A tal fine, tutti i dati relativi ai valori di concentrazione dei diversi elementi target sono stati raggruppati per modalità di campionamento (RDT, 30MS e 240MS) e sono stati identificati i casi per i quali il prelievo è stato ripetuto con differenti modalità. Il confronto tra i diversi gruppi è stato quindi indirizzato alla verifica dell'esistenza di differenze e di eventuali correlazioni di tipo lineare.

Risultati e discussione

Struttura del database relazionale per la gestione dei dati

Al fine di standardizzare i dati, consentire analisi aggregate e garantire un'agevole leggibilità in fase di divulgazione delle informazioni, è stato elaborato e realizzato un database operante in ambiente informatico di larga diffusione. Il database prodotto nell'ambito del progetto risulta particolarmente versatile e, grazie alla sua struttura modulare, potrà essere impiegato, quale strumento di archiviazione ed elaborazione di dati, in molteplici attività di ricerca e controllo riguardanti la presenza di contaminanti nelle reti idriche. La progettazione del database relazionale è stata effettuata sulla base delle informazioni critiche, dei parametri e dei dati oggetto di studio identificati di concerto tra le diverse Unità Operative e sotto il coordinamento degli Enti Organizzatori.

Risultati dell'attività di monitoraggio

I metodi dell'analisi statistica descrittiva sono stati applicati all'intero set di dati relativi alle concentrazioni degli elementi metallici di interesse (Cr, Ni, Pb, Fe, Cu, Zn). In Tabella 1 sono riportate le elaborazioni statistiche descrittive per gli elementi oggetto di indagine, rilevati nei campioni prelevati con modalità RDT. Ci si riferisce a quest'ultima modalità di prelievo in quanto essa rappresenta attualmente la modalità applicata per i campionamenti nei controlli di routine eseguite dalle autorità sanitarie.

Tabella 1. Analisi statistica descrittiva degli elementi target determinati in 3568 campioni raccolti al rubinetto con la procedura RDT^a

	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
Minimo	< 1	< 1	< 2	< 1	< 1	< 5
Massimo	36	1250	6670	845	128	5000
25° percentile	< 1	< 1	< 2	< 1	< 1	26
75° percentile	< 1	31	37	< 1	< 1	236
Mediana	< 1	12	10	< 1	< 1	82
Media aritmetica	< 1	35	40	8	3	231
Dev. Standard	2	79	138	31	4	444
Curtosi	139	56	1510	284	447	32
Asimmetria	11	6	33	14	18	5

^a Valori in $\mu\text{g l}^{-1}$.

La Tabella 2 mostra, per le tre diverse modalità di campionamento esaminate, la percentuale di dati che supera i limiti stabiliti dal DL.vo 31/2001 e, limitatamente allo zinco, dal D.P.R. 236/1988. Gli elementi ferro, nichel e piombo sono stati ritrovati in concentrazione superiore al limite di legge nel 2-6% dei casi esaminati. Per quanto riguarda rame e zinco le percentuali di superamento sono state piuttosto basse (rispettivamente $\leq 0,1$ e $\leq 0,4\%$), mentre per il cromo non è stata riscontrata alcuna evidenza di possibili non conformità.

Tabella 2. Valori di parametro superiori ai limiti di legge

Procedura di campionamento	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
Valori superiori ai limiti di legge						
RDT	0,0	0,1	3,4	4,5	2,0	0,4
30M	0,0	0,1	1,8	2,5	2,1	0,2
240M	0,0	0,0	2,8	5,8	4,0	0,1
Limiti di legge ($\mu\text{g l}^{-1}$)	50 ^a	1000 ^{ab}	200 ^a	20 ^a	10 ^{ac}	3000 ^d

a: in accordo al DL.vo 31/2001; b: il corrispondente limite europeo è 2000 $\mu\text{g l}^{-1}$; c: in vigore fino al 2013; d: in accordo al DPR 236/1988.

I dati ottenuti applicando la procedura RDT sono stati confrontati con i corrispondenti valori acquisiti dai campioni raccolti applicando le procedure 30MS o 240MS. Per ogni elemento target e per ogni utenza sono stati calcolati i rapporti tra le concentrazioni derivanti da due delle tre differenti procedure di campionamento. I valori così ottenuti sono stati mediati geometricamente (Tabella 3).

Per i rapporti RDT/30MS e 240MS/30MS, le rispettive medie geometriche risultano significativamente superiori ad 1,0 (rispettivamente 1,1-1,4 e 1,0-1,6). Viceversa i rapporti medi 240min/RDT risultano compresi tra 0,9 e 1,2. Ciò significa che le due modalità di

campionamento RDT e 240MS forniscono, in media, risultati dello stesso ordine di grandezza, mentre la modalità 30MS tende a sottostimare i valori raggiunti con la procedura 240MS. In generale è possibile concludere che i dati ottenibili con il campionamento RDT consentono il raggiungimento di una buona stima dell'*intake* settimanale medio senza dover ricorrere alla più onerosa procedura basata su 4 ore di stagnazione.

Tabella 3. Media geometrica dei rapporti tra i dati ottenuti dalle due differenti modalità di campionamento

Parametro	RDT / 30MS	240MS / 30MS	240MS / RDT
Cr	1,12	0,97	0,94
Cu	1,44	1,52	1,12
Fe	1,42	1,26	0,86
Ni	1,39	1,41	1,16
Pb	1,06	1,25	1,22
Zn	1,37	1,61	1,22
Min	1,06	0,97	0,86
Max	1,44	1,61	1,22

Conclusioni

In questo studio è stata valutata l'entità delle modifiche apportate alla qualità delle acque destinate al consumo umano distribuite in Italia, dai materiali attualmente utilizzati in acquedottistica. È stata realizzata un'indagine significativa, sulle caratteristiche chimiche e chimico-fisiche dell'acqua prelevata all'utenza da un numero rappresentativo, sia per potenzialità che per distribuzione geografica, di Gestori di acquedotto e di Laboratori pubblici di controllo (ARPA).

Nel corso dello studio sono stati effettuati più di 6.000 prelievi presso più di 3.800 utenze distribuite tra pubbliche e private. I campioni di acqua sono stati analizzati per valutare la concentrazione di ferro, cromo, nichel, piombo, rame e zinco. Sono stati, inoltre, esaminati gli effetti prodotti dalle operazioni di campionamento applicando tre differenti modalità di prelievo: RDT (prelievo casuale senza scorrimento), 30MS (flusso per 5 min e prelievo dopo 30 min di stagnazione) e 240MS (flusso per 5 min e prelievo dopo 240 min di stagnazione).

Al fine di garantire l'armonizzazione dei dati prodotti nell'ambito del progetto, di consentire analisi aggregate e di assicurare una agevole leggibilità dei dati è stato elaborato e realizzato un database operante in ambienti informatici di diffusione generale. Tal approccio ha consentito la costituzione presso l'ISS della prima banca dati nazionale sulla cessione di metalli in reti di adduzione e distribuzione di acque destinate a consumo umano.

Dai risultati ottenuti risulta che il nichel può rivestire un interesse di tipo sanitario, in quanto sono state riscontrate in alcuni casi (4,5% dei campioni prelevati con modalità RDT) concentrazioni superiori ai limiti di legge; fenomeni di cessioni da ferro, in concentrazioni significative dal punto di vista sanitario, sono stati rilevati nel 3,4% dei campioni prelevati con modalità RDT. Di minore importanza dal punto di vista sanitario risultano essere rame e zinco, per i quali sono stati registrati superamenti delle concentrazioni di riferimento rispettivamente del 0,4% e 0,1% sui campioni prelevati in modalità RDT. Nella totalità dei campioni prelevati con modalità RDT non è stato riscontrato cromo in concentrazioni superiore al valore di parametro. Per quanto riguarda il piombo livelli superiori ai valori soglia sono spesso registrati

in tubazioni zincate e sono presumibilmente riconducibili a cessioni dello stesso impianto di distribuzione, in cui il piombo è utilizzato in lega per favorire interventi di saldatura.

Per quanto riguarda il confronto relativo ai rapporti tra coppie di modalità di campionamento si evince che sia i dati RDT che quelli 240MS sono quasi sempre più elevati dei corrispondenti valori 30MS, mentre le due modalità di campionamento RDT e 240MS forniscono in media risultati dello stesso ordine di grandezza. Da queste informazioni è possibile ipotizzare che al crescere del numero di prelievi effettuati in modalità RDT migliori la concordanza con i valori acquisiti operando in modalità 240MS. Sulla base di questo risultato, la valutazione del rapporto tra costi e benefici tende a far preferire la modalità di campionamento RDT a quella 240MS.

Bibliografia

1. Italia. Decreto legislativo 2 febbraio 2001, n. 31. Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano. *Gazzetta Ufficiale - Serie Generale Supplemento Ordinario* n. 52, 3 marzo 2001.
2. American Water Works Association. *Water quality and treatment*. American Water Works Association, USA;1990.
3. Lytle DA and Schock MR. *Impact of stagnation time on the dissolution of metal from plumbing materials*. Proc. AWWA Annual Conf. 1997.