



LABORATORIO
CENTRALE ACAM

Analisi e controlli ambientali

ACQUE MINERALI: COME LEGGERE L'ETICHETTA

A cura di Gianpiero Brozzo



PREMESSA

Le etichette delle acque minerali contengono un concentrato di informazioni frutto di accurate analisi chimiche e microbiologiche; per nessun altro alimento in commercio sono forniti dati così approfonditi. L'analisi di un'acqua minerale prevede la determinazione di oltre 40 parametri chimici; la lettura di un'etichetta e la sua interpretazione presuppongono quindi una base di conoscenze di chimica delle soluzioni acquose ed una conoscenza della normativa che regola i controlli da eseguire sulla qualità delle acque.

In questo capitolo saranno quindi presentati inizialmente i diversi metodi per la classificazione ed il confronto delle acque minerali poi attraverso una panoramica della Normativa in materia si passerà ad analizzare i dati di un'etichetta.

1. COMPOSIZIONE E CLASSIFICAZIONE DELLE ACQUE MINERALI

La composizione di un'acqua naturale è determinata dalla presenza di macro-elementi o elementi maggiori e micro-elementi o elementi in traccia. Gli elementi maggiori possono essere suddivisi a loro volta in cationi e anioni principali e sono rappresentati rispettivamente da Calcio, Magnesio, Sodio e Potassio e da Bicarbonati, Cloruri e Solfati. In particolari acque minerali possono aggiungersi con concentrazioni rilevanti ai cationi principali, ioni H^+ (acque acide) ed agli anioni principali, ioni OH^- (acque basiche). In acque contaminate anche l'anione nitrato può avere un ruolo importante nella mineralizzazione. Gli elementi maggiori spiegano percentualmente più del 90% della composizione chimica di un'acqua. Un altro componente importante presente nelle acque minerali in forma non ionica è la silice (SiO_2) che raggiunge concentrazioni elevate nelle acque termali o provenienti da rocce vulcaniche.

I micro-elementi o elementi in traccia sono sostanze caratterizzate da concentrazioni inferiori o dell'ordine del mg/L. Elementi in traccia ricorrenti nelle acque minerali sono il Litio, lo Stronzio, il Fluoro.

Per verificare la correttezza di un'analisi chimica di un'acqua si controlla il bilancio dei costituenti principali infatti, dovendo essere soddisfatta la condizione di elettroneutralità della soluzione acquosa, la somma delle concentrazioni dei cationi principali deve essere uguale, entro limiti accettabili, alla somma delle concentrazioni degli anioni principali, entrambe espresse in eq/L o meq/L ($\Sigma cationi = \Sigma anioni$). A tal fine, se consideriamo ad esempio il Calcio (Ca), dobbiamo dividere la concentrazione in ppm di Ca per il peso equivalente del Ca stesso, a sua volta esprimibile come rapporto fra il peso molecolare del Ca e la sua valenza:

$[Ca \text{ (ppm)}/\text{peso eq. Ca}] ; (\text{peso eq. Ca} = \text{peso mol. Ca}/\text{valenza Ca}).$

Facendo riferimento a questa condizione teorica di bilancio delle cariche, in pratica si calcola il cosiddetto "sbilancio di cariche", dividendo la differenza fra la sommatoria dei cationi e quella degli anioni per la somma $\Sigma cationi + \Sigma anioni$ e moltiplicando poi il risultato per cento:

$Dev\% = (\Sigma cat - \Sigma an) * 100 / (\Sigma cat + \Sigma an).$

Il risultato è la deviazione percentuale, la quale deve risultare minore del 10%, altrimenti gli errori nella determinazione degli elementi sono tali da non poter considerare l'analisi attendibile.

Il rapporto in equivalenti tra le concentrazioni di anioni e cationi principali determina il tipo di acqua minerale (es. bicarbonato-calcica, solfato-calcica a seconda delle specie anioniche o cationiche prevalenti).

La somma delle concentrazioni degli elementi principali determina invece la mineralizzazione di un'acqua. Tipicamente il contenuto ionico totale è espresso anche dal residuo fisso a 180°; questo valore corrisponde al peso della parte solida che rimane, dopo aver evaporato alla temperatura di 180 °C, un litro di acqua.

Nelle acque minerali il residuo fisso costituisce un parametro sintetico che permette di classificarle; la suddivisione prevista dal Decreto Lgs. 25/01/1992 n. 105 è la seguente:

Residuo \leq 50 mg/L	Acque minimamente mineralizzate
Residuo $>$ 50 e \leq 500 mg/L	Acque oligominerali
Residuo $>$ 1500 mg/L	Acque ricche di sali minerali

Non esiste una categoria per l'intervallo 500 - 1500 mg/L: per colmare questa "svista" del Legislatore si dovrebbe introdurre la definizione di acqua "*minerale s.s.*" o "*mediamente mineralizzata*".

Le acque minerali, così come disposto dal D.Lgs. 105/92, possono essere classificate anche in base al tipo di specie ionica maggiormente presente; ai fini pratici, tuttavia, un'acqua bicarbonata, solfata, clorurata viene definita tale anche se lo ione che la caratterizza non raggiunge la concentrazione stabilita per Legge: è sufficiente che esso sia l'elemento dominante nella formula ionica. La legge distingue quindi:

- Acque Solfate se il solfato è l'anione dominante ovvero ricche in solfato se il solfato, riportato sull'etichetta come SO_4 , è maggiore di 200 mg/L.
- Acque Clorurate se il cloruro è l'anione dominante ovvero ricche in cloruri se i cloruri sono maggiori di 200 mg/L.
- Acque Bicarbonate se il bicarbonato è l'anione dominante ovvero ricche in bicarbonato se il bicarbonato, riportato sull'etichetta come HCO_3 , è maggiore di 600 mg/L.
- Acque Calciche se il calcio è il catione dominante ovvero ricche in calcio se il Calcio è maggiore di 150 mg/L.
- Acque Magnesiache se il magnesio è il catione dominante ovvero ricche in Magnesio se il Magnesio è maggiore di 50 mg/L.
- Acque sodiche se il Sodio è il catione dominante ovvero ricche in Sodio se il sodio è superiore a 200 mg/l. La dicitura "*indicata per le diete povere di sodio*" è utilizzata per le acque in cui il tenore di sodio è inferiore a 20 mg/L;
- Acque Fluorate se il fluoro è maggiore di 1 mg/L. Ove si superi il valore di 1,5 mg/L deve essere indicata in etichetta la controindicazione dell'utilizzo del prodotto per lattanti e bambini di età inferiore a 7 anni.
- Acque Ferruginose se il ferro espresso come Fe(II) è maggiore di 1 mg/L.

Va ricordato infine che nell'acqua potabile nitrati e nitriti sono tra i parametri maggiormente tenuti sotto controllo. In particolare, se per i nitrati può essere consentita una lieve elasticità (è consigliabile che non superino comunque mai il valore di 25 mg/L, anche se l'attuale normativa prevede fino a 45 mg/L e, per le acque destinate all'infanzia, 10 mg/L), i nitriti più pericolosi per la salute devono essere assolutamente assenti (limite massimo consentito dalla normativa 0,02 mg/L).

2. LA NORMATIVA E I CONTROLLI SULLE ACQUE MINERALI

I parametri da sottoporre a controllo, le metodiche e le frequenze di analisi delle acque minerali sono definiti da diversi provvedimenti normativi l'ultimo dei quali, il Decreto 29/12/2003, ha recepito quanto disposto dalla Direttiva Comunitaria 2003/40/CE, che impone ai produttori limiti più restrittivi ad alcune componenti dell'acqua minerale con riguardo soprattutto a quelle sostanze che possono essere pericolose per la salute.

A partire dal 1° gennaio 2006, le acque minerali naturali dovranno, al momento del confezionamento, essere conformi ai limiti di concentrazione massimi stabiliti dalla direttiva medesima, allegato I, dove sono elencate 16 componenti naturalmente presenti nelle acque minerali naturali e i rispettivi limiti massimi il cui superamento può presentare un rischio per la salute; tra queste componenti si citano, ad esempio, il bario, l'arsenico, il cianuro, il boro ecc. Solo per 2 di queste sostanze, il nichel ed i fluoruri, il termine di adeguamento ai limiti prefissati dalla direttiva si sposta al 1° gennaio 2008.



Fig. 1: misura del pH alla sorgente acida, arsenicale-ferruginosa di Fovi di Baselga (TN) (G. Brozzo, Agosto 2000)

La direttiva comunitaria 2003/40 prevede inoltre il ricorso a trattamenti a base di aria arricchita da ozono per eliminare i residui di alcuni metalli pesanti e dell'arsenico; tale operazione dovrà essere menzionata in etichetta in prossimità dell'indicazione della composizione analitica con la dicitura "acqua sottoposta a una tecnica di ossidazione autorizzata all'aria arricchita di ozono".

E' inoltre previsto che, in caso di concentrazione di fluoro superiore a 1,5 mg/l, l'etichetta debba riportare, in prossimità immediata della denominazione di vendita in caratteri nettamente visibili, la seguente indicazione : "contiene più di 1,5 mg/l di fluoro: non ne è opportuno il consumo regolare da parte dei lattanti e dei bambini di età inferiore a 7 anni".

Detta direttiva, è stata recepita nella legislazione nazionale:

- con decreto del Ministro della salute di concerto con il Ministro delle attività produttive dell'11 settembre 2003, pubblicato sulla Gazzetta ufficiale n. 229 del 2 ottobre 2003, per la parte relativa all'etichettatura delle acque minerali naturali e per le acque di sorgente.

- con decreto del Ministro della salute 29 dicembre 2003, pubblicato sulla Gazzetta ufficiale n. 302 del 31 dicembre 2003, è stata data attuazione alla Direttiva n. 2003/40/CE per la parte relativa ai criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali nonché alle condizioni di utilizzazione dei trattamenti delle acque medesime

(dalla pubblicazione: "Etichettatura delle acque minerali, Ministero delle Attività Produttive, Aprile 2004").

Nell'elenco seguente sono riportati i principali riferimenti normativi in materia di acque minerali:

- ⇒ Direttiva 80/777/CEE 15 luglio 1980, - Riavvicinamento delle legislazioni degli stati membri sull'utilizzazione e la commercializzazione delle acque minerali naturali.
- ⇒ Decreto legislativo 25 gennaio 1992, n°105 - Attuazione della direttiva 8/777/CEE relativa all'utilizzazione e alla commercializzazione delle acque minerali naturali (G.U. n°39 del 17/02/1992)
- ⇒ 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).
- ⇒ 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)
- ⇒ 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.
- ⇒ 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)
- ⇒ 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)
- ⇒ Legge 24 ottobre 2000 n°323 - Riordino del settore termale (G.U. n°261 del 8 novembre 2000)
- ⇒ Circolare del Ministero della Sanità n°17 del 13 settembre 1991 - Analisi microbiologiche di acque minerali naturali.
- ⇒ Circolare del Ministero della Sanità n°19 del 12 maggio 1993 - Analisi chimiche e chimico - fisiche di acque minerali naturali.
- ⇒ 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.

3. CONCENTRAZIONI LIMITE

Nelle tabelle che seguono sono confrontati i valori limite previsti per le varie tipologie di acque ad uso umano. La normativa di riferimento per le acque potabili è il D.Lgs 31/01 entrato in vigore il 25/12/03 che sostituisce il DPR 236/88. Come si nota nella prima tabella, per le acque minerali non esiste alcun limite o "valore guida" per anioni e cationi principali.

Tabella 1 - Confronto tra valori limite per i parametri di composizione in acque ad uso umano

Parametri	Unità di misura	Acque di sorgente (D.lgs. 339/99)	Acque potabili (D. lgs. 31/01)	Acque minerali (Decreto 542/92 e succ. mod.)
Cloruri	mg/L	200	250	-
Solfati	mg/L	250	250	-
Bicarbonati	mg/L	-	-	-
Sodio*	mg/L	150 - 175	200	-
Potassio	mg/L	-	-	-
Calcio	mg/L	-	-	-
Magnesio	mg/L	50	-	-
Residuo fisso	mg/L	1500	1500	-
Conducibilità	µS/cm a 20 °C	-	2500	-

* Per il sodio il DPR 236/88 indicava due valori di concentrazione; la distinzione è stata superata dal D.Lgs 31/01 con la definizione di un unico valore

Tabella 2 - Confronto tra i valori limite per i principali contaminanti in acque destinate al consumo umano

Principali contaminanti	Unità di misura	Acque di sorgente (D. lgs. 339/99)	Acque potabili (D. lgs. 31/01)	Acque minerali (Decreto 542/92 e succ. mod.)
Antimonio	µg/L	10	5,0	5,0
Arsenico (As totale)	µg/L	50	10	10
Bario	mg/L	-	-	1,0
Benzene	µg/L	-	1,0	-
Benzo (a) pirene	µg/L	-	0,010	-
Boro (come B)	mg/L	1(*)	1,0	5,0
Cadmio	µg/L	5	5,0	3,0
Cianuro	µg/L	50	50	10
Cromo (Cr ^{III} + Cr ^{VI})	µg/L	50	50	50
Fenoli	µg/L	0,5	-	0,5
Piombo	µg/L	50	10 - 25	10
Mercurio	µg/L	1,0	1,0	1,0
Nichel	µg/L	50	20	20
Rame	µg/L	1000	1000	1000
Selenio	µg/L	10	10	10
Nitrati	mg/L NO ₃	50	50	45 - 10 (**)
Nitriti	mg/L NO ₂	0,10	0,50	0,02
Idrocarburi	µg/L	10	-	10
Idrocarburi policiclici aromatici	µg/L	0,2	0,10	0,1 - 0,05 (***)
Pesticidi e bifenili policlorurati	µg/L	0,5 in totale - 0,1 comp. separato	0,5 in totale - 0,1 comp. separato	0,5 in totale - 0,1 comp. separato
Tetracloroetilene e tricloroetilene	µg/L	30	10	0,1-0,5 (***)
Comp. organoalogenati	µg/L	30	30	0,1-0,5 (***)
Vanadio	µg/L	50	50	-
Zinco	µg/L	3000	-	-
Ammonio (come NH ₄)	mg/L	0,5	0,50	-
Alluminio	µg/L	200	200	-
Ferro	µg/L	200	200	-
Manganese	µg/L	50	50	500
Tensioattivi anionici	µg/L	200	200	50 (***)
Fluoruro	mg/L	0,7 - 1,5	1,50	1,5 (***) - 5

* valore guida: il DPR 236/88 non presenta una concentrazione massima ammissibile per il boro

** valore relativo ad acque da usare per l'infanzia

*** valori limite variabili in funzione della tecnica analitica, comunque compresi nell'intervallo indicato (Decreto 31.05.01)

Relativamente alle sostanze contaminanti il recente Decreto del Ministro della Salute del 29/12/03 (attuazione della Direttiva Comunitaria 2003/40/CE) ha finalmente identificato gruppi di sostanze o singole sostanze non ammesse (sostanze associabili chiaramente ad inquinamento antropico come ad es. pesticidi, idrocarburi etc.) garantendo dunque caratteristiche qualitative di eccellenza anche per le acque minerali.

Dal punto di vista microbiologico il Decreto n. 542 del 12/11/92 all'art. 9 dichiara che dalle analisi deve risultare (3):

- 1) assenza dei coliformi in 250 ml, accertata su semina in due repliche da 250 ml;
- 2) assenza degli streptococchi fecali in 250 ml, accertata su semina in due repliche da 250 ml;
- 3) assenza delle spore di clostridi solfito riduttori in 50 ml, accertata su unica semina;
- 4) assenza dello *Staphylococcus aureus* in 250 ml, accertata su unica semina;
- 5) assenza dello *Pseudomonas aeruginosa* in 250 ml, accertata su unica semina.

Successivamente Il D.M. 8 luglio 1997 (Gazz. Uff. 23 luglio 1997, n. 170) ha così disposto (Art. 1): per la valutazione delle caratteristiche microbiologiche delle acque minerali naturali in aggiunta ai parametri di cui agli articoli 9 e 10 del decreto 12 novembre 1992, n. 542, deve essere effettuata la ricerca dell'*Aeromonas*. Ed inoltre l'Art. 2 impone che la ricerca dell'*Aeromonas* sulle acque minerali naturali deve essere effettuata sia alla fonte che nelle varie fasi della commercializzazione. I valori di carica microbica del germe suddetto alla fonte non devono risultare superiori a 10 UFC/100 ml a 30 °C per 24 ore e nelle acque minerali condizionate non devono risultare superiori a 100 UFC/100 a 30 °C per 24 ore. Peraltro, il D.M. 27 novembre 1998 (Gazz. Uff. 7 gennaio 1999, n. 4) ha revocato il D.M. 8 luglio 1997 sopra riportato.

Un altro importante provvedimento è la Circolare n. 19 del 12/05/93 relativa alla costanza del regime idrologico delle sorgenti di acque minerali. La circolare stabilisce delle tolleranze entro le quali devono variare i parametri chimico-fisici come da tabella seguente:

Tabella 3 – Limiti di variazione dei parametri chimico fisici delle acque minerali

Concentrazioni < 1 mg/L	+/- 75%
Concentrazioni tra 1 mg/L e 3 mg/L	+/- 50%
Concentrazioni tra 3 mg/L e 10 mg/L	+/- 25%
Concentrazioni tra 10 mg/L e 20 mg/L	+/- 20%
Concentrazioni > 20 mg/L	+/- 10%

4. LETTURA DI UN'ETICHETTA

Acquisite le nozioni per classificare un'acqua e noti i limiti di concentrazione che la Normativa stabilisce per le acque minerali, si riporta, a titolo di esempio, nella figura 5, il commento di un'etichetta "di fantasia" riferita però alla composizione reale di un'acqua distribuita dall'acquedotto della frazione di Castiglione Vara nel Comune di Beverino.

Dal punto di vista geochimico l'acqua ha un'inusuale composizione Bicarbonato-magnesiaca ricca in silice, ricorrente nelle acque circolanti nelle rocce eruttive magnesiache della Valle del fiume Vara. La mineralizzazione totale la pone, con un residuo fisso pari a 170 mg/L, nella categoria delle acque oligominerali.

La caratteristica saliente di quest'acqua, è il suo rapporto Mg/Ca sbilanciato verso il magnesio (opposto alla quasi totalità delle acque minerali in commercio). Il magnesio, è presente nelle cellule del nostro corpo anche se la maggior parte (60-70%) si trova nelle ossa. Le sue funzioni sono essenziali nell'aiutare gli enzimi nel metabolismo dei carboidrati, degli acidi nucleici e nelle proteine; lavora, contrastando l'effetto stimolante del calcio per la contrazione dei muscoli, stimola l'assorbimento di vari nutrienti (vitamine e minerali) è indispensabile per una dentatura ed un'ossatura sane. Pur essendo presente in vari alimenti, una carenza di magnesio è abbastanza comune. Un apporto maggiore di magnesio è indicato per gli anziani, diabetici, alcolisti, persone affette da malattie intestinali.

Altre caratteristiche salienti e positive di quest'acqua sono il basso contenuto di sodio (4,2 mg/L inferiore a limite di 20 mg/L stabilito per le acque indicate per le diete povere di sodio) l'assenza di ammoniaca e nitriti e la bassissima concentrazione di nitrati (solo 0,5 mg/L) che la rende idonea anche per l'alimentazione dei neonati.


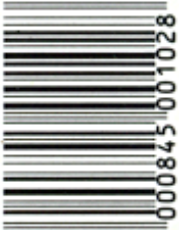
<p>Sezione chimica del ILaboratorio ACAM Acque S.p.A. ANALISI CHIMICA E CHIMICO FISICA ESEGUITA IN DATA 31 Maggio 2000</p> <p>Temperatura della sorgente (°C) 13,7</p> <p>pH a 20° C 7,94</p> <p>Cond. Elettr. Spec. a 20°C (µS/cm) 239</p> <p>Residuo fisso a 180°C mg/l 170</p> <p>Ammonio e nitrito assenti</p> <p>Sostanze presenti in un litro d'acqua espresse in ioni</p> <p>Calcio Ca⁺⁺ mg/l 2,6</p> <p>Magnesio Mg⁺⁺ mg/l 34,8</p> <p>Sodio Na⁺⁺ mg/l 4,2</p> <p>Potassio K⁺ mg/l 0,3</p> <p>Solfato SO₄⁼ mg/l 6,1</p> <p>Idrogeno</p> <p>Carbonato HCO₃ mg/l 169,0</p> <p>Cloruro Cl⁻ mg/l 7,6</p> <p>Nitrato NO₃ mg/l 0,5</p> <p>Silice SiO₂ mg/l 34,5</p> <p>Pressione parziale anidride carbonica (CO₂) atm 6,3x10⁻³</p>	<p>1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12</p> <p>1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 • A B</p>	<p>Sezione biologica del Laboratorio ACAM Acque S.p.A.</p> <p>I risultati dei controlli e della analisi dimostrano che l'acqua della sorgente GIVONE prelevata nel Comune di Beverino (La Spezia) è risultata batteriolo- gicamente pura.</p> <p><i>La Spezia, 31 Maggio 2000</i></p> <p> cont. 92 cl</p> <p> 8 000845 001028</p>
---	--	---

Fig. 2: "finta etichetta" riferita alla reale composizione dell'acqua distribuita dall'acquedotto di Castiglione Vara

5. ALTRI METODI DI CLASSIFICAZIONE DELLE ACQUE MINERALI

Al di là della classificazione proposta dalla normativa esistono metodiche di confronto e di classificazione delle acque minerali più sofisticate che consentono di misurare precisamente il grado di somiglianza dei vari tipi di acque. Queste sono le metodiche della idro-geochimica disciplina che studia la composizione delle acque naturali. Queste tecniche vengono utilizzate a fini classificativi ma anche con finalità di studio della storia idrologica delle acque e quindi, sostanzialmente, con lo scopo di decifrare i meccanismi genetici che ne determinano la composizione.

Tra le metodiche utilizzate per la classificazione delle acque citiamo le seguenti:

- Calcolo delle distanze euclidee [DE];
- Analisi di agglomerazione (*cluster analysis* [CA]);
- Analisi della componenti principali [PCA];
- Diagramma classificativi quadrangolari di Langelier e Ludwig ed opportune sezioni;
- Diagrammi di correlazione binari;
- Formule ioniche, rapporti caratteristici.

Tra quelle elencate le tecniche statistiche più efficaci per confrontare diversi tipi di acque e di classificarle sono il calcolo della distanza euclidea e la successiva analisi di agglomerazione (*cluster analysis*).

Nella figura 1 è illustrato schematicamente il concetto di distanza euclidea utilizzato per il raffronto di due acque di una data composizione ionica. I due punti colorati rappresentano la composizione di due acque nello spazio a nove dimensioni dove i nove assi riportano le concentrazioni di anioni e cationi principali. La distanza tra i due punti, impossibile da visualizzare graficamente, è tuttavia calcolabile aritmeticamente in modo analogo alla distanza in uno spazio a due dimensioni. Questa distanza rappresenta il grado di somiglianza delle due acque; ovviamente, se la distanza assume il valore zero, le due acque hanno la stessa composizione.

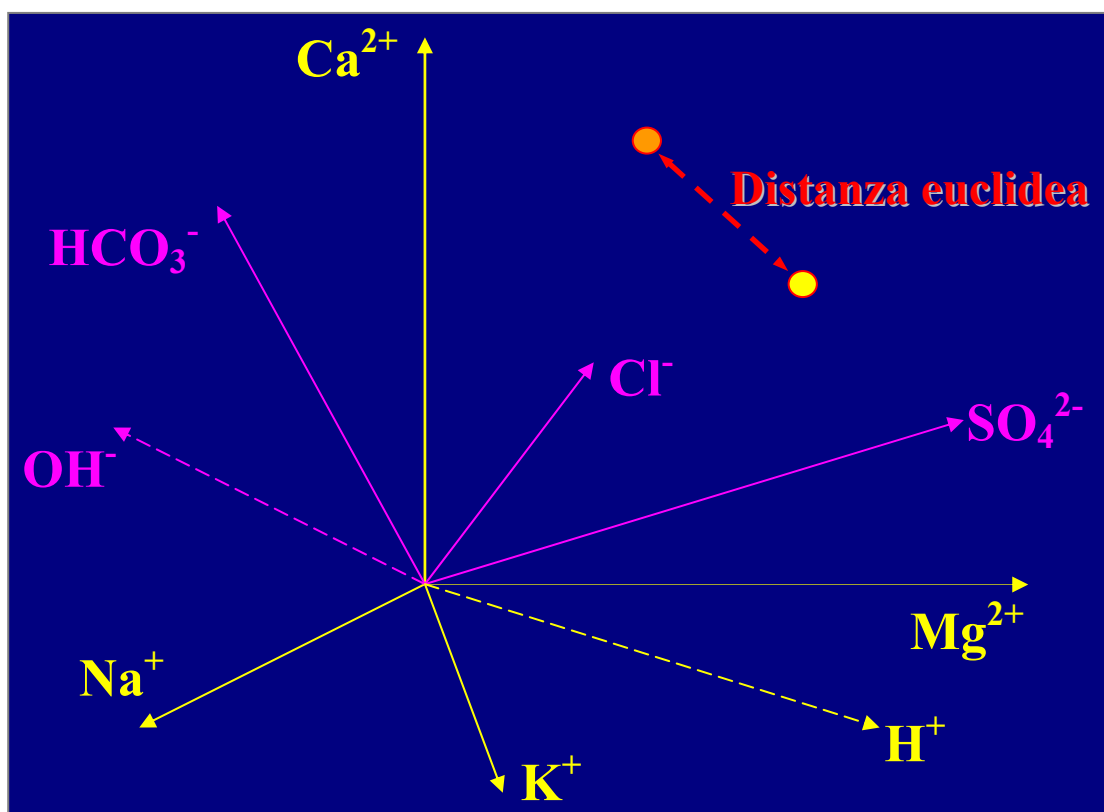


Fig. 3: distanza euclidea tra due acque a diversa composizione (punti colorati) nello spazio multi-dimensionale rappresentato da cationi e anioni principali

Queste tecniche statistiche sono state utilizzate per confrontare la composizione delle acque minerali in commercio. Dopo aver calcolato la matrice delle distanze euclidee tra ciascuna delle oltre 250 acque minerali prese in considerazione, è stata effettuata l'analisi di agglomerazione (analisi di agglomerazione o "cluster analysis" [CA] - tecnica statistica che consente di suddividere un campione multivariato, corrispondente alla matrice campioni/specie chimiche, in gruppi di "casi" omogenei). Le analisi sono effettuate prendendo in considerazione le concentrazioni degli anioni e dei cationi principali ed il pH. La [CA] ha ben separato 7 differenti tipi di acque. La tabella seguente riassume i risultati di questa classificazione:

TIPO	MINERALIZZAZIONE	ASSETTO IONICO	NOTE
1	MEDIO→OLIGO	HCO ₃ -Ca>(Mg,Na)	Acque francamente bicarbonato alcalino-terrose
2	OLIGO→MIN.MINER.	HCO ₃ ,Cl-Ca>Na	Acque poco mineralizzate con componente Na-Cl
3	MEDIO→OLIGO	HCO ₃ -(Ca,Na,K)	Acque bicarbonato calcico, sodiche, potassiche
4	MEDIO	SO ₄ -Ca	Acque solfato calciche medio minerali
5	RICCHE→MEDIO	HCO ₃ -Ca,Na + CO ₂	Acque bicarbonato Ca-Na ricche in CO ₂
6	RICCHE IN SALI MIN.	SO ₄ >Cl-Ca>Na	Acque solfato calciche ricche in sali minerali
7	RICCHE IN SALI MIN.	HCO ₃ -Na + CO ₂	Acque bicarbonato sodiche ricche in CO ₂

Partendo dalla parte alta della tabella, il dendrogramma ottenuto ha separato inizialmente le acque a composizione più semplice (bicomponente bicarbonato-calcica); proseguendo verso il basso si incontrano gruppi di acque a composizione via via più articolata ed a più elevata mineralizzazione.

La maggior parte delle acque minerali in commercio (circa il 75%) ha composizione di tipo oligominerale a bicarbonato prevalente con catione dominante più frequente rappresentato dal calcio (gruppi 1-2-3). E' da sottolineare, come vedremo meglio nel seguito, che questo tipo di composizione è simile a quella di molte acque distribuite dagli acquedotti italiani.

Tra le acque italiane commercializzate più note, quelle interessanti per la loro mineralizzazione relativamente atipica appartengono ai gruppi 3-4-5-6-7:

- Acque bicarbonato sodiche medio minerali (parte del gruppo 3): acque della provincia di Parma (es.: Lidia, Aemilia); acque bicarbonato potassiche Laziali (Egeria, Nepi); acque bicarbonato magnesiache della Val d'Ossola (acqua Ausonia).
- Acque solfato calciche (gruppi 4 e 6): acque delle Prealpi Bergamasche (S. Pellegrino, Boario, S. Silvestro etc.), acque della Valle Antigorio (Crodo Valle d'Oro, Uresso), acque di Chianciano.
- Acque bicarbonato sodico-calciche ricche in CO₂ (gruppi 5 e 7): acque provenienti da zone vulcaniche dell'Italia Meridionale (Ferrarelle, Gaudianello, etc.) o da zone con flussi anomali di CO₂ (Leona, Uliveto etc.).

Un altro metodo utile per la visualizzazione grafica della composizione chimica di un'acqua è il diagramma quadrato di Langelier e Ludwig. Questo diagramma, sfruttando il principio del bilanciamento delle concentrazioni in equivalenti di anioni e cationi principali, permette di riassumere con un punto, in uno spazio bidimensionale, la composizione di un'acqua. Per costruire i diagrammi di Langelier - Ludwig, si trasformano le concentrazioni, inizialmente espresse in ppm, in equivalenti percentuali (eq%). Per fare ciò, considerando a titolo di esempio il bicarbonato (HCO₃-), si divide la concentrazione dello ione bicarbonato in ppm per il suo peso equivalente (che è uguale al peso molecolare, trattandosi di specie con carica unitaria); il risultato viene moltiplicato per 100 e diviso per la sommatoria, precedentemente definita, dei cationi e degli anioni:

$$\text{HCO}_3(\text{eq}\%) = [(\text{ppm HCO}_3^- / \text{peso eq. HCO}_3^-) * 100] / (\sum \text{cat} + \sum \text{an}).$$

Un diagramma di questo tipo in cui sono stati isolati il Bicarbonato tra gli anioni ed il Calcio tra i cationi è mostrato nella figura 2. Nella figura sono rappresentati i quattro quadranti composizionali che si ottengono con le acque a prevalente componente Solfato-Calcica nel quadrante in basso a sinistra, le acque a prevalente componente Clorurato-Sodica nel

quadrante in alto a sinistra, le acque a prevalente componente Bicarbonato-sodica/potassica/magnesiaca nel quadrante in alto a destra ed infine, le acque a prevalente componente Bicarbonato-Calcica, nel quadrante in basso a destra.

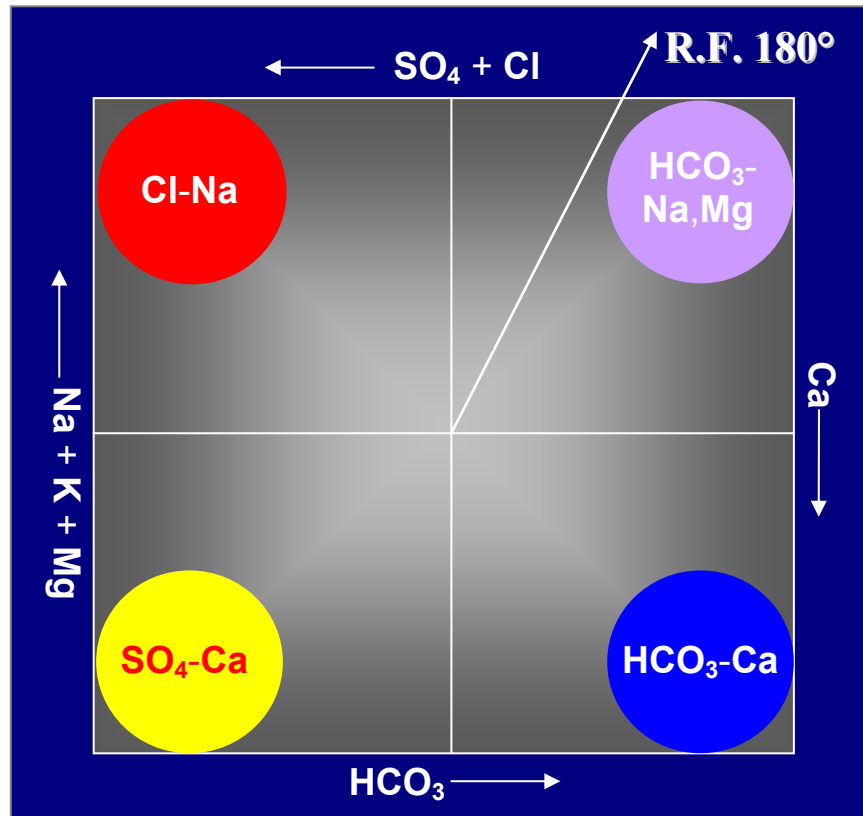


Fig. 4: diagramma quadrato di Langelier - Ludwig.

Il limite di questa rappresentazione a due dimensioni è che si "perde" l'informazione relativa al contenuto ionico totale. Questa limitazione può essere superata introducendo un terzo asse (asse Z) in cui riportare la mineralizzazione totale utilizzando ad esempio il Residuo fisso a 180° (alternativamente potrebbero essere utilizzate la conducibilità o la somma delle concentrazioni di anioni e cationi).

Una grafico in tre dimensioni di questo tipo è quello di figura 3. Nel diagramma sono rappresentati con cerchi rossi le composizioni delle oltre 250 acque minerali italiane in commercio e con punti azzurri le acque distribuite da circa 100 acquedotti della Provincia della Spezia.

Dall'analisi del grafico si ottengono in modo immediato alcune importanti indicazioni:

- La grande maggioranza delle acque minerali in commercio è caratterizzata da residuo fisso inferiore a 500 mg/L e superiore a 50 mg/L e quindi ricade nella classe delle acque oligominerali.
- I punti rappresentanti le acque minerali ricadono per la maggior parte nel quadrante delle acque a composizione Bicarbonato-Calcica. Relativamente rare sono le acque comprese negli altri quadranti composizionali (circa il 25% del totale).
- Nel grafico sono evidenziati i punti relativi ad acque con mineralizzazione elevata e composizione atipica. Si tratta, tranne qualche eccezione, di acque minerali dell'Italia Centro-meridionale a commercializzazione locale.
- Il confronto con le acque degli acquedotti della Provincia della Spezia mostra, come già accennato, che molti punti sono sovrapponibili a quelli delle acque minerali in commercio a composizione Bicarbonato-Calcica.

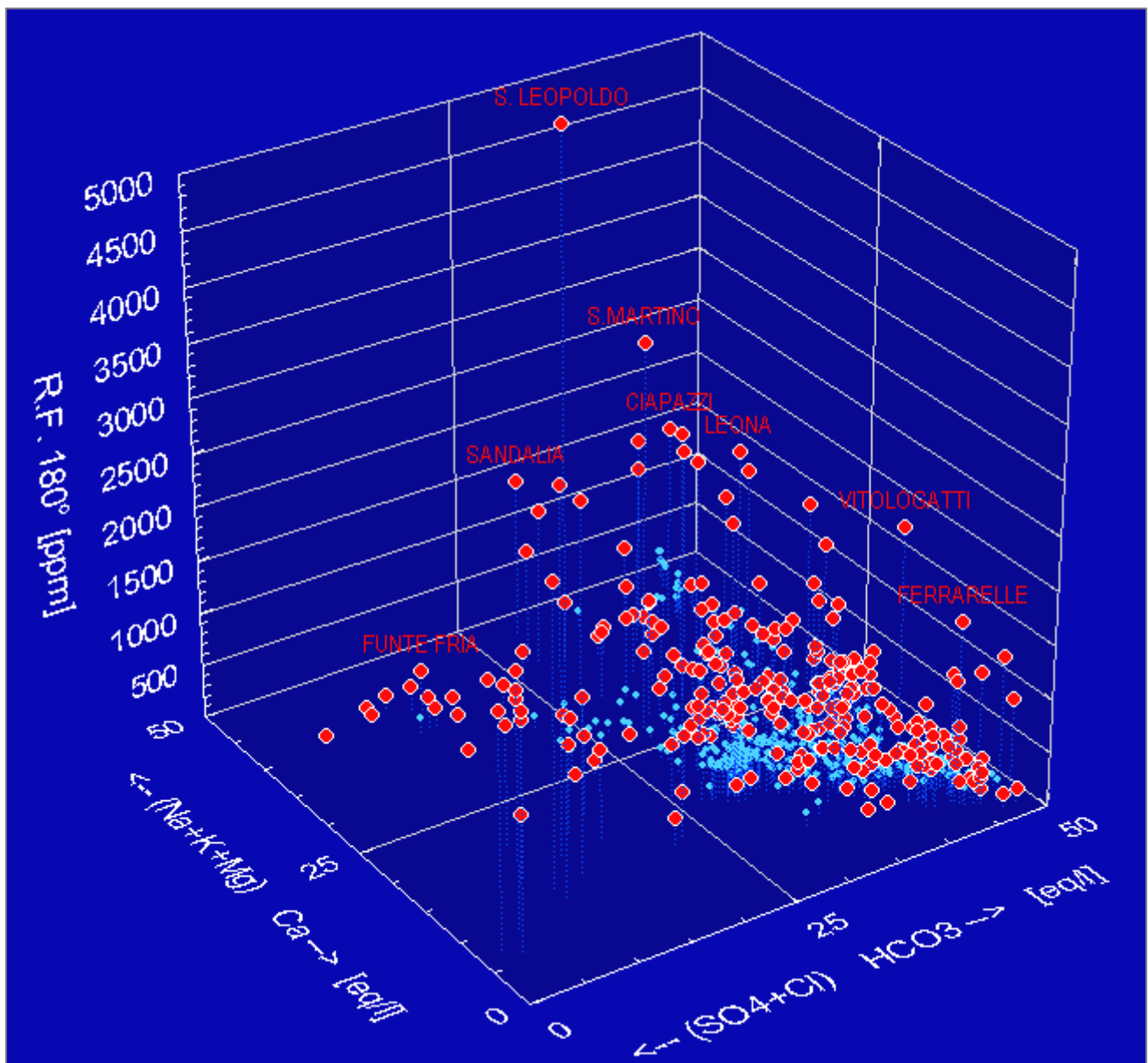


Fig. 5: Diagramma quadrangolare di Langelier-Ludwig a 3 dimensioni: confronto tra acque minerali in commercio (punti rossi) e acquedotti (punti azzurri) della Provincia della Spezia (G. Brozzo, 2002)