

PROTOCOLLO SPERIMENTALE PER LA VALUTAZIONE DEGLI EFFETTI PRODOTTI DALLE CARAFFE FILTRANTI SULLA QUALITÀ CHIMICA E MICROBIOLOGICA DELLE ACQUE DESTINATE AL CONSUMO UMANO

1. FINALITÀ E CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente protocollo è inteso alla valutazione del rischio igienico-sanitario correlato al consumo umano di acque conformi al D.Lgs. 31/2001 e *s.m.i.*, trattate mediante caraffe filtranti, nell'ambito della specifica collaborazione in corso tra Ministero della Salute ed Istituto Superiore di Sanità¹.

Vengono descritti i criteri di verifica in merito alla documentazione tecnica fornita a corredo della caraffa, le condizioni e le modalità operative da adottare durante i test di contatto nonché i metodi analitici per la caratterizzazione dell'acqua trattata in caraffa.

Il protocollo non è espressamente finalizzato alla valutazione dell'efficacia dei trattamenti effettuati in caraffa né alla formulazione di giudizi tecnici sull'utilità o meno di tali dispositivi.

2. NORMATIVE E STANDARD DI RIFERIMENTO

Il presente protocollo è stato redatto tenendo in considerazione i seguenti documenti di riferimento:

- D.Lgs. 31/2001 e *s.m.i.* sulla "qualità delle acque destinate al consumo umano" e *s.m.i.*
- D.M. 174/2004 "Regolamento concernente i materiali e gli oggetti che possono essere utilizzati negli impianti fissi di captazione, trattamento, adduzione e distribuzione delle acque destinate al consumo umano" e *s.m.i.*
- D.M. 25/2012 recante "Disposizioni tecniche concernenti apparecchiature finalizzate al trattamento dell'acqua destinata al consumo umano".
- Reg. CE 1935/04 sui "materiali e gli oggetti destinati al contatto con alimenti"
- Dir. 2004/17/CE che "coordina le procedure di appalto degli enti erogatori di acqua e di energia, degli enti che forniscono servizi di trasporto e servizi postali" e *s.m.i.*
- Norma francese NFP-41-650 del maggio 2009 concernente "gli apparecchi per il trattamento dell'acqua: specifiche per le caraffe filtranti".
- Norma britannica BS-8427:2004 del dicembre 2004 concernenti "i sistemi filtranti dell'acqua mediante caraffa: specifiche".
- Report DWI 6049/2 "Assessment of the Effects of Jug Water Filters on the Quality of Public Water Supplies".
- Rapporto tecnico EUR 20833 EN/1, CPDW Project.
- Rapporto tecnico EUR 20833 EN/2, CPDW Project.
- Metodo 5320B. *American Water Works Association*, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters", 21^a edizione.
- Metodo 3125B. *American Water Works Association*, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters", 21^a edizione.
- Rapporti ISTISAN 07/31. "Metodi analitici di riferimento per le acque destinate al consumo umano ai sensi del D.lgs. 31/2001. Metodi chimici".
- Norma UNI EN 12915-1. Prodotti utilizzati per il trattamento delle acque destinate al consumo umano. Carbone attivo granulare Parte 1: Carbone attivo granulare vergine.

¹ Progetto CCM 2011 - Verifica apparecchi per il trattamento delle acque.

- Norma UNI EN 12915-2. Prodotti utilizzati per il trattamento delle acque destinate al consumo umano. Carbone attivo granulare Parte 2: Carbone attivo granulare riattivato.
- Norma UNI EN 12903:2009. Prodotti chimici utilizzati per il trattamento di acque destinate al consumo umano - Carbone attivo in polvere.
- Norma UNI EN 12904:2005. Prodotti utilizzati per il trattamento di acque destinate al consumo umano - Sabbia e ghiaia di quarzo.
- Norma UNI EN 12905:2006. Prodotti utilizzati per il trattamento di acque destinate al consumo umano - Alluminosilicati espansi.
- Norma UNI EN 12906:2006. Prodotti utilizzati per il trattamento di acque destinate al consumo umano - Pomice.
- Norma UNI EN 12907:2009. Prodotti chimici utilizzati per il trattamento di acque destinate al consumo umano - Carbone pirolizzato.
- Norma UNI EN 12909:2006. Prodotti utilizzati per il trattamento di acque destinate al consumo umano - Antracite.
- Norma UNI EN 12910:2006. Prodotti utilizzati per il trattamento di acque destinate al consumo umano - Granato.
- Norma UNI EN 12911:2007. Prodotti utilizzati per il trattamento di acque destinate al consumo umano - Sabbia verde al manganese.
- Norma UNI EN 12912:2006. Prodotti utilizzati per il trattamento di acque destinate al consumo umano - Barite.
- Norma UNI EN 12913:2006. Prodotti utilizzati per il trattamento di acque destinate al consumo umano - Terra di diatomite in polvere.
- Norma UNI EN 12914:2006. Prodotti utilizzati per il trattamento di acque destinate al consumo umano - Perlite in polvere.
- Norma UNI EN 13752:2009. Prodotti utilizzati per il trattamento delle acque destinate al consumo umano - Diossido di manganese.
- Norma UNI EN 13753:2009. Prodotti utilizzati per il trattamento delle acque destinate al consumo umano - Allumina attiva granulare.
- Norma UNI EN 13754:2009. Prodotti utilizzati per il trattamento delle acque destinate al consumo umano - Bentonite.
- Norma UNI EN 14368:2004. Prodotti utilizzati per il trattamento di acque destinate al consumo umano - Carbonato di calcio rivestito di diossido di manganese.
- Norma UNI EN 14369:2004. Prodotti utilizzati per il trattamento di acque destinate al consumo umano - Allumina attiva granulare rivestita di ferro.

3. TERMINI, DEFINIZIONI ED ACRONIMI

Nel presente protocollo sono adottate le seguenti definizioni:

Acqua di prova

Acqua di composizione nota rispetto ai parametri di interesse, utilizzata nelle prove di contatto per la valutazione degli effetti prodotti dall'utilizzo della caraffa filtrante sulla qualità chimica e microbiologica.

Acqua di prova per la valutazione della qualità chimica (AP_c)

Acqua di prova per la valutazione degli effetti sulla qualità chimica dell'acqua trattata in caraffa.

Acqua di inoculo per la valutazione della qualità microbiologica (AP_i)

Acqua di inoculo utilizzata nella valutazione degli effetti sulla qualità microbiologica dell'acqua trattata in caraffa.

Acqua di prova per la valutazione della qualità microbiologica (AP_M)

Acqua potabile di rubinetto utilizzata nella valutazione degli effetti sulla qualità microbiologica dell'acqua trattata in caraffa.

Capacità nominale della cartuccia filtrante (CN_{filtro})

Volume massimo di acqua trattabile con una cartuccia filtrante, entro il quale il produttore garantisce il corretto funzionamento del dispositivo.

Caraffa filtrante

Dispositivo di filtrazione per acqua potabile non collegato ad una rete idrica, dotato di una cartuccia filtrante e di un recipiente utilizzato per conservare l'acqua filtrata e dispensarla al momento del consumo.

Cartuccia filtrante

Filtro, generalmente composito e costituito da carboni, resine e/o altri materiali, utilizzato in caraffe filtranti al fine di modificare le proprietà organolettiche dell'acqua di origine, di rimuovere altre sostanze potenzialmente presenti in traccia nell'acqua di origine e/o di svolgere attività batteriostatiche; la cartuccia filtrante è caratterizzata da una capacità nominale che definisce il massimo volume di acqua da filtrare.

Ciclo di contatto

Consiste nel riempimento della caraffa filtrante con l'acqua di prova seguito da un contatto statico per un tempo predeterminato. Sono previste due tipologie di cicli di contatto: intra-giornaliero e inter-giornaliero. Il primo, da espletare nel corso della giornata di prova, prevede un contatto statico di 30 min; il secondo, da espletare al termine dell'ultimo contatto intra-giornaliero, è caratterizzato da un contatto statico prolungato fino all'inizio del successivo contatto intra-giornaliero (in media 20 ore nell'arco della settimana e 68 ore in corrispondenza di una pausa inter-settimanale).

Pausa inter-settimanale

Periodo di 48 ore interposto tra due settimane consecutive di prova, durante il quale la caraffa è lasciata alla temperatura di $25 \pm 2^\circ\text{C}$ con la cartuccia filtrante immersa nell'acqua di prova introdotta all'avvio dell'ultimo ciclo di contatto inter-giornaliero.

Pausa notturna

Periodo tra due giorni consecutivi di prova, durante il quale la caraffa è lasciata alla temperatura di $25 \pm 2^\circ\text{C}$ con la cartuccia filtrante immersa nell'acqua di prova introdotta all'avvio dell'ultimo ciclo di contatto inter-giornaliero.

Prove di contatto

Prove finalizzate alla valutazione degli effetti prodotti dall'utilizzo della caraffa filtrante sulla qualità chimica e microbiologica dell'acqua trattata. I test vengono espletati lasciando a contatto un'acqua di prova con la cartuccia filtrante nei tempi e nei modi stabiliti in modo da simulare, in condizioni standardizzate, l'utilizzo della caraffa da parte dell'utente.

Serie di cicli di contatto

Si compone di 4 cicli di contatto intra-giornalieri, da espletare in successione, e di un ciclo di contatto inter-giornaliero.

4. VALUTAZIONE DOCUMENTALE

Acquisire ed esaminare la documentazione a corredo di ciascuna caraffa (istruzioni d'uso e

raccomandazioni indicate eventualmente anche sulla confezione) al fine di verificare:

- la presenza e l'adeguatezza della certificazione di rispondenza ai requisiti di sicurezza alle direttive comunitarie che prevedono la marcatura CE;
- la presenza e la completezza della dichiarazione di conformità delle apparecchiature relativamente: al D.M. 25/2012, al D.M. 174/2004, al D.Lgs. 31/2001 e *s.m.i.* e, in difetto di misure specifiche, al regolamento CE 1935/2004; ai requisiti di sicurezza applicabili; alle norme specifiche applicabili; alle finalità specifiche cui l'apparecchiatura è destinata;
- la presenza sulla confezione e l'adeguatezza delle informazioni inerenti le finalità specifiche cui l'apparecchiatura è destinata, i valori dei parametri del D.Lgs. 31/2001 e *s.m.i.* modificati dal trattamento applicato, il periodo di utilizzo e i valori prestazionali garantiti dal dispositivo impiegato;
- la tipologia dei trattamenti implementati;
- le modalità di pulizia preliminare della caraffa prima del suo primo impiego;
- la procedura per l'attivazione e il posizionamento della cartuccia filtrante;
- la procedura per la riattivazione della cartuccia filtrante dopo un periodo di mancato utilizzo;
- la capacità filtrante della caraffa ;
- la capacità nominale della cartuccia filtrante;
- la temperatura e le condizioni di conservazione dalla caraffa durante l'utilizzo;
- le eventuali limitazioni di utilizzo;
- le ulteriori raccomandazioni d'uso.

5. PROVE DI CONTATTO

5.1. Criteri

Le procedure descritte nel presente protocollo per le prove di contatto sono state elaborate tenendo conto dei seguenti criteri:

- necessità di definire ed armonizzare criteri e metodi di valutazione del rischio igienico-sanitario correlato al consumo umano di acque trattate mediante caraffe filtranti, con particolare riguardo a:
 - riferimenti normativi vigenti, con particolare riguardo al D.lgs. 31/2001 e *s.m.i.* e al D.M. 25/2012;
 - standard europei attualmente disponibili;
 - modalità operative fornite dai produttori delle caraffe filtranti attualmente in commercio e/o ragionevolmente praticabili dall'utenza;
 - parametri per i quali sulla base dei dati disponibili siano state evidenziate o presunte modificazioni sulla qualità dell'acqua filtrata in caraffa di potenziale interesse igienico-sanitario;
 - composizione e qualità rappresentativa delle acque potabili attualmente in distribuzione in Italia² per le prove di valutazione degli effetti sulla qualità chimica dell'acqua filtrata;
- acquisizione dei dati di prova entro i limiti temporali fissati nel progetto CCM 2011;
- valutazione di un numero rappresentativo di caraffe filtranti sulla base degli obiettivi e risorse disponibili per il progetto CCM 2011.

² Sono stati presi in considerazione i dati rappresentativi relativi ai valori medi dei principali parametri di qualità dell'acqua (pH, conduttività elettrica, alcalinità, durezza totale, fluoruro, cloruro, nitrato, solfato, magnesio, calcio, sodio e potassio) distribuita nei maggiori centri urbani, disponibili sulla base dei dati pubblici relativi a controlli interni ed esterni di cui al D.lgs. 31/2001 e *s.m.i.*

5.2. Valutazione degli effetti sulla qualità chimica dell'acqua filtrata

5.2.1. Procedura generale

Ciascuna caraffa in esame è sottoposta ad una serie di prove di contatto con acqua di prova AP_C appositamente preparata in laboratorio.

Al fine di simulare le condizioni di utilizzo reale del dispositivo di trattamento, le prove si articolano in almeno 25 serie di cicli di contatto (ovvero 5 serie alla settimana, una per ogni giorno lavorativo, ripetute per 5 settimane) durante le quali la caraffa viene mantenuta alla temperatura di $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Ciascuna serie si compone di 4 cicli di contatto intra-giornalieri della durata di 30 min ciascuno, da espletare in successione, e di un ciclo di contatto inter-giornaliero durante il quale l'acqua di prova viene mantenuta in contatto con la cartuccia filtrante fino al successivo giorno di prova. Conclusa una sequenza delle 5 serie settimanali viene effettuata una pausa di 48 ore (pausa inter-settimanale), durante la quale la caraffa è mantenuta alla temperatura di $25 \pm 2^\circ\text{C}$ in presenza dell'acqua di prova. Al termine della pausa inter-settimanale, l'acqua di prova viene scartata e la cartuccia filtrante viene riattivata, se previsto dal produttore, prima di avviare la successiva sequenza settimanale.

Tutti i cicli sono espletati ponendo la caraffa in contatto statico con l'acqua di prova in quantità compresa tra 0,5 e 2% della CN_{filtro} (preferibilmente prossimo all'1% della CN_{filtro}) in modo da garantire l'immersione completa della cartuccia filtrante³. Immediatamente prima di ogni nuovo ciclo di contatto la caraffa è interamente svuotata, prelevando aliquote dell'acqua di prova per le eventuali analisi chimiche e scartando il liquido non necessario. I cicli di contatto settimanali vengono ripetuti fino al raggiungimento di un volume di acqua trattato pari a circa il 125% della CN_{filtro} (5 settimane nel caso in cui si utilizzi, per ogni ciclo di contatto, un volume di acqua pari all'1% del CN_{filtro}). Il superamento della CN_{filtro} consente la valutazione del comportamento della cartuccia filtrante nel caso in cui l'utilizzatore della caraffa non rispetti i limiti di impiego specificati dal produttore.

In Fig. 1 è rappresentato uno schema sinottico della procedura applicata durante i test di contatto al fine di valutare gli effetti sulla qualità chimica dell'acqua trattata.

La Fig. 2 mostra una schematizzazione delle attività espletate durante una serie di prove di contatto.

Tutte le prove eseguite su ciascuna caraffa sono replicate cambiando la cartuccia filtrante al fine di valutare la variabilità di comportamento di quest'ultima.

5.2.2. Pulizia preliminare della caraffa ed attivazione o riattivazione della cartuccia filtrante

Le operazioni preliminari di pulizia della caraffa e di attivazione iniziale della cartuccia filtrante sono effettuate in base alle indicazioni del produttore. Le successive operazioni di riattivazione della cartuccia filtrante dopo ciascuna pausa inter-settimanale sono espletate solo nel caso in cui siano prescritte dal produttore, applicando le istruzioni specifiche fornite a corredo.

5.2.3. Composizione di AP_C

La preparazione di AP_C è eseguita all'inizio di ciascun ciclo di prova giornaliero. Nelle Tab. 1 e 2 sono elencate la composizione nominale di AP_C ⁴ e la concentrazione dei costituenti necessari alla sua

³ Ad esempio nel caso di un dispositivo filtrante con CN_{filtro} pari a 100 L, viene impiegato 1 L di acqua di prova se sufficiente a ricoprire l'intera cartuccia.

⁴ Per l'individuazione della composizione dell'acqua di prova sulla base dei criteri definiti per le prove di contatto (cfr. sez. 5.1), sono state fissate le concentrazioni degli ioni fluoruro, nitrato, solfato, calcio e magnesio considerando in particolare:

- fluoruro in concentrazione prossima al valore medio nelle acque potabili italiane esaminate;
- nitrato in concentrazione prossima al valore massimo riscontrabile nelle acque potabili italiane esaminate;

preparazione. Procedere come indicato di seguito al fine di evitare la formazione di gradienti di concentrazione all'interno della soluzione di AP_c che possano indurre la precipitazione dei carbonati di calcio e magnesio:

- solubilizzare $NaHCO_3$ e $KHCO_3$ in un recipiente utilizzando il minimo quantitativo di acqua demineralizzata;
- solubilizzare i rimanenti sali in un altro recipiente aggiungendo il minimo quantitativo di acqua demineralizzata;
- mescolare le due soluzioni, diluire al volume finale con acqua demineralizzata e omogeneizzare la soluzione risultante.

Immediatamente prima del riempimento della caraffa, l'acqua di prova viene additivata con aliquote di soluzioni acquose contenenti sodio umato, sodio ipoclorito e cloroformio in concentrazione definita nelle Tab. 1 e 2, al fine di simulare la presenza, rispettivamente, della sostanza organica disciolta, del disinfettante residuo a base di cloro e dei sottoprodotti di quest'ultimo⁵.

L'esatta composizione della soluzione AP_c è legata al titolo e alla purezza dei sali disponibili in commercio: è pertanto necessario misurare la reale concentrazione dei singoli costituenti prelevando, immediatamente prima dei test di contatto, aliquote dell'acqua di prova nei giorni fissati per la caratterizzazione chimica della qualità dell'acqua trattata nella caraffa.

5.2.4. Parametri da esaminare

I seguenti parametri sono determinati nei campioni di AP_c prima e dopo il trattamento all'interno della caraffa: pH, conduttività elettrica, torbidità, cloro residuo libero e combinato ($Cl_{2,lib}$ e $Cl_{2,comb}$), alcalinità totale, nitrito, nitrato, solfato, cloruro, fluoruro, durezza totale, ammonio, calcio, magnesio, sodio, potassio, argento, altri elementi in tracce tra quelli all'All. I, parte B del D.lgs. 31/2001, carbonio organico totale, trialometani (THM), composti organici estraibili in diclorometano.

Ulteriori parametri potranno essere oggetto di determinazione analitica in base a valutazioni specifiche sulle tecnologie di trattamento e sui materiali impiegati, derivanti principalmente dell'analisi documentale (sez. 4).

5.2.5. Procedura di riempimento della caraffa con AP_c

Il quantitativo di AP_c necessario all'allestimento delle prove di contatto intra e inter-giornaliere viene preparato solubilizzando i sali inorganici, elencati nella Tab. 2, in acqua demineralizzata all'interno di un recipiente in polietilene munito di rubinetto.

-
- durezza totale in concentrazione prossima a quella minima riscontrabile nelle acque potabili italiane esaminate e, comunque, nel campo di applicazione delle caraffe;
 - calcio e magnesio in concentrazione compatibile col valore prescelto di durezza totale assicurando, al contempo, un rapporto ponderale tra i due ioni (Ca/Mg) pari al valore medio riscontrabile nelle acque potabili italiane esaminate.

I criteri utilizzati nella scelta dei valori di concentrazione per i parametri nitrato e durezza derivano dalla necessità di testare il comportamento delle cartucce filtranti nelle condizioni più critiche per il mantenimento della qualità dell'acqua trattata.

La concentrazione degli ioni bicarbonato, cloruro, solfato, sodio e potassio nell'acqua di prova è stata stabilita prendendo in considerazione la tipologia dei sali inorganici disponibili in commercio, i valori medi riscontrabili nelle acque potabili italiane esaminate ed applicando i criteri inerenti l'elettro-neutralità e il bilanciamento ionico alla soluzione risultante.

⁵ La concentrazione finale di sodio umato è tale da assicurare la presenza in acqua di un valore di carbonio organico totale pari a 0,4 mg/L, corrispondente a quello mediamente riscontrabile nelle acque potabili di origine sotterranea. Le concentrazioni di sodio ipoclorito e di cloroformio nell'acqua di prova sono rispettivamente pari al valore consigliato di disinfettante residuo (0,2 mg/L di cloro libero) e al valore parametrico dei trialometani (25 µg/L).

Immediatamente prima del riempimento della caraffa in esame un'aliquota di tale soluzione è introdotta in una bottiglia di vetro provvista di ancoretta magnetica e di tappo in polietilene con due vie di accesso. Nella bottiglia sono quindi aggiunti, in successione, volumi appropriati delle soluzioni stock contenenti sodio umato, cloroformio e sodio ipoclorito in modo da ottenere le rispettive concentrazioni nominali specificate in Tab. 2. La soluzione acquosa è quindi omogeneizzata per agitazione lenta con ancoretta magnetica evitando la formazione di vortici. La soluzione AP_C così ottenuta viene travasata nella caraffa in esame, simulando il riempimento del dispositivo mediante un comune rubinetto di utenza, utilizzando un tubo di Teflon® e pressurizzando la bottiglia con gas inerte. Al fine di limitare il rischio di perdite delle sostanze volatili durante l'operazione di travaso, l'estremità del tubo di Teflon® introdotta nella caraffa deve essere posta a diretto contatto con la cartuccia filtrante. Il volume di AP_C introdotto nella caraffa viene determinato ponderalmente, registrando la differenza tra il peso della caraffa piena di liquido e quello della caraffa vuota⁶.

5.2.6. Piano e procedura di campionamento dell'acqua trattata in caraffa

Nei giorni durante i quali il volume filtrato nella caraffa raggiunge, approssimativamente, il 5%, il 15%, il 25%, il 35%, il 50%, il 75%, il 100% e il 125% della CN_{filtro} vengono prelevati ed analizzati campioni dell'acqua trattata al termine di ciascuno dei 4 cicli di contatto intra-giornalieri e del successivo ciclo di contatto inter-giornaliero. I parametri pH, nitrito, nitrato, solfato, cloruro, fluoruro, durezza totale, ammonio, calcio, magnesio, sodio, potassio e argento sono determinati in tutti i prelievi effettuati, mentre i rimanenti sono analizzati nei campioni prelevati almeno in corrispondenza di circa il 5%, 25%, 50% e 100% della CN_{filtro} .

Il prelievo delle aliquote di AP_C trattata nella caraffa è effettuato applicando le seguenti modalità:

- Al termine del periodo di contatto con la cartuccia filtrante, l'acqua trattata viene omogeneizzata per 60 s all'interno della caraffa mediante agitazione lenta con ancoretta magnetica evitando la formazione di vortici.
- Le aliquote di AP_C trattata, necessarie alla determinazione analitica delle specie volatili e/o reattive $Cl_{2,\text{lib}}$, $Cl_{2,\text{comb}}$ e THM, sono prelevate e trasferite direttamente nei contenitori di analisi mediante sifonamento attraverso un tubo in Teflon®. In particolare il riempimento dei *vial* utilizzati per la determinazione dei trialometani viene effettuato evitando il gorgogliamento del campione nel recipiente ed assicurando la fuoriuscita di alcuni millilitri di liquido.
- Le aliquote di AP_C trattata necessarie alla determinazione analitica delle altre specie da esaminare sono prelevate direttamente dalla caraffa.
- La concentrazione delle specie volatili e/o reattive $Cl_{2,\text{lib}}$, $Cl_{2,\text{comb}}$, THM, NH_4^+ e NO_2^- nonché la torbidità sono determinate nelle singole aliquote di campione prelevate dalla caraffa al completamento di ciascuno dei cicli intra- e inter-giornalieri. I risultati ottenuti nell'arco di una giornata durante le prove di contatto intra-giornaliero (4 valori per parametro, ovvero uno per ogni ciclo di contatto) sono utilizzati nel calcolo della corrispondente media aritmetica ponderata secondo quanto descritto in 5.2.8. Questa procedura consente la valutazione del valore medio giornaliero dei suddetti parametri senza incorrere nel rischio di sottostimare gli analiti a seguito della loro progressiva riduzione che si verificherebbe in caso di stoccaggio temporaneo dell'acqua trattata.

I rimanenti parametri da esaminare, non affetti da tale problema, sono dosati in base alle seguenti modalità:

⁶ Si assume che la soluzione abbia una densità unitaria.

- direttamente nel campione medio composito ottenuto mescolando 4 volumi uguali⁷ prelevati ciascuno al termine di ogni ciclo di contatto intra-giornaliero;
- nel singolo campione derivante dalla successiva prova di contatto inter-giornaliera.

5.2.7. Metodi analitici

Tutti i parametri sono dosati secondo le procedure descritte nei Rapporti ISTISAN 07/31, ad eccezione dei composti organici estraibili in diclorometano e dell'argento. La determinazione dei primi è effettuata applicando la procedura descritta nei Rapporti tecnici EUR 20833 EN/1 e 2 mentre la concentrazione dell'argento è misurata utilizzando il metodo 3125B pubblicato dall'*American Water Works Association* in *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters*, 21^a edizione.

5.2.8. Calcolo ed espressione dei risultati

Utilizzare la seguente espressione per il calcolo della media aritmetica ponderata \bar{x} dei singoli valori x_i di ciascuno dei parametri $Cl_{2,lib}$, $Cl_{2,comb}$, THM, NH_4^+ , NO_2^- e torbidità misurati, nell'arco di una giornata, al termine delle quattro prove di contatto intra-giornaliero:

$$\bar{x} = \frac{\sum_1^4 V_i \cdot x_i}{\sum_1^4 V_i}$$

dove V_i rappresenta il volume introdotto all'interno della caraffa nel corso della prova di contatto intra-giornaliera i .

Elencare e riportare in grafico i risultati delle prove di contatto intra-giornaliero (ovvero sia quelli risultanti dall'analisi dei campioni medio compositi che quelli derivanti dal calcolo delle medie aritmetiche ponderate sopra descritte) e delle prove di contatto inter-giornaliero in funzione dei corrispondenti valori medi $\bar{X}_{CN_{filtro}}$ della frazione percentuale di CN_{filtro} raggiunta, calcolati come segue:

- per ciascuna sequenza di quattro prove consecutive di contatto intra-giornaliero, $\bar{X}_{CN_{filtro}}$ rappresenta la frazione percentuale della capacità nominale del filtro raggiunta a metà della sequenza, ovvero:

$$\bar{X}_{CN_{filtro}} = \frac{\sum_1^{n-4} V_k + 0,5 \cdot \sum_{n-3}^n V_k}{CN_{filtro}} \cdot 100$$

- per ciascuna prova di contatto inter-giornaliera, $\bar{X}_{CN_{filtro}}$ rappresenta la frazione percentuale della capacità nominale del filtro raggiunta a metà della prova stessa, ovvero:

$$\bar{X}_{CN_{filtro}} = \frac{\sum_1^{n-1} V_k + 0,5 \cdot V_n}{CN_{filtro}} \cdot 100$$

dove:

n sono il numero totale delle prove di contatto intra- e inter-giornaliero effettuate per ottenere i campioni di AP_c esaminati dopo il trattamento in caraffa;

V_k rappresenta il volume di AP_c introdotto all'interno della caraffa nel corso della prova di contatto i ;

⁷ Nel caso in cui i volumi di acqua test introdotti nella caraffa durante le 4 prove di contatto intra-giornaliero differiscano tra loro di un valore superiore al 5%, il campione medio composito dovrà essere preparato mescolando 4 aliquote differenti (una per ogni contatto intra-giornaliero) aventi ciascuna un volume proporzionale al volume di AP_c filtrato nella caraffa.

V_n rappresenta il volume di AP_c introdotto all'interno della caraffa nel corso della prova di contatto n .

5.3. Valutazione degli effetti sulla qualità microbiologica dell'acqua filtrata

5.3.1. Generalità

Ciascuna caraffa in esame, preventivamente condizionata con acqua potabile di rubinetto AP_M durante la prima settimana di prova, è sottoposta ad una serie di cicli di contatto con acqua test utilizzando, alternativamente, acqua di inoculo AP_I e acqua potabile AP_M . L'acqua di inoculo AP_I , contenente una sospensione omogenea a concentrazione nota di batteri coliformi (*Enterobacter aerogenes*) appositamente preparata in laboratorio, viene introdotta in caraffa esclusivamente il primo giorno di ciascuna settimana di prova, mentre l'acqua potabile AP_M viene utilizzata nei successivi giorni di prova.

Al fine di simulare le condizioni di utilizzo reale del dispositivo di trattamento, le prove si articolano in almeno 25 serie di cicli di contatto (ovvero 5 serie alla settimana, una per ogni giorno lavorativo, ripetute per 5 settimane); tra un ciclo e l'altro la caraffa viene mantenuta al buio, alla temperatura di $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Ciascuna serie si compone di 4 cicli di contatto intra-giornalieri della durata di 30 min ciascuno, da espletare in successione, e di un ciclo di contatto inter-giornaliero durante il quale l'acqua di prova viene mantenuta in contatto con la cartuccia filtrante fino al successivo giorno di prova. Conclusa ciascuna sequenza delle 5 serie settimanali viene effettuata una pausa di 48 ore (pausa inter-settimanale), durante la quale la caraffa è mantenuta alla temperatura di $25 \pm 2^\circ\text{C}$ in presenza dell'acqua di prova. Al termine della pausa inter-settimanale, l'acqua di prova viene raccolta e analizzata e la cartuccia filtrante viene riattivata, se previsto dal produttore, prima di avviare la successiva sequenza settimanale.

Tutti i cicli di contatto sono espletati ponendo la caraffa in contatto statico con l'acqua di prova in quantità compresa tra 0,5 e 2% della CN_{filtro} (preferibilmente prossimo all'1% della CN_{filtro}) in modo da garantire l'immersione completa della cartuccia filtrante⁸. Immediatamente prima di ogni nuovo ciclo di contatto la caraffa è interamente svuotata, prelevando aliquote dell'acqua test per le analisi microbiologiche. I cicli di contatto sono ripetuti fino al raggiungimento di un volume di acqua trattato pari al 125% della CN_{filtro} . Il superamento della CN_{filtro} consente di valutare il comportamento della cartuccia filtrante nel caso in cui l'utilizzatore della caraffa non rispetti i limiti di impiego specificati dal produttore.

La Fig. 2 mostra una schematizzazione delle attività espletate durante una serie di prove di contatto.

Tutte le prove eseguite su ciascuna caraffa sono replicate utilizzando una nuova cartuccia filtrante al fine di valutare la variabilità di comportamento di quest'ultima.

5.3.2. Pulizia preliminare della caraffa ed attivazione e riattivazione della cartuccia filtrante

Le operazioni preliminari di pulizia della caraffa e di attivazione iniziale della cartuccia filtrante sono effettuate in base alle indicazioni del produttore. Le successive operazioni da eseguire dopo ciascuna pausa inter-settimanale sono espletate solo nel caso in cui siano prescritte dal produttore, applicando le istruzioni specifiche fornite a corredo.

5.3.3. Preparazione della sospensione di *E. aerogenes* ATCC 13048

A partire dal ceppo standard, seminare *E. aerogenes* in Brodo Triptone di Soia (TSB) per 24 ore a $36 \pm 1^\circ\text{C}$. Utilizzando questa sospensione, seminare una piccola aliquota su piastre di Triptone Soia Agar incubando a $36 \pm 1^\circ\text{C}$ per 20 ± 4 ore.

⁸ Ad esempio, nel caso di un dispositivo filtrante con CN_{filtro} pari a 100 L, viene impiegato 1 L di acqua di prova se sufficiente a ricoprire l'intera cartuccia.

Prelevare una colonia pura di *E. aerogenes* con un'ansa sterile risospesando in circa 10 mL di una soluzione salina sterile (0,85% NaCl). Omogeneizzare la sospensione batterica con l'aiuto di un agitatore per almeno 5 min.

Seminare la sospensione batterica, e sue diluizioni, nel substrato Colilert®-18/Quanti-Tray (ISO 9308-2:2012) per 18 ore a $36 \pm 1^\circ\text{C}$ per la determinazione delle concentrazioni. E' possibile conservare la sospensione per una settimana a $5 \pm 3^\circ\text{C}$.

Per l'eventuale diluizione della sospensione, necessaria al raggiungimento della concentrazione prevista, utilizzare una soluzione salina sterile (0,85% NaCl). La preparazione della sospensione di *E. aerogenes* deve essere effettuata e titolata settimanalmente affinché possa essere utilizzata come inoculo in AP_I .

5.3.4. Preparazione di AP_I

AP_I viene preparata a partire da acqua di rubinetto, trattata come indicato di seguito:

- Rimuovere il cloro residuo aggiungendo 0,1 mL di una soluzione al 10% di sodio tiosolfato per 100 mL di acqua di rubinetto;
- Filtrare attraverso membrane di esteri misti di cellulosa con pori di diametro di 0,22 μm ;
- Al momento della prova aggiungere un'aliquota della sospensione omogenea del ceppo di *E. aerogenes* ATCC 13048 in modo da raggiungere una concentrazione finale di 10^1 - 10^3 batteri/100 mL.

AP_I viene utilizzata nelle prove di contatto con la cartuccia filtrante della caraffa durante i cicli previsti; parallelamente, un'aliquota di AP_I , mantenuta in laboratorio a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, deve essere prelevata in corrispondenza di ciascun ciclo di contatto giornaliero per effettuare il dosaggio di *E. aerogenes* (ufc/100 mL) al fine di stabilire la sua concentrazione di riferimento in AP_I .

Per il quantitativo di AP_I da preparare bisogna tenere conto delle quantità necessarie per i due utilizzi: del volume necessario per i cicli di contatto giornalieri in base alla CN_{filtro} e del volume necessario per il controllo di *E. aerogenes*.

5.3.5. Piano e procedura di riempimento, inoculo e campionamento⁹

In Tab. 3 è rappresentato uno schema della procedura che deve essere applicata durante i test di contatto al fine di valutare gli effetti sulla qualità microbiologica dell'acqua trattata.

Di seguito si riporta un calendario delle procedure e delle operazioni da eseguire nel corso delle 25 serie di cicli di contatto eseguiti per la valutazione di ciascuna caraffa filtrante.

5.3.5.1. Prima settimana (25% della CN_{filtro})

- a) Per l'attivazione della cartuccia filtrante si utilizza acqua di rubinetto AP_M , operando come descritto in 5.3.2.
- b) Si procede quindi alla fase di preconditionamento della cartuccia con acqua di rubinetto AP_M , che comprende 4 successivi cicli di contatto intra-giornalieri della durata di 30 min ciascuno, cui segue un ciclo inter-giornaliero, in cui la caraffa è mantenuta al buio a $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Durante ciascun ciclo di contatto la caraffa è tenuta in contatto statico con AP_M in quantità preferibilmente prossima all'1% della CN_{filtro} e comunque in modo da garantire l'immersione completa della cartuccia filtrante¹⁰.
- c) La fase settimanale di preconditionamento si protrae per 5 giorni consecutivi, fino al raggiungimento del 25% della CN_{filtro} indicata dal produttore, cui segue la pausa inter-settimanale.

⁹ Si riporta, a titolo di esempio il calendario di prove da eseguire nell'arco di 5 settimane sino al 125% della CN_{filtro} .

¹⁰ Ad esempio, nel caso di un dispositivo filtrante con CN_{filtro} pari a 100 L, si impiegherà 1 L di acqua di prova se sufficiente a ricoprire l'intera cartuccia per un totale di 5 L al giorno.

- d) Durante la fase di condizionamento si effettuano analisi dell'acqua di rubinetto AP_M dopo filtrazione dell'acqua attraverso la cartuccia filtrante, per la determinazione di *Escherichia coli*, Enterococchi e Coliformi a 37°C.

5.3.5.2. Seconda settimana (50% della CN_{filtro})

5.3.5.2.1. Primo giorno:

- a) Preparare una quantità di AP_I secondo quanto descritto in 5.3.4.
- b) Prelevare 1 L di AP_I e mantenerla in un contenitore sterile, al buio a $25 \pm 2^\circ\text{C}$: da tale sospensione prelevare giornalmente aliquote per la determinazione della concentrazione di riferimento di *E. aerogenes* (ufc/100 mL) in AP_I .
- c) Utilizzare altre aliquote di AP_I (cfr. sez. 5.3.5.2.1.a) per i cicli di contatto intra- ed inter-giornalieri, come descritto di seguito:
 - dopo aver proceduto allo svuotamento della caraffa contenente l'acqua di rubinetto AP_M introdotta all'inizio della pausa inter-settimanale, eseguire 4 cicli di contatto intra-giornaliero con AP_I della durata di 30 min ciascuno e, a seguire, un ciclo di contatto inter-giornaliero;
 - al termine di ciascun ciclo di contatto intra-giornaliero recuperare un'aliquota di AP_I filtrata. Le aliquote prelevate da ciascuno dei 4 cicli di contatto intra-giornaliero serviranno ad ottenere il campione medio composito giornaliero, da sottoporre ad analisi per la determinazione di *E. aerogenes*;
 - la caraffa contenente la soluzione AP_I del ciclo di contatto inter-giornaliero, è conservata a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ fino al giorno successivo.

5.3.5.2.2. Secondo giorno:

- a) Recuperare la soluzione AP_I rimasta nella caraffa durante il ciclo inter-giornaliero e procedere alla determinazione di *E. aerogenes*;
- b) eseguire 4 cicli di contatto intra-giornaliero con acqua di rubinetto AP_M della durata di 30 min ciascuno e, a seguire, il ciclo di contatto inter-giornaliero;
- c) al termine di ciascun ciclo di contatto intra-giornaliero recuperare l'acqua di rubinetto filtrata dalla caraffa, addizionarla con sodio tiosolfato (0,1 mL della soluzione al 10% per ogni 100 mL di campione) e, riunendo i volumi ottenuti da ciascuno dei 4 cicli di contatto intra-giornaliero, formare il campione medio composito giornaliero, da sottoporre ad analisi per la determinazione di *E. aerogenes*;
- d) la caraffa contenente l'acqua di rubinetto del ciclo di contatto inter-giornaliero, è conservata a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ fino al giorno successivo;
- e) prelevare 100 mL di AP_I dal controllo (cfr. 5.3.5.2.1. b) per la determinazione della concentrazione di *E. aerogenes*.

5.3.5.2.3. Terzo giorno:

Recuperare AP_M rimasta nella caraffa durante il ciclo inter-giornaliero, addizionarla con sodio tiosolfato (0,1 mL della soluzione al 10% per ogni 100 mL di campione) e procedere alla determinazione di *E. aerogenes*.

5.3.5.2.4. Quarto giorno:

Procedere secondo quanto descritto al punto 5.3.5.2.3.

5.3.5.2.5. Quinto giorno:

- a) recuperare AP_M rimasta nella caraffa durante il ciclo inter-giornaliero, addizionarla con sodio tiosolfato (0,1 mL della soluzione al 10% per ogni 100 mL di campione) e procedere alla determinazione di *E. aerogenes*;

- b) eseguire 4 cicli di contatto intra-giornaliero con acqua di rubinetto AP_M della durata di 30 min ciascuno e poi un ciclo di contatto inter-giornaliero;
- c) al termine di ciascun ciclo di contatto intra-giornaliero recuperare l'acqua di rubinetto dalla caraffa, addizionarla con sodio tiosolfato (0,1 mL della soluzione al 10% per ogni 100 mL di campione) e, riunendo i volumi ottenuti da ciascuno dei 4 cicli di contatto intra-giornaliero, formare il campione medio composito giornaliero, da sottoporre ad analisi per la determinazione di *E. aerogenes*;
- d) la caraffa contenente l'acqua di rubinetto AP_M del ciclo di contatto inter-giornaliero, è conservata a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ per le successive 48 ore della pausa inter-settimanale;
- e) prelevare 100 mL di aliquota di AP_I dal controllo (cfr. sez. 5.3.5.2.1.b) per la determinazione della concentrazione di *E. aerogenes*.

5.3.5.3. Terza settimana (75% della CN_{filtro})

5.3.5.3.1. Primo giorno:

- a) Recuperare l'acqua di rubinetto rimasta nella caraffa durante la pausa inter-settimanale, addizionarla con sodio tiosolfato (0,1 mL della soluzione al 10% per ogni 100 mL di campione) e procedere alla determinazione di *E. aerogenes*;
- b) Procedere come indicato in 5.3.5.2.1.a;
- c) Procedere come indicato in 5.3.5.2.1.b;
- d) Procedere come indicato in 5.3.5.2.1.c.

5.3.5.3.2. Secondo giorno:

Procedere come indicato in 5.3.5.2.2.

5.3.5.3.3. Terzo giorno:

Procedere come indicato in 5.3.5.2.3.

5.3.5.3.4. Quarto giorno:

Procedere come indicato in 5.3.5.2.3.

5.3.5.3.5. Quinto giorno:

Procedere come indicato in 5.3.5.2.5.

5.3.5.4. Quarta settimana (100% della CN_{filtro})

Procedere come indicato in 5.3.5.3.

5.3.5.5. Quinta settimana (125% della CN_{filtro})

Procedere come indicato in 5.3.5.3.

5.3.6. Procedura analitica per la determinazione di *Enterobacter aerogenes*

La procedura analitica di seguito descritta si utilizza per la determinazione di *Enterobacter* nelle acque di prova trattate in caraffa e nella soluzione AP_I utilizzata come riferimento.

Separatamente per ogni verifica, prelevare 100 mL dal campione medio composito (sia dal filtrato dopo permanenza dell'acqua nella caraffa che da AP_I [cfr. sez. 5.3.5.2.] utilizzato come controllo) e sottoporli ad analisi con il metodo Colilert[®]-18/Quanti-Tray (ISO 9308-2:2012).

Tabella 1

Composizione nominale dell'acqua di prova impiegata nella valutazione degli effetti sulla qualità chimica dell'acqua filtrata¹¹.

Specie chimica	Concentrazione	
Sodio	63	mg/L
Potassio	31	mg/L
Magnesio	12	mg/L
Calcio	60	mg/L
Durezza totale	20	°F
Bicarbonato	0,21	g/L
Fluoruro	0,19	mg/L
Cloruro	91	mg/L
Nitrato	24	mg/L
Solfato	50	mg/L
Ipoclorito (come Cl ₂)	0,20	mg/L
Umato	0,67	mg/L
Cloroformio	25	µg/L
Concentrazione degli ioni idrogeno (pH)	7.9	Unità di pH
Conducibilità elettrica (χ _{20°C})	656	µS/cm
TOC	0,4	mg/L

Tabella 2

Concentrazione dei sali da impiegare nella preparazione dell'acqua di prova definita in Tab. 1.

Reagente	Concentrazione (mg/L)
NaF	0,420
CaSO ₄ · 2 H ₂ O	106
Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	67,5
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	173
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	88,0
KHCO ₃	79,1
NaHCO ₃	227
NaClO (come Cl ₂)	0,20
Na ₂ umato 50-60%	1,5
Cloroformio	0,025

¹¹ I valori elencati in tabella sono rappresentativi della composizione di una soluzione preparata di fresco. Determinare sperimentalmente la reale composizione dell'acqua di prova immediatamente prima dei test di contatto nei giorni durante i quali sono previsti il campionamento e l'analisi dell'acqua trattata in caraffa.

Tabella 3

Piano e procedura di riempimento, inoculo e campionamento¹² per le prove microbiologiche.

Periodo di prova		Attivazione della cartuccia filtrante e prove di contatto			Determinazione analitica della concentrazione di <i>E. aerogenes</i>			
Settimana	Giorno	Attivazione o Riattivazione della cartuccia filtrante	Preparazione nuova AP _I da utilizzare per le prove di contatto settimanali	Ciclo di contatto intra- ed inter-giornaliero (5% CN _{filtro})		nel campione composito giornaliero	nel campione inter-giornaliero	nella soluzione AP _I di riferimento
				AP _I	AP _M			
1 (25% CN _{filtro})	1° giorno	✓	Nota 1		✓			
	2° giorno				✓			
	3° giorno				✓			
	4° giorno				✓			
	5° giorno				✓			
Pausa inter-settimanale								
2 (50% CN _{filtro})	1° giorno	✓	✓	✓		✓	✓	✓
	2° giorno				✓	✓	✓	✓
	3° giorno				✓	✓	✓	✓
	4° giorno				✓	✓	✓	✓
	5° giorno				✓	✓	✓	✓
Pausa inter-settimanale								
3 (75% CN _{filtro})	1° giorno	✓	✓	✓		✓	✓	✓
	2° giorno				✓	✓	✓	✓
	3° giorno				✓	✓	✓	✓
	4° giorno				✓	✓	✓	✓
	5° giorno				✓	✓	✓	✓
Pausa inter-settimanale								
4 (100% CN _{filtro})	1° giorno	✓	✓	✓		✓	✓	✓
	2° giorno				✓	✓	✓	✓
	3° giorno				✓	✓	✓	✓
	4° giorno				✓	✓	✓	✓
	5° giorno				✓	✓	✓	✓
Pausa inter-settimanale								
5 (125% CN _{filtro})	1° giorno	✓	✓	✓		✓	✓	✓
	2° giorno				✓	✓	✓	✓
	3° giorno				✓	✓	✓	✓
	4° giorno				✓	✓	✓	✓
	5° giorno				✓	✓	✓	✓
Termine delle prove								

Nota 1: nella prima settimana di prove di contatto viene eseguito il preconditionamento della cartuccia filtrante utilizzando acqua del rubinetto.

¹² Si riporta, a titolo di esempio il calendario di prove da eseguire nell'arco di 5 settimane sino al 125% della CN_{filtro}.

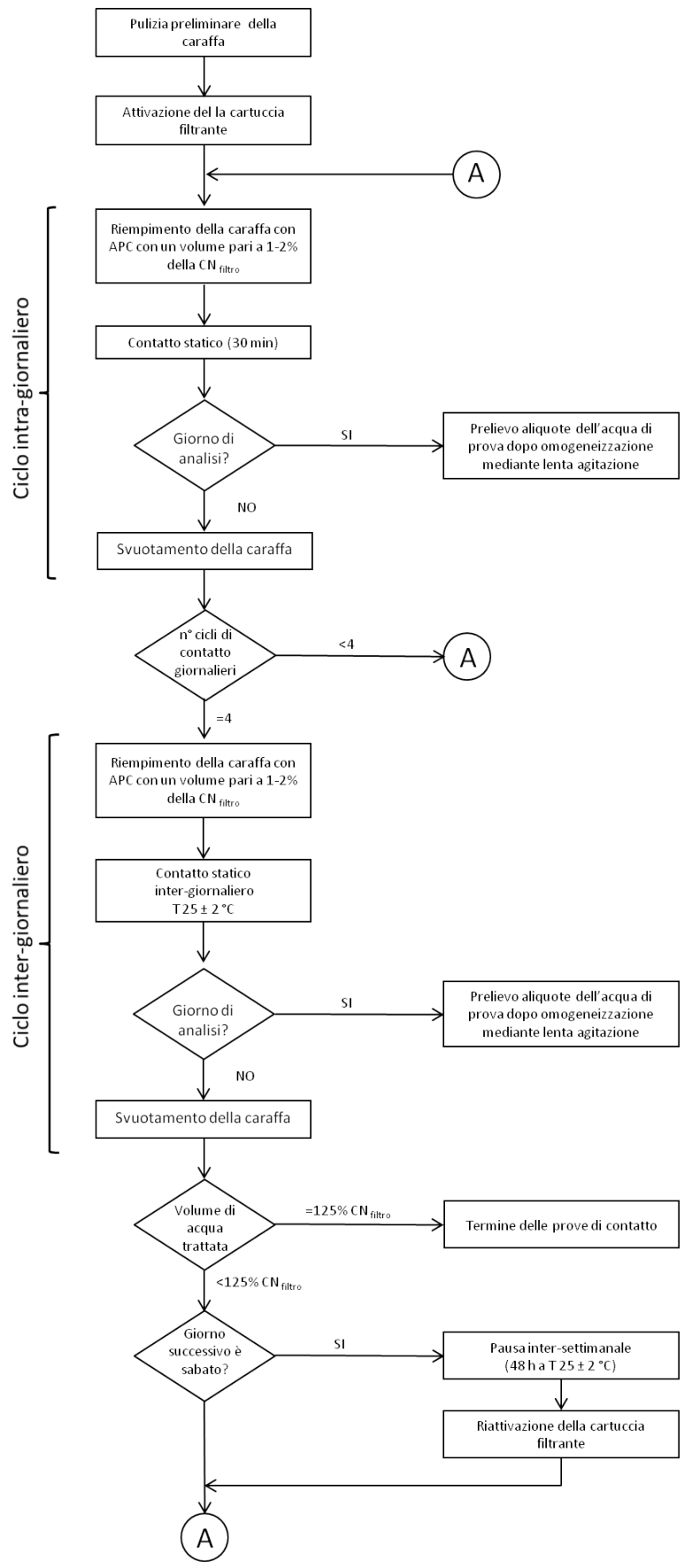
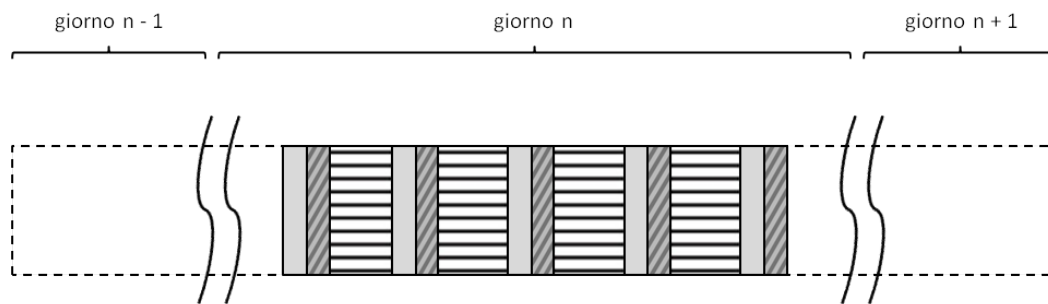


Figura 1. Schema sinottico della procedura applicata durante le prove chimiche.



Legenda





-  Ciclo di contatto intra-giornaliero
-  Prelievo di aliquote di acqua trattata(solo nel giorno di analisi)
-  Svuotamento caraffa
-  Ciclo di contatto inter-giornaliero

Figura 2. Schematizzazione delle attività espletate durante una serie di prove di contatto.