

Studio sperimentale in condizioni controllate sull'aumento di sostanze a rischio per la salute nell'acqua calda sanitaria all'interno degli accumulatori dotati di anodo sacrificale al magnesio.

Stefano Sghedoni¹

¹Tecnico della Prevenzione nell'Ambiente e nei Luoghi di Lavoro SISP AUSL Reggio Emilia

Mail:stefano.sghedoni@ausl.re.it

INTRODUZIONE

Nelle zone tra i Comuni di Rubiera e di Scandiano, in provincia di Reggio Emilia, alcune persone da anni lamentano odori di "uova marce" all'apertura dei rubinetti di acqua calda sanitaria (ACS), in alcuni casi ho potuto riscontrare in prima persona il problema, riconoscendo il tipico odore di solfuro di idrogeno durante l'erogazione di acqua calda sanitaria, tale odore risultava più intenso in corrispondenza dei periodi di assenza prolungata dei domiciliati, con caldaia in funzione al minimo nonostante il fermo di richiesta d'acqua.

L'inconveniente ha generalmente origine da caldaie domestiche individuali, quelle dal sottoscritto visionate erano inserite in 4 appartamenti di una piccola palazzina condominiale, alimentate a metano e con potenza nominale utile da 24.5 KW (taratura di fabbrica 21.000 Kcal/h per la produzione di acqua calda sanitaria), di vecchia costruzione e installazione, con camera di combustione aperta e a tiraggio naturale (Tipo B), dotate di un piccolo bollitore-accumulatore di acqua calda sanitaria (boiler) da 45/50 litri, con all'interno una serpentina di scambio termico in acciaio inox ed una barra di magnesio (Mg) intercambiabile, avente funzione di anodo sacrificale per preservare la carcassa metallica del

serbatoio (catodo) dalle corrosioni per ossidazione.

L'odore di "uova marce" che si sviluppa all'apertura degli erogatori domestici di acqua calda è già stato documentato anche negli U.S.A., identificando come causa l'anodo in magnesio inserito nei serbatoi, tuttavia la dinamica non è stata ben chiarita, così come non sono chiare tutte le possibili implicazioni sanitarie.^{7,8}

Ipotesi

Durante le manutenzioni programmate delle caldaie i tecnici abilitati sostituiscono l'anodo sacrificale al Mg, avvitato e isolato all'interno del serbatoio, la cui carcassa funge da catodo, poiché a distanza di un anno il "vecchio" anodo risulta corroso dai processi elettrochimici che si sviluppano dentro lo stesso bollitore- accumulatore di acqua calda sanitaria.

L'ipotesi che intendo dimostrare è che nei serbatoi di accumulo di ACS, la sedimentazione di concrezioni calcaree dovute alla durezza dell'acqua approvvigionata (quella dell'acquedotto della zona di studio è di 47°F, con 354 mg/l di bicarbonati, 26 mg/l di Mg, 143 mg/l di Ca e 819 mg/l di Residuo Fisso a 180°C)⁶, possa nel tempo isolare elettricamente la carcassa metallica (catodo), sviluppando reazioni di ossidoriduzione in seno all'acqua contenuta nel serbatoio

che, non svolgendo più azione di ponte elettrico tra anodo e catodo (la conduttività elettrica dell'acqua erogata dall'acquedotto locale è di 1111 mS/cm [6]), favorisce l'ossidazione del Mg a spese di ioni disciolti aventi un potenziale standard di riduzione maggiore. Tale fenomeno sarebbe perciò la causa principale dell'odore di acido solfidrico (uova marce) che si libera all'apertura del rubinetto, probabilmente sviluppatosi da una riduzione dei solfati presenti in acqua (179 mg/l⁶) a solfuri. In genere la rimozione o la sostituzione della barra di Magnesio nelle caldaie porta all'attenuazione del problema olfattivo percepito^{7,8}, tuttavia i solfuri potrebbero non essere gli unici ioni ridotti dall'anodo e l'acido solfidrico potrebbe non essere l'unica sostanza pericolosa prodotta da tale meccanismo.

Quesito di ricerca

In condizioni di isolamento elettrico e ambientale, una aliquota di ACS proveniente da un serbatoio di una piccola caldaia individuale, con immerso un anodo di magnesio per un periodo definito di tempo, può sviluppare naturalmente ossidoriduzioni in grado di formare sostanze a rischio sanitario, a confronto di una uguale aliquota di ACS, isolata nelle stesse condizioni per lo stesso periodo ma in assenza di anodo al magnesio?

Strumenti e metodi

Dal serbatoio (boiler) di una caldaia domestica individuale vengono prelevate due aliquote di ACS, alla temperatura di 45-50°C, racchiuse in due bottiglie di polietilene azzurrato da 1.5 litri cadauna, non sterili, con tappo a vite autosigillante in polipropilene bianco. In una delle due bottiglie sono inseriti due pezzi di barra di magnesio, già in parte corrosi, di circa 10x60 mm cadauno e dal peso complessivo di 20 g.

La bottiglia contenente l'acqua calda sanitaria tal quale è il "bianco" di verifica e prende la denominazione di "ACS-A", mentre quella con immerso l'anodo in magnesio è il campione di confronto e prende la denominazione di "ACS-B". Le due bottiglie vengono lasciate a riposo a tem-

peratura ambiente in semioscurità per 26 gg (dal 21/08/2018 al 16/09/2018).

Il 16/09/2018 le aliquote ACS-A e ACS-B sono state campionate separatamente, ognuna in due bottiglie di polietilene da 500 ml, una di queste per una analisi chimica completa e la seconda, sterile, per una analisi microbiologica conoscitiva sulla carica batterica presente; i 4 campioni sono stati conservati in frigorifero alla temperatura di 13°C e trasportati in borsa termica, 15 ore dopo, fino ai laboratori ARPAE di Reggio Emilia dove le analisi hanno avuto inizio entro le 24 ore dal campionamento con metodi accreditati per l'analisi delle acque per il consumo umano (a seconda del parametro rilevato sono stati utilizzati metodi di riferimento APAT CNR IRSA, UNI, UNI EN ISO, ISTISAN ISS).^{2,3}

Dati e valutazioni

All'apertura del 16/09/18 le aliquote ACS-A e ACS-B avevano una temperatura di 26°C, erano entrambe incolori e inodori, apparentemente limpide ma la bottiglia di riposo dell'aliquota ACS-B, dopo asciugatura, presentava tracce di residuo solido sulle pareti. Il pH, rilevato dal sottoscritto il giorno della consegna in laboratorio con un pHmetro "Testo 206" portatile, alla temperatura di 21°C era di 7,7 per il "Bianco" (ACS-A) e di 9.6 per il confronto (ACS-B); i valori di Cloro Attivo Libero e Cloro Attivo Combinato, rilevati sempre dal sottoscritto con un fotometro elettronico portatile "HANNA HI 96710", erano rispettivamente di 0.03 mg/l e 0.01 mg/l per il ACS-A e di 0.03 mg/l e 0.02 mg/l per il ACS-B.

L'acquedotto locale fornisce acqua pubblica conformemente al Decreto Legislativo (Italia) 2 febbraio 2001 n. 31 e s.m.i. che, in attuazione delle Direttive 98/83/CE e UE 2015/1787, prevede valutazione di rischio e limiti di controllo di parametri chimici e microbiologici per le acque destinate al consumo umano; lo stesso Ente erogatore di acqua pubblica dichiara una concentrazione di disinfettante residuo all'erogazione di 0.12 mg/l (biossido di cloro).⁶

Al laboratorio microbiologico di ARPAE il 17/09/2018 è stato chiesto di effettuare una coltura conoscitiva

delle cariche batteriche a 22° e a 37°C (metodo UNI EN ISO 6222), in data 20/09/18 è stato comunicato al sottoscritto che le piastre di Petri erano particolarmente cariche già nel "bianco" (ACS-A: Conta 22°C tra 100 e 300 UFC/100ml; Conta 36°C circa 300 UFC/100ml) e incrementavano di parecchio nel campione di confronto ACS-B (molto maggiore a 300 UFC/100ml) con maggior densità per la carica a 22°C. Le analisi chimiche, eseguite nel laboratorio ARPA di Reggio nell'Emilia, sono iniziate il 18 settembre e terminate il 2 ottobre del 2018.

Nella tabella di seguito si mettono a confronto i dati chimici refertati dal laboratorio con i Rapporti di Prova n° 18LA56904 del 03/10/2018 per ACS-A [2] e n° 18LA56907 del 03/10/2018 per ACS-B [3] (indicando il metodo analitico di riferimento utilizzato), a quelli pubblicati dall'Ente fornitore dell'acqua pubblica per l'acquedotto locale⁶:

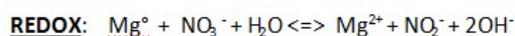
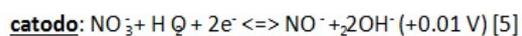
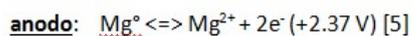
Si consideri che:

le aliquote di ACS prelevate per l'esperimento provengono dall'accumulatore (capienza 50 l) di una caldaia domestica individuale tipo "C" (modello "Lamborghini IXSTORAGE 24 S – 3 STELLE", con boiler + bruciatore in inox a camera stagna) di recente installazione (2015) di portata termica nominale di 25,8 KW, dotato di anodo in magnesio sostituito il 23/05/2018;

nelle barre in magnesio (Mg) costituenti l'anodo sono mediamente presenti anche: alluminio (Al 2.5÷3.5%), zinco (Zn 0.6÷1.4%), manganese (Mn 0.2÷1.0%), silicio (Si 0.05%), ferro (Fe 0.003%), rame (Cu 0.01%), nichel (Ni 0.001%), cromo (Cr 100 ppm max), piombo (Pb 100 ppm max), cadmio (Cd 50 ppm max) e altre impurità in concentrazioni minori; inoltre è presente una sottile anima in acciaio (c.a 3.5 mm di diametro).¹⁰

		Acquedotto 1°sem 2017 [6]	18/09-2/10/18		Lab. ARPAE metodo di riferimento [4][5]
			Bianco (A) [2]	Confronto (B) [3]	
pH	u.	7,3	7,7	9,3	APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003. Barra . ISTISAN 2007/31 Met. ISS BCA 023
Conduttività	µS/cm	1111	1087	1036	UNI EN 27888:1995
Alcalinità (HCO ₃ ⁻)	mg/l	354	161	238	APAT CNR IRSA 2010 A Man 29 2003
Durezza	°F	47	42,1	42,5	APAT CNR IRSA 2040 Man 29 2003. Barra
Residuo s. 180°C	mg/l	819			
Ammonio (NH ₄ ⁺)	mg/l	<0,02	<0,05	0,67	UNI 11669:2017
Nitrito (NO ₂ ⁻)	mg/l	<0,01	0,02	5,00	APAT CNR IRSA 4050 Man 29 2003
Nitrato (NO ₃ ⁻)	mg/l	18	13	11	APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003
Cloruro (Cl ⁻)	mg/l	122	139	143	APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003
Solfato (SO ₄ ⁻)	mg/l	179	182	208	APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003
Solfuri (H ₂ S)	mg/l		<1	<1	APAT CNR IRSA 4160 Man 29 2003
Calcio (Ca)	mg/l	143	132	6	UNI EN ISO 17294-2:2016
Magnesio (Mg)	mg/l	26	22,3	94,4	UNI EN ISO 17294-2:2016
Sodio (Na)	mg/l	76	78	82	UNI EN ISO 17294-2:2016
Potassio (K)	mg/l	3	2,6	2,8	UNI EN ISO 17294-2:2016
Alluminio (Al)	µg/l		<5	10	UNI EN ISO 17294-2:2016
Fe	µg/l		<10	13	UNI EN ISO 17294-2:2016

Tabella con dati analisi chimiche Acquedotto [6], ACS-A [2], ACS-B [3]



$E_{\text{cell}} = (2.37 - 0.01) \text{ V} = 2.36 \text{ V}$

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

L'esperimento condotto ha evidenziato che l'acqua calda sanitaria (originariamente conforme alle condizioni di sicurezza per il consumo umano) conservata con immerso ad essa un anodo in magnesio, in condizioni statiche di isolamento elettrico per alcuni giorni, genera delle reazioni di ossidoriduzione che ne modificano le proprietà chimico-fisiche iniziali, anche a confronto con una stessa aliquota conservata nelle medesime condizioni senza anodo in magnesio, liberando ioni di interesse sanitario per la salute pubblica.

Si evidenzia la dissoluzione di ioni Mg, Al e Fe, provenienti dall'anodo sacrificale per ossidazione elettrolitica anodica, l'aumento del pH come prodotto di reazione e la diminuzione del Ca in soluzione per probabile precipitazione di idrossidi, inoltre, si evidenzia l'aumento dello ione nitrito e ammonio per probabile riduzione dei nitrati in soluzione; una delle reazioni REDOX possibili è la seguente:

E' probabile che, nelle condizioni normali di utilizzo degli accumulatori di calore delle caldaie, l'ossidoriduzione in seno all'ACS contenuta sia meno spinta, rispetto alle condizioni dell'esperimento, liberando concentrazioni inferiori di ossidrilici e nitriti, perciò, con concentrazioni variabili a seconda del grado di isolamento elettrico della carcassa, del tempo di stazionamento dell'acqua, del grado di deterioramento della barra di magnesio, delle condizioni di equilibrio chimico, cinetico e termodinamico.

Pur non essendo stato evidenziato da questo esperimento è molto probabile che, in differenti condizioni chimico-fisiche (es. pH inferiore, poiché l'azione di massa degli ossidrilici fa retrocedere la reazione⁴), si generino anche solfuri in forma di acido solfidrico (H₂S, responsabile dell'odore di "uova marce"), per la riduzione dei solfati presenti in soluzione⁸, meccanismo sicuramente più complesso della riduzione dei nitrati, sfavorito entalpicamente per l'elevato salto de-

gli stati di ossidazione dello zolfo (da 6+ a 2-)⁹, tuttavia di tale reazione il vero responsabile potrebbe essere l'idrogeno nascente⁴, uno dei possibili prodotti dell'ossidazione elettrolitica del magnesio^[5], ma resta comunque possibile anche per la presenza di eventuali batteri solfo-riduttori (batteri anaerobi naturalmente presenti in ogni ambiente) in grado di alzare il potenziale elettrochimico di riduzione grazie ai caratteristici processi biochimici solfo riduttivi⁹.

Potrebbe essere interessante indagare ulteriormente le dinamiche microbiologiche che avvengono durante queste reazioni e nel periodo di stazionamento dell'acqua nel serbatoio, anche in presenza sia dell'anodo corrosivo sia del limo conseguente alla precipitazione degli ossidrilici e dei prodotti di ossidazione che possono aumentare il substrato di crescita microbiologica, i limiti di questo studio non l'hanno reso possibile pur rilevando una crescita microbica, tuttavia, sarebbe necessario capire se tali processi, oppure il prodotto degli stessi, possono influire direttamente o indirettamente con la colonizzazione della rete idrica e degli impianti da parte di microrganismi patogeni, quali, ad esempio, il batterio Legionella.

Questo esperimento, condotto in modo semplice e a bassi costi, ha dimostrato che, all'interno degli accumulatori/boiler di acqua calda sanitaria, si possono generare spontaneamente reazioni elettrochimiche tra la barra di magnesio (anodo) e gli ioni disciolti naturalmente in acqua (catodo) dando seguito a reazioni di ossidoriduzione che modificano le caratteristiche dell'acqua in modo dannoso per gli impianti ma anche pericoloso per la salute umana.

L'aumento degli ioni nitrito possono, ad esempio, costituire un rischio per ingestione, in particolar modo per i bambini, l'aumento del pH un rischio irritativo per contatto e l'eventuale presenza di acido solfidrico anche un rischio per la sua inalazione¹¹; inoltre la presenza di termini chimici a basso stato di ossidazione (cosiddette sostanze ossidabili tra cui lo ione ammonio) pos-

sono reagire con i disinfettanti più comuni inseriti negli acquedotti (a base di cloro), rendendo meno efficace la loro azione battericida, sia per il consumo chimico dello stesso prima che possa raggiungere il breakpoint sia per variabilità indotte nella curva di disinfezione, con maggior sviluppo di prodotti chimici pericolosi (tossici e irritanti come le clorammine, intermedi prodotti dalla reazione dell'acido ipocloroso con lo ione ammonio, o altri prodotti come i clorati, ecc.)^{1, 11}.

Un'altra conseguenza possibile è la maggior colonizzazione di microrganismi patogeni, nonché loro crescita, per aumento del substrato poroso (a causa della precipitazione di idrossidi di Ca e Mg e dell'ossidazione dell'anodo) e riduzione della disponibilità del disinfettante attivo nell'impianto idrico-sanitario per consumo chimico del biossido di cloro insufflato in linea.

BIBLIOGRAFIA

1. Albano A. e Salvaggio L. Manuale di igiene. Padova: Piccin, 1991 - Vol. II.
2. ARPAE Laboratorio multisito. Rapporto di prova n.18LA56904 del 03/10/2018. Reggio Emilia: Campione di ACS-A, 2018.
3. ARPAE Laboratorio Multisito. Rapporto di prova n.18LA56907 del 03/10/2018. Reggio Emilia: Campione di ACS-B, 2018.
4. Belsito Alda, Angela Fraticelli, Frank B. Salisbury e Cleon W. Ross. Chimica Agraria. Bologna: Zanichelli, 1996.
5. Gaudiano Aldo e Giorgio Gaudiano. Vademecum di Chimica per chimici, biochimici e farmacisti. Milano: Masson, 1993.
6. IREN Spa. «IRETI Servizio Idrico.» http://acquaemilia.ireti.it/analisi/analisi_risultato.jsp?codice=60&comune=136&provincia=3&zona=305 (consultato il giorno Settembre 17, 2018).
7. McFarland Mark L., e T. L. Provin. «Hydrogen Sulfide in Drinking Water, causes and treatment alternatives.» Produced by Agricultural Communications, The Texas A&M University System. http://publications.tamu.edu/WATER/PUB_water_Hydrogen%20Sulfide%20in%20Drinking%20Water.pdf.
8. Minnesota Department of Health. Why Does My Water Smell Like Rotten Eggs? <http://www.health.state.mn.us/divs/eh/wells/waterquality/hydrosulfide.html> (consultato il giorno Ottobre 30, 2018).
9. Università Ca' Foscari di Venezia. «Biochimica del ciclo dello zolfo.»
10. http://venus.unive.it/miche/cicli_ecosis/0057.htm (consultato il giorno Ottobre 8, 2018).
11. WINFRED XIAN METAL LIMITED . «Anodo di magnesio usato per riscaldatore di acqua Serbatoio di alta potenza Anodo di magnesio prodotto in Cina.» <http://it.wfmagnesium.com/magnesium-metal/magnesium-anode-rod/magnesium-anode-rod-used-for-water-heater.html> (consultato il giorno Ottobre 1, 2018).
12. World Health Organization. Guidelines for Drinking-water Quality -4th Edition. Ginevra: WHO Library Cataloguing.