

GENERAZIONE E CARATTERISTICHE DELLE CLOROAMMINE IN PISCINA

Autore: Andrea Peluso

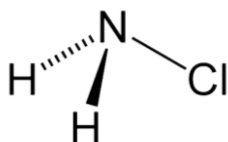
INTRODUZIONE ALLE CLOROAMMINE:

La disinfezione dell'acqua nelle piscine pubbliche non può prescindere dall'utilizzo di cloro nella vasca.

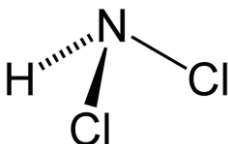
Purtroppo oltre alla azione di riduzione dei batteri presenti in vasca, l'azione del cloro porta anche alla formazione di sostanze indesiderate, detti sottoprodotti di disinfezione, che nascono dall'ossidazione da parte del cloro di componenti organici necessariamente presenti nell'acqua di vasca.

I sottoprodotti del cloro più presenti nelle piscine sono le cloro ammine, queste possono essere:

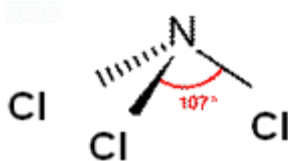
- Monocloroammine: NH_2Cl



- Dicloroammine: NHCl_2



- Tricloroammine: NCl_3



a seconda di quanti atomi di cloro sono presenti nella molecola.

Come ben raffigurato nelle immagini precedenti, in particolare la formazione delle cloro ammine è dovuta alla classica reazione di sostituzione del cloro all'interno di una molecola organica, nello specifico la sostituzione all'interno del gruppo amminico, di uno o più atomi di idrogeno con altrettanti atomi di cloro.

La tricloroammina in particolare è un composto irritante e dall'odore pungente, ha una bassa solubilità in acqua (0,025 mol/L) ed è facilmente volatile, circa 4 volte più volatile del cloroformio e molto più degli altri composti presenti in piscina.

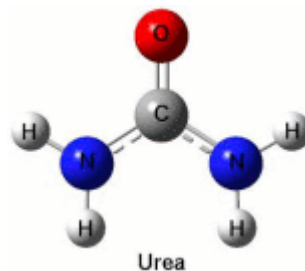
Infatti dalla legge di Henry se $H = (\text{mg Gas/l Aria})/(\text{mg Gas/l Acqua})$ si ha che:

HClO	0,069
NH ₂ Cl	0,45
NHCl ₂	1,52
NCl ₃	435

In definitiva a parità di dose e temperatura la concentrazione di tricloroammina presente in aria è 435 volte superiore a quella presente in acqua, essa è quindi il maggior responsabile del bruciore agli occhi e delle problematiche alla parte superiore dell'apparato respiratorio dei bagnanti. Svariate ricerche (Bernard et al, 2006; Henry et al, 1995; Gagnaire et al, 1994) riportano il fatto che i sintomi di irritazione agli occhi ed alla gola si iniziano ad avvertire per valori di tricloroammine superiori a 0,5 mg/m³ in aria. Il valore guida delle tricloroammine pari a 0,5 mg/m³ proposto dall'INRS (Istituto francese per la sicurezza e la salute sul lavoro) per piscine interne nasce proprio dagli studi sopra citati.

FORMAZIONE DELLE CLOROAMMINE:

La molecola organica principalmente responsabile della formazione di cloro ammine nell'acqua di piscina è l'urea: CO(NH₂)₂



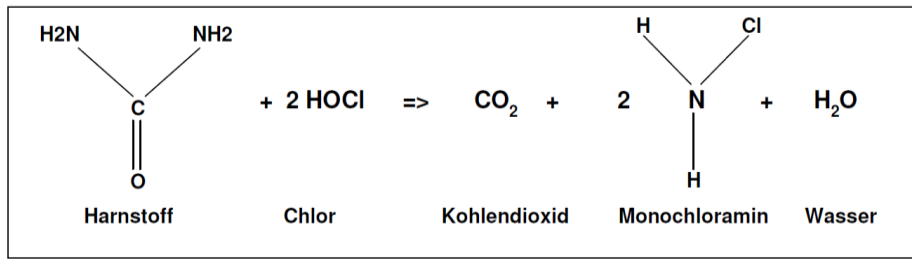
L'urea presente in vasca è principalmente di origine antropologica, portata cioè dai frequentatori della piscina tramite urina, sudore o dall'epidermide.

La concentrazione media di urea a persona è suddivisa in:

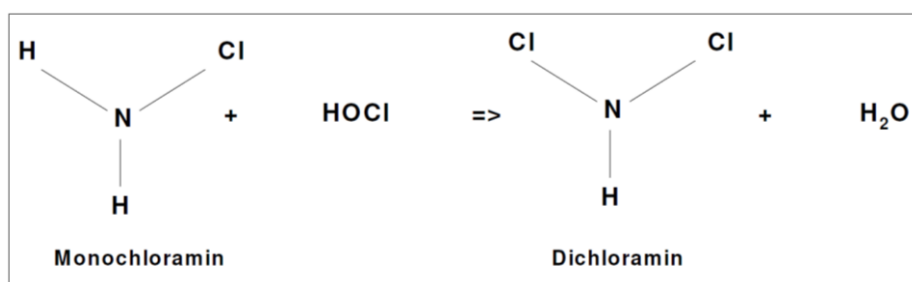
- Urina: 21,9 mg/litro
- Sudore: 1,5 mg/litro
- Epidermide: 8 microgrammi/litro

Si calcola che ogni bagnante possa portare da 1,5 a 2,5 g di urea in vasca ogni ora.

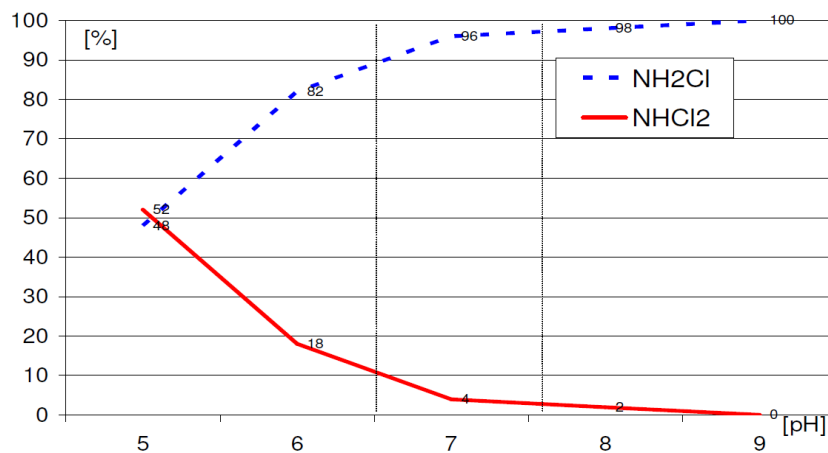
In presenza di cloro libero, nello specifico acido ipocloroso HClO, l'urea va a formare la monocloroammina secondo lo schema seguente:



L'ulteriore reazione della monocloroammina con l'acido ipocloroso porta alla formazione della dicloroammina:

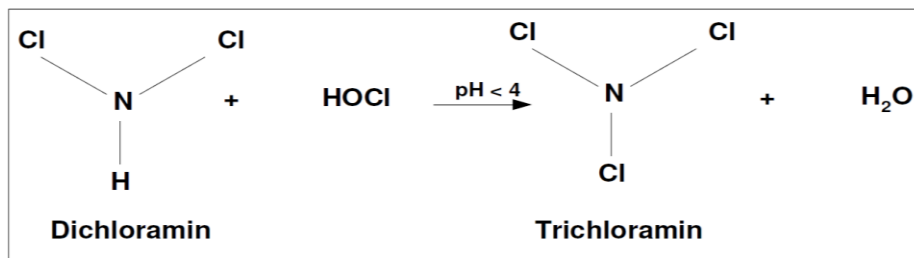


La mono e la dicloroammina sono presenti nell'acqua di vasca in percentuali diverse a seconda del pH, come si vede dall'immagine sotto riportata:

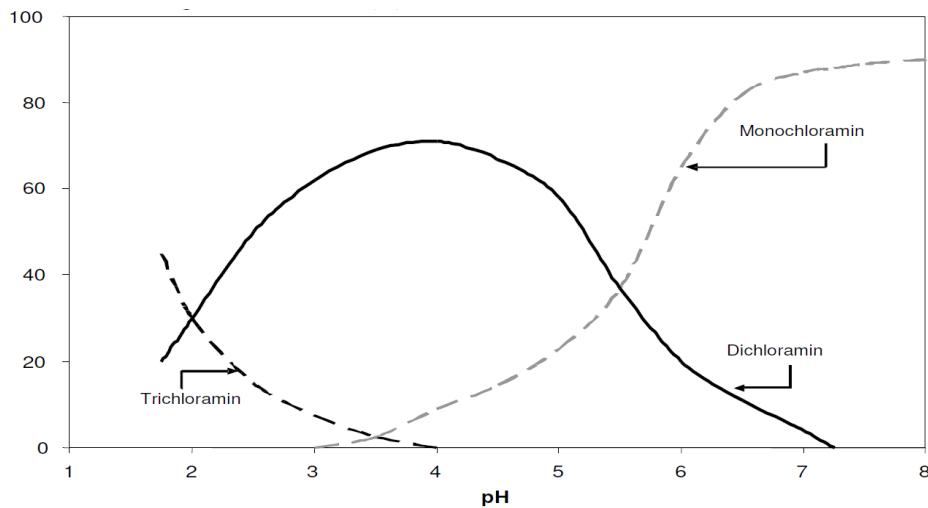


Nella pratica, all'interno del range di pH tipico dell'acqua di vasca 6,5-7,5, il 90% delle cloro ammine sono nella forma di monocloroammine.

L'ulteriore reazione della dicloroammina con l'acido ipocloroso a pH acido, tipicamente inferiore a 4, porta alla formazione delle tricloroammine:



In definitiva le forme di cloro ammine presenti nell'acqua dipendono dal pH, per cui riassumendo in forma grafica quanto sopra esposto si ha:



Dal grafico precedente sembrerebbe che nell'intervallo di pH tipico dell'acqua di vasca (6,7-7,5) le cloroammine sono presenti solo come monocloroammine, per percentuali superiori all'80% e dicloroammine per il restante 20%.

LA TRICLOROAMMINA IN PISCINA

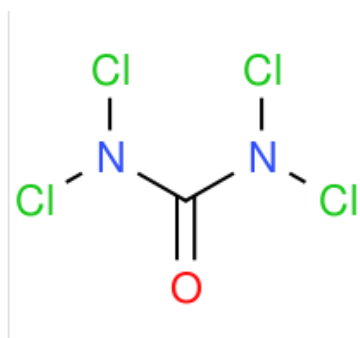
Nella realtà invece diversi studi, oltre all'esperienza pratica quotidiana, dimostrano la presenza di tricloroammine in vasca e soprattutto nell'aria immediatamente sopra alla vasca, in maniera rilevante. Misure in aria di tricloroammine all'interno di svariate piscine indoor (Sottmesiter e Vogt, 206) hanno rivelato concentrazioni variabili tra 0,1 e 18,8 mg/m³.

Sono stati proposti anche diversi modelli matematici per il calcolo delle tricloroammine in aria, nella tabella sotto ne proponiamo un esempio. Come si vede considerando un tenore di tricloroammine in acqua pari a 0,08 ppm, un volume di vasca di 960 m³ con una superficie di vasca di 312,5 m² ed un volume di aria sopra alla vasca pari a 5670 m³, il tenore delle tricloroammine in aria calcolato va da un minimo di 0,1 mg/m³ nel caso di vasca vuota ed alta ventilazione (2 ricambi ora con 50% di aria fresca), ad un massimo di 4,54 mg/m³ nel caso di whirlpool e bassa ventilazione (1 ricambio ogni 2 ore con 30% di aria fresca).

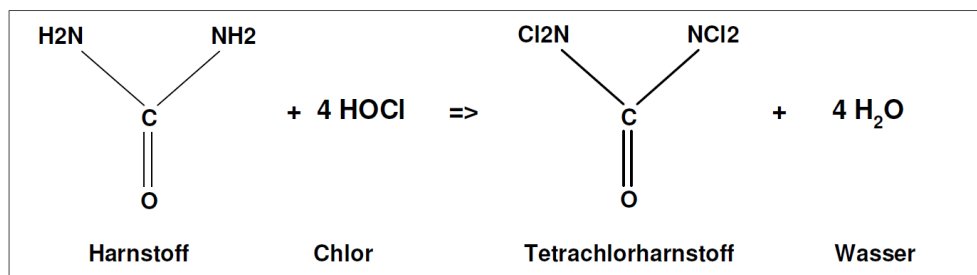
	Quiescent surface (unused pool)		Rippled surface (used swimmer pool)		Rough surface (whirlpool)	
Table 2 – Calculated trichloramine concentrations in indoor pool air. - Modeling parameters: $c(\text{NCl}_3)$ (water): 0.08 mg/L; volume of water V_w: 960 m³; surface area of water A: 312.5 m²; volume of air V_a: 5760 m³, water temperature T: 28 °C.						
Input						
$v_{\text{NCl}_3, w}$ (cm s ⁻¹)	0.6 × 10 ⁻³		2.4 × 10 ⁻³		4.4 × 10 ⁻³	
$c_{\text{NCl}_3, w}$ (mg L ⁻¹)	0.08		0.08		0.08	
Output						
$F_{\text{NCl}_3, w}$ (g h ⁻¹ m ⁻²)	1.8 × 10 ⁻³		7.0 × 10 ⁻³		12.6 × 10 ⁻³	
$R_{\text{NCl}_3, w}$ (g h ⁻¹)	0.55		2.20		3.93	
$R_{\text{NCl}_3, w}/V_{\text{air}}$ (mg m ⁻³ h ⁻¹)	0.10		0.38		0.68	
	low ventilation ^a	high ventilation ^b	low ventilation ^a	high ventilation ^b	low ventilation ^a	high ventilation ^b
$c_{\text{NCl}_3, w \text{ air}}$ (mg m ⁻³)	0.64	0.10	2.54	0.38	4.54	0.68
a air ventilation rate 0.5/h and fresh air percentage of 30%.						
b air ventilation rate 2/h and fresh air percentage of 50% (typical).						

Ma se le tricloroammine si formano dalle dicloroammine solo a pH<4, come è possibile che esse si trovino effettivamente in piscina? Le motivazioni sono principalmente 2:

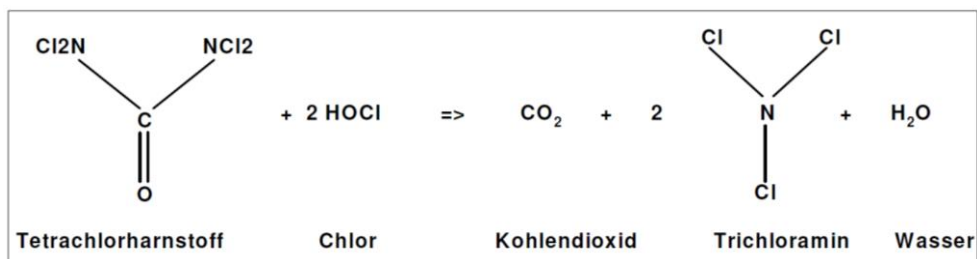
1. Tipicamente l'iniezione del cloro e del correttore di pH acido nell'acqua di ricircolo avvengono a pochi metri di distanza l'uno dall'altro, questo implica il fatto che nella tubazione di ricircolo immediatamente a valle dei dosaggi possano essere soddisfatte le condizioni di generazione delle cloro ammine le quali, non appena arrivano in vasca, degasano in aria.
2. Diversi studi hanno dimostrato che esiste una seconda reazione di formazione delle tricloroammine che avviene a pH vicino alla neutralità. Il composto di partenza responsabile è sempre l'urea che ossidandosi con l'acido ipocloroso forma la tetraclorourea CCl₄N₂O,



questa ossidandosi sempre con l'acido ipocloroso forma la tricloroammina, graficamente si ha: prima la formazione della tetraclorourea:



E poi dalla tetraclorourea quella della tricloroammina e questa reazione avviene a pH neutro:



La formazione della tricloroammina dipende inoltre anche dal rapporto Cl/N (Cloro-Azoto) come rappresentato dal seguente grafico:, dove si vede che quanto più è grande il rapporto Cloro/Azoto tanto maggiore è la formazione della tricloroammina.

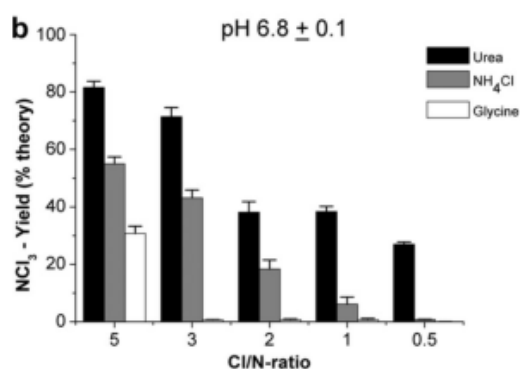


Fig. 2 – NCl₃ – yield in % of the stoichiometric theoretical yield for urea, ammonium chloride and glycine after chlorination at different molar chlorine to nitrogen ratios (Cl/N) - Reaction of 1.0 × 10⁻² mol/L N-compound (as nitrogen) with chlorine, in buffered solutions at pH 2.5 ± 0.2 (2a) and pH 6.8 ± 0.1 (2b).

CONCLUSIONI:

Le cloro ammine in piscina nascono dalla reazione del cloro con l'urea. Il composto maggiormente volatile ed irritante sono le tricloroammine le quali, per formarsi a partire dalle dicloroammine, hanno bisogno di un pH acido. Diversamente a pH vicino alla neutralità, la reazione necessaria alla formazione delle tricloroammine passa per la formazione della tetraclorourea, in questo caso la concentrazione di tricloroammine è tanto più elevata quanto maggiore è il rapporto Cloro/Azoto.

Bibliografia:

- Der Abbau von Chlorstickstoffverbindungen in Schwimmbeckenwasser durch UV-Bestrahlung. *Csontos et al, Baedertechnik, 2008.*
- Trichloramine in swimming pools-Formation and mass transfer. *Schamlz et al, Water Research, Volume 46, Issue 9, 1 June 2012.*
- Lung hyperpermeability and asthma prevalence in schoolchildren: unexpected associations with the attendance at indoor. *Bernard, A., Carbonnelle, S., Michel, O., Higuët, S., de Burbure, C., Buchet, J.-P., Hermans, C., Dumont, X., Doyle, I., 2003.*
- Comparison of the sensory irritation response in mice to chlorine and nitrogen trichloride. *Gagnaire, F., Azim, S., Bonnet, P., Hecht, G., Hery, M., 1994.. Journal of Applied Toxicology 14 (6), 405e409*
- Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. *Max-Planck Institute of Chemistry, Mainz, Germany. Savickas, P.J., LaPack, M.A., Tou, J.C., 1989.*
- Messprojekt: trichloramine in the air of indoor pools. Pollutants in indoor pools. Unfallversicherung aktuell 3, 10e13 (in German). *Zwiener, C., Richardson, S.D., De Marini, D.M., Grummt, T., Glauner, T., Frimmel, F.H., 2007*