



10'

CONSTRUCTION

## LE CLOROAMMINE IN PISCINA

*Un problema che riguarda tutte le piscine e che in alcune, soprattutto coperte molto frequentate, è diventato fonte di lamentele da parte degli utenti e di problemi con gli Enti di controllo*

➤ a cura di Andrea Peluso - [peluso.andrea@prominent.com](mailto:peluso.andrea@prominent.com)



*Ingegnere, esperto di trattamento acqua in generale e di piscine in particolare.  
Responsabile del settore tecnico di Prominent Italiana.*

### COSA SONO LE CLOROAMMINE

La disinfezione dell'acqua nelle piscine pubbliche non può prescindere dall'utilizzo di cloro nella vasca. Purtroppo, oltre all'azione di riduzione dei batteri presenti, 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 inevitabilmente presenti nell'acqua di piscina, provenienti dalle sostanze organiche apportate dai bagnanti.

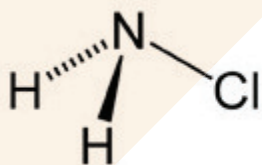
I sottoprodotti del cloro maggiormente presenti nelle piscine sono le cloroammine, che si distinguono sulla base di quanti atomi di cloro sono presenti nella molecola.

Le cloroammine si distinguono in:

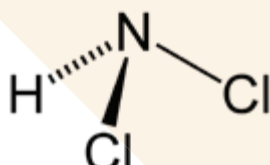
Monocloroammine - Formula  $NH_2Cl$

Dicloroammine - Formula  $NHCl_2$

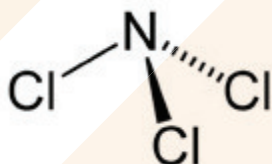
Tricloroammine - Formula  $NCI_3$



MONOCLOROAMMINA



DICLOROAMMINA



TRICLOROAMMINA

Come raffigurato nelle immagini precedenti, la formazione delle cloroammine è dovuta alla reazione di sostituzione all'interno di una molecola organica, nello specifico 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 per gli occhi e la gola 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.

Utilizzando la legge di Henry, infatti, che regola la solubilità dei gas in acqua, se  $H = (\text{mg Gas}/\text{Aria})/(\text{mg Gas}/\text{l Acqua})$  si ha che:

**HClO** 0,069

**NH<sub>2</sub>Cl** 0,45

**NHCl<sub>2</sub>** 1,52

**NCI<sub>3</sub>** 435

Dove HClO = cloro libero; NH<sub>2</sub>Cl = monocloroammina; NHCl<sub>2</sub> = dicloroammina; NCI<sub>3</sub> = tricloroammina. Nella seconda colonna è indicato il rapporto tra la concentrazione in aria e quella in acqua.

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 la maggiore responsabile del bruciore agli occhi e delle problematiche alla parte superiore dell'apparato respiratorio dei bagnanti, poiché viene respirata.

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/m<sup>3</sup> in aria***. Infatti, il valore guida delle tricloroammine pari a 0,5 mg/m<sup>3</sup> proposto dall'INRS (Istituto francese per la sicurezza e la salute sul lavoro) per piscine interne, nasce proprio dagli studi sopra citati.

### QUALI SONO I LIMITI PREVISTI DALLA LEGGE

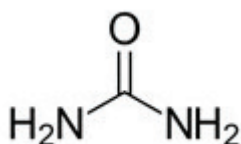
I limiti della concentrazione in acqua di piscina delle cloroammine sono stabiliti dalla Tabella A contenuta nell'Allegato 1 dell'Accordo Stato-Regioni sui problemi igienico-sanitari delle piscine, pubblicato nel marzo 2003.

Questa tabella non distingue tra le diverse tipologie di cloroammine e stabilisce il limite di 0,4 ppm (o mg/l) in acqua di vasca e di 0,2 ppm (o mg/l) in acqua di immissione, cioè nella tubazione di mandata dopo la filtrazione e dopo il dosaggio dei prodotti chimici.

### COME SI FORMANO LE CLOROAMMINE

La disinfezione dell'acqua nelle piscine pubbliche non può prescindere dall'utilizzo di cloro nella vasca. Purtroppo, l'azione del cloro porta anche alla formazione di sostanze indesiderate.

La molecola organica principalmente responsabile della formazione di cloroammine nell'acqua di piscina è l'urea, la cui formula è CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.



L'urea presente in vasca è principalmente di origine antropologica, portata cioè dai frequentatori della piscina tramite urina, sudore e/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

**La disinfezione dell'acqua nelle piscine pubbliche non può prescindere dall'utilizzo di cloro nella vasca. Purtroppo, l'azione del cloro porta anche alla formazione di sostanze indesiderate.**

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

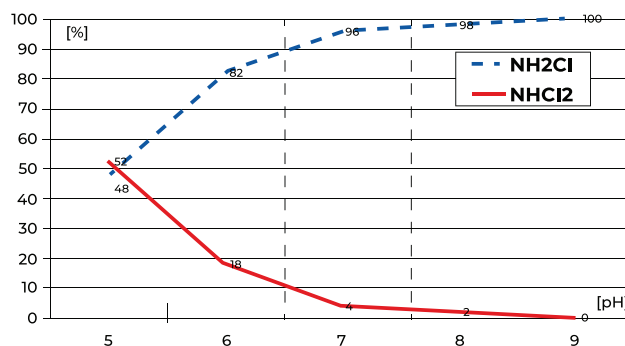
In presenza di cloro libero, nello specifico acido ipocloroso HClO, l'urea va a formare la monocloroammia secondo lo schema seguente:



L'ulteriore reazione della monocloroammia con l'acido ipocloroso porta alla formazione della dicloroammia:

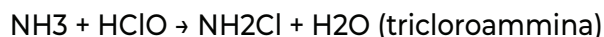


La mono e la dicloroammia sono presenti nell'acqua di vasca in percentuali diverse, a seconda del pH, come si vede dall'immagine sotto riportata:

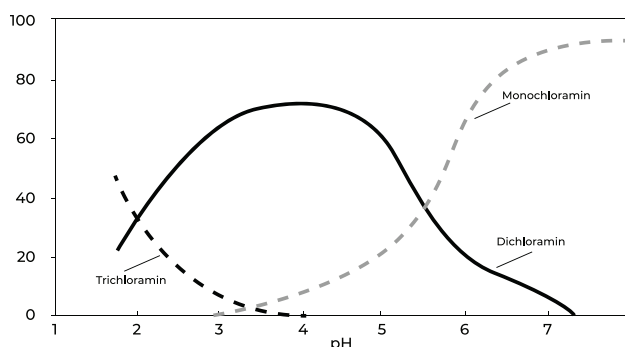


Nella pratica, all'interno del range di pH tipico dell'acqua di vasca compreso tra 6,5 e 7,5, il 90% delle cloroammie sono presenti nella forma di monocloroammie.

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



In definitiva, ***le forme di cloroammie presenti nell'acqua dipendono dal pH***. Riassumendo in forma grafica quanto sopra esposto si ottiene quanto illustrato nella figura seguente:



Sembrerebbe quindi che nell'intervallo di pH tipico dell'acqua di vasca (6,7-7,5) le cloroammmine siano presenti solo come monocloroammmine, per percentuali superiori all'80%, e dicloroammmine per il restante 20%.

### LA TRICLOROAMMINA IN PISCINA

La tricloroammmina, in particolare, è un composto irritante per gli occhi e la gola e dall'odore pungente.

Nella realtà, diversi studi, così come l'esperienza pratica quotidiana, dimostrano la **presenza di tricloroammmine in vasca e, soprattutto, nell'aria immediatamente sopra alla vasca, in quantità rilevante**. Misure in aria di tricloroammmine all'interno di svariate piscine indoor (Sottmesiter e Vogt, 206) hanno rivelato concentrazioni variabili tra 0,1 e 18,8 mg/m<sup>3</sup>.

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

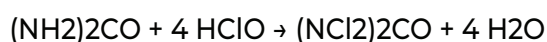
### L'IMPIANTO DI DOSAGGIO

Solitamente l'iniezione del cloro e del correttore di pH acido nell'acqua di ricircolo avvengono a pochi metri di distanza l'uno dall'altro e questo comporta che nella tubazione di ricircolo immediatamente a valle dei dosaggi possano essere soddisfatte le condizioni di generazione delle tricloroammmine le quali, non appena arrivano in vasca, degasano in aria. Infatti, nella tubazione di mandata transitano dicloroammmine che si sono formate in vasca che, trovando una alta concentrazione di acido ipocloroso ed un basso pH, si trasformano in tricloroammmine.

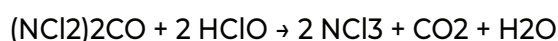
### LA TETRACLOROUREA

Diversi studi hanno dimostrato che esiste una seconda reazione di formazione delle tricloroammmine 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 CCl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O. Quest'ultima, ossidandosi sempre con l'acido ipocloroso, forma la tricloroammmina.

Avviene quindi prima la formazione della tetraclorourea:



E poi, dalla tetraclorourea, quella della tricloroammmina. Questa reazione avviene a pH neutro:



### IL RAPPORTO CLORO/AZOTO

La formazione della tricloroammmina dipende, inoltre, anche dal rapporto Cl/N (Cloro-Azoto), come rappresentato dal seguente grafico:

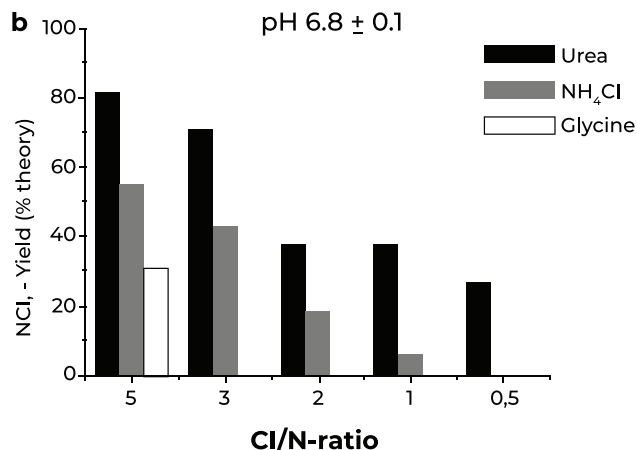


Fig.2 - NCl<sub>3</sub> - yield in % of the stoichiometric theoretical yield for urea, ammonium chloride and glycine after chlorination at different molar chlorine to nitrogen ratios (Cl/N) - Reaction of 1.0 x 10<sup>-2</sup> mol/L N-compound (as nitrogen) with chlorine, in buffered solutions at pH 2.5 ± 0.2 (2a) and pH 6.8 ± 0.1 (2b)

**Misure in aria di tricloroammmine all'interno di svariate piscine indoor hanno rivelato concentrazioni variabili tra 0,1 e 18,8 mg/m<sup>3</sup>.**

Come si può vedere, quanto più è grande il rapporto Cloro/Azoto tanto maggiore è la formazione della tricloroammmina. In una piscina dove la concentrazione di cloro è bassa e quella di ammoniaca è alta (poco cloro e molti bagnanti) si formerà principalmente monocloroammmina. In una dove la concentrazione di cloro è alta ed è presente la dicloroammmina si formerà principalmente tricloroammmina. Va quindi prestata molta attenzione alle modalità di clorazione, che devono essere il più costanti possibili, cercando di evitare i cosiddetti "pendolamenti", cioè momenti in cui la clorazione è scarsa (formazione di mono e di cloroammmine) seguiti da momenti in cui la clorazione è alta (formazione di tricloroammmina).

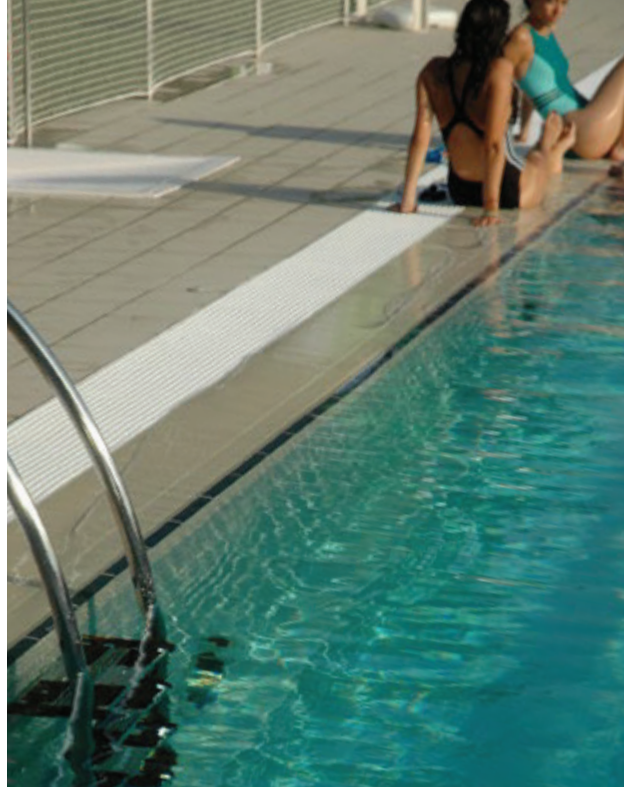


➤ Fotometro

**Va prestata molta attenzione alle modalità di clorazione, che devono essere il più costanti possibile.**

#### **PER CONCLUDERE**

Va prestata molta attenzione alle modalità di clorazione, che devono essere il più costante possibile. Le cloroammine in piscina nascono dalla reazione del cloro con l'urea. Il composto maggiormente volatile ed irritante è costituito dalle tricloroammine le quali, per formarsi a partire dalle dicloroammine, hanno bisogno di un pH acido. A pH vicino alla neutralità, la reazione necessaria alla formazione delle tricloroammine passa attraverso 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., Higuete, 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

