

# Rischio sanitario nelle piscine: aspetti chimici

**Emilia Aimo/Francesca Zanon**

**ARPAV – Servizio Laboratorio di Venezia**

**Seminari regionali per gestori di piscine**

**Garda, 13 aprile – Jesolo, 3 maggio – Caorle, 10 maggio – Venezia, 15 maggio 2007**

# Il buon funzionamento della piscina è assicurato da

## CONTROLLI INTERNI

Ogni piscina deve avere un piano di autocontrollo che assicuri il costante rispetto dei requisiti previsti dall'Allegato 1

## CONTROLLI ESTERNI

L' Autorità sanitaria esegue ispezioni, verifiche documentali misurazioni in loco e prelievo di campioni per il laboratorio

## Parametri chimici previsti dall'accordo stato regioni del 16 gennaio 2003

✱ Parametri fisici: temperatura, pH, torbidità, solidi grossolani, solidi sospesi, colore

✱ Parametri chimici: cloro attivo libero, cloro attivo combinato, ozono, acido isocianurico, sostanze organiche (analisi al permanganato), nitrati e flocculanti (ferro e alluminio)

# Requisiti fisici

Parametro	Acqua di Immissione	Acqua di Vasca
<b>Temperatura:</b> <b>Vasche coperte in genere</b> <b>Vasche per bambini</b> <b>Vasche scoperte</b>	<b>24-32°C</b> <b>26-35°C</b> <b>18-30°C</b>	<b>24-30°C</b> <b>26-32°C</b> <b>18-30°C</b>
<b>pH per disinfezione a base di cloro</b>	<b>6.5 – 7.5</b>	<b>6.5 – 7.5</b>
<b>Torbidità in <math>\text{SiO}_2</math></b>	<b><math>\leq 2 \text{ mg/L SiO}_2</math></b>	<b><math>\leq 4 \text{ mg/L SiO}_2</math></b>
<b>Solidi grossolani</b>	<b>assenti</b>	<b>assenti</b>
<b>Solidi sospesi</b>	<b><math>\leq 2 \text{ mg/L}</math> (filtrazione su membrana da <math>0,45 \mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>\leq 4 \text{ mg/L}</math> (filtrazione su membrana da <math>0,45 \mu\text{m}</math>)</b>
<b>Colore</b>	<b>Valore dell'acqua potabile</b>	<b><math>\leq 5 \text{ mg/L Pt/Co}</math> oltre quello dell'approvvigionamento</b>

# Requisiti chimici

Parametro	Acqua di Immissione	Acqua di Vasca
Cloro attivo libero	0.6 ÷ 1.8 mg/L Cl <sub>2</sub>	0.7 ÷ 1.5 mg/L Cl <sub>2</sub>
Cloro attivo combinato	≤ 0.2 mg/L Cl <sub>2</sub>	≤ 0.4 mg/L Cl <sub>2</sub>
Impiego combinato Ozono cloro: Cloro attivo libero Cloro attivo combinato Ozono	0.4 ÷ 1.6 mg/L Cl <sub>2</sub> ≤ 0.05 mg/L Cl <sub>2</sub> ≤ 0.01 mg/L O <sub>3</sub>	0.4 ÷ 1.0 mg/L Cl <sub>2</sub> ≤ 0.2 mg/L Cl <sub>2</sub> ≤ 0.01 mg/L O <sub>3</sub>
Acido isocianurico	≤ 75 mg/L	≤ 75 mg/L
Sostanze organiche (analisi permanganato)	≤ 2 mg/L di O <sub>2</sub> oltre l'acqua di approvvigionamento	≤ 2 mg/L di O <sub>2</sub> oltre l'acqua di immissione
Nitrati	Valore dell'acqua potabile	≤ 20 mg/L di NO <sub>3</sub> oltre l'acqua di approvvigionamento
Flocculanti	≤ 0.2 mg/L in Al o Fe	≤ 0.2 mg/L in Al o Fe

# Sostanze utilizzate per il trattamento dell'acqua

- ✿ Disinfettanti: ozono, cloro liquido, ipoclorito di sodio, ipoclorito di calcio, di- e tri-cloroisocianurato di sodio.
- ✿ Flocculanti: sali di alluminio e sali di ferro
- ✿ Correttori di pH: acidi cloridrico e solforico, sodio idrossido, sodio bisolfato e sodio bicarbonato.
- ✿ Sostanze antialghe

# I disinfettanti

## 1. Ozono

- **Forma allotropica dell'ossigeno**
- **Ossidante molto potente**
- **Produce limitate quantità di sottoprodotti**

## 2. Cloro e derivati



Il disinfettante di gran lunga più impiegato è il cloro.

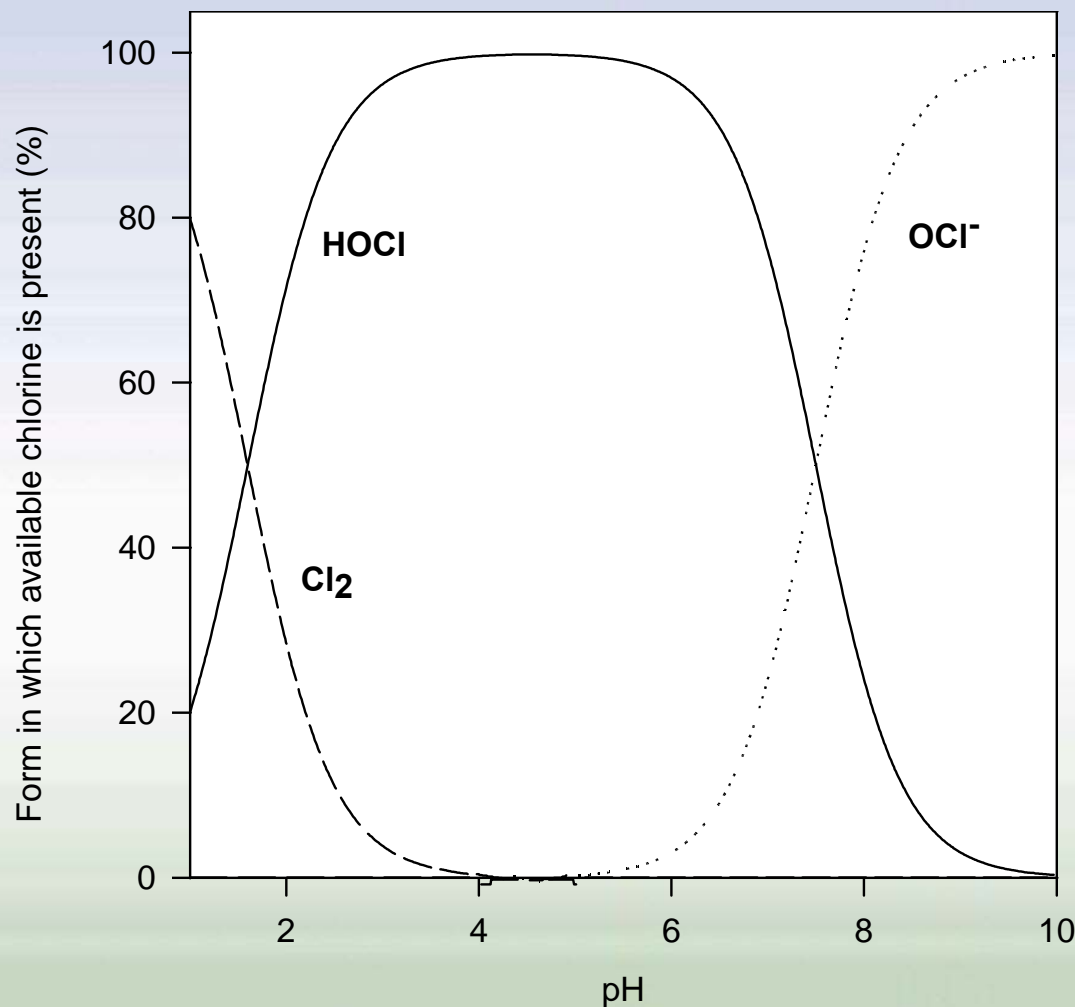
In un pH intermedio si ha prevalentemente HClO che si ritiene sia capace di penetrare nelle cellule viventi distruggendovi gli enzimi necessari al metabolismo cellulare.

Il cloro in soluzione dismuta ad acido ipocloroso che esiste in entrambe le forme: ionizzato ( $\text{ClO}^-$ ) e non-ionizzato ( $\text{HClO}$ ). La relativa distribuzione delle tre specie ossidanti  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$  dipende dalla temperatura e dal pH della soluzione

**CLORO GAS E' TOSSICO:** per la manipolazione è necessario il patentino, un'autorizzazione specifica all'impiego di gas tossici e per la conservazione sono necessari locali idonei



# Cloro: la teoria



pH	(HClO)	(ClO <sup>-</sup> )
7.0	78%	22%
7.5	50%	50%
8.0	21%	79%
9.0	1%	99%

# Sodio ipoclorito

Una fonte molto più sicura e maneggiabile di cloro sono le soluzioni di ipoclorito di sodio.

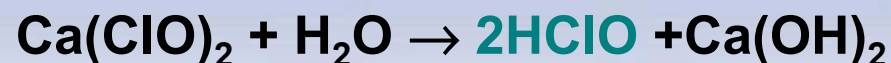
**Vantaggi:** può essere introdotto nell'acqua di immissione in vasca mediante dispensatore di ipoclorito. Non forma precipitati o sedimenti. È diluibile fino alla concentrazione desiderata ed è economico

- $\text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{NaOH}$
- In soluzione liquida è di colore leggermente giallo
- Contiene il 12-15% di cloro libero disponibile
- Un pH basico ne migliora la stabilità

## **Svantaggi**

- Instabile, perde efficacia alla luce e nel tempo

# Calcio ipoclorito



- Contiene il 65-70% di cloro libero disponibile
- Impiego: Il calcio ipoclorito è secco, di colore bianco, granulare o tavolette.

prediscioltto e quindi introdotto nell'acqua di immissione in vasca mediante dispensatore di ipoclorito

I **Vantaggi** sono legati alla stabilità del prodotto che può essere conservato in deposito a lungo. Ed è ottimo per ottenere una superclorazione “breakpoint”.

**Svantaggi**: forma precipitato → incrostazioni nella vasca e nelle tubazioni; crea torbidità, incrostazioni, rischio di ostruzioni, aumento del pH, rapida dissoluzione del cloro residuo; è pericoloso quando impropriamente maneggiato o miscelato

# **Composti di cloro stabilizzato**

**Contengono contemporaneamente sia il cloro disinfettante che la sostanza “stabilizzante”.**

**Tre composti sono previsti in Allegato I:**

- **dicloroisocianurato sodico anidro (granulare);**
- **dicloroisocianurato sodico biidrato (granulare);**
- **acido tricloroisocianurico (dischi).**

# Composti di cloro stabilizzato

## Vantaggi

- ✓ Incrementano il tempo di conservazione del cloro residuo
- ✓ Sono utili nelle piscine all'aperto per ridurre la degradazione prematura del cloro a causa dei raggi solari

## Svantaggi

- ✓ L'impiego di queste sostanze è associato ad un certo rischio chimico
- ✓ Un uso massiccio di cloro stabilizzato porta infatti ad un accumulo di acido isocianurico
- ✓ NOAEL (no observed adverse effect level) per acido isocianurico di 4.5 mg/kg di peso corporeo (ratti) per giorno
- ✓ Per ridurre il livello di acido isocianurico occorre effettuare ricambio parziale dell'acqua in vasca.

# **Rischio associato ai disinfettanti**

- ✓ **La presenza di piccole quantità di ozono nell'aria può influire negativamente sullo stato di salute di nuotatori con pregressi problemi all'apparato respiratorio.**
- ✓ **Elevate concentrazioni di cloro possono causare irritazione agli occhi e alla pelle.**
- ✓ **Episodi di dermatiti sono stati associati ad esposizione con elevate concentrazioni di cloro e ipoclorito in piscina.**

# Parametri da determinarsi in situ

- ◆ temperatura
- ◆ pH
- ◆ cloro attivo libero
- ◆ cloro attivo combinato

## ...pH

Il pH di una soluzione è definito:

$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+} \quad \text{dove } \text{H}^+ \text{ indica l'attività degli ioni idrogeno}$$

**Il controllo del pH è importante per potenziare l'azione disinfettante del cloro ( $\text{HClO}$  indissociato)**



# Cloro attivo combinato (Cloro residuo combinato)

Cloro attivo combinato

monocloroammina  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  
dicloro ammina  $\text{NHCl}_2$   
tricloroammina  $\text{NCl}_3$

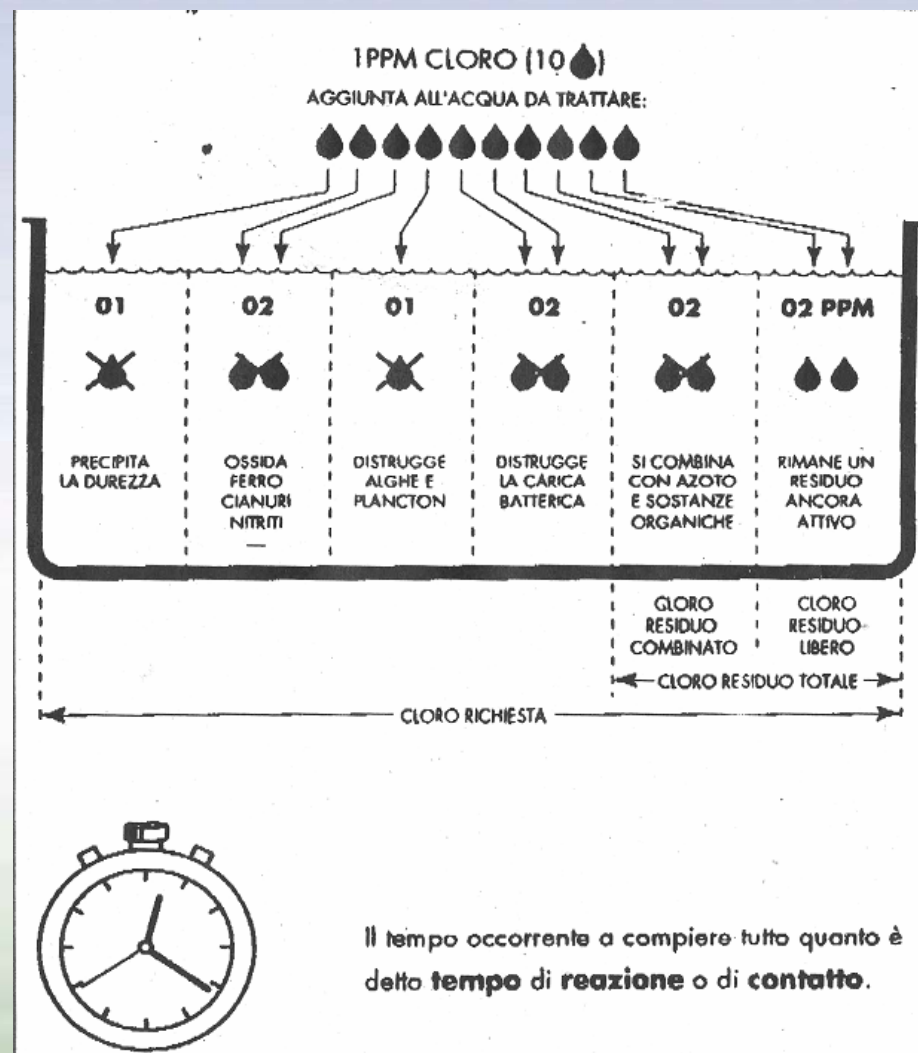
La reazione con DPD viene *protratta* per aggiunta di  
ioduro di potassio

## Una particolarità importante

Un eccesso di cloro

**ossida il reattivo producendo così nel campione in esame una totale mancanza di colore ed inducendo in errore**

# La cloro richiesta



# Parametri da determinarsi in laboratorio

## Parametri Chimici

- ✧ Colore
- ✧ Torbidità
- ✧ Nitrati
- ✧ Ossidabilità Kubel
- ✧ Acido Isocianurico
- ✧ Solidi sospesi
- ✧ Ferro o Alluminio



# **TORBIDITA'**

**E' definita come la diminuzione di trasparenza di un campione dovuta alla presenza di sostanze in sospensione.**

# NITRATI

**Sono un indice della *vecchiaia* dell'acqua**

## Ossidabilità Kübel

Il Kubel è utilizzato per valutare la qualità dell'acqua:  
elevati valori forniscono supporto e nutrimento a  
forme biotiche.

Valori bassi indicano acqua più pulita.

# **Ferro e Alluminio**

**Sali di ferro e alluminio sono usati come flocculanti**

**Criterio di accettabilità per entrambi è inf. = a 0.2 mg/L**

# ACIDO ISOCIANURICO

- Comunemente noto come **ACIDO CIANURICO**
- Ha funzione stabilizzante nei confronti dell' HClO, proteggendolo dall'azione distruttiva della luce solare (raggi UV).
- Livelli ottimali di acido cianurico in acqua di piscina dovrebbero essere compresi tra 30 e 50 ppm anche se generalmente possono arrivare a 100 ppm.
- Concentrazioni inferiori a 30 ppm di acido cianurico permettono la degradazione del Cloro da parte della luce solare.
- Concentrazioni superiori a 30 ppm, il cloro viene stabilizzato nella sua forma, quindi il potere ossidante e disinfettante sono ridotti.
- Livelli superiori a 50 ppm fanno diminuire in modo evidente il potere disinfettante del Cloro.



## **Requisiti minimi per la qualità della misura sul campo**

La misura in campo deve essere supportata il più possibile da una catena di azioni che rendano il dato attendibile, ossia:

- Verificare il buon funzionamento dell'apparecchiatura
- Eseguire la misura seguendo scrupolosamente le istruzioni della ditta costruttrice
- Eseguire una taratura con materiali di riferimento o per confronto con il laboratorio