

# **Monitoraggio indoor di composti organici volatili**

Paolo Bruno, Maurizio Caselli, Gianluigi de Gennaro, Maria Tutino  
Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Bari, Bari

## **Sommario**

L'inquinamento indoor è ormai riconosciuto come un serio problema per la salute umana. Tra i fattori che possono influire e condizionare in modo rilevante la qualità dell'aria degli ambienti confinati è possibile annoverare le abitudini degli occupanti e le loro attività, le emissioni da materiali da costruzione e di arredamento, l'uso di prodotti commerciali (detergenti, vernici, solventi, pesticidi, adesivi, prodotti cosmetici), l'uso del riscaldamento e dei condizionatori d'aria nonché la ventilazione naturale o forzata.

Fra gli inquinanti indoor, i composti organici volatili (COV) risultano tra i più pericolosi per la salute umana. Per questo studio è stata effettuata una campagna di monitoraggio in ambienti pubblici quali biblioteche, farmacie, uffici, palestre, ecc.

I campionamenti sono stati effettuati con campionatori diffusivi a simmetria radiale Radiello® per desorbimento termico. I risultati hanno evidenziato che nella maggior parte dei siti indagati i livelli di concentrazione indoor di COV sono superiori dell'outdoor corrispondente. In particolare, alcuni ambienti hanno rivelato concentrazioni di inquinanti anche dieci volte superiori a quelle misurate per l'outdoor.

## **1. Introduzione**

Se il problema dell'inquinamento outdoor è da sempre al centro dell'attenzione, la contaminazione dell'aria negli ambienti confinati è diventata oggetto di studio da parte della comunità scientifica internazionale soltanto negli ultimi anni. Infatti, la definizione di inquinamento indoor come "la presenza nell'aria di ambienti confinati di contaminanti fisici, chimici e biologici, non presenti naturalmente nell'aria esterna di sistemi ecologici di elevata qualità" risale al 1991 in una Relazione del Ministero dell'Ambiente Italiano.

L'uomo trascorre la quasi totalità del proprio tempo (circa il 90%) all'interno di edifici e di luoghi chiusi [1]. Pertanto, nell'ottica di un'effettiva tutela della qualità della vita e della salute umana (indoor air quality) risulta di primaria importanza lo studio del fenomeno dell'inquinamento indoor.[2]

In generale, la qualità dell'aria indoor è condizionata sia dalla qualità dell'aria esterna sia, soprattutto, da sorgenti inquinanti presenti solo all'interno. Infatti, l'impiego di materiali sintetici sia nell'edilizia che nella produzione di mobili, l'adozione di nuovi stili di vita con un uso diffuso di apparecchiature elettroniche ed elettrodomestici, il largo consumo di prodotti quali insetticidi, deodoranti per l'ambiente, detersivi e detergenti hanno introdotto nuove fonti di rischio.[3,4]

Inoltre, questa tematica ha assunto particolare rilevanza soprattutto in seguito alla crisi petrolifera degli anni '70, quando sono stati notevolmente incrementati gli standard di isolamento termico e di ventilazione degli edifici. In seguito a ciò, si sono evidenziati problemi legati alle immissioni di inquinanti da parte della ventilazione, dei materiali presenti o delle attività svolte in indoor. [5,6]

In alcuni casi, infatti, gli ambienti all'interno degli edifici possono essere responsabili dell'esposizione ad inquinanti a livello paragonabile o, addirittura, superiore a quello imputabile all'ambiente esterno.

Tra i composti a cui si è quotidianamente esposti, particolare attenzione meritano i composti organici volatili. Questi ultimi, essendo sostanze considerate pericolose per la salute umana e diffusamente presenti anche a basse concentrazioni negli ambienti confinati, costituiscono senza

dubbio una componente importante nell'eziologia della cosiddetta *sindrome dell'edificio malato*, (Sick Building Syndrome) descritta dall'Organizzazione Mondiale della Sanità.[7]

Tra i più diffusi prodotti commerciali contenenti VOC si annoverano: pitture, inchiostri, vernici e colle (toluene, xilene, etilbenzene, n-esano, vinilcloruro, metil-n-butilchetone), smacchiatori (tetracloruro di carbonio, tetracloroetilene, tricloroetano, tricloroetilene), propellenti per aerosol (diclorodifluorometano, diclorometano), prodotti per l'igiene per la casa (cloroformio, alcool etilico, fenolo, dimetilammoniocloruro, acetone), cosmetici (acetato di etile, acetone, derivati fenolici, glicole propilenico), prodotti per la conservazione del legno (pentaclorofenolo, p-diclorobenzene).[7-10]

In generale, i rischi per la salute umana dipendono dalla concentrazione (quantità per m<sup>3</sup>) e dal tempo di esposizione. Lo studio degli effetti dell'inquinamento sulla salute umana è particolarmente complesso poiché spesso i sintomi non sono specifici e gli inquinanti responsabili di uno stesso effetto possono essere più di uno. Inoltre, la risposta degli individui all'esposizione può variare a seconda delle diverse condizioni individuali o del diverso grado di sensibilità.

Al fine di ridurre tali rischi, occorre conoscere le principali fonti di inquinamento e i livelli di concentrazione degli inquinanti attraverso il loro monitoraggio.

In alternativa a sistemi di campionamento che prevedono l'aspirazione di volumi d'aria sono stati sviluppati sistemi di campionamento passivo che si svincolano dall'utilizzo di ausili meccanici. La tecnica di campionamento passivo a diffusione controllata è impiegata da molto tempo nel campo dell'igiene industriale per la determinazione dei composti organici presenti all'interno di edifici.[11]

I campionatori passivi comportano numerosi vantaggi: accuratezza, semplicità d'uso, rapidità d'analisi, versatilità, basso costo, peso ed ingombro molto contenuti, assenza di manutenzione e di calibrazioni sul campo, nessuna necessità di batterie o linee elettriche per l'alimentazione della strumentazione, possibilità di riutilizzare più volte lo stesso campionatore.[12,13]

Un ulteriore vantaggio è costituito dall'analisi dei campioni mediante desorbimento termico che consente di lavorare in assenza di solventi.[14,15]

Allo scopo di effettuare uno screening dei siti indoor, è stata realizzata una campagna di monitoraggio di VOC in luoghi (spazi confinati adibiti a dimora, svago, lavoro e trasporto) in cui la gente trascorre gran parte della propria giornata.

## **2. Materiale e metodi**

### **2.1 Campionamento**

Al fine di valutare i livelli di concentrazione di VOCs di nei seguenti siti indoor: automobili (CAR), bar (BAR), biblioteche (BIB), copisterie (COP), edicole (ED), farmacie (FAR), uffici con soggetti fumatori (FUM), uffici con soggetti non fumatori (NON), palestre (PAL), parrucchieri (PAR), ristoranti (RIS) e supermercati (SUP) (almeno due differenti siti per ogni tipologia), è stata eseguita una campagna di monitoraggio della durata complessiva di una settimana con campionamenti singoli di 24 ore. Lo studio è stato effettuato nella città di Bari.

In concomitanza di ogni campionamento indoor ne è stato condotto uno outdoor nelle immediate vicinanze (davanzale finestra, ballatoio, ecc.).

I VOC considerati sono stati benzene, butilacetato, cicloesano, decano, etilbenzene, limonene, m-xilene, p-xilene, o-xilene, propilbenzene, stirene, tetracloroetilene, toluene, 1,2,4 trimetilbenzene ed 2-etil-1-esanolo.

Il campionamento è stato realizzato mediante campionatori passivi a simmetria radiale Radiello® costituiti da una cartuccia adsorbente cilindrica in rete di acciaio inossidabile 100 mesh, dal diametro di 4.8 mm, contenente 350 mg di Carbopack 4, 20-35 mesh.

La cartuccia è stata inserita in un corpo diffusivo in policarbonato e polietilene microporoso a diffusione controllata ed esposta per il tempo previsto. Alcuni campionamenti sono stati replicati per valutare la ripetibilità di campionamento per ogni composto indagato.

## 2.2 Analisi

L'analisi dei VOCs è stata condotta utilizzando un autocampionatore (Ultra della Markes International Ltd) accoppiato con un desorbitor termico (UNITY<sup>TM</sup> della Markes International Ltd) interfacciato con un gascromatografo (Agilent GC-6890 PLUS) ed uno spettrometro di massa (Agilent GCMS-5973 N).

Il desorbitor termico prevede un meccanismo a due stadi in cui gli analiti desorbiti dal tubo Radiello<sup>®</sup> vengono trasportati da un flusso di gas inerte e focalizzati in un piccolo volume contenente un letto adsorbente da cui vengono successivamente ridesorbiti termicamente e rilasciati nella colonna gas cromatografica.

Le cartucce impiegate sono state opportunamente condizionate e analizzate prima dell'utilizzo per verificare il livello di bianco.[16]

Le condizioni operative di condizionamento ed analisi sono riportate in tabella 1.

Step	Parametri	Valori
Condizionamento della cartuccia	tempo	15 min
	temperatura	310 °C
	flusso di desorbimento	1 ml/min
	flusso di split	50 ml/min
Desorbimento della cartuccia	purge time	1 min – trap in line
	tempo	10 min
	temperatura tubo	300°C
	temperatura della trappola	-10°C
	flusso di desorbimento	20 ml/min
Desorbimento della trappola	tempo	3 min
	temperatura	300°C
	flusso di split	44 ml/min
	temperatura transfer line	150°C
Analisi GC-MS	Gas carrier	He
	Flusso	1.7 ml/min
	Colonna	polyethylene glycol
	SUPELCOWAX (Supelco)	30 m x 0.25 mm ID, 0.25 µm stationary phase thickness
	Forno	40 °C per 3 minuti 8 °C/min fino a 80°C 80 °C per 1 minuti 20 °C/min fino a 270°C 270 °C per 3 minuti

**Tab. 1** – Parametri di analisi

Le soluzioni standard sono state preparate operando per diluizione successive in metanolo a partire da una miscela di VOC a 2000 ppm ( Ultra scientific CUS-5997).

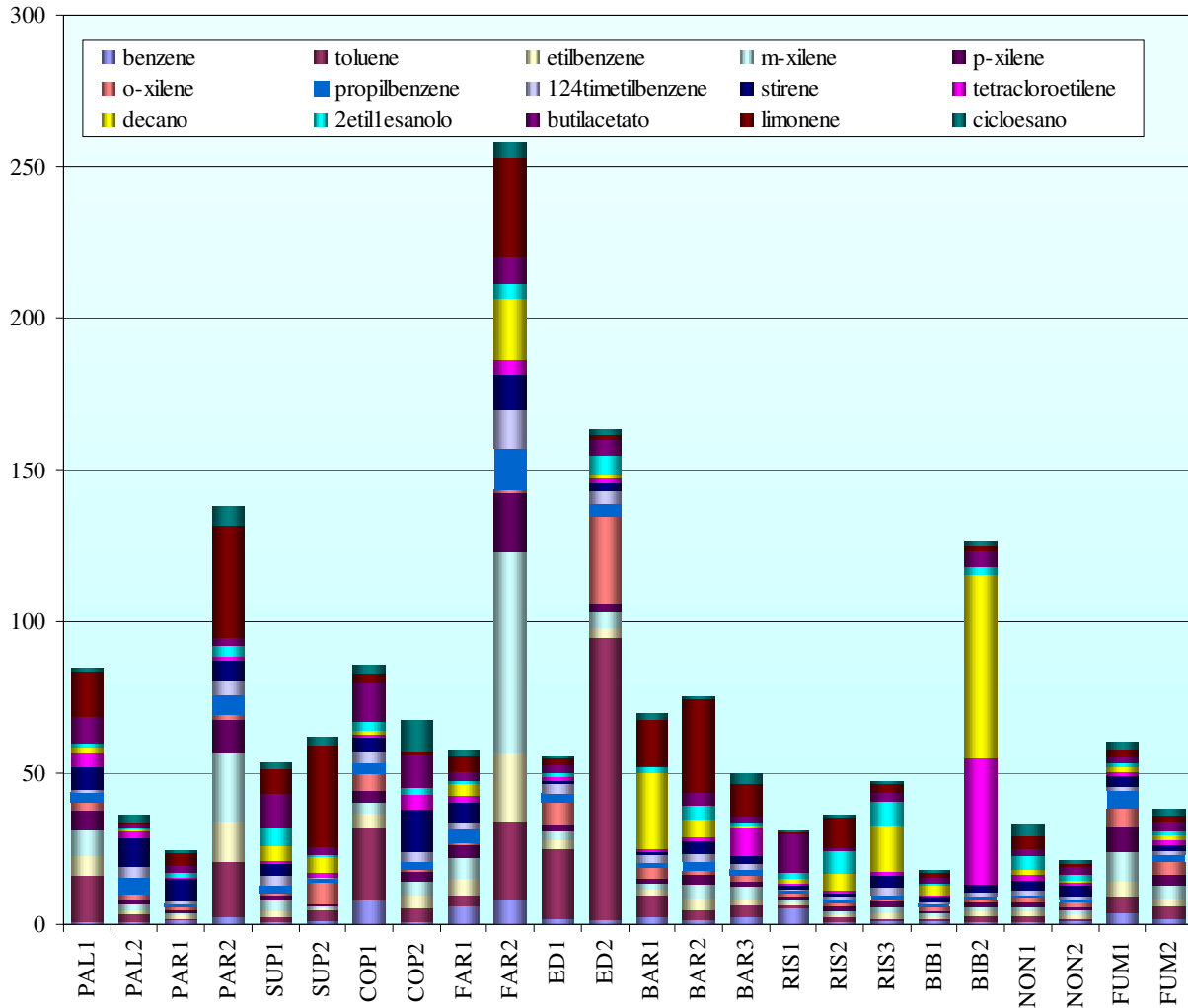
La retta di calibrazione per la quantificazione dei campioni è stata ottenuta iniettando 1 µl di soluzioni standard a diverse concentrazioni direttamente su di una cartuccia condizionata e analizzando la stessa nelle medesime condizioni dei campioni reali.

Una volta ricavata dall'analisi cromatografica la massa  $m$  dell'analita presente nella cartuccia, la concentrazione  $C$  nell'aria è stata calcolata applicando la seguente espressione:  $C = \frac{m}{Q \cdot t}$

dove Q è la portata di campionamento corretta per la temperatura e t è il tempo di campionamento.

### 3 Risultati e discussione

Considerando preliminarmente le diverse tipologie di ambienti indagati, è emerso che i siti a maggiore concentrazione di COV indagati sono le farmacie, le edicole, le copisterie, i bar e le automobili. Di contro, sono risultati fanalini di coda le biblioteche, le palestre ed i ristoranti. Tale diagnosi si rileva dall'analisi della figura 1 in cui sono mostrati in modo cumulativo i livelli medi settimanali di ciascun inquinante per ogni situazione indagata.



**Fig. 1** – Livelli medi settimanali

In particolare, si è evidenziato che il toluene è un inquinante ubiquitario per l'indoor. Infatti, i livelli di concentrazione misurati negli ambienti confinati considerati superano di molto non solo quelli dell'outdoor corrispondente, ma anche quelli rilevati in prossimità di strade molto trafficate. Basti pensare che la concentrazione media settimanale relativa al mese di settembre 2004 misurata in un sito prossimo al centro urbano della città di Bari è stata di  $19,10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mentre il valore medio riscontrato nei siti campionati risulta essere pari a  $138,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Al fine di evidenziare l'apporto delle sorgenti indoor, è risultato utile analizzare non solo i valori assoluti delle concentrazioni, ma anche i rapporti indoor-outdoor (I/O). Per semplificare la

visualizzazione dei dati, i valori di I/O per ogni inquinante indagato sono stati raggruppati in tre differenti range:  $I/O < 3$  (Tab. 2),  $3 < I/O < 15$  (Tab. 3),  $I/O > 15$  (Tab. 4).

A tal scopo sono state costruite delle tabelle differenziate a seconda dell'intervallo considerato in cui sono stati riportati i valori numerici del rapporto I/O per tutti i siti indagati. In tal modo, è stato possibile mostrare i composti volatili caratteristici di un particolare ambiente.

Le differenze più significative tra i siti indoor e outdoor sono evidenziate in tabella 4 da cui è possibile estrapolare caratteristiche sitospecifiche. Alcuni esempi sono il limonene in PAL1, il decano in RIS3 e in BIB2, il toluene nelle edicole e copisterie, toluene e xileni in FAR 2.

	PAL 1	PAL 2	PAR 1	PAR 2	SUP 1	SUP 2	COP 1	COP 2	FAR 1	FAR 2	ED 1	ED 2	BAR 1	BAR 2	BAR 3	RIS 1	RIS 2	RIS 3	BIB 1	BIB 2	NON 1	NON 2	FUM 1	FUM 2	
Benzene	1	1	1	3	1	1		1			2	2	3	2	2		1	1	1	1	1	1	1		2
Toluene		2	1		1											1	1	1	1	2	2	2	1		
Etilbenzene		2	1		2	1							2		2	1	1	2	1	2	1	1			
m-Xilene		2	1		3	0.3					3		2			1	1	2	1	1	1	1			
p- Xilene		2	1		2	1					2	3	2		2	1	1	2	1	1	1	1			
o- Xilene	2	1	1	1	1			1	1	1	2		3	1	2	1	1	1	1	1	1	1			
Propilbenzene			1		2	1		2			3		2	3	2	1	1	1	1	1	1	1		3	
1,2,4Trimetilbenzene	1	3	1		3	0.1			3				3		2	1	1	2	1	1	1	1	2	1	
Stirene						0.5					1	3	1	4	3	1	1			2	2				2
Tetracloroetilene		2	1	1	1	1	1		2		1	1	1	1		1	1	1	1			2	1	1	1
Decano	2	0.3	0.1	0.3			2	0.1			0.3	1				1	1			3		2	1	1	2
2-Etil-1-esanolo	1	1	1			0.5		2	1		1		2		1	2			1	2		2	2	1	
Butil Acetato		1	3	3		2			3		3		0.3		2		1	3	2		3	3	2		
Limonene		1	4				3	1			2	1				1			2	1		1	2	2	
Cicloesano	1	2	1		2	3	3		2		1	2	2	1		1	1	1	1	2		1	2	2	

Tab. 2 –  $I/O < 3$

	PAL 1	PAL 2	PAR 1	PAR 2	SUP 1	SUP 2	COP 1	COP 2	FAR 1	FAR 2	ED 1	ED 2	BAR 1	BAR 2	BAR 3	RIS 1	RIS 2	RIS 3	BIB 1	BIB 2	NON 1	NON 2	FUM 1	FUM 2	
Benzene							8		6	8						5								4	
Toluene	15					4		4	4				7	3	4									6	4
Etilbenzene	7			14			5	5	5		3	3		4										5	3
m-Xilene	9			3			4	4	7			6		5	4									10	4
p- Xilene	6			11			4	3	4					3										8	4
ilene						7	5				7		3											6	4
Propilbenzene	4	6		7			4		4	14		5												5	
1,2,4Trimetilbenzene		3		4	3		4	3		13	3	4		3											
Stirene	7	10	7	7	4		4	14	6	12				4				4			4	3	3		
Tetracloroetilene	5						5		5						9										
Decano					5	5			4					6			5			61					
2-Etil-1-esanolo				3	6		3		5			6		4			8	8			4				
Butil Acetato	9			11			13	11	3	9		6		5		13				5					4
Limonene			4		8				5						11		10	3				4			
Cicloesano				6				10		5					3							4			

Tab. 3 –  $3 < I/O < 15$

	PAL.1	PAL.2	PAR.1	PAR.2	SUP.1	SUP.2	COP.1	COP.2	FAR.1	FAR.2	ED.1	ED.2	BAR.1	BAR.2	BAR.3	RIS.1	RIS.2	RIS.3	BIB.1	BIB.2	NON.1	NON.2	FUM.1	FUM.2	
Benzene																									
Toluene				18			24		26	23	93														
Etilbenzene				15					22																
m-Xilene				22					66																
p- Xilene									20																
o- Xilene												28													
Propilbenzene																									
1,2,4Trimetilbenzene																									
Stirene																									
Tetracloroetilene																					42				
Decano									20				25					16			62				
2-Etil-1-esanolo																									
Butil Acetato																									
Limonene	15			37		34			33				15	31											
Cicloesano																									

Tab. 4 – I/O >15

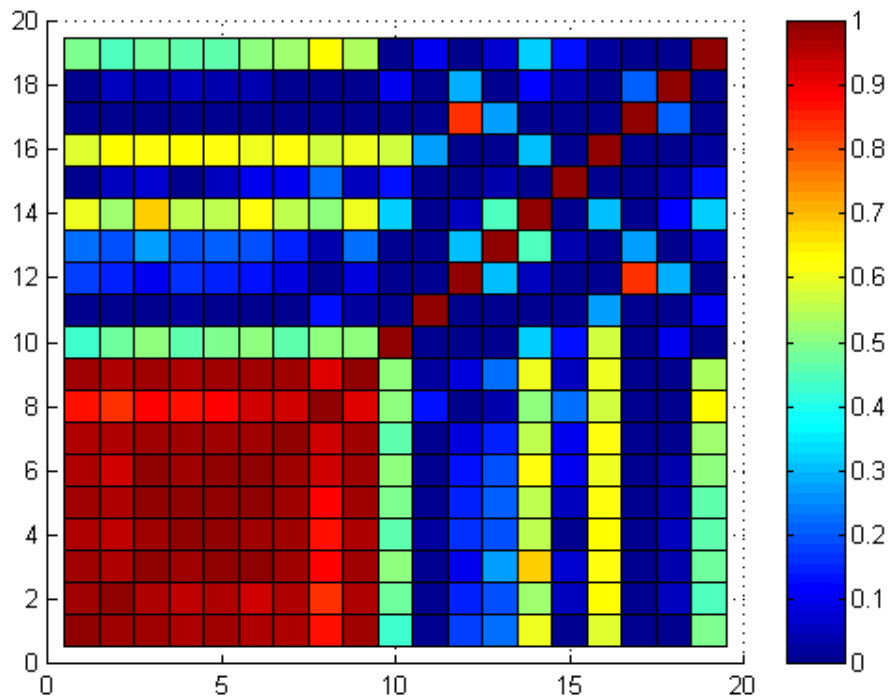
I dati ottenuti dalla campagna di monitoraggio hanno mostrato che per alcuni siti omologhi si verificano rapporti I/O simili per gli stessi inquinanti.

In particolare, è emerso le edicole sono siti particolarmente caratterizzati dalla presenza di toluene. Infatti, il rapporto indoor/outdoor dello stesso ( $I/O = 92,87$ ) è chiaramente superiore agli altri siti e ciò fa supporre la presenza di una sorgente tipica della stampa. Tale ipotesi è ulteriormente confermata da dati di letteratura: nella stampa rotocalco si utilizzano solventi a rapida evaporazione, nello specifico toluene, per rendere fluidi gli inchiostri.[17] Inoltre, nonostante vi sia una Direttiva Europea 1999/13/CE che prevede che le emissioni di VOC debbano essere limitate a monte del processo di produzione, il fatto che spesso le suddette emissioni si verificano in ambienti angusti determina significativi livelli di concentrazione di composti aromatici.

Questo modo di presentare i dati consente di estrapolare informazioni sitospecifiche caratteristiche dei particolari ambienti. E' il caso della biblioteca 2 dove si rivelano valori elevati di decano e tetracloroetilene attribuiti alla presenza nelle immediate vicinanze di laboratori di chimica in cui tali solventi sono diffusamente utilizzati.

Infine, è stato effettuato il confronto tra i rapporti I/O per uffici di fumatori e di non fumatori. In tal caso è emerso che per quasi tutti gli inquinanti considerato tale rapporto in presenza di fumatori è superiore a 1,5. Il fumo sembra, quindi, contribuire in maniera consistente non solo alle concentrazioni di benzene registrate, come è noto, ma anche di toluene e di altri composti aromatici.[18] La presenza della sorgente indoor costituita dal fumo, è ulteriormente confermata dalle basse concentrazioni di composti aromatici rilevate durante il fine settimana (sabato e domenica), in cui la sorgente antropica non è presente.

I dati raccolti durante la campagna di monitoraggio sono stati utilizzati per effettuare un'analisi di correlazione. I risultati, mostrati in figura 2 sotto forma di correlogramma, hanno evidenziato una elevata correlazione tra i composti aromatici e, quindi, la presumibile presenza di sorgenti comuni di questi inquinanti.



1: Benzene	2: Toluene	3: Etilbenzene	4: m-Xilene	5: p-Xilene
6: o-Xilene	7: Propilbenzene	8: 1,2,4 Trimetilbenzene	9: Stirene	10: Tetracloroetilene
11: Decano	12: 2-Etil-1-exanolo	13: Butilacetato	14: Limonene	15: Cicloesano

**Fig. 2** – Correlogramma.

#### 4. Conclusioni

Il campionamento diffusivo si è rivelato un potente ed affidabile strumento per monitorare le concentrazioni medie di COV sia in ambienti indoor che outdoor ottenendo importanti informazioni sia sulle sorgenti emissive che sui livelli di esposizione a cui la popolazione è esposta.

La possibilità di riutilizzare più volte lo stesso campionatore, l'assenza di trattamento del campione (desorbimento termico) e la rapidità di analisi riducono notevolmente sia i costi che i tempi associati alla metodica.

L'analisi dei dati ha rivelato che nella maggior parte dei siti indoor i livelli di concentrazione di COV sono risultati superiori ai relativi outdoor (rapporto I/O medio pari a 4.7).

In particolare, negli ambienti monitorati è stato possibile mettere in evidenza la presenza composti tipici di un particolare sito.

L'elevata presenza di toluene in edicole e copisterie, relazionata al basso rapporto riscontrato in una biblioteca, induce a considerare la stampa "di giornata" come sorgente indoor tipica di questo composto altamente volatile.

Il confronto tra uffici fumatori e non ha evidenziato la presenza di un contributo apprezzabile di composti aromatici imputabile alla sorgente fumo.

L'inquinamento "indoor", a differenza di quello "outdoor", si caratterizza per il particolare coinvolgimento che in esso hanno gli occupanti degli edifici. Questi, infatti, sopportano direttamente le conseguenze negative dell'inquinamento in termini di benessere e qualità della vita ed allo stesso tempo, con i loro comportamenti possono essere responsabili dell'inquinamento stesso.

## Bibliografia

- [1] US Environmental Protection Agency. "Office on Air and Radiation". Report to Congress on Indoor Air Quality, Volume II: Assessment and control of Indoor Air Pollution. EPA 400-1-89-001C 4, 14 (1989) I.
- [2] A. P. Jones, "Indoor air quality and health". *Atmospheric Environment*. **33**, 4535-4564 (1999)
- [3] A. Baglioni, Materiale edilizio e di arredo come fonte di inquinamento, *Aria ambiente e salute*. 5 (1999) 8-10.
- [4] H. Guo, F. Murray, S. C. Lee, The development of low volatile organic compounds emission house-a case study, *Building and Environment*. 38 (2003) 1413-1422.
- [5] E. J. Bardana, A. Montanaro, *Indoor air pollution and health*, Marcel Dekker, (1996).
- [6] P. Wargocki, J. Sdell, W. Bischof, G. Brundrett, P. O. Fanger, F. Gyntelberg, S.O. Hanss, Ventilation and health in non-industrial indoor environments: report from a European Multidisciplinary Scientific Consensus Meeting (EUROVEN), *Indoor Air*.12 (2002) 113-128.
- [7] J. T. Brinke, S. Selvin, A.T. Hodgson. "Development of New Volatile Organic Compound (VOC) Exposure Metrics and their Relationship to "Sick Building Syndrome" Symptoms". *Indoor air*, 3, 140-152 (1998).
- [8] C. S. Maji, N. Ashok, Pollution-preventing anionic lithographic inks, *J. of Hazardous Materials*. 105 (2003) 103-119.
- [9] Nazaroff, W. William, Weschler, J. Charles, Cleaning products and air fresheners: exposure to primary and secondary air pollutants, *Atmospheric Environment*. 38 (2004) 2841-2865.
- [10] Wille, M. R. Sarah, Lambert, E. E. Willy, Volatile substance abuse-post-mortem diagnosis, *Forensic Science International*. 142 (2004) 135-156.
- [11] P. Pèrez Ballista , M. Payrissat , J. Cancelinha, R. Galatà, Mappatura dei livelli di BTX nella zona urbana di Catania, European laboratory of air pollution (ERLAP). Rapporto tecnico n. 8, (1999) modulo 16.1.1.
- [12] L. Angiuli, P. Bruno, M. Caputi, M. Caselli, G. de Gennaro, M.de Rienzo, Radial passive samplers for air quality monitoring. Comparison in field with a BTEX automatic analyser. Preliminary results, *Fresenius Environmental Bulletin*. 12 (2003) 1167-1172.
- [13] M. Harper, Sorbent trapping of volatile organic compounds from air, *J. Chromatography A*. 855 (2000) 129-151.
- [14] A. Roche, R. Thevenet, V.Jacob, P. Kalunzny, C. Ferrari, P.Baussand, P. Foster, Performance of a thermally desorbable type-tube diffusive sampler for very low air concentrations monitoring, *Atmospheric Environment*. 33 (1999) 1905-1912.
- [15] P. Bruno, M. Caputi, M. Caselli, G. de Gennaro, M. de Rienzo, Reliability of BTEX radial diffusive sampler for thermal desorption: field measurements, *Atmospheric Environment*. 39 (2005) 1347-1355.
- [16] S. Iacobellis, Analisi di sostanze inquinanti outdoor e indoor mediante l'utilizzo di campionatori personali passivi, Thesis. Department of Chemistry, University of Bari, Bari (2004)
- [17] A. Guyot, Advances in reactive surfactants, *Advances in Colloid and Interface Science*. 108-109 (2004) 3-22.
- [18] J. Xie, X. Wang, G. Sheng, X. Bi, J. Fu, Determination of tobacco smoking influence on volatile organic compounds constituent by indoor tobacco smoking simulation experiment, *Atmospheric Environment*. 37 (2003) 3365-3374.