



LABORATORY OF  
ENVIRONMENTAL SUSTAINABILITY  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
UNIVERSITY OF BARI «ALDO MORO»



# Le sorgenti dell'inquinamento indoor: metodi per la valutazione delle emissioni e problematiche emergenti

Annalisa Marzocca Jolanda Palmisani  
Gianluigi de Gennaro

*Laboratorio di Sostenibilità Ambientale*



*Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Bari "A. Moro"*

*ARPA PUGLIA – UOS Particolato Atmosferico ed Olfattometria*

*Reti di Laboratori Pubblici di Ricerca 'VOC & ODOR'*



Workshop

**LA QUALITÀ DELL'ARIA INDOOR:**  
*attuale situazione nazionale e comunitaria.*

*L'esperienza del Gruppo di Studio Nazionale  
Inquinamento Indoor*

28 maggio 2014



## Sorgenti indoor

### Cooking



### Sistemi di riscaldamento



### Prodotti per l'igiene personale e della casa



## Emissione da materiali



### Arredo



### Collanti



## Sorgenti outdoor

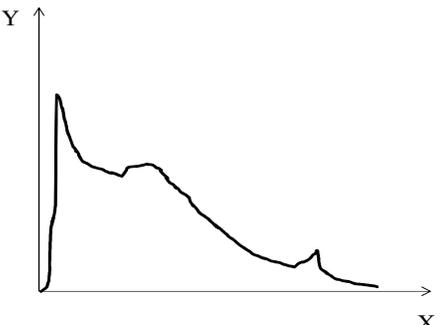
### Impianti industriali



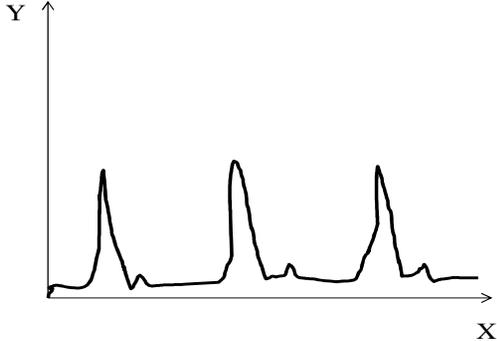
### Mezzi di trasporto



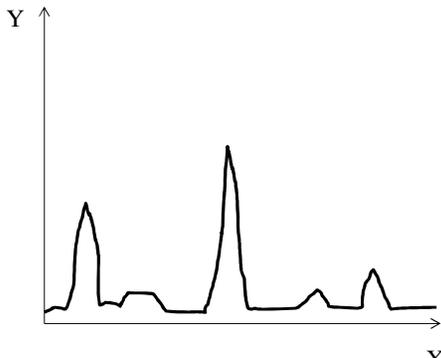


| Caratteristiche emissive   | Sorgenti                | Emettitori di VOC per ciascuna sorgente  |
|--|-------------------------|--|
| <p><b>Continue</b></p> <p><b>-Emissione irregolare</b><br/><b>-Profilo emissivo discendente</b></p>  <p>X= tempo<br/>Y= concentrazione</p> | <p>Vernici, adesivi</p> | <p>Solventi organici, solventi coalescenti, prodotti per la protezione dalla degradazione.</p> |



| Caratteristiche emissive  | Sorgenti                           | Emettitori di VOC per ciascuna sorgente   |
|---|------------------------------------|---|
| <p>Intermittenti</p> <p><b>-Emissione ricorrente</b><br/><b>-Profilo emissivo uniforme e periodico</b></p>  <p>X= tempo<br/>Y= concentrazione</p> | <p>Cottura di cibi</p> <p>Fumo</p> | <p>Prodotti di combustione, grassi e oli, COV da spezie</p> <p>Centinaia di COV caratteristici della combustione incompleta</p> |



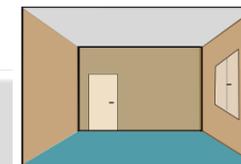
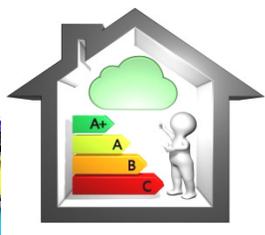
| Caratteristiche emissive   | Sorgenti  | Emettitori di VOC per ciascuna sorgente   |
|--|---|---|
| <p>Intermittenti</p> <p><b>-Emissione <i>occasionale</i></b><br/><b>-Profilo emissivo variabile</b></p>  <p>X= tempo<br/>Y= concentrazione</p> | <p>Agenti per la pulizia<br/>e deterzione</p> <p>Prodotti per il tempo<br/>libero</p> | <p>Oli essenziali, oli per il legno, fragranze</p> <p>Solventi e plasticizzanti</p> |



LABORATORY OF  
ENVIRONMENTAL SUSTAINABILITY  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
UNIVERSITY OF BARI «ALDO MORO»



VOC S ODOR



***“VALUTAZIONE DEL CONTRIBUTO DELLE EMISSIONI DI  
COMPOSTI ORGANICI VOLATILI (COV) DA MATERIALI SULLA  
QUALITA' DELL'ARIA INDOOR”***





## I MATERIALI COME SORGENTI EMISSIVE DI COV

VOC S ODOR



### PANNELLI A BASE LEGNO

- COMPENSATO
- TRUCIOLATO
- PANNELLI MDF
- LAMINATI



Emissione di Formaldeide  
(resine sintetiche)

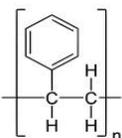


### VERNICI

- VERNICI A BASE SOLVENTE
- VERNICI AD ACQUA
- VERNICI AL LATTICE



Emissione di svariati COV:  
Benzene, Toluene, Xileni, Formaldeide



### ISOLANTI SINTETICI E MATERIALI PLASTICI

- POLISTIRENE



Stirene (classe 2B IARC e cat. 1 disturbatori endocrini)

- POLIURETANO
- PVC





## PANORAMICA DEGLI APPROCCI METODOLOGICI

### PROCEDURA DI CAMPIONAMENTO



TEST EMISSION CHAMBER



$\mu$ -CTE



FLEC



Campionamento attivo su cartucce adsorbenti:

- Tenax
- Carbograph
- DNPH per la HCHO



## VALUTAZIONE DELLE EMISSIONI

### Apparato sperimentale

La strumentazione necessaria per effettuare un test da emissione in camera prevede:

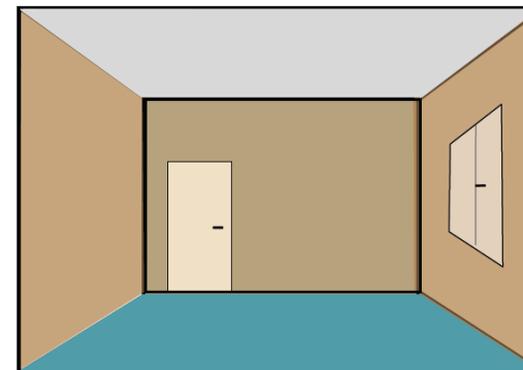
- 1) Sistema di erogazione di aria ultrapura
- 2) **TEST EMISSION CHAMBER (UNI EN ISO 16000-9)**
- 3) Sistema di umidificazione dell'aria
- 4) Sistemi di controllo della temperatura, dell'umidità e della velocità dell'aria
- 5) Misuratori del flusso d'aria
- 6) Sistema di miscelazione dell'aria



### Condizioni operative

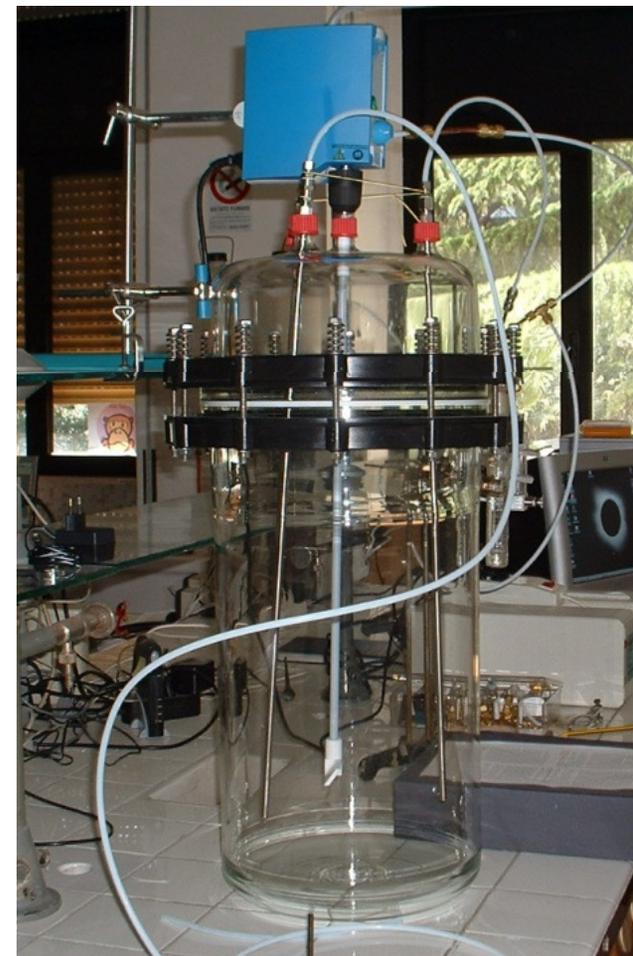
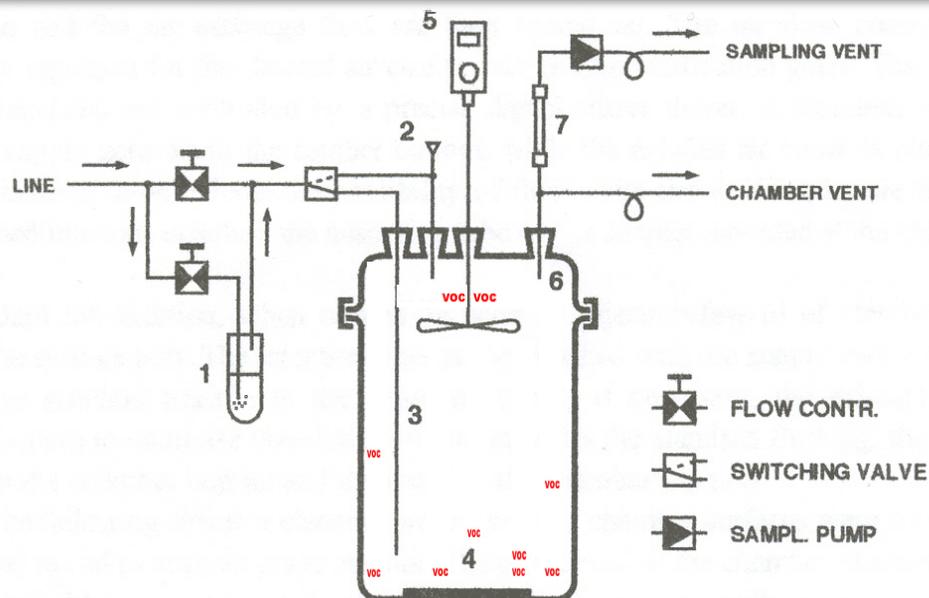
- TEMPERATURA:  $23 \pm 2$  °C
- UMIDITÀ RELATIVA DELL'ARIA:  $50 \pm 5$ %
- VELOCITÀ DI RICAMBIO DELL'ARIA:  $0,5 \text{ h}^{-1}$

...per riprodurre le condizioni microclimatiche di un ambiente indoor reale





## Test emission chamber (UNI EN ISO 16000-9)



La Camera Sperimentale è costituita da:

- Reattore in vetro del volume di 50 litri
- Sistema di ingresso di aria ultrapura
- Sistema di umidificazione dell'aria
- Controllo della temperatura
- Agitatore
- Sistema di uscita dell'aria
- Uscite per il campionamento/analisi



## ***INTERNATIONAL STANDARDS***



### **EMISSIONI DI COMPOSTI ORGANICI VOLATILI E ODORI DA MATERIALI**

**ISO 16000 - Indoor air con le seguenti parti:**

- ✓ **Part 9: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishings – Emission test chamber method”**
- ✓ **Part 10: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishings – Emission test cell method”**
- ✓ **Part 11: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishings – Sampling, storage of samples and preparation of test specimens”**
- ✓ **Part 23: Performance test for evaluating of formaldehyde concentrations by sorptive building materials”**
- ✓ **Part 24: Performance test for evaluating the reduction of volatile organic compounds (except formaldehyde) concentrations by sorptive building materials”**
- ✓ **Part 25: Determination of the emission of semi-volatile organic compounds by building products – Micro chamber method”**
- ✓ **Part 28: Determination of odour emissions from building products using test chambers”**



## *Nel dettaglio....*

**UNI EN ISO 16000-9: "Determinazione delle emissioni di composti organici volatili da prodotti da costruzione e da prodotti di finitura-Metodo in camera di prova di emissione"**

DESCRIZIONE DELL'APPARATO

CONDIZIONI OPERATIVE

Temperatura e umidità relativa dell'aria

Velocità dell'aria

Flusso d'aria specifico per superficie e velocità di ricambio dell'aria

Concentrazioni di background

**UNI EN ISO 16000-6 Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID"**

CONDIZIONAMENTO E CONSERVAZIONE DELLE CARTUCCE

IDENTIFICAZIONE E QUANTIFICAZIONE DEI COV



MISURA DELLE CONCENTRAZIONI IN CAMERA DI EMISSIONE ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

CALCOLO DELLA VELOCITÀ DI EMISSIONE SPECIFICA PER SUPERFICIE ( $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ )



VOC & ODOR



Blue Angel  
German seal



Nordic Swan  
Nordic seal



VOC Label  
UK Logos



European Eco-Label  
recognised in 15  
European Union  
member states



NF Environment  
French seal





## PROCEDURA DI VALUTAZIONE PER L'EMISSIONE DI COV E COSV DA PRODOTTI DA COSTRUZIONE IN GERMANIA (AgBB/DiBt)

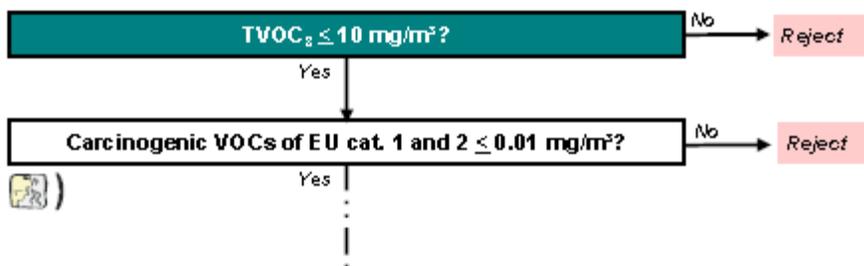
Test a tre giorni...

Fig. 1: FLOW CHART FOR THE EVALUATION OF VOC\* AND SVOC\* EMISSIONS FROM BUILDING PRODUCTS



Test 1  
after 3 days

To be checked:



Velocità di emissione  
specifica per superficie  $E_a$

$$E_a = (C * n) / L$$

C : concentrazione dell'analita ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

n: velocità di ricambio dell'aria ( $\text{h}^{-1}$ )

L : loading factor ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )

•VOC, TVOC: Retention range C6 – C16

•SVOC: Retention range C16 – C22

\*\* LCI: Lowest Concentration of Interest (German: NIK)

Classification according to Directive 67/548/EEC

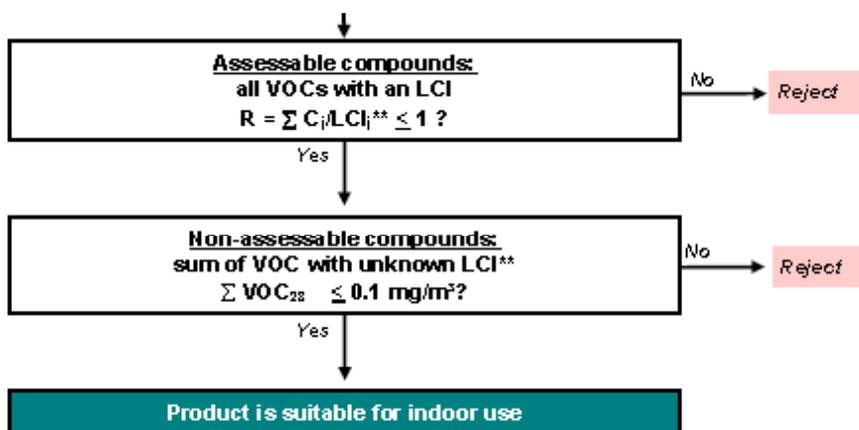
AgBB: Health-related evaluation of emissions of volatile organic compounds (VOC and SVOC) from building products – Germany



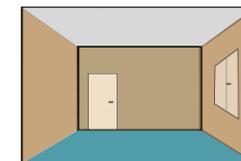
## VALUTAZIONE DEL RISCHIO ESPOSITIVO

VOC&ODOR

Test a 28 giorni...



Calcolo della concentrazione di esposizione indoor  $C_i$  in camera modello



$$C_i = (E_a * A) / (n * V)$$

$E_a$  : velocità di emissione specifica per superficie ( $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )  
 $A$  : superficie che il materiale ricopre nella camera modello ( $\text{m}^2$ )  
 $N$  : velocità di ricambio dell'aria ( $0.5 \text{ h}^{-1}$ )  
 $V$  : volume della camera modello ( $30 \text{ m}^3$ )



Calcolo del fattore di rischio per ogni singolo COV attraverso confronto tra  $C_i$  e corrispondente valore di riferimento LCI (Lowest Concentration of Interest)

$$R_i = C_i / LCI$$

- VOC, TVOC: Retention range C6 – C16
  - SVOC: Retention range C16 – C22
  - \*\* LCI: Lowest Concentration of Interest (German: NIK)
- Classification according to Directive 67/548/EEC



## PROVVEDIMENTI LEGISLATIVI IN FRANCIA

| Classi                    | C     | B     | A     | A+    |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Formaldeide               | >120  | <120  | <60   | <10   |
| Acetaldeide               | >400  | <400  | <300  | <200  |
| Toluene                   | >600  | <600  | <450  | <300  |
| Tetracloroetilene         | >500  | <500  | <350  | <250  |
| Xilene                    | >400  | <400  | <300  | <200  |
| 1,2,4-<br>Trimetilbenzene | >2000 | <2000 | <1500 | <1000 |
| 1,4 - Diclorobenzene      | >120  | <120  | <90   | <60   |
| Etilbenzene               | >1500 | <1500 | <1000 | <750  |
| 2- Butossietanolo         | >2000 | <2000 | <1500 | <1000 |
| Stirene                   | >500  | < 500 | < 350 | <250  |
| TVOC                      | >2000 | <2000 | <1500 | <1000 |

|                                       | Superficie (S)<br>[m <sup>2</sup> ] | Tasso di<br>carico<br>(L=S/V)<br>[m <sup>2</sup> / m <sup>3</sup> ] | Portata d'emissione<br>specifica superficiale<br>(q = n/L) [m <sup>3</sup> / m <sup>2</sup> h] |
|---------------------------------------|-------------------------------------|---|--|
| Pavimento                             | 12                                  | 0,4   | 1,25   |
| Soffitto                              | 12                                  | 0,4   | 1,25   |
| 1 porta                               | 1,6                                 | 0,05  | 10   |
| 1 finestra                            | 2                                   | 0,07  | 7  |
| Muri (escluso finestra<br>e porta)    | 31,4                                | 1   | 0,5  |
| Giunti (o superfici<br>molto piccole) | 0,2                                 | 0,007   | 70   |

Protocollo AFFSSET e sistema di  
classificazione ed etichettatura francese



FIG. 1: ETICHETTATURA IN BIANCO E NERO  
PER EMISSIONI DI SOSTANZE VOLATILI



FIG. 2: ETICHETTATURA A COLORI  
PER EMISSIONI DI SOSTANZE VOLATILI

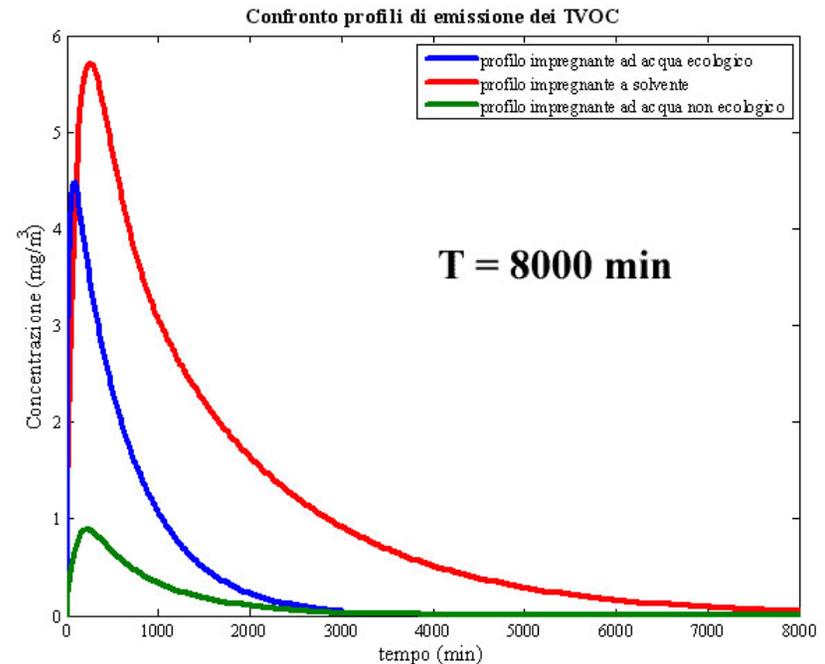
“Arrêté du 19 avril 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils” – Ministère de l'écologie, du développement durable, des transports et du logement; Journal officiel de la République Française



## ESEMPIO APPLICATIVO...CONFRONTO DEI PROFILI DI EMISSIONE DI COV PRODOTTI DA VERNICI ED IMPREGNANTI PER IL LEGNO

VOCs  
ODOR

| Impregnante            | $t_{\max}$ (min) | $C_{\max}$ (mg/m <sup>3</sup> ) |
|------------------------|------------------|---------------------------------|
| A solvente             | 250              | 5.7                             |
| Ad acqua non ecologico | 195              | 0.9                             |
| Ad acqua ecologico     | 101              | 4.5                             |



- L'impregnante a solvente ha una maggiore emissione di TCOV
- Il massimo di emissione è all'incirca 6.5 volte maggiore dell'impregnante ad acqua non ecologico
- L'impregnante ad acqua non ecologico emette TCOV inferiore alle altre due tipologie in esame



## **MESSA A PUNTO DI UNA METODOLOGIA INNOVATIVA DI CAMPIONAMENTO E ANALISI DI COV**



GC/MS Triple  
Quad

Thermal  
desorber

Air server

### APPARATO STRUMENTALE

- **AIR SERVER**
- **DESORBITORE TERMICO**
- **GC/MS Agilent 7000 A QQQ**

Messa a punto di una metodologia innovativa di campionamento e analisi di COV emessi da materiali/articoli di consumo:

- procedura di campionamento dei COV gassosi automatizzata
- misure sperimentali a più elevata risoluzione temporale
- eliminazione dello step di campionamento su cartuccia (ridotti tempi di analisi)
- collegamento diretto tra camera sperimentale e strumentazione analitica



LABORATORY OF  
ENVIRONMENTAL SUSTAINABILITY  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
UNIVERSITY OF BARI «ALDO MORO»



## MONITORAGGIO DEGLI AMBIENTI INDOOR





LABORATORY OF  
ENVIRONMENTAL SUSTAINABILITY  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
UNIVERSITY OF BARI «ALDO MORO»



# CASI STUDIO



ISS, 28 Maggio 2014



## Monitoraggio della qualità dell'aria all'interno di un ipermercato

**CASI PARTICOLARMENTE COMPLESSI**  
(area di studio vasta con grande variabilità  
per diverse tipologie di microambienti e di  
sorgenti emissive)



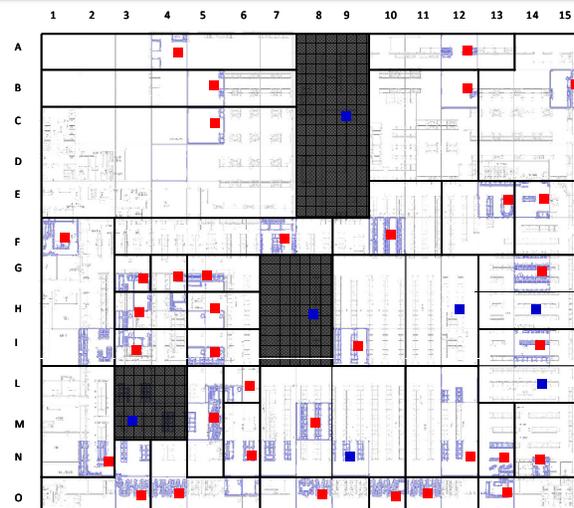
Opportuna strategia di monitoraggio



Valutazione dell'esposizione media di VOC



Studio delle criticità e dei profili temporali



### DISEGNO SPERIMENTALE

- 2 Campagne di monitoraggio di VOC nel supermercato all'interno di un ipermercato.
- Sono state scelte le settimane con apertura domenicale
- Sono stati individuati 44 siti di campionamento
- I campioni sono stati sistemati in aree omogenee in modo che ciascuno fosse rappresentativo di una zona





## DISEGNO SPERIMENTALE





## ESPOSIZIONE MEDIA

### CAMPIONAMENTO IN SITU

con campionatori diffusivi a simmetria radiale

### RADIELLO



CLASSIFICAZIONE ICS

13.040.01



### ANALISI IN LABORATORIO

### DESORBIMENTO TERMICO

Desorbitore termico Markes mod. UNITY

Gas cromatografia -spettrometro di massa

Gas cromatografo GC-6890 PLUS

con rivelatore di massa Agilent GC-MS 5973N



NORMA ITALIANA

Aria in ambienti confinati, aria ambiente ed aria negli ambienti di lavoro

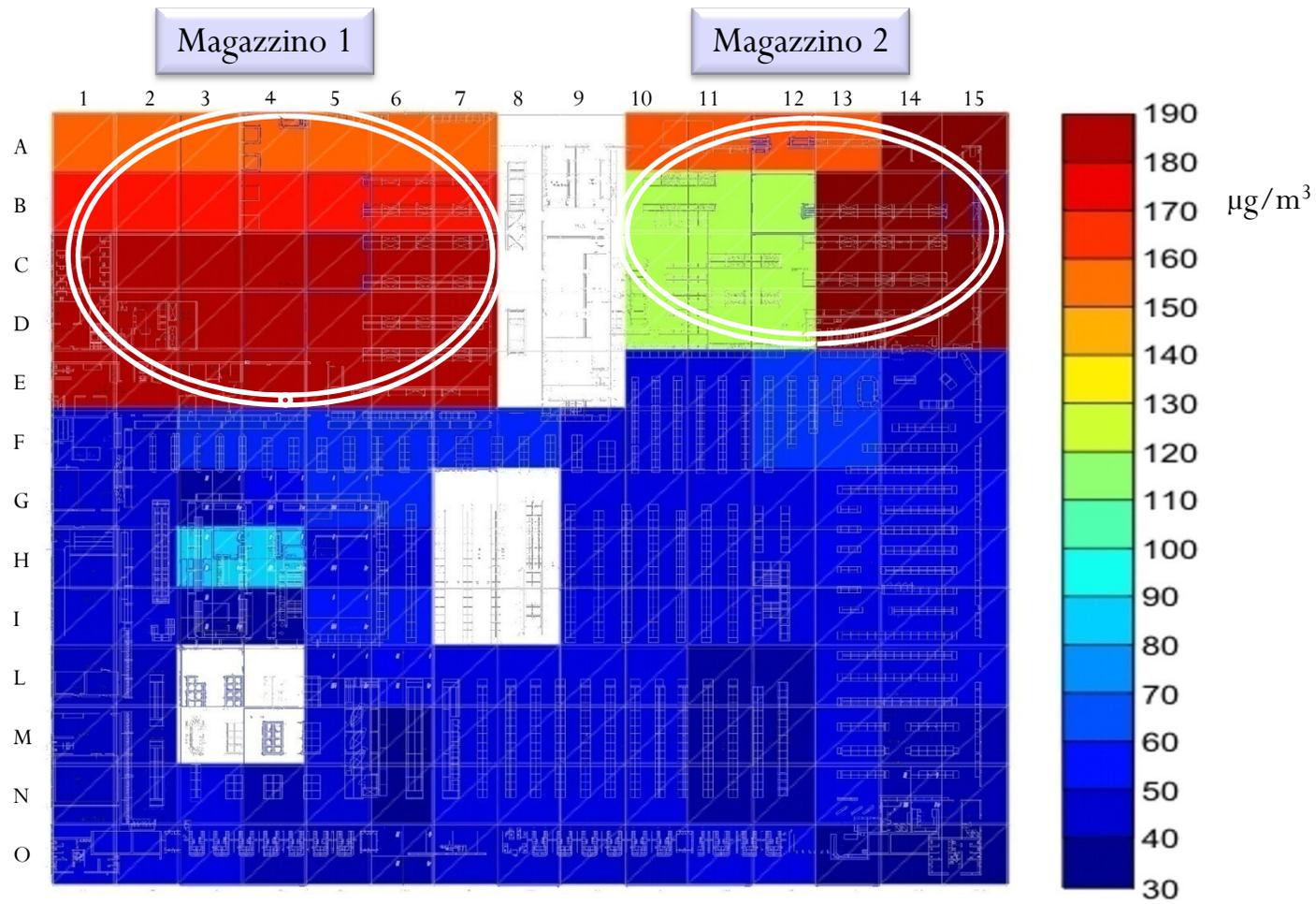
Campionamento ed analisi di composti organici volatili mediante tubo di adsorbimento/desorbimento termico/cromatografia gassosa capillare

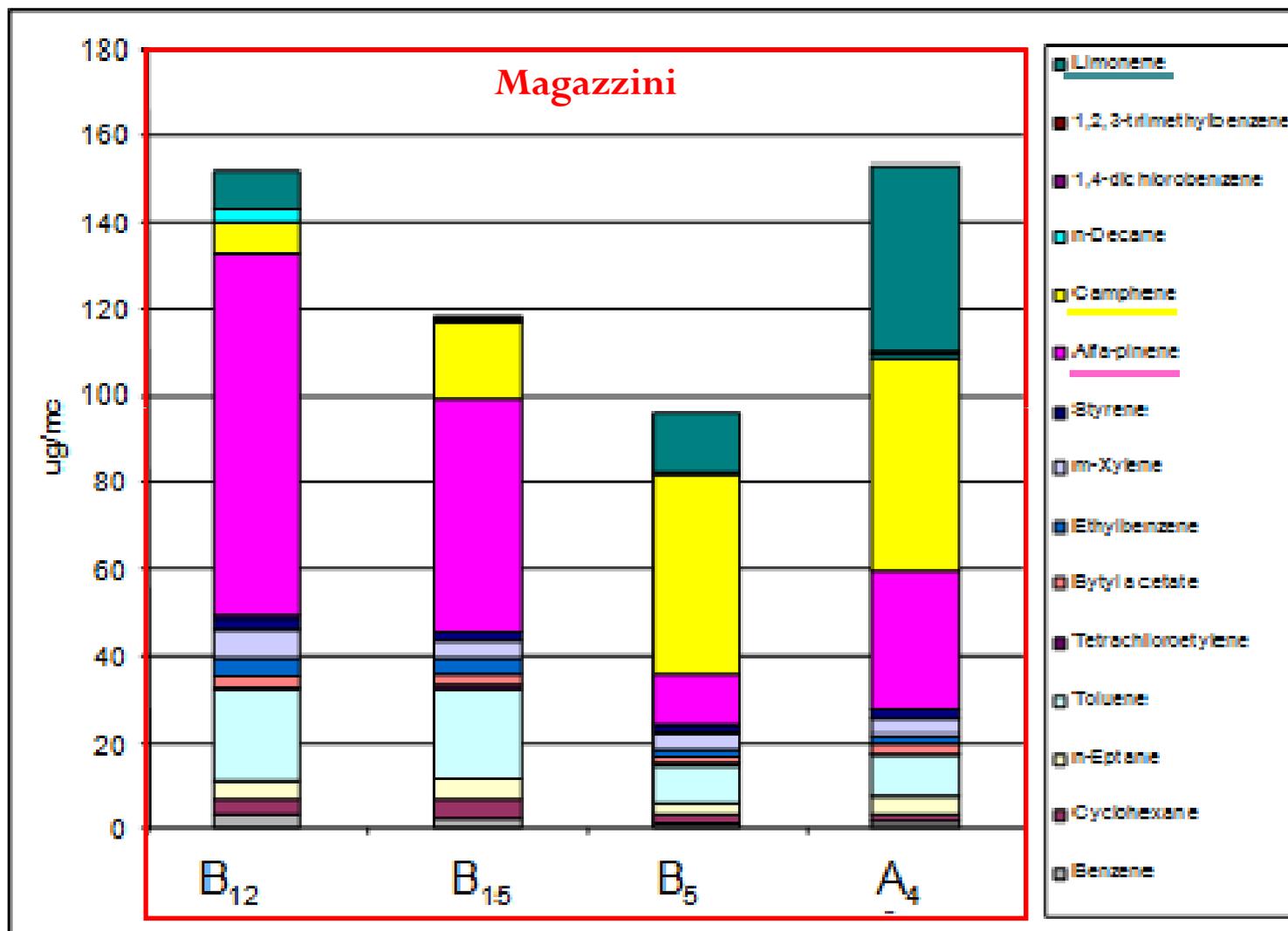
Parte 2: Campionamento per diffusione

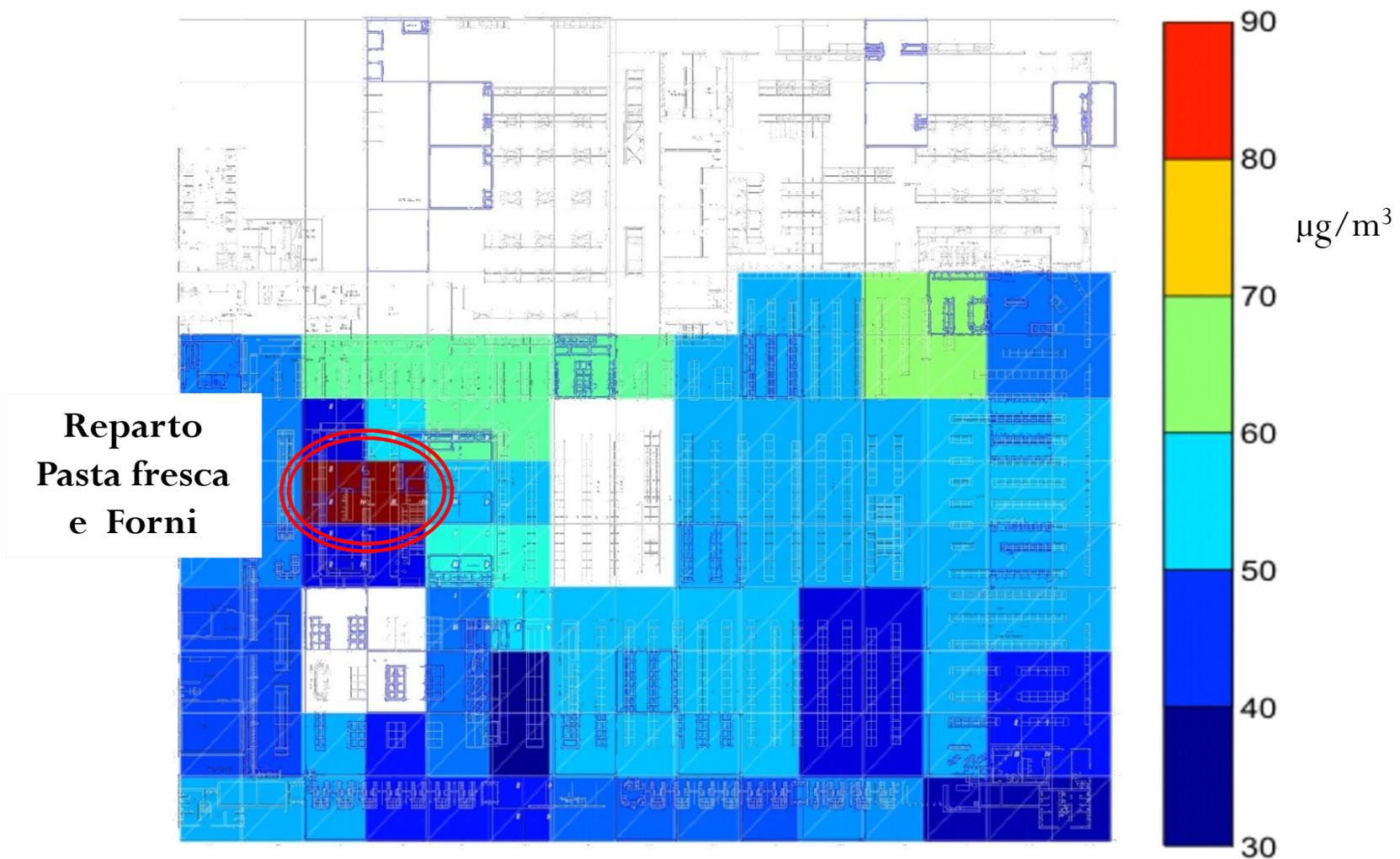
UNI EN ISO  
16017-2

DICEMBRE 2004

Indoor, ambient and workplace air  
Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography  
Part 2: Diffusive sampling

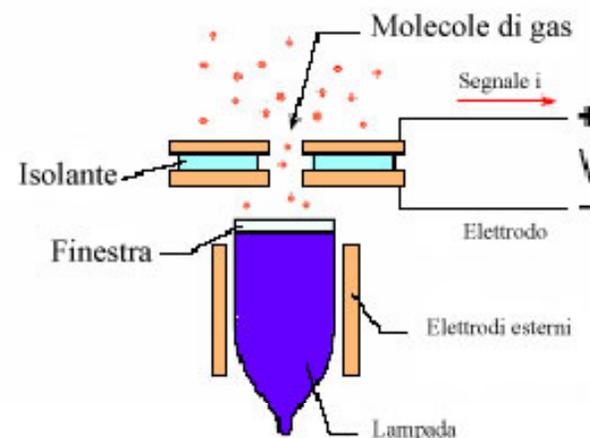








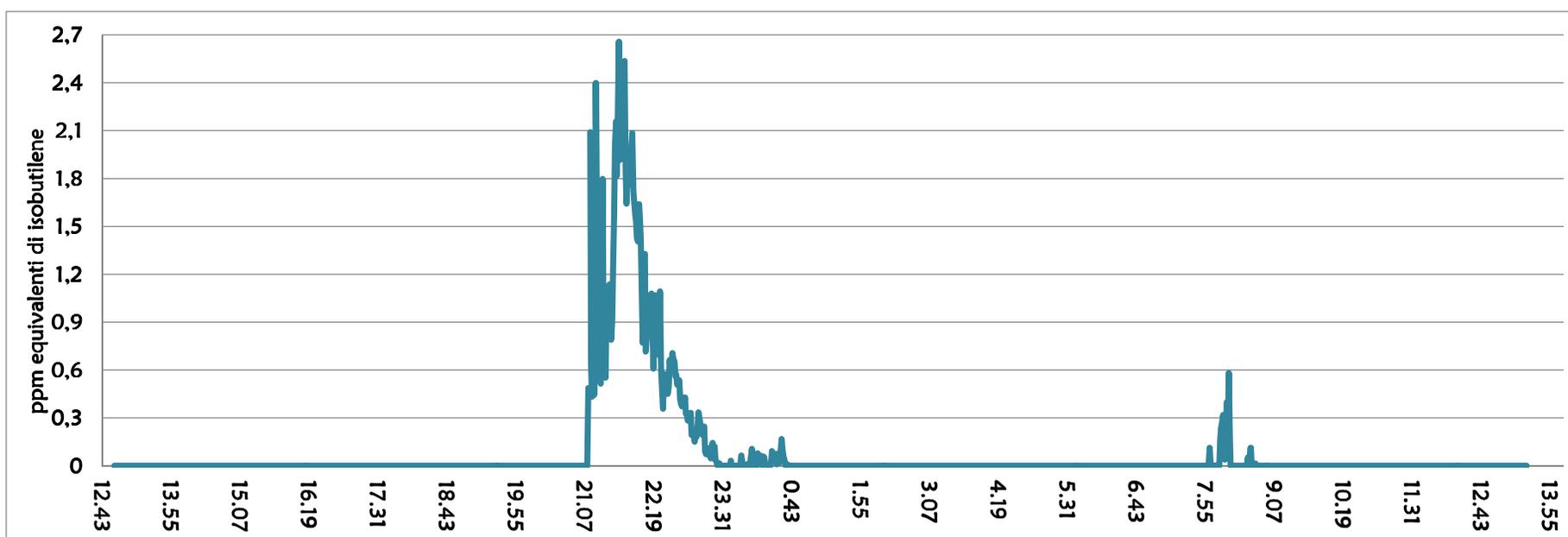
## PROFILITEMPORALI



Il rilevatore PID a fotoionizzazione usa una luce ultravioletta come sorgente di energia per rimuovere un elettrone dalle molecole neutre dei VOC. Lo strumento non è selettivo nel senso che non differenzia i diversi composti organici volatili. Esso misura i livelli di concentrazione di una serie di VOC (aventi potenziale di ionizzazione minore o uguale di 10.6 eV) e fornisce una risposta in termini di concentrazione di VOC totali espressi come ppm di isobutilene, essendo la calibrazione realizzata con tale gas.

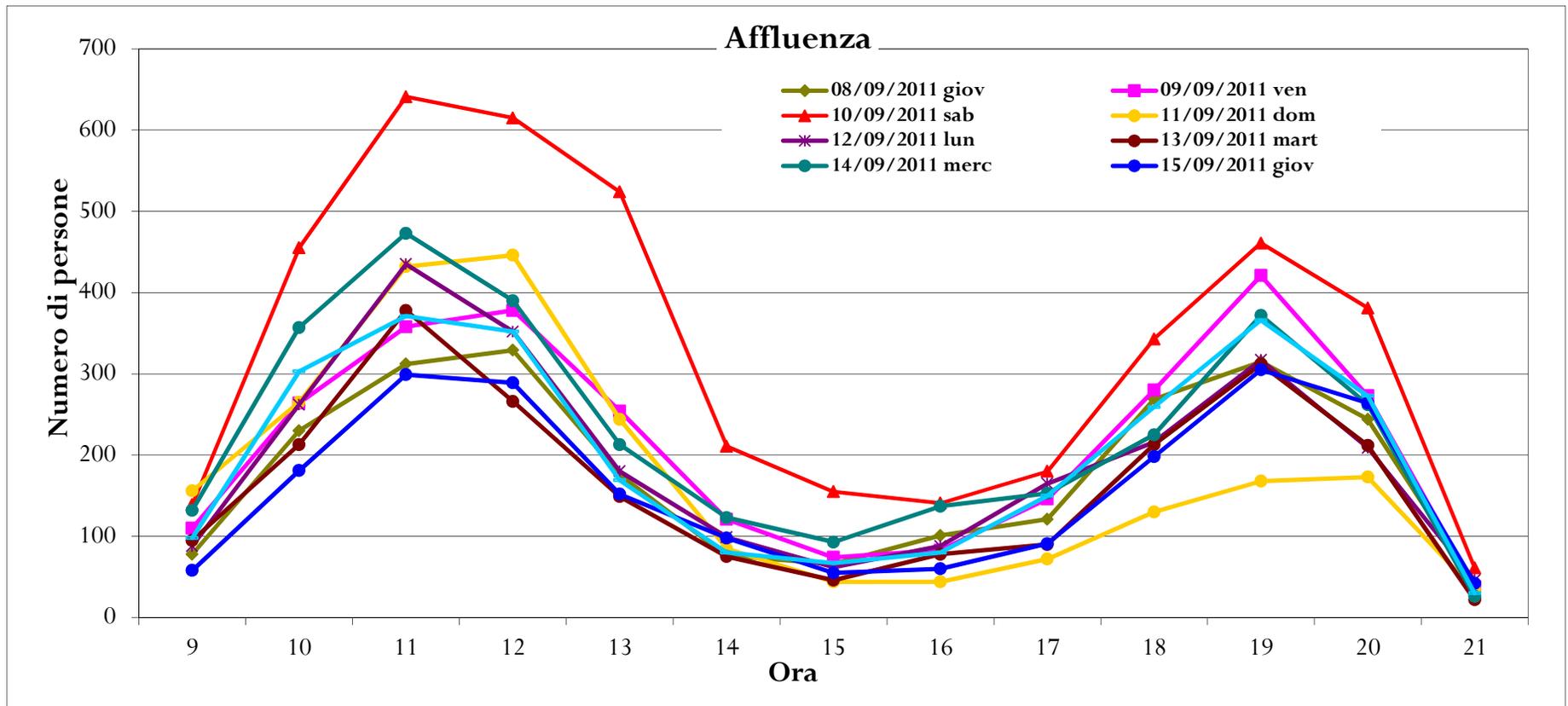


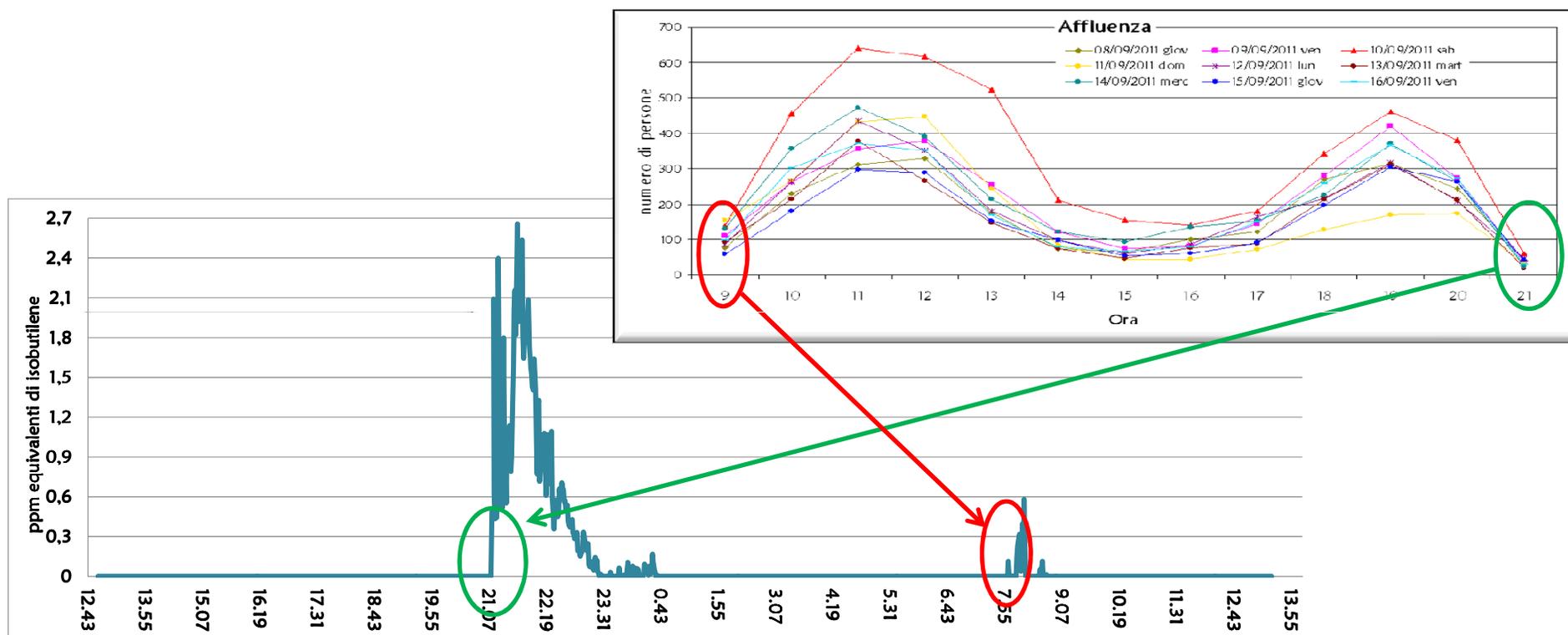
## PROFILI TEMPORALI





# AFFLUENZA AL SUPERMERCATO



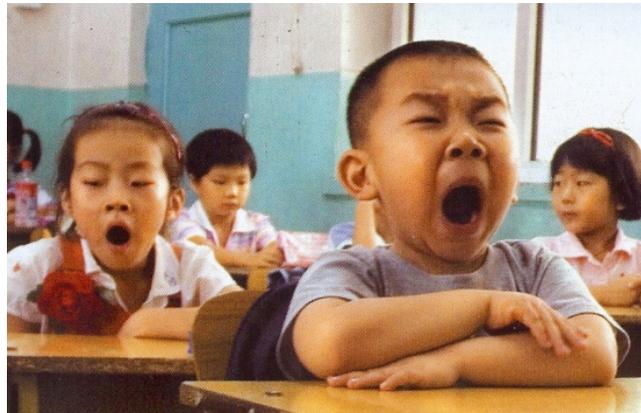




LABORATORY OF  
ENVIRONMENTAL SUSTAINABILITY  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
UNIVERSITY OF BARI «ALDO MORO»



## Monitoraggio della qualità dell'aria all'interno di edifici scolastici



Valutazione dell'esposizione media dei VOC e del PM 2.5 ➔ Individuazione dei contributi indoor outdoor agli inquinanti monitorati tramite misure parallele outdoor

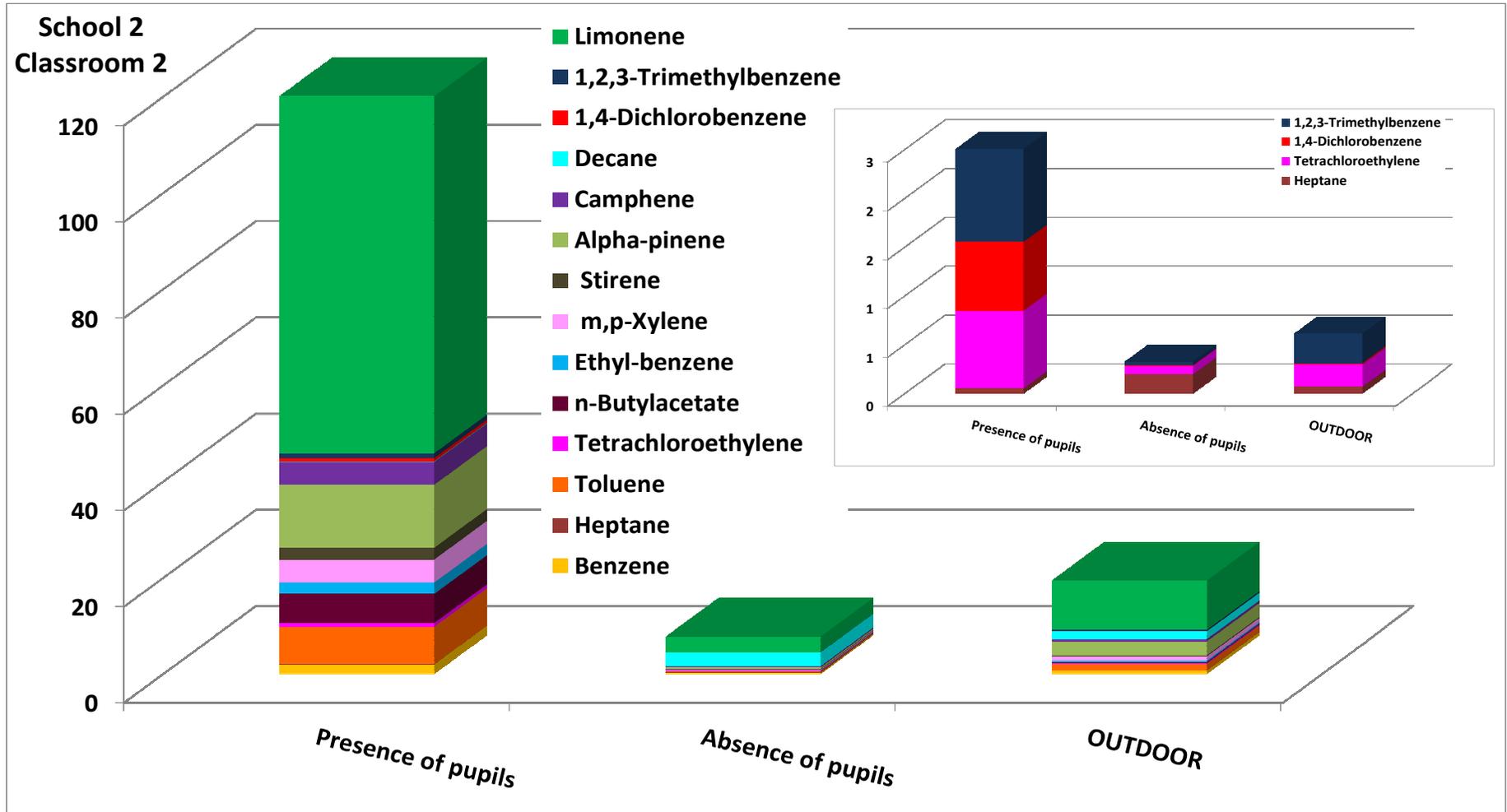


## VOC PM 2.5, CO<sub>2</sub> E PARAMETRI MICROCLIMATICI



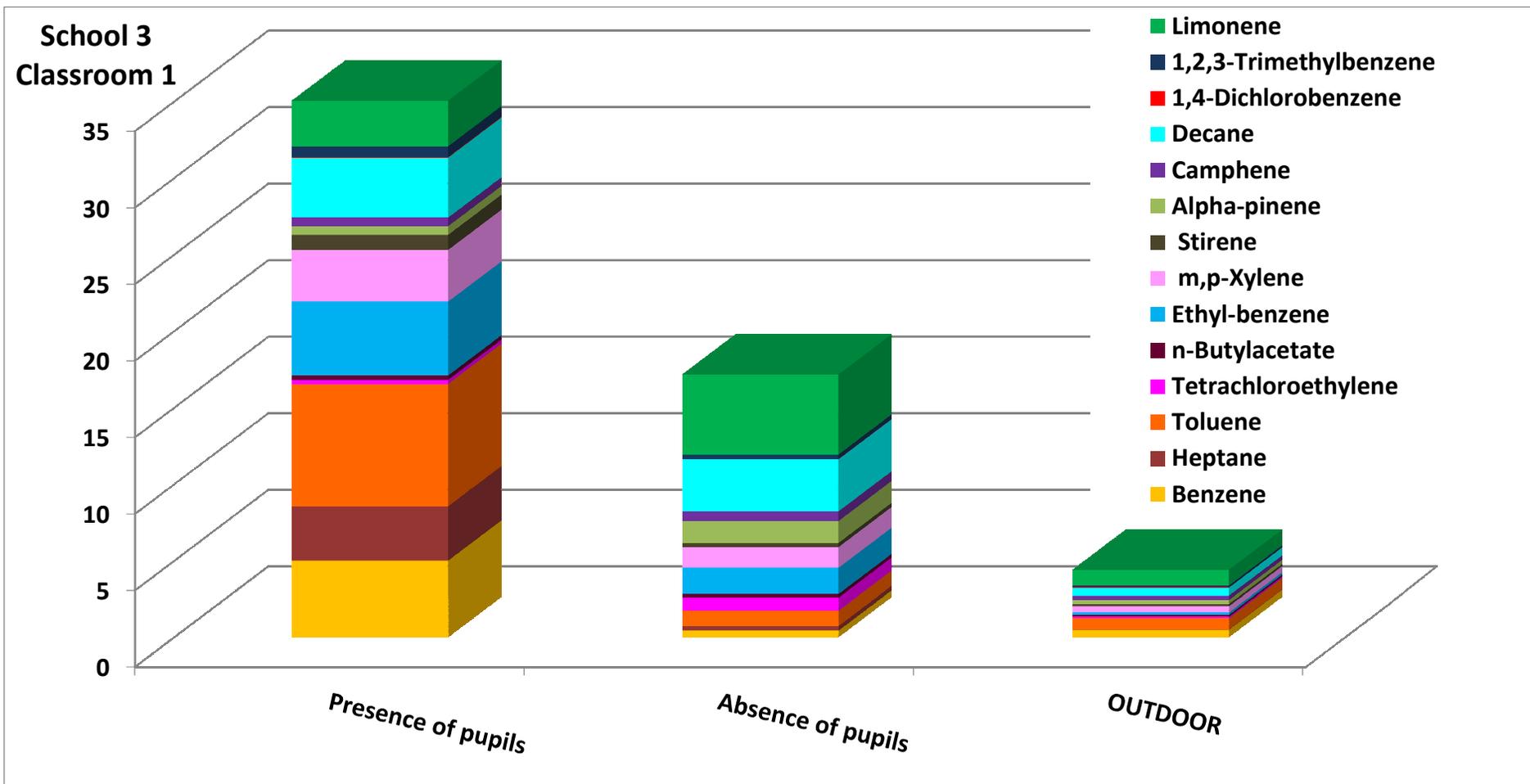


# VOC



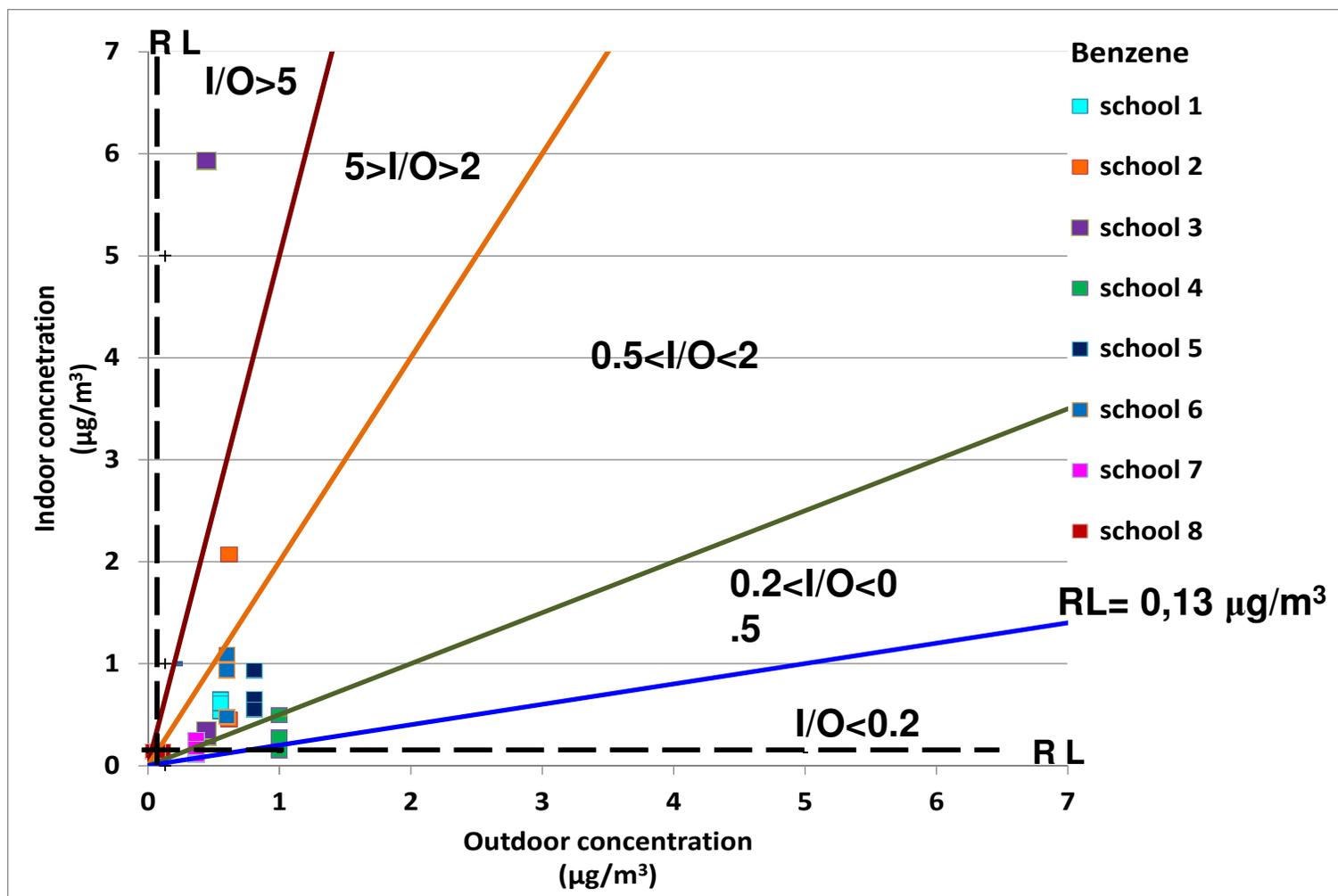


# VOC



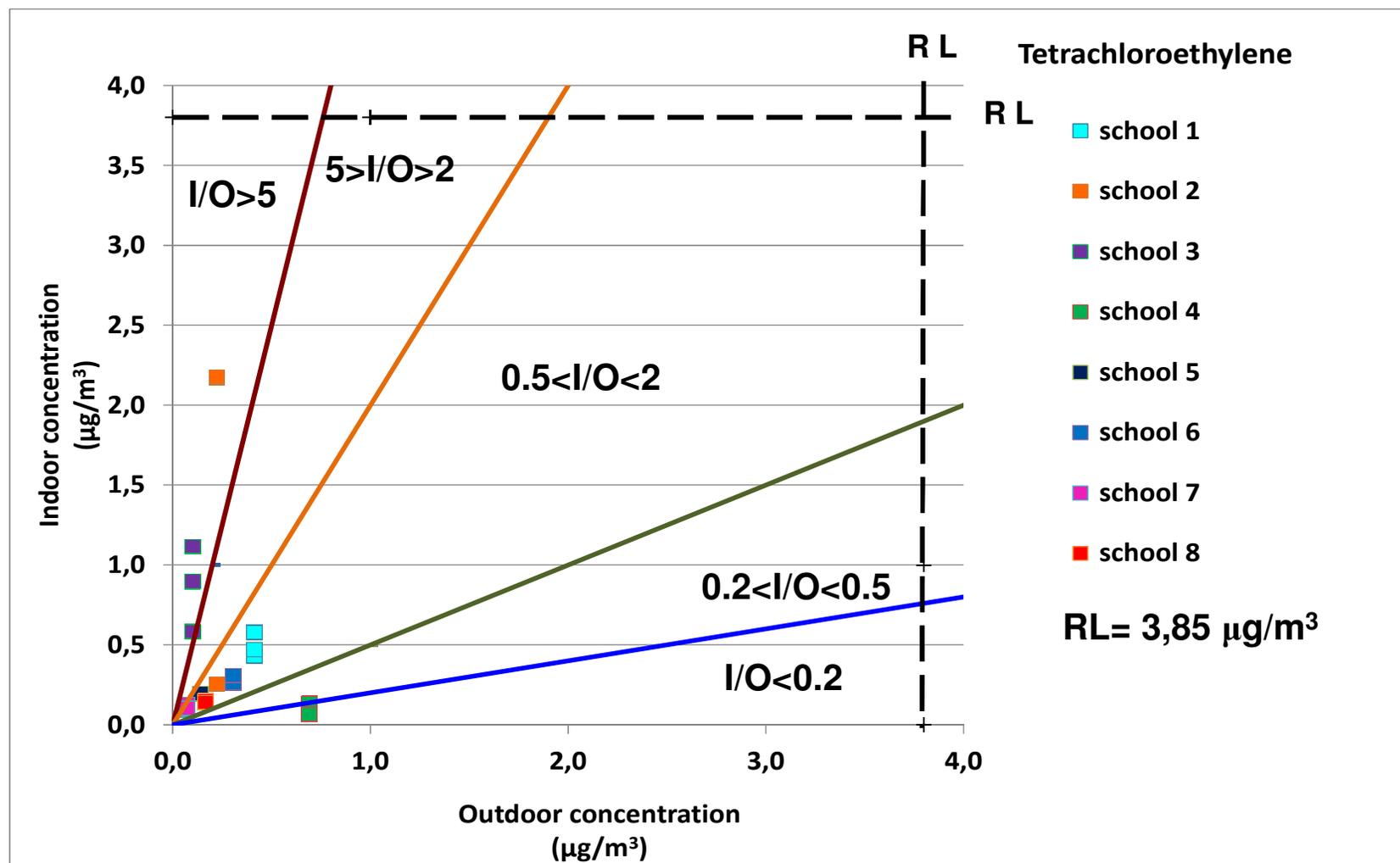


## VALUTAZIONE RISCHIO/CRITICITA' **BENZENE**



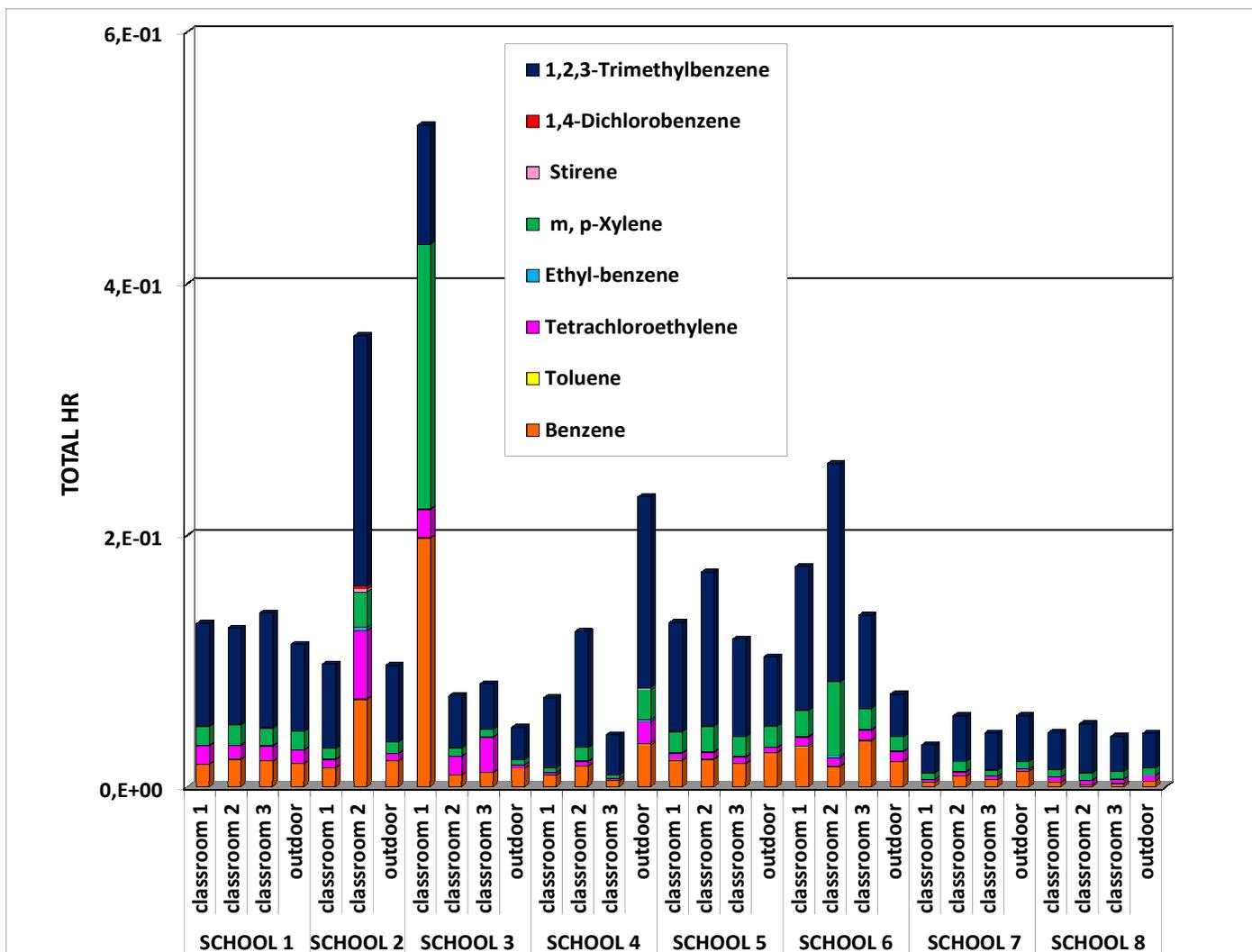


## VALUTAZIONE RISCHIO/CRITICITA' TETRACLOROETILENE





INDICATORI DI RISCHIO





LABORATORY OF  
ENVIRONMENTAL SUSTAINABILITY  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
UNIVERSITY OF BARI «ALDO MORO»

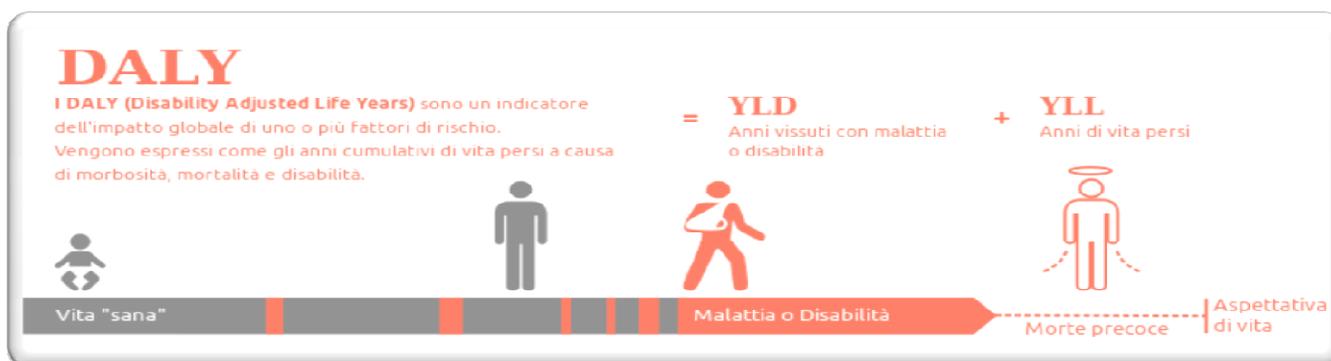
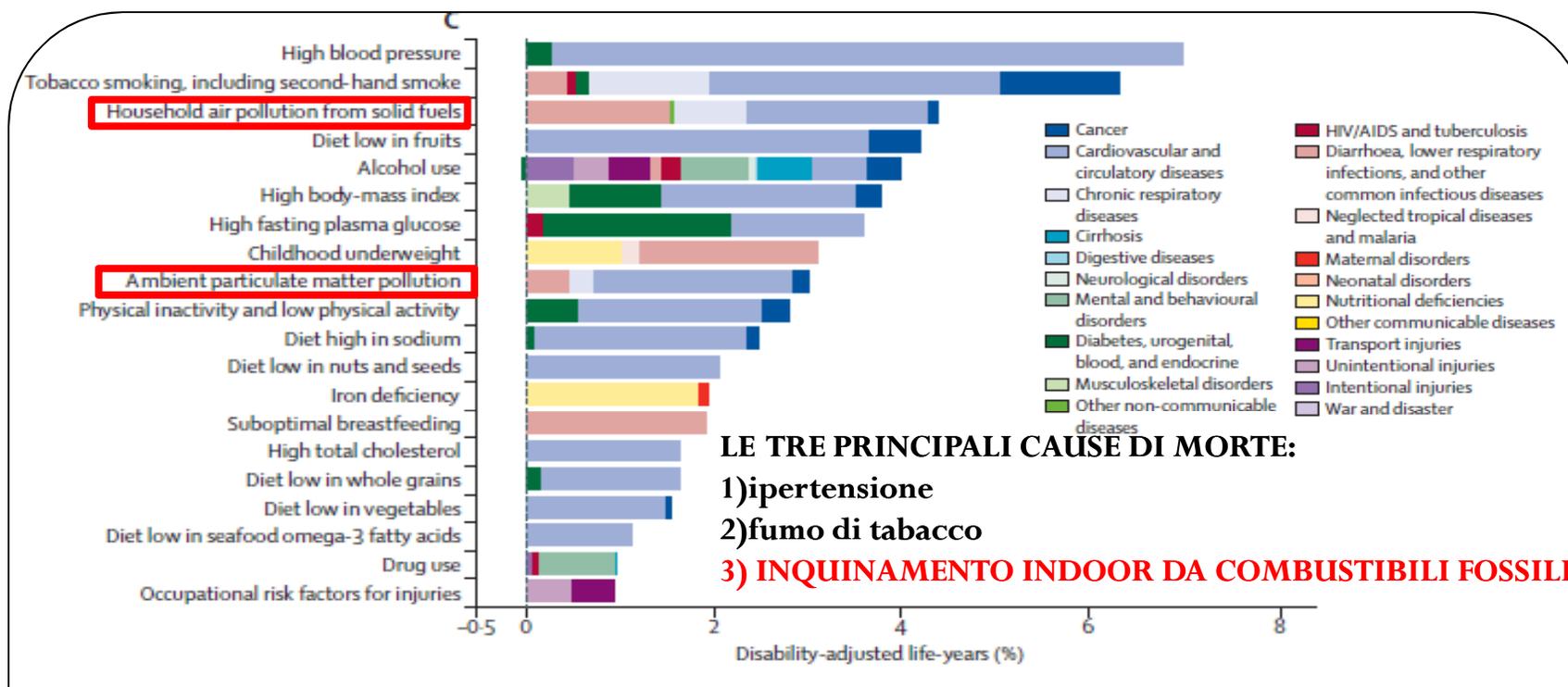


## MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA ALL'INTERNO DI ABITAZIONI DOTATE DI CAMINETTI



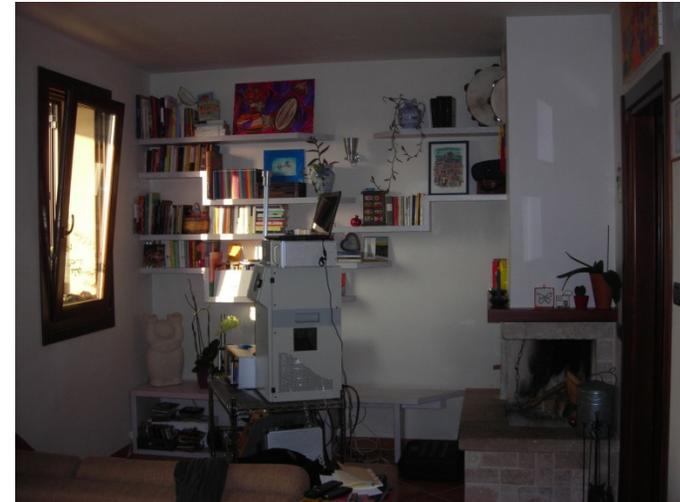
Studio degli andamenti temporali delle  
sorgenti per differenti tecnologie di  
combustione.

# Impatto di malattie attribuibili ai 20 principali fattori di rischio espresso come percentuale di global DALYs



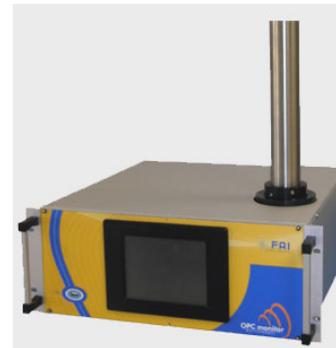
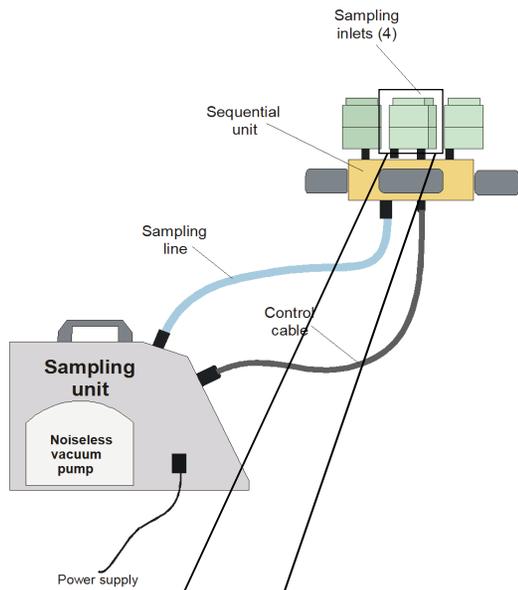


## Grande variabilità degli ambienti monitorati





LABORATORY OF  
ENVIRONMENTAL SUSTAINABILITY  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
UNIVERSITY OF BARI «ALDO MORO»



Foro d'ingresso



Superficie d'impatto



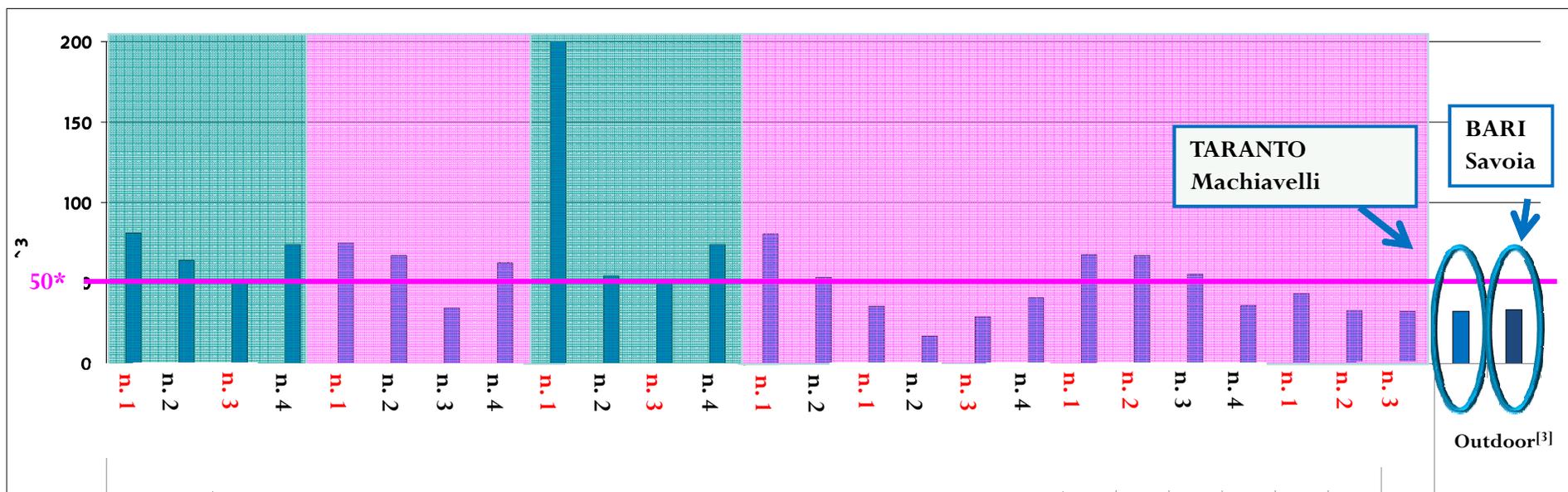
Portafiltro





## Concentrazioni di PM10

- FILTRI CON ACCENSIONI
- FILTRI SENZA ACCENSIONI
- ABITAZIONI CON STUFA A GHISA CHIUSA
- ABITAZIONE CON CAMINETTO APERTO



\*La Normativa Europea 2008-50-CE recepita in Italia con il Decreto Legislativo 155/2010 stabilisce per l'aria outdoor un valore limite giornaliero per il PM10 di 50 µg/m<sup>3</sup> ed un valore obiettivo (da raggiungere entro il 31/12/2012) per il B(a)P di 1 ng/m<sup>3</sup>.



## Concentrazioni di B(a)P

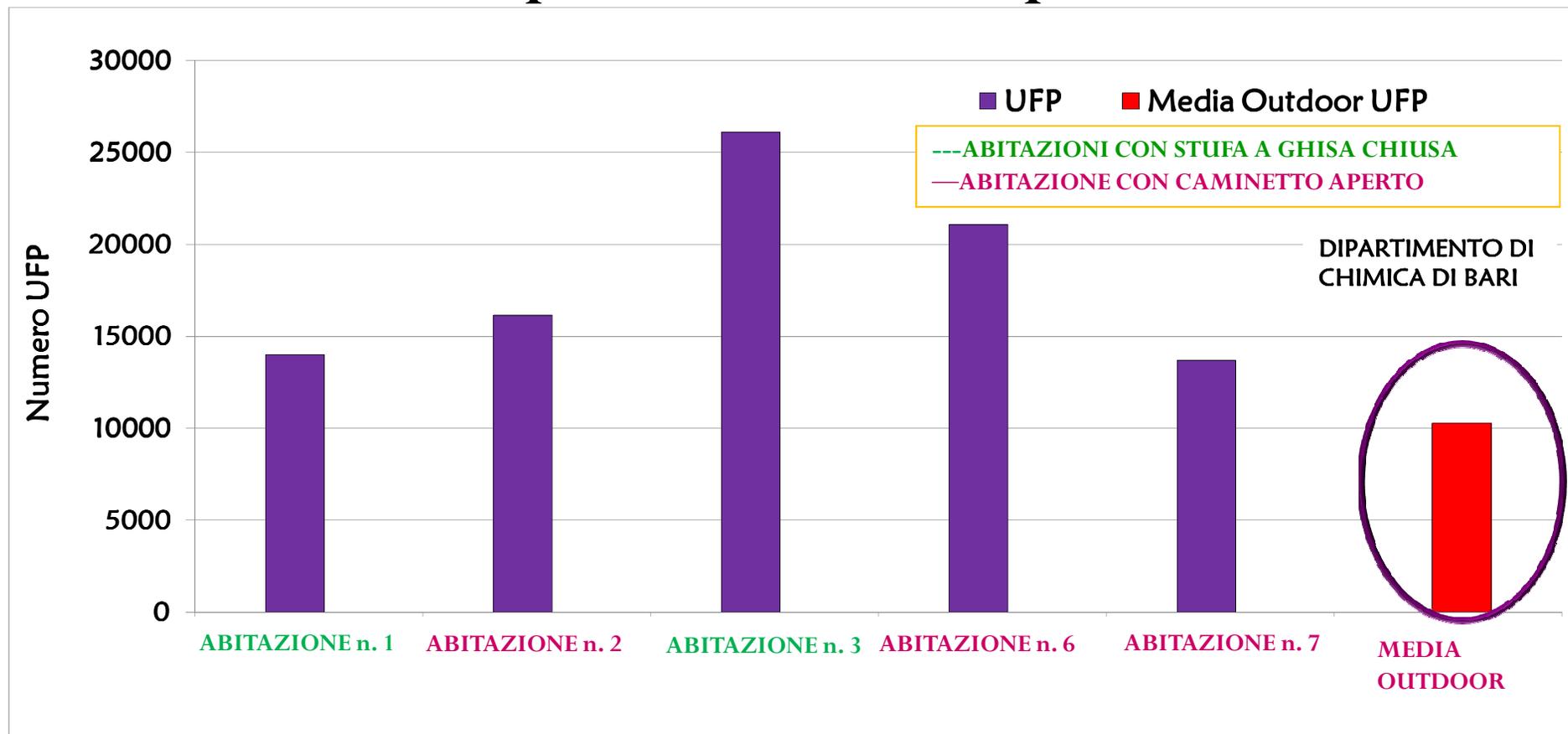
- FILTRI CON ACCENSIONI
- FILTRI SENZA ACCENSIONI
- ABITAZIONI CON STUFA A GHISA CHIUSA
- ABITAZIONE CON CAMINETTO APERTO



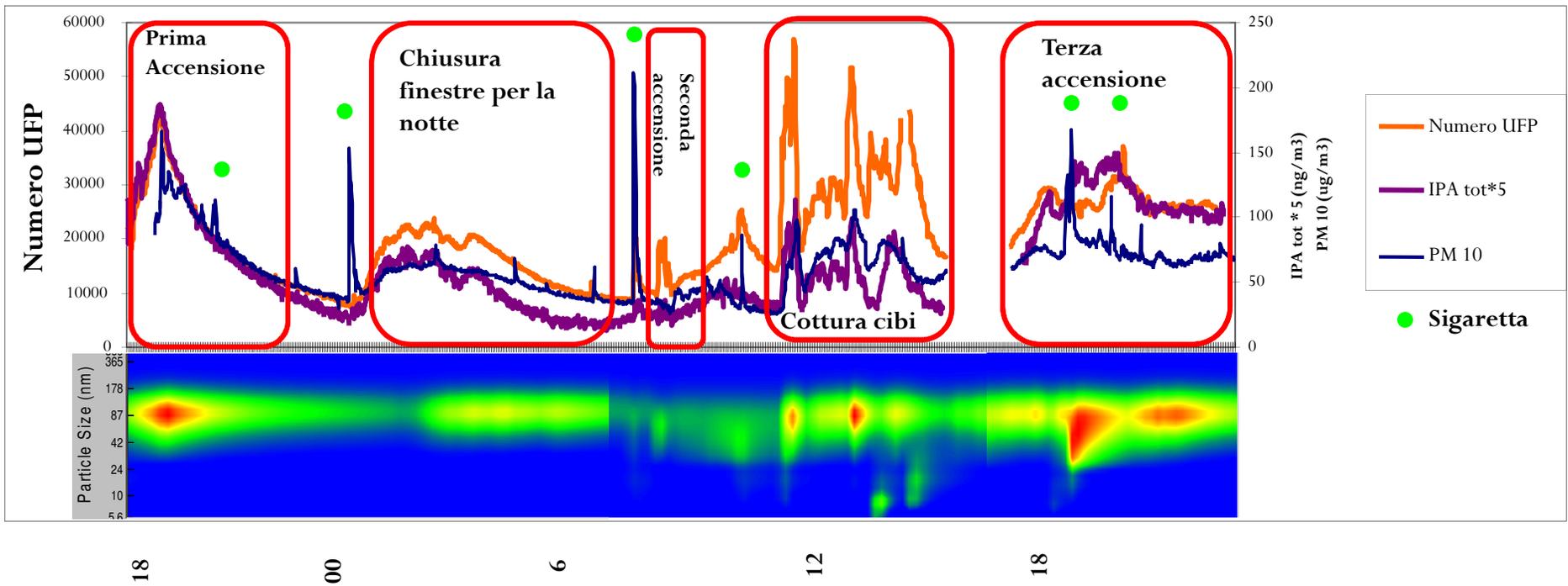
\*La Normativa Europea 2008-50-CE recepita in Italia con il Decreto Legislativo 155/2010 stabilisce per l'aria outdoor un valore limite giornaliero per il PM10 di 50 µg/m<sup>3</sup> ed un valore obiettivo (da raggiungere entro il 31/12/2012) per il B(a)P di 1 ng/m<sup>3</sup>.

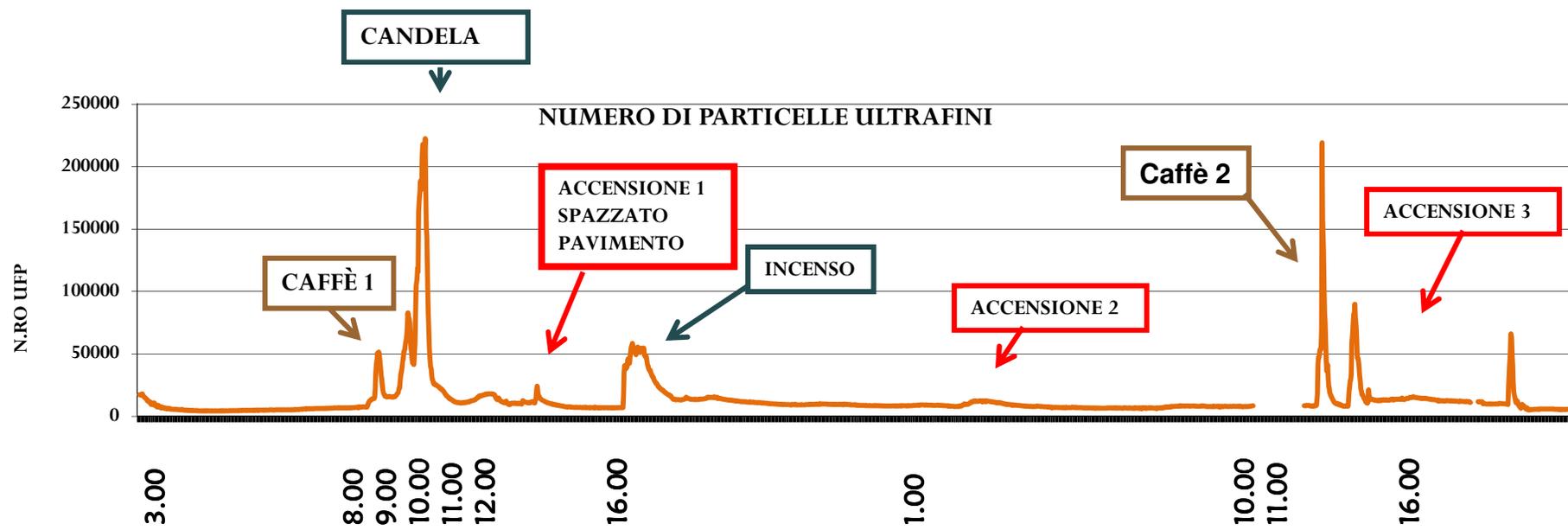


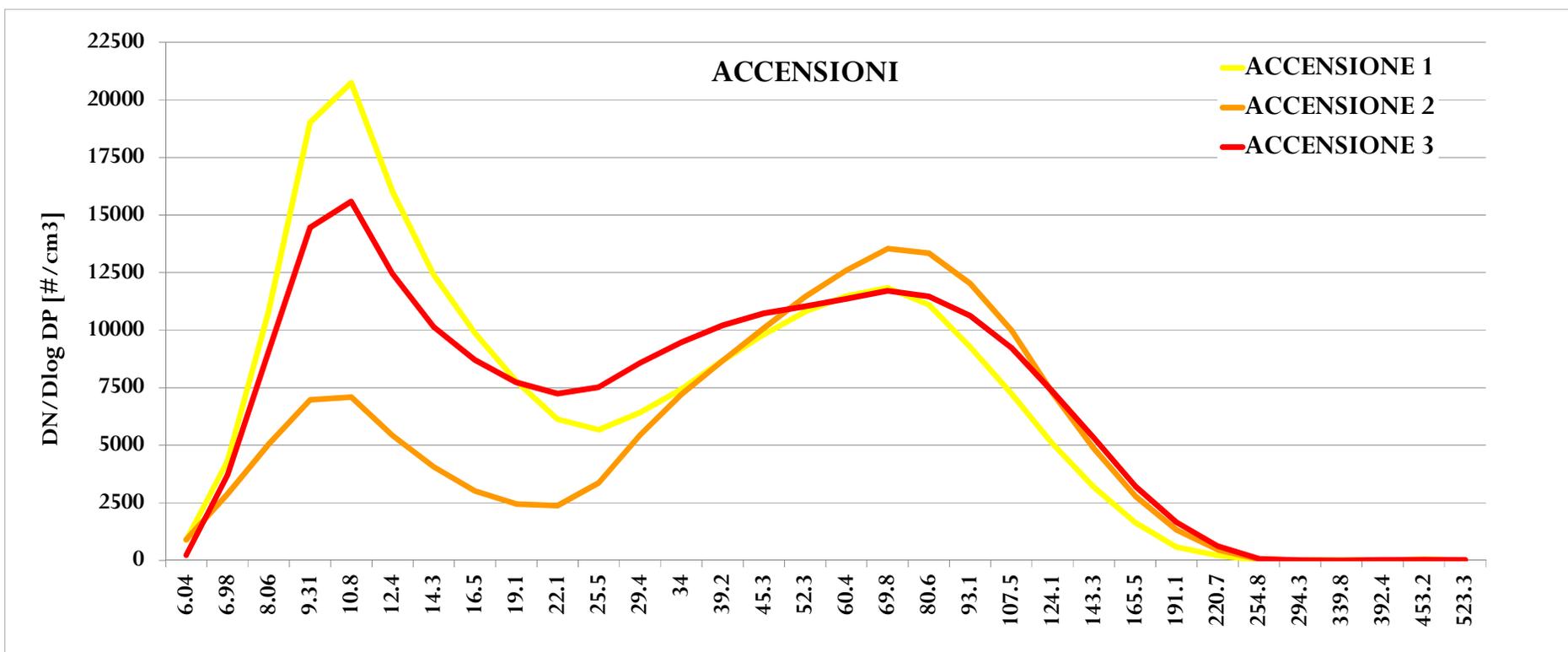
## Numero di particelle ultrafini per abitazione



[4] Martino Amodio, Eleonora Andriani, Paolo R. Dambruoso, Gianluigi de Gennaro, Alessia Di Gilio, Barbara E. Daresta, Annalisa Marzocca, Annamaria Demarinis Loiotile, Maria Tutino, "Apporti transfrontalieri alle concentrazioni di particolato atmosferico in Regione Puglia", PM2012, Perugia, 16-18 Maggio 2012.









LABORATORY OF  
ENVIRONMENTAL SUSTAINABILITY  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
UNIVERSITY OF BARI «ALDO MORO»



# GRAZIE

Annalisa Marzocca; Jolanda Palmisani; Gianluigi de Gennaro

*Laboratorio di Sostenibilità Ambientale*



*Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Bari "A. Moro"*

*ARPA PUGLIA – UOS Particolato Atmosferico ed Olfattometria*

*Reti di Laboratori Pubblici di Ricerca 'VOC & ODOR'* **VOC**

[gianluigi.degennaro@uniba.it](mailto:gianluigi.degennaro@uniba.it)