



Istituto **S**uperiore di **S**anità

STRATEGIE DI MONITORAGGIO DEI COMPOSTI
ORGANICI VOLATILI (COV) IN AMBIENTE INDOOR

a cura del “Gruppo di Studio Nazionale
sull’Inquinamento Indoor dell’ISS”

Istituto Superiore di Sanità

Strategie di monitoraggio dei composti organici volatili (COV) in ambiente indoor

a cura del “Gruppo di Studio Nazionale sull’Inquinamento Indoor dell’ISS”

Il Gruppo di Studio Nazionale sull’Inquinamento Indoor dell’ISS è stato costituito con nota del 1° ottobre 2010 (Prot. PRE620/10 COR-M) dal Presidente dell’Istituto Superiore di Sanità, Prof. Enrico Garaci. Di seguito l’elenco dei componenti:

Massimo Berico – ENEA Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l’energia e lo sviluppo economico sostenibile

Vincenza Bianchimani – Regione Toscana

Salvatore Bongiorno – Regione Valle d’Aosta

Bruno Bove – Regione Basilicata

Silvia Brini – ISPRA Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale

Giuseppe Caredda – Regione Sardegna

Lucrezia Casto – Protezione Civile Regione Lazio

Angelo Cecinato – CNR Consiglio Nazionale delle Ricerche

Daniela Cimini – Regione Marche

Alessandro Cipriani – Regione Valle d’Aosta

Fabrizio Cumo – Sapienza Università di Roma

Annamaria de Martino – Ministero della Salute

Maria delle Salette Mattiacci – Regione Lazio

Francesco Iacono – Regione Sicilia

Raimondo Ibba – Regione Sardegna

Paolo Izzo – ISS Istituto Superiore di Sanità

Rosanna La Vecchia – Regione Toscana

Rosanna Mabilia – MIUR Ministero dell’Istruzione, dell’Università e della Ricerca (da CNR)

Salvatore Minardi – Regione Sicilia

Marinella Natali – Regione Emilia-Romagna

Angelo Pellegrino – Regione Piemonte

Enrico Procopio – Regione Piemonte

Federica Rossi Gasparini – Associazione DonnEuropee Fedrecasalinghe

Anna Santarsiero – ISS Istituto Superiore di Sanità

Genesio Scaloni – Regione Marche

Gaetano Settimo – ISS Istituto Superiore di Sanità

Luigi Turrio Baldassarri – ISS Istituto Superiore di Sanità

Massimo Valsecchi – Regione Veneto

Antonella Pillozzi – Segreteria Organizzativa – ISS Istituto Superiore di Sanità

Sergio Fuselli – Coordinatore del Gruppo – ISS Istituto Superiore di Sanità

Gruppo *ad hoc* di esperti:

Gianluigi de Gennaro – Università di Bari

Annamaria Demarinis Lioiote – Università di Bari

Annamaria de Martino – Ministero della Salute

Rosanna Mabilia – CNR Consiglio Nazionale delle Ricerche

Annalisa Marzocca – Università di Bari

Anna Santarsiero – ISS Istituto Superiore di Sanità

Gaetano Settimo – ISS Istituto Superiore di Sanità

Sergio Fuselli – Coordinatore del Gruppo – ISS Istituto Superiore di Sanità

Presentazione

Nell'ambito del Gruppo di Studio Nazionale (GdS) sull'inquinamento indoor, istituito nel 2010 presso l'Istituto Superiore di Sanità (ISS) e costituito da esperti dello stesso ISS, di altri Enti e Istituti di ricerca, Università, Ministero della Salute e Regioni, è emersa la necessità di predisporre con urgenza un documento condiviso, che fornisca una metodologia univoca per la caratterizzazione e valutazione di inquinanti chimici allo stato aeriforme negli ambienti confinati (indoor).

Attualmente, in Italia, non esiste una specifica regolamentazione che definisca in maniera puntuale e omogenea procedure di rilevazione, monitoraggio e campionamento degli inquinanti indoor. Al fine di contribuire a colmare tale lacuna è stato attivato dal GdS un gruppo *ad hoc* composto da esperti individuati dallo stesso GdS.

Il presente documento rappresenta il risultato del lavoro del suddetto gruppo *ad hoc* ed è rivolto in particolare a quelle strutture che, a vario titolo, sono preposte allo studio e/o al controllo della qualità dell'aria negli ambienti confinati finalizzato alla tutela della salute umana.

Le attività di monitoraggio indoor e la valutazione dei fattori di rischio per la salute, risultano elementi fondamentali all'individuazione delle misure necessarie a prevenire e/o a ridurre i livelli di concentrazione degli inquinanti.

In questo contesto si è posta prioritariamente l'attenzione ai Composti Organici Volatili (COV) che costituiscono una classe rilevante di inquinanti negli ambienti confinati, con caratteristiche intrinseche molto differenti fra una sostanza e l'altra e con impatti diversi in relazione a fattori quali persistenza ambientale, tossicità, soglia olfattiva.

L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) nelle linee guida per la qualità dell'aria indoor¹ indica valori guida per un certo numero di inquinanti, tra cui alcuni COV, quali: benzene, formaldeide, tricloroetilene, tetracloroetilene e naftalene (anche quest'ultimo incluso nei COV) oltre a biossido di azoto, monossido di carbonio, idrocarburi policiclici aromatici (in particolare benzo[a]pirene).

I COV sopra elencati sono stati considerati prioritari nell'ambito del progetto INDEX della Commissione Europea^{2,3} i cui principali risultati sono stati recepiti nelle citate linee guida OMS.

Nella definizione dei criteri per la pianificazione delle metodologie e delle modalità di campionamento/analisi dei COV, si è tenuto conto anche del fatto che, normalmente, gli occupanti degli edifici risultano esposti non a una singola sostanza ma a una miscela di sostanze inquinanti, in concentrazioni variabili nello spazio e nel tempo, emesse da sorgenti che possono essere differenti per numero e tipologia.

Nella prima fase del lavoro è stata effettuata una revisione della documentazione tecnica più aggiornata relativa alle norme di riferimento disponibili a livello europeo e internazionale, alle metodiche di campionamento ed analisi specifiche negli ambienti confinati, alla identificazione sia delle sorgenti indoor sia dei possibili apporti esterni oltre ad altri aspetti quali: ricambi aria, sistemi di ventilazione, ecc..

Per quanto riguarda in particolare le indicazioni sugli aspetti generali della strategia di campionamento, gli obiettivi, le metodologie e i tempi di rilevamento si è tenuto conto della norma tecnica *UNI EN ISO 16000-1:2006 Aria in ambienti confinati - Parte 1: Aspetti generali della strategia di campionamento*.

Il Direttore del Dipartimento Ambiente e
Connessa Prevenzione Primaria
Dott.ssa Loredana Musmeci

Il Coordinatore del GdS
Dott. Sergio Fuselli

INDICE

Introduzione	5
CAPITOLO 1: STRATEGIE DI MONITORAGGIO DEI COV.....	7
1. 1. Caratteristiche emissive delle sorgenti.....	7
1.2. Obiettivi del monitoraggio	9
1.2.1. Procedure di monitoraggio	10
1.3. Durata e frequenza del campionamento	12
1.4. Posizionamento del campionatore	12
1.4.1. Misure in aria ambiente outdoor	13
CAPITOLO 2: TECNICHE DI CAMPIONAMENTO E DI ANALISI DEI COMPOSTI ORGANICI VOLATILI	14
2.1. Metodi di misura.....	14
2.2. Campionamento attivo con cartucce adsorbenti	14
2.3. Campionamento diffusivo (passivo)	14
2.4. Campionamento mediante <i>canister</i>	15
2.5. Desorbimento termico-principio del metodo.....	16
2.5.1. Tubi di adsorbimento.....	15
2.5.2. Canister.....	15
2.6. Desorbimento con solvente	16
CAPITOLO 3: TECNICHE DI CAMPIONAMENTO E DI ANALISI PER LA FORMALDEIDE E ALTRI COMPOSTI CARBONILICI	18
3.1. Metodi di misura.....	18
3.2. Campionamento attivo con cartucce chemiadsorbenti.....	18
3.3. Campionamento diffusivo (passivo)	19
3.4. Tecniche analitiche	19
4. METODI PER UNA VALUTAZIONE PRELIMINARE - SCREENING.....	20
APPENDICE A.....	21
APPENDICE B.....	25
APPENDICE C	30
Guida per la selezione degli adsorbenti - UNI EN ISO 16017 - Campionamento e analisi di Composti Organici Volatili mediante tubo di adsorbimento/ desorbimento termico /cromatografia gassosa capillare. Parte 1: Campionamento mediante aspirazione con pompa.....	29
Riferimenti bibliografici.....	31

Introduzione

E' ormai di uso comune definire con il termine "indoor" gli ambienti di vita e di lavoro non industriali e in particolare quelli adibiti a dimora, svago, lavoro e trasporto⁴. Tale definizione, è stata anche proposta nell'Accordo Stato-Regioni del 27/09/2001⁵ riferendola ad abitazioni, uffici pubblici e privati, strutture comunitarie (ospedali, scuole, uffici, caserme, alberghi, banche, ecc.), locali destinati ad attività ricreative e sociali (cinema, ristoranti, bar, negozi, strutture sportive, ecc.), mezzi di trasporto pubblico e privato (auto, treno, aereo, nave, ecc.).

Gli inquinanti indoor, che possono agire singolarmente o combinati con altri fattori, determinano una diminuzione del *comfort* ambientale e un rischio per la salute; sono agenti di tipo chimico (composti organici e inorganici), fisico (radiazioni ionizzanti e non ionizzanti) e biologico (microrganismi, muffe, acari)¹.

Come risulta da alcune indagini condotte a livello europeo, la popolazione dei centri urbani trascorre in media il 95-97% del tempo negli ambienti confinati; il 2,4% nei mezzi di trasporto e l'1% nell'ambiente esterno ("outdoor")⁶. Anche in Italia sono stati condotti studi analoghi sulla popolazione residente in alcune aree urbane al fine di acquisire informazioni dettagliate sugli stili di vita^{7,8}.

Nel corso degli ultimi decenni si è assistito a un progressivo deterioramento della qualità dell'aria negli ambienti confinati; numerosi studi scientifici hanno infatti dimostrato la presenza, nell'aria degli ambienti di vita, di agenti inquinanti a bassa concentrazione di difficile misurazione che possono determinare effetti sulla salute non ancora completamente noti⁹.

Considerato che gran parte della popolazione trascorre il proprio tempo in ambienti confinati, l'esposizione all'inquinamento indoor è dominante rispetto a quella outdoor.

E' necessario aggiungere che la qualità dell'aria indoor dipende oltre che dalla presenza di sorgenti interne, anche dalla qualità dell'aria esterna. Le principali fonti interne sono determinate dall'uomo e dalle sue attività, dai materiali da costruzione, dagli arredi e dai sistemi di trattamento dell'aria; fra questi una delle fonti più importanti è sicuramente il fumo di tabacco, oltre ai processi di combustione di combustibili fossili. Altre possibili fonti interne di inquinamento sono i prodotti per la pulizia e la manutenzione della casa, i prodotti antiparassitari, l'uso di colle, adesivi, solventi oltre all'utilizzo di strumenti di lavoro quali stampanti, plotter e fotocopiatrici, ecc.¹⁰.

Negli ultimi anni inoltre l'attenzione scientifica si è rivolta anche a ulteriori possibili fonti di contaminazione dell'aria indoor e precisamente all'intrusione di vapori provenienti da suoli e falde acquifere contaminate da sostanze volatili che, in alcune aree, possono rivestire un importante ruolo nelle esposizioni.

L'esposizione agli inquinanti presenti nell'aria indoor può essere responsabile dell'insorgenza di specifiche patologie o dell'aggravamento di patologie preesistenti in fasce di popolazione più vulnerabile quali i bambini che trascorrono la maggior parte del loro tempo a casa e a scuola^{11, 12}. Alcuni studi condotti nell'Europa del nord hanno dimostrato come l'asma in bambini e adolescenti sia risultata positivamente associata anche alla presenza nell'ambiente scolastico di composti organici volatili (COV). Inoltre una cattiva qualità dell'aria e condizioni microclimatiche non ottimali possono influenzare negativamente la *performance* del lavoro scolastico degli studenti¹³.

Studi di settore hanno dimostrato che in presenza di fonti interne e con bassi livelli di ricircolo dell'aria, i livelli degli inquinanti riscontrabili negli ambienti indoor, e in particolare i livelli dei composti organici volatili, possono essere di gran lunga superiori rispetto a quelli rilevati all'esterno, talvolta anche 10-20 volte maggiori, come nel caso della formaldeide¹⁴. Alcuni COV come il benzene e la formaldeide sono classificati dalla IARC (International Agency for Research on Cancer) come cancerogeni -Gruppo 1: cancerogeno accertato per per l'uomo¹⁵.

I COV comprendono un'ampia classe di sostanze con varie caratteristiche

chimico/fisiche e vari Enti hanno proposto diverse definizioni; di seguito si riportano quelle maggiormente significative:

-L’OMS, nel documento *Indoor Air Quality: Organic Pollutants*, classifica i COV in 4 gruppi (molto volatili, volatili, semivolatili, materiale particolato) in base ai punti di ebollizione, con un limite inferiore tra 50-100°C e un limite superiore fra 240-260°C.

- L’European Concerted Action (ECA) nel documento *Evaluation of VOC emissions from building products: solid flooring materials* riporta una classificazione dei COV in base al tempo di ritenzione cromatografico: “*tutti i composti organici volatili, eluiti in una colonna capillare rivestita con il 100% di dimetilpolisilossano, nell’intervallo di ritenzione compreso tra il n-esano (C6) e l’esadecano (n-C16)*”; questo intervallo corrisponde a punti di ebollizione compresi tra 50-290°C.

-L’UNI EN ISO 16000-5 *Part 5: Sampling strategy for volatile organic compounds (VOCs)* riprende la classificazione dei COV secondo l’OMS.

Mentre l’Unione Europea (UE) nella direttiva 1999/13/CE sulla limitazione delle emissioni di composti organici volatili dovute all’uso di solventi organici in talune attività e in taluni impianti, recepita in Italia dal DM 44/04, definisce come COV “*qualsiasi composto organico che abbia a 293,15 K una pressione di vapore di 0,01 kPa o superiore, oppure che abbia una volatilità corrispondente in particolari condizioni d’uso*”.

- Successivamente sempre l’UE nella direttiva 2004/42 sulla limitazione delle emissioni di composti organici volatili conseguenti all’uso di solventi in talune pitture e vernici, nonché in prodotti per la carrozzeria, recepita in Italia con il DLgs 161/06, definisce come COV “*qualsiasi composto organico avente un punto di ebollizione iniziale pari o inferiore a 250°C misurato a una pressione standard di 101,3 kPa*”.

Nel presente documento è stata utilizzata la definizione proposta dall’OMS considerando che tale definizione è largamente seguita a livello internazionale da Istituzioni preposte alla tutela della salute.

CAPITOLO 1: STRATEGIE DI MONITORAGGIO DEI COV

Per condurre attività di monitoraggio di Composti Organici Volatili (COV) (compresi i composti carbonilici) in ambienti indoor è necessario definire una strategia di campionamento da impiegare per raggiungere l'obiettivo di valutazione dell'esposizione della popolazione presente in tali ambienti. Allo scopo è indispensabile avere chiaro quali siano gli obiettivi della misura e conoscere, ove possibile, le caratteristiche degli ambienti indoor, le sorgenti, le attività che vengono svolte e i tempi di permanenza della popolazione (vedasi anche Appendice A).

In linea generale, per i COV, i livelli delle concentrazioni dipendono dall'emissione della/e sorgente/i, dal volume dell'ambiente indagato, dalla reattività chimica delle sostanze misurate, dalla potenziale interazione con le superfici e con i materiali adoperati per la costruzione e per gli arredi, dal contributo ambientale dell'aria esterna e dalla presenza di sistemi di ventilazione forzata, ecc.^{16, 17, 18}.

In relazione alle caratteristiche delle sorgenti potrebbe risultare in alcuni casi necessario effettuare accertamenti preliminari tramite la raccolta di informazioni rilevanti per gli obiettivi dell'indagine. Ad esempio si possono effettuare analisi di *screening* mediante strumenti a misura diretta dotati di rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) o a fotoionizzazione (PID)¹⁹. Nel caso di *screening* in cui si utilizzano campionamenti a breve termine tramite campionatori attivi²⁰ o tipo *canister*²¹ è possibile accertare la presenza di specifici COV; se le quantità rilevate con questi metodi sono dello stesso ordine di grandezza o superiori al valore guida o di riferimento, è necessario applicare per l'indagine lo specifico metodo di riferimento.

Tale informazione può risultare utile per la scelta del tipo di campionamento, dei punti di campionamento e dell'opportuna durata del campionamento.

In funzione delle caratteristiche emissive delle sorgenti²² possono essere effettuati campionamenti di breve termine (es. sorgente intermittenti)²³, o campionamenti di lungo termine (es. sorgente di tipo continuo)¹⁸.

L'Appendice B riporta un elenco dei principali COV che possono essere presenti negli ambienti indoor con alcune caratteristiche fisiche.

1. 1. Caratteristiche emissive delle sorgenti

È possibile operare una distinzione delle sorgenti di COV in funzione degli andamenti nel tempo dei livelli di emissione.

In generale le sorgenti possono essere distinte in continue o intermittenti¹⁷.

Le sorgenti continue possono essere a loro volta distinte in costanti o irregolari.

Un profilo emissivo tipico di sorgenti continue-costanti è riportato nella Figura 1. Sono sorgenti continue-costanti quelle che generano emissioni uniformi nel tempo, per esempio i materiali di arredo che emettono formaldeide per lunghi periodi di tempo o quelli utilizzati nell'edilizia quali ad esempio il linoleum, il sughero, il parquet, le finiture in legno, ecc.

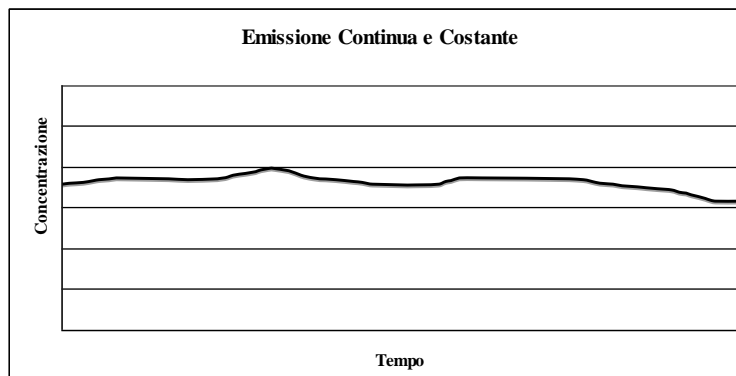


Figura 1: Profilo emissivo caratteristico di una sorgente continua-costante su lungo periodo con andamento uniforme

Sono sorgenti continue-irregolari quelle che generano flussi emissivi che diminuiscono nel tempo anche in dipendenza con le variazioni delle condizioni microclimatiche (velocità dell'aria, umidità e temperatura dell'ambiente). Un esempio è rappresentato da una parete sottoposta all'applicazione di vernici e/o adesivi (in particolare l'emissione proveniente da solventi organici e dalla degradazione di prodotti per la protezione dei materiali). La Figura 2 riporta un profilo emissivo tipico di sorgenti continue-irregolari.

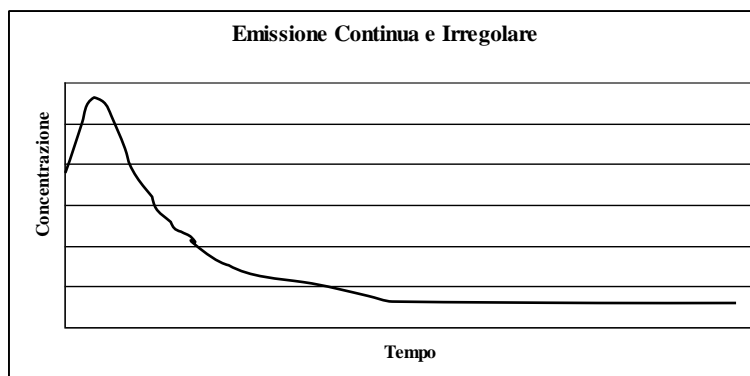


Figura 2: Profilo emissivo caratteristico di una sorgente continua-irregolare con andamento discendente

Le sorgenti intermittenti possono essere a loro volta di tipo ricorrenti oppure occasionali.

Un tipico esempio di sorgente intermittente è la cottura dei cibi, e nella Figura 3 viene riportato tipico profilo emissivo.

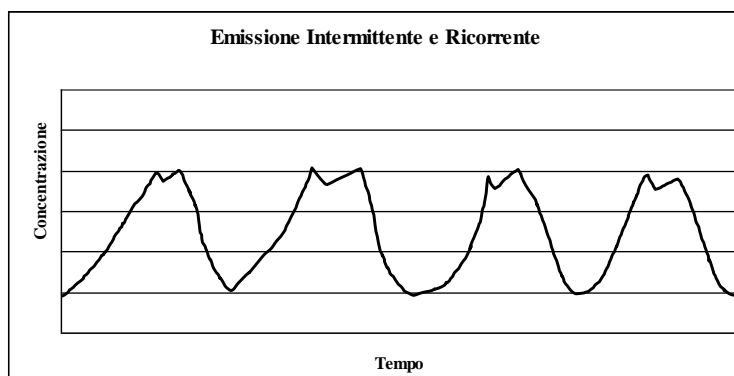


Figura 3: Profilo emissivo caratteristico di una sorgente intermittente-ricorrente con andamento uniforme

I prodotti utilizzati nella pulizia degli ambienti, deodoranti (candele colorate e profumate, bastoncini di incenso, oli per legno e fragranze, ecc.), rappresentano tipiche sorgenti con profilo emissivo di tipo intermittente-occasionale^{24, 25}. Nella Figura 4 è rappresentato un profilo emissivo tipico.

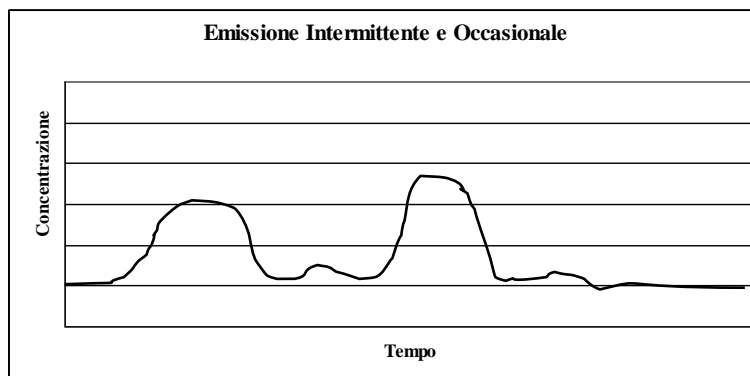


Figura 4: Profilo emissivo caratteristico di una sorgente intermittente-occasionale con andamento variabile

Le sorgenti sopra descritte rappresentano quelle che più comunemente sono riscontrabili.

Oltre a queste nella pratica, si possono presentare varie combinazioni, in sequenza o meno, dei vari andamenti emissivi riportati.

1.2. Obiettivi del monitoraggio

Le attività di monitoraggio di COV in ambienti indoor vengono principalmente programmate per:

- a. identificare le fonti e conoscere i livelli di concentrazione dei diversi COV presenti nell'aria, in funzione delle loro caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche;
- b. altre ragioni specifiche quali:
 - 1) reclami da parte dei fruitori degli ambienti;
 - 2) attività di sorveglianza a seguito di situazioni accertate di inquinamento;
 - 3) attività di sorveglianza per valutare l'efficacia dell'eventuale intervento di rimedio adottato;
 - 4) raccolta di specifiche informazioni per agevolare le scelte decisionali in sede di valutazione dell'esposizione in relazione ai diversi tempi di permanenza in un dato ambiente;
 - 5) verifica del rispetto di valori guida stabiliti dalle autorità competenti.

Per pianificare l'attività di monitoraggio e per individuare le opportune tecniche di campionamento e analisi, al fine di determinare i livelli di concentrazione di una classe di COV, o la speciazione di essi, occorre definire il periodo temporale di osservazione di interesse (es. concentrazione istantanea, concentrazione oraria, giornaliera, settimanale, mensile). Se l'obiettivo è la conoscenza del valore massimo o di picco di concentrazione in un momento o fase specifica, è necessario effettuare campionamenti di breve durata; se invece si vuole confrontare la concentrazione ottenuta con un valore guida di riferimento, la durata del campionamento deve essere uguale al tempo associato al valore guida. Se la durata del campionamento è inferiore alla durata prevista dal valore guida, la misura rappresenta solo un riferimento orientativo - operativo.

Più in generale se l'obiettivo è quello di valutare l'efficacia delle azioni adottate, le modalità di monitoraggio devono essere le stesse prima e dopo l'intervento di rimedio effettuato.

In casi specifici in cui viene richiesto un più accurato approfondimento dei fenomeni di inquinamento può risultare importante la raccolta di ulteriori informazioni attraverso appositi questionari. L'Appendice A riporta un elenco delle voci da considerare che andranno selezionate caso per caso dall'operatore¹⁹.

1.2.1. Procedure di monitoraggio

In relazione alla pianificazione delle attività di monitoraggio può risultare utile, e in alcuni casi necessario, programmare oltre alle attività di campionamento anche una serie di misure delle condizioni ambientali, dei parametri quali velocità dell'aria, temperatura e umidità relativa dell'ambiente oggetto di indagine. La misurazione di tali parametri sarà di particolare utilità in sede di valutazione ed elaborazione dei risultati ottenuti.

È da ricordare che a livello europeo il Comitato Europeo di Normazione (CEN) e l'International Organization for Standardization (ISO), hanno già elaborato metodologie di monitoraggio per la determinazione di COV in ambienti indoor che si rifanno alle norme tedesche redatte dal Deutsches Institut Fur Normung (DIN 4300).

La Tabella 1 riporta un elenco di norme EN ISO per gli ambienti confinati recepite in Italia dall'Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI).

Tabella 1. Elenco Norme EN ISO per gli ambienti confinati attualmente recepite in Italia dall'UNI

UNI EN ISO 16000 Aria in ambienti confinati	
Parte 1	Aspetti generali della strategia di campionamento ¹⁹
Parte 2	Strategia di campionamento per la formaldeide ¹⁸
Parte 5	Strategia di campionamento per i composti organici volatili (VOC) ¹⁷
Parte 7	Strategia di campionamento per la determinazione di concentrazioni di fibre di amianto sospese in aria ²⁶
Parte 9	Determinazione delle emissioni di composti organici volatili da prodotti da costruzione e da prodotti di finitura - Metodo in camera di prova di emissione ²⁷
Parte 10	Determinazione delle emissioni di composti organici volatili da prodotti da costruzione e da prodotti di finitura - Metodo in cella di prova di emissione ²⁸
Parte 11	Determinazione delle emissioni di composti organici volatili da prodotti da costruzione e da prodotti di finitura - Campionamento, conservazione dei campioni e preparazione dei provini ²⁹
Parte 12	Strategia di campionamento per policlorobifenili (PCB), policlorodibenzo-p-diossine (PCDD), policlorodibenzofurani (PCDF) e idrocarburi policiclici aromatici (IPA) ³⁰
Parte 15	Strategia di campionamento per diossido di azoto (NO ₂) ³¹
UNI EN ISO 16017 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 1	Campionamento mediante aspirazione con pompa ²⁰
Parte 2	Campionamento per diffusione ²²
UNI EN 13779	Ventilazione degli edifici non residenziali-Requisiti di prestazione per i sistemi di ventilazione e di climatizzazione ³²
UNI EN 14412	Qualità dell'aria in ambienti confinati Campionatori diffusivi per la determinazione della concentrazione di gas e di vapori Guida per la scelta, l'utilizzo e la manutenzione ³³
UNI EN 15242	Ventilazione degli edifici: Metodi di calcolo per la determinazione delle portate d'aria negli edifici, comprese le infiltrazioni ³⁴
UNI EN 15251	Criteri per la progettazione dell'ambiente interno e per la valutazione della prestazione energetica degli edifici, in relazione alla qualità dell'aria interna, all'ambiente termico, all'illuminazione e all'acustica ³⁵

In Tabella 2 si riportano alcune condizioni operative per il campionamento che riprendono le raccomandazioni proposte nel documento elaborato dall'European Concerted Action (ECA) nel report numero 6 *Strategy for sampling chemical substances in indoor air*³⁶.

Tabella 2: Condizioni operative sulla frequenza di campionamento elaborate dall'ECA

Parametri	Obiettivi delle misure	
	Concentrazione media	Concentrazione massima
Temperatura Ambiente	Condizioni normali	Condizioni normali

Umidità Relativa	Condizioni normali	Condizioni normali
Stato di ventilazione		
Prima del campionamento	Normale	Nessuna ventilazione; porte e finestre chiuse
Durante il campionamento	Normale	Nessuna ventilazione; porte e finestre chiuse
Occupazione	Normale attività	Massima occupazione
Stato della sorgente	Normale utilizzo	Utilizzo notevole ^[1] (cospicuo o rilevante)
Posizionamento del campionatore	Centro della stanza a 1-2 m. di altezza	In prossimità dell'attività
Frequenza del campionamento	In funzione dell'obiettivo generalmente nella stagione calda e nella stagione fredda	Durante l'attività
Durata del campionamento	5-14 giorni	30-60 minuti
Minimo numero di campioni^[2]		
Per indagini preliminari	1 nella stagione calda e 1 nella stagione fredda	1 nella stagione calda e 1 nella stagione fredda
Per controlli di conformità	2 nella stagione calda e 2 nella stagione fredda	3 nella stagione calda e 3 nella stagione fredda

[1]- Tuttavia particolare attenzione dovrà essere posta sulle istruzioni e consigli di uso dei prodotti che possono provocare danni alla salute. Se sono presenti sorgenti di combustione si avrà un aumento di temperatura e umidità. E' necessario anche controllare l'aumento della concentrazione di monossido di carbonio.

[2]- E' consigliabile effettuare dei replicati.

Nei programmi di monitoraggio, al fine di esprimere una serie di valutazioni, risulta necessario effettuare attività di campionamento in più periodi stagionali nell'arco di un anno, nelle condizioni ambientali abituali. In tal periodo e possibile effettuare uno studio sulle attività svolte, documentando e registrando la presenza di eventuali altre attività che possano influire sui dati, sul ruolo delle sorgenti, sui livelli di concentrazione misurati, e sulle possibili azioni correttive da intraprendere per una riduzione dei livelli emissivi delle sorgenti.

Nelle attività di campionamento può risultare utile effettuare dei replicati delle misure e conservare un certo numero di campioni per analisi successive o prove in doppio.

Per quanto riguarda la determinazione dei COV vengono utilizzati due differenti approcci:

1. i campioni prelevati vengono successivamente analizzati in laboratorio;
2. i campionamenti e le analisi vengono effettuati *in situ* tramite sistemi a misura diretta – on line.

Nello svolgimento delle attività di campionamento in presenza di sistemi di ventilazione è consigliabile tenere conto che il volume campionato in un'ora dovrebbe essere inferiore al 10% dei volumi di aria immessi per ventilazione nello stesso periodo di tempo. Se la velocità di ventilazione non può essere misurata o comunque non è disponibile l'informazione, il volume orario di campionamento dovrebbe essere inferiore al 10% del volume della stanza.

Nel caso in cui si voglia monitorare ambienti ventilati naturalmente, è consigliabile:

- effettuare, prima di iniziare le attività di campionamento, una ventilazione di almeno 15 minuti, tenendo aperte porte e finestre;
- dopo tale periodo di tempo le porte e le finestre dovranno essere richiuse per circa 8 ore (preferibilmente per un'intera notte);

- e viene quindi effettuato il campionamento adottando l'opportuna durata, con porte e finestre chiuse.

Se si è interessati a conoscere l'effetto dovuto ai ricambi d'aria precedentemente effettuati sulle concentrazioni dei COV è necessario:

- effettuare un ulteriore ricambio dell'aria con l'esterno per almeno 5 minuti;
- dopo tale periodo di tempo le porte e le finestre dovranno essere richiuse;
- dopo un'ora va effettuata la nuova attività di campionamento programmata.

Nel caso in cui il monitoraggio venga effettuato in ambienti dotati di sistemi di ventilazione meccanica o di condizionamento, il sistema dovrebbe operare in maniera abituale per almeno 3 ore prima di iniziare l'attività di campionamento, monitorando opportunamente il funzionamento del sistema di ventilazione¹⁹.

Nel caso in cui si verificano situazioni emissive accidentali, il campionamento deve essere effettuato, senza alterare le condizioni ambientali, previa evacuazione degli occupanti. Per una valutazione dell'idoneità dell'ambiente sarà necessario seguire le procedure sopra descritte.

1.3. Durata e frequenza del campionamento

Anche la durata del monitoraggio è una diretta conseguenza degli obiettivi e delle finalità della misura. La durata del campionamento condizionata dai sistemi di campionamento e dai limiti di quantificazione delle metodiche analitiche adottate è dipendente:

- dalla natura e dai potenziali effetti sulla salute dei COV considerati;
- dalle concentrazioni dei COV;
- dalle caratteristiche emissive delle sorgenti.

In relazione alla durata dei campionamenti, si parla di monitoraggi a breve termine o a lungo termine (periodi superiori a diverse ore).

Generalmente il monitoraggio a breve termine viene eseguito con campionatori attivi che utilizzano sistemi di aspirazione di volumi noti di aria (pompe)²⁰ o con *canister*²¹; il monitoraggio a lungo termine viene eseguito con campionatori di tipo diffusivo²² e di tipo *canister*²². I campionamenti a breve termine vengono spesso utilizzati per una prima valutazione dei livelli di concentrazione degli inquinanti, mentre i campionamenti di durata fino a qualche giorno vengono utilizzati per una valutazione su lungo periodo.

Nel caso in cui l'obiettivo è il confronto con il valore guida, come già detto precedentemente, la durata del campionamento deve essere uguale al tempo associato al valore guida.

La frequenza delle misure deve essere pianificata in relazione all'obiettivo del monitoraggio.

1.4. Posizionamento del campionatore

Grande importanza assume la scelta del luogo di campionamento, infatti un posizionamento poco rappresentativo dell'ambiente che si intende indagare rende improduttiva l'attività di monitoraggio. Se si tratta di un edificio, generalmente non è necessario investigare tutti i suoi ambienti, ma devono essere individuate le aree più rappresentative in relazione all'obiettivo del monitoraggio. La posizione del campionatore all'interno di un ambiente influenza fortemente la misura e quindi i risultati. Nel posizionare la strumentazione di campionamento, va tenuto conto anche dei possibili gradienti di concentrazione che si possono verificare. Se l'ambiente investigato è di grandi dimensioni va valutata la possibilità di effettuare una virtuale suddivisione dell'area e stabilire uno o più siti di campionamento; questo è particolarmente utile se vengono effettuati monitoraggi a breve termine per valutare una specifica fase emissiva. Se si ritiene che i livelli emissivi siano legati a particolari attività svolte dagli occupanti, è utile campionare nell'area in cui tale attività viene svolta.

In presenza di livelli anomali di concentrazione di COV misurati, può risultare utile studiare la natura e le caratteristiche emissive della sorgente raccogliendo possibilmente ulteriori informazioni così come riportati nella apposita Appendice A.

Nello svolgimento di un monitoraggio è consigliabile posizionare il campionatore al centro dell'area oggetto di studio o, nel caso in cui questo risulti di difficile realizzazione, almeno ad una distanza tra 1 e 2 m dalla parete e a un'altezza di circa 1,5 m dal pavimento. Nel caso di uffici, scuole o asili, il campionatore va posizionato a un'altezza compresa tra 1 e 1,2 m¹⁹.

Non è consigliabile posizionare il campionatore in luoghi in cui ci sia diretto irraggiamento solare o la presenza di fonti di calore, correnti d'aria o fonti di ventilazione artificiale. È necessario porre grande attenzione ai moti d'aria, che dipendono dalla natura e dall'entità della ventilazione, soprattutto se per il monitoraggio vengono utilizzati campionatori di tipo passivo, questo al fine di mantenere costante il processo diffusivo degli inquinanti sulla cartuccia del campionatore^{37, 38}.

1.4.1. Misure in aria ambiente outdoor

Al fine di individuare i livelli di concentrazione dei COV negli ambienti indoor, è opportuno confrontare le concentrazioni determinate con le corrispondenti concentrazioni in aria ambiente outdoor, anche per valutare il contributo esterno dei COV rilevati.

È importante considerare che processi di ventilazione e infiltrazione determinano un costante scambio tra l'aria outdoor e l'aria indoor; pertanto è importante supportare e confrontare i risultati ottenuti negli ambienti confinati con simultanei campionamenti dell'aria ambiente outdoor. I campionamenti outdoor devono essere effettuati nelle vicinanze dell'edificio ad almeno 1 - 2 m dalla parete esterna e a un'altezza paragonabile a quella di posizionamento del campionatore all'interno della stanza^{17, 19}. È da considerare che in aria ambiente outdoor possono realizzarsi gradienti verticali di concentrazione, come a esempio quelli riscontrabili in strade urbane particolarmente strette. Inoltre, se gli edifici sono dotati di sistemi di ventilazione, il campionatore va posizionato vicino alla presa d'aria per valutare l'eventuale contributo outdoor. Durante il campionamento in aria ambiente outdoor, è opportuno annotare i principali parametri meteo come direzione, velocità del vento, temperatura, umidità, ecc.

CAPITOLO 2: TECNICHE DI CAMPIONAMENTO E DI ANALISI DEI COMPOSTI ORGANICI VOLATILI

2.1. Metodi di misura

In relazione agli obiettivi del monitoraggio possono essere pianificati campionamenti a breve termine (tempo di campionamento compreso tra alcuni minuti e diverse ore), generalmente realizzati con un campionamento attivo su cartucce adsorbenti²⁰, o *canister*²¹, o campionamenti a lungo termine (tempo di campionamento da qualche ora a diversi giorni), generalmente condotti con campionatori diffusivi²².

CAMPIONAMENTO

2.2. Campionamento attivo con cartucce adsorbenti

Il campionamento con tubi contenenti materiali adsorbenti, viene effettuato mediante sistemi di aspirazione meccanici opportunamente calibrati (*personal pump*)³⁹. Questa procedura di campionamento è applicabile ad una vasta gamma di COV.

Nel caso del successivo desorbimento con solvente, tale metodo prevede che un volume noto di aria campione venga fatto passare attraverso un tubo costituito da due sezioni (analita e testimone), mentre si utilizzando uno o più tubi in serie nel caso del successivo desorbimento termico. L'opportunità di utilizzare tale metodo è da verificarsi in relazione alle concentrazioni in atmosfera dei COV di interesse. Infatti, questo tipo di campionamento dipende dal materiale adsorbente, dalla durata, dai volumi di campionamento e dalla sensibilità strumentale per l'analisi del campione. Tale metodo è generalmente appropriato per concentrazioni, per singolo composto, a partire da $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. L'aspirazione dell'aria viene effettuata con l'ausilio di una pompa, il cui flusso prefissato deve essere costante per tutta la durata del campionamento. Nel caso venga utilizzata una combinazione di tubi adsorbenti, essi vengono disposti in relazione alla loro capacità adsorbente, facendo in modo che il tubo contenente l'adsorbente più forte sia quello più vicino alla pompa⁴⁰.

I materiali adsorbenti devono essere conformi a quanto specificato nella norma UNI EN ISO 16017-1 (vedi Appendice C)²⁰ e nella norma ISO 16000-6⁴¹.

I composti con punto di ebollizione molto basso potrebbero essere trattenuti solo parzialmente dagli adsorbenti e saranno stimati solo qualitativamente, mentre i composti semi-volatili potrebbero essere trattenuti completamente dagli adsorbenti, e recuperati solo parzialmente. Terminata la fase di campionamento i tubi devono essere richiusi con gli appositi tappi e conservati in contenitori di vetro o metallo in sistemi refrigerati mantenuti a temperatura controllata fino al momento dell'analisi. Tale condizione deve essere soddisfatta anche durante il trasporto.

Nel caso in cui si utilizza come tecnica di desorbimento quella con solvente i tubi di campionamento di diverse dimensioni (small, medium, jumbo) sono costituiti da due diverse porzioni di adsorbente (carbone attivo) denominata porzione analitica e porzione testimone.

2.3. Campionamento diffusivo (passivo)

Il campionamento passivo di COV viene effettuato esponendo un campionatore di tipo diffusivo contenente un opportuno materiale solido adsorbente. Tale campionamento risulta particolarmente conveniente per attività di monitoraggio a lungo termine^{42, 43, 44, 45, 46, 47}. Anche il campionamento diffusivo in relazione alle caratteristiche del materiale adsorbente utilizzato si presta alla determinazione di una vasta gamma di COV.

Il campionatore è costituito da una cartuccia adsorbente inserita all'interno di un corpo diffusivo. I COV di interesse, attraversato il diffusore, vengono intrappolati sul supporto adsorbente. Il campionatore viene esposto per un periodo di tempo stabilito dalle specifiche tecniche del campionatore stesso. Alla fine del campionamento i COV vengono desorbiti dal supporto e trasferiti a un sistema gascromatografico.

L'opportunità di utilizzare tale metodo è da verificarsi in relazione ai livelli di concentrazione dei COV di interesse. Infatti, questo tipo di campionamento dipende dal materiale adsorbente, dalla durata e dalla portata di campionamento e dalla sensibilità strumentale per l'analisi del campione ed è generalmente appropriato per concentrazioni, per singolo composto, a partire da $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Le caratteristiche dei materiali adsorbenti devono essere conformi a quanto specificato nella norma UNI EN ISO 16017-2²² e nella UNI EN 14662-5⁴⁰.

La portata di campionamento, preliminarmente determinata o indicata dal produttore, dipende dalla temperatura misurata durante il campionamento e dal tipo di COV indagato.

Anche per il campionamento passivo, terminata la fase di campionamento i tubi devono essere richiusi con gli appositi tappi e conservati in contenitori di vetro o metallo in sistemi refrigerati mantenuti a temperatura controllata fino al momento dell'analisi. Tale condizione deve essere soddisfatta anche durante il trasporto.

2.4. Campionamento mediante *canister*

I *canister* sono contenitori in acciaio inox con volume variabile da 400 mL a 15 L, sottoposti a processo di elettropassivazione per ridurre la presenza di siti polari chimicamente attivi e successivamente ulteriormente inertizzati mediante il rivestimento della superficie interna del contenitore con uno strato sottile di silice chimicamente legata, per ridurre la probabilità di reazione dei COV tra di loro e con la superficie stessa.

Prima di ogni campionamento, i *canister* devono essere sottoposti a scrupolosa pulizia per evitare ogni contaminazione del campione prelevato. La procedura di pulizia consiste in diversi cicli di depressurizzazione/pressurizzazione con aria o azoto ultrapuri. In base ai risultati di controllo analitico può essere necessario ripetere più volte i cicli di depressurizzazione/pressurizzazione.

Il *canister* è considerato pulito se le concentrazioni dei composti *target* sono inferiori a 0,02 ppbv per la maggior parte dei composti a eccezione dei composti più leggeri (etano ed etilene), per i quali i limiti di concentrazione sono stati fissati a 0,10 ppbv.

Il *canister* posto sottovuoto spinto è pronto per il campionamento, che può essere istantaneo o mediato. Il campionamento istantaneo si esegue semplicemente mediante apertura della valvola posta a chiusura del *canister*, mentre quello "mediato" si realizza applicando un orifizio tarato in corrispondenza dell'apertura del *canister*. La durata del campionamento "mediato" può variare da mezz'ora fino a qualche giorno, in funzione della sezione dell'orifizio selezionato, avendo già predefinito il volume del *canister* utilizzato.

I campioni contenenti i COV di interesse possono essere conservati per più giorni senza significative alterazioni.

Con questi dispositivi si usano comunemente due tecniche di campionamento: passivo e attivo, che si distinguono rispettivamente per l'assenza o per l'uso di un dispositivo di pompaggio in grado di mantenere un flusso costante di campionamento al crescere della pressurizzazione del *canister*²¹.

TECNICHE ANALITICHE

2.5 Desorbimento termico - principio del metodo

2.5. 1. Tubi di adsorbimento

I COV campionati vengono desorbiti termicamente con un trasferimento dei vapori tramite un flusso di gas inerte (elio ultrapuro) direttamente al gascromatografo che può essere equipaggiato con i seguenti rivelatori: rivelatore a ionizzazione di fiamma FID, rivelatore a fotoionizzazione PID, spettrometro di massa o altro rivelatore idoneo.

Poiché il campione desorbito dal tubo occupa un volume di diversi millilitri, è essenziale prima dell'analisi gascromatografica che venga eseguita una concentrazione dei COV mediante il passaggio in una trappola di condensazione raffreddata con un circuito criogenico alimentato da CO₂ o N₂ liquido.

Le condizioni operative sono di seguito riportate:

- temperatura di desorbimento dei tubi: tra i 250° i 325°C (la temperatura dipende dall'adsorbente e dalla natura dei COV indagati);
- tempo di desorbimento: 5-15 min;
- portata di desorbimento: 30-50 mL/min.

I COV concentrati nella trappola di condensazione verranno desorbiti termicamente e trasferiti al sistema analitico utilizzando una temperatura di desorbimento della trappola nel range 250-350°C.

Per le condizioni operative sopra riportate e per il calcolo della concentrazione dell'analita nell'aria campionata, vedasi la norma ISO 16017^{20, 22}.

2.5.2. Canister

Un volume noto di aria campione (100-1000 mL) viene introdotto in un sistema di pre-concentrazione raffreddato mediante un circuito criogenico alimentato con CO₂ o N₂ liquido. Si procede quindi al desorbimento dal sistema di pre-concentrazione e successivamente i COV vengono trasferiti alla trappola di condensazione (criofocalizzatore) seguendo le indicazioni già riportate al punto 2.5.1. E da valutare una possibile interferenza nell'analisi dell'umidità presente nel campione.

Per il calcolo della concentrazione dell'analita nell'aria campionata, si può utilizzare quanto riportato nella norma ASTM D - 5466⁴⁸.

2.6 Desorbimento con solvente

La determinazione dei COV tramite desorbimento con solvente viene effettuata sotto cappa rimuovendo e scartando preventivamente i setti porosi e trasferendo quantitativamente l'adsorbente delle due sezioni (analitica e testimone) in due contenitori entrambi dotati di tappo a vite munito di membrana in politetrafluoroetilene (PTFE), chiudendo immediatamente.

Successivamente si esegue l'estrazione mediante l'aggiunta di un opportuno volume di solfuro di carbonio per analisi agitando saltuariamente per circa 30 minuti come da procedura di riferimento descritta nel metodo normalizzato UNI EN 14662-5⁴⁰. Tale metodo è stato sviluppato e validato per la misurazione del benzene in aria ambiente. Esso necessita quindi di essere adattato alle determinazioni in ambiente indoor.

Successivamente viene effettuato il trasferimento di aliquote della soluzione proveniente dal desorbimento della sezione analitica al gascromatografo.

Per valutare l'efficienza del campionamento effettuato è necessario sottoporre alla stessa procedura analitica la sezione testimone. Nel caso in cui il contenuto dei COV riscontrati in tale sezione risulti superiore al 10% di quanto riscontrato nella sezione analitica è necessario ripetere il campionamento.

Per garantire la qualità dei risultati dell'analisi dei tubi occorre produrre un campione "bianco" (cioè non esposto), costituito da tubi identici e dello stesso lotto di quelli impiegati nell'attività di campionamento. Si sottopone tale campione all'intero processo analitico, nelle stesse condizioni e con gli stessi materiali impiegati per l'analisi dei campioni reali.

Se l'analisi del "bianco" di processo rileva contaminazione di COV, occorre ricercare ed eliminare o almeno ridurre la causa della contaminazione. Se, dopo questo tentativo, essi sono ancora presenti, occorre tenerne conto nel calcolo dei risultati mediante opportune correzioni. In questo caso, la quantità della contaminazione deve essere calcolata come media di tre analisi replicate del "bianco" di processo, a causa della variabilità dell'intensità dei segnali nel "bianco" stesso.

Per verificare l'affidabilità del procedimento analitico e del trattamento del campione è necessario effettuare le opportune prove di recupero.

Per il calcolo della concentrazione dell'analita nell'aria campionata si faccia riferimento alla norma UNI EN 14662-5⁴⁰.

CAPITOLO 3: TECNICHE DI CAMPIONAMENTO E DI ANALISI PER LA FORMALDEIDE E ALTRI COMPOSTI CARBONILICI

3.1. Metodi di misura

La formaldeide e altri composti carbonilici⁴⁹, oggetto di questo capitolo, pur appartenendo alla classe dei COV, a causa della loro volatilità e della loro reattività, non possono essere determinati con le medesime metodologie descritte nel capitolo 2.

In relazione agli obiettivi del monitoraggio possono essere pianificati campionamenti a breve termine, generalmente realizzati con un campionamento attivo su cartucce adsorbenti (chemiadsorbenti), e campionamenti a lungo termine, generalmente condotti con campionatori diffusivi con cartuccia rivestita con una sostanza chemiadsorbente⁵⁰.

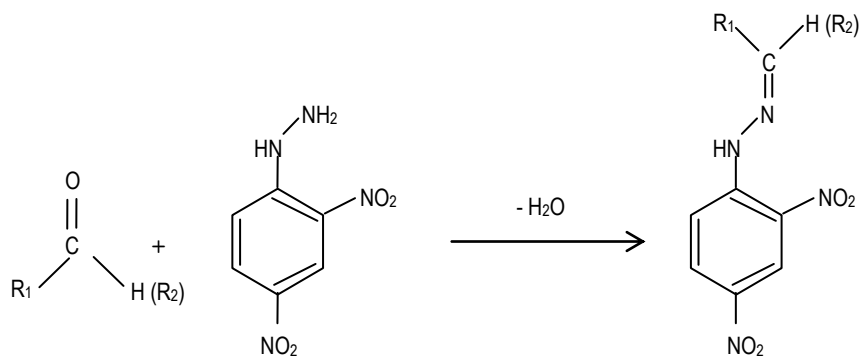
CAMPIONAMENTO

3.2. Campionamento attivo con cartucce chemiadsorbenti

Il campionamento su cartucce chemiadsorbenti, viene effettuato utilizzando sistemi di prelievo dell'aria mediante aspirazione con pompa opportunamente calibrata il cui flusso prefissato deve essere costante per tutta la durata del campionamento.

La procedura di campionamento prevede che un volume noto di aria campione venga fatto passare attraverso una cartuccia acidificata di gel di silice rivestita con 2,4-dinitrofenilidrazina (DNPH).

Il principio del metodo si basa su una specifica reazione del gruppo carbonilico con la DNPH in presenza di un acido per formare un derivato idrazonico stabile in base alla seguente reazione:



Gli idrazoni così prodotti vengono estratti in acetonitrile per essere quantificati con un cromatografo HPLC. Questa metodologia può essere utilizzata per la formaldeide e altri composti carbonilici esclusi quelli a lunga catena e insaturi.

Di seguito sono elencati i composti ai quali è applicabile: Acetaldeide, Acetone, Benzaldeide, Aldeide butirrica, Aldeide capronica, Aldeide Isovalerica, Aldeide Valerica, Propionaldeide, m-Tolualdeide, o-Tolualdeide, p-Tolualdeide, 2,5-dimetilbenzaldeide.

L'opportunità di utilizzare tale metodo è da verificarsi in relazione alle concentrazioni di formaldeide e di altri composti carbonilici in aria indoor.

La scelta di questo tipo di campionamento dipende dai tempi, dai volumi di prelievo, dalle prestazioni della strumentazione di cui si dispone per l'analisi del campione.

Al fine di evitare le interferenze che si possono verificare a causa della presenza di NO₂ e O₃ si posiziona a monte della cartuccia adsorbente un denuder o un sistema di rimozione di tali gas (scrubber). In particolare l'O₃ ad alte concentrazioni interferisce reagendo con la DNPH e con l'idrazone formato. L'entità dell'interferenza dipende dalle concentrazioni dell'ozono e della formaldeide e dalle loro variazioni durante il periodo di campionamento.

Particolare attenzione deve essere posta nella fase di campionamento in quanto la cartuccia non deve essere esposta direttamente alla luce solare per evitare la formazione di artefatti.

Terminata la fase di campionamento i tubi devono essere richiusi con gli appositi tappi e conservati in contenitori di vetro o metallo in sistemi refrigerati mantenuti a temperatura controllata. Tale condizione deve essere soddisfatta anche durante il trasporto.

I campioni devono essere analizzati entro 30 giorni.

3.3. Campionamento diffusivo (passivo)

Il campionamento passivo della formaldeide viene condotto esponendo un campionatore diffusivo contenente una cartuccia di gel di silice rivestita anch'essa da una sostanza chemiadsorbente, la 2,4-dinitrofenilidrazina (DNPH)⁵¹. Tale metodologia risulta particolarmente conveniente per monitoraggi a lungo termine. Anche questa metodologia può essere estesa ad altri composti carbonilici esclusi quelli a lunga catena e insaturi (EN ISO 16000-4: 2011).

Il supporto viene collocato all'interno di un sistema diffusivo. La formaldeide, attraversato il diffusore, reagisce con la DNPH producendo il corrispondente idrazone. Il sistema di campionamento viene esposto per un periodo di tempo noto. Alla fine del campionamento gli idrazoni così prodotti vengono estratti in acetonitrile per essere quantificati con un cromatografo HPLC.

L'opportunità di utilizzare tale metodo è da verificarsi in relazione alle concentrazioni di formaldeide in aria ambiente.

La scelta di questo tipo di campionamento dipende dai tempi, dai volumi di prelievo, dalle prestazioni della strumentazione di cui si dispone per l'analisi del campione.

Terminata la fase di campionamento i tubi devono essere richiusi con gli appositi tappi e conservati in contenitori di vetro o metallo in sistemi refrigerati mantenuti a temperatura controllata. Tale condizione deve essere soddisfatta anche durante il trasporto.

I campioni dovrebbero essere analizzati entro 30 giorni.

ANALISI

3.4 Tecniche analitiche

La determinazione della formaldeide avviene per analisi del corrispondente derivato dinitrofenilidrazone per HPLC utilizzando le seguenti condizioni operative di analisi:

- colonna: C18;
- fase mobile metanolo/acqua o acetonitrile/acqua in proporzioni opportune da ottimizzare caso per caso;
- rivelatore: UV a 360 nm;
- velocità di flusso: 1 mL/min;
- volume di iniezione del campione: 25 µL.

Per altre aldeidi e chetoni, l'analisi dei relativi dinitrofenilidrazoni necessita dell'ottimizzazione delle condizioni cromatografiche, utilizzando due colonne C-18 in serie e

variando la composizione della fase mobile mediante un programma in gradiente. Di seguito vengono indicate le tipiche condizioni operative di analisi:

- colonna: C18, due in serie;
- fase mobile: acetonitrile + acqua in gradiente lineare;
- rivelatore: UV a 360 nm;
- velocità di flusso: 1 mL/min;
- volume di iniezione del campione 25 µL.

Per il calcolo della concentrazione della analita nell'aria campionata vedasi la norma 16000^{52,53}.

4. METODI PER UNA VALUTAZIONE PRELIMINARE - SCREENING

In relazione alle caratteristiche delle sorgenti potrebbe risultare utile effettuare accertamenti indicativi tramite analisi di *screening* mediante strumenti a misura diretta dotati di rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) o a fotoionizzazione (PID)¹⁹ con la finalità di valutare la concentrazione totale dei COV nell'ambiente oggetto di studio preliminare. Tali strumenti permettono di acquisire l'andamento emissivo delle sorgenti, fornendo utili informazioni per la definizione del tipo di campionamento e di analisi, da effettuarsi con le metodiche di riferimento già elencate nel presente documento.

Nella Figura 5 è rappresentato un esempio di profilo emissivo di concentrazione di COV totali rilevati mediante rivelatore a fotoionizzazione (PID) espressi in riferimento al composto utilizzato per la calibrazione.

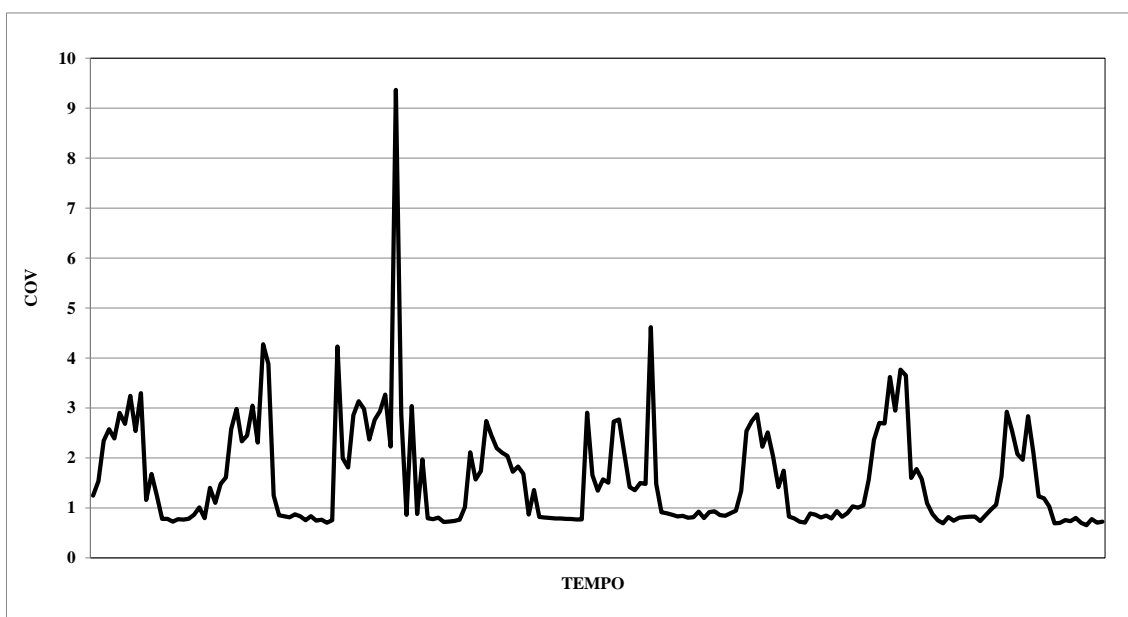


Figura 5: Esempio di profilo emissivo di COV rilevato mediante rivelatore a fotoionizzazione (PID).

APPENDICE A

Report delle informazioni che dovrebbero essere registrate durante i monitoraggi dell'aria indoor.

Risulta essere di estrema utilità per la successiva valutazione dei risultati documentare le condizioni dettagliate di campionamento. Il seguente documento elenca le informazioni che possono risultare utili. Se necessario, alcune parti dello schema seguente possono essere omesse o nuove informazioni possono essere aggiunte.

A-INFORMAZIONI SUL CAMPIONE

A1- Numero di campione:

A2- Inquinanti monitorati:

A3- Indirizzo:

A4- Motivazioni delle misure

B- TIPO E PERIODO DI CAMPIONAMENTO

B1- Periodo di campionamento

Inizio data: Fine data: Ora:

Inizio data: Fine e data: Ora:

Fine e data: Totale ore campionate:

B2- Condizioni di ventilazione esterna prima del campionamento

Temperatura media esterna:°C

Velocità del vento media:m/s

Umidità relativa media:%

Pioggia []si []no

Copertura di neve []si []no

B3- Tipo di campionamento

[] Automatico/continuo

[] campionamento attivo

[] campionamento passivo

C- LOCAZIONE DEL CAMPIONAMENTO

C1- Tipo di edificio/ Attività e utilizzo

[] Edifici residenziali

[] Scuole /asili

[] Uffici pubblici

[] Residenze in prefabbricati

[] Palestre

[] Ospedali

[] Magazzini/ negozi

[] Biblioteche

[] altri edifici (specificare).....

C2- Età dell'edificio

[] < 6 mesi

[] < 2 anni

[] < 10 anni

[] da 10 a 20 anni

[] > 20 anni

C3- Tipo di area

[] rurale

[] urbano (suburbano)

[] urbano (centro)

- area industriale
- altre tipologie

C4- Caratteristiche dell' area

- traffico leggero
- traffico pesante
- tipologia di industria:
 - Pesante:.....
 - chimica
 - piccola scala.....
 - distanza:
- suoli inquinati

D - CARATTERISTICHE DELLE STANZE E CONDIZIONI

Superficie della stanza.....m²

Altezzam

- Piano terra
 ... piano

D1- Pareti e pavimento

- Carta da parati
- rivestimento in plastica delle pareti
- stucco
- pannelli rivestiti
- pannelli in legno
- pavimento moquette
 - Delimitata? si no
 - Età:anni
- pavimento con piastrelle
- pavimento in cotto
- altro (specificare).....

D2- Ristrutturazione

- Ristrutturazioni negli ultimi 3 mesi
 - Cosa è stato ristrutturato?.....
- Altri cambiamenti nella stanza o nelle sue immediate vicinanze (per esempio nelle aree attigue) negli ultimi tre mesi?
 - Quali sono stati?.....

D3- Nuovo arredamento negli ultimi tre mesi

- si no

D4- Danni da acqua

- si no
- Quando:
- Tipo di danno:
- Ubicazione:
- Risistemato?
 - si no
 - Quando?

D5- Muffe visibili

- si no
- Descrizione.....

D6- Riscaldamento

- Stanze in case private
- Cucina
 - Fornello alimentato con:.....

- Soggiorno
- Camera da letto
- Ufficio
- Aula
- Altre stanze: quali?

Tipo di riscaldamento:

- Riscaldamento centralizzato
 - termosifone
 - Riscaldamento nel pavimento
 - Aria calda
- Stufa
- Altro

Tipo di combustibile per riscaldamento

- gas
- carbone
- elettricità
- altro (specificare).....

D7- Posizione della stanza campionata nell'edificio

- stanza interna senza finestre
- stanza conmuri esterni diretti a

Le finestre sono dirette a:

- sud
- nord
- ovest
- est

La stanza è diretta a

D8- Locazione dei dispositivi di campionamento

Distanza dal muro:m

Altezza dal pavimento:m

D9- Stanza con finestre apribili

Tipo di finestra:

- singola
- finestra con vetri isolati

L'isolamento delle finestre è:

- buono
- scarso

D10- Stato della ventilazione prima del prelievo

- stanza completamente ventilata

Tempo:min

- finestre e porte chiuse

Tempo:h

- ventilazione utilizzata normalmente dagli occupanti

D11- Stanza con ventilazione e sistema di aria condizionata

- in funzione perh

- spento perh

D12- Informazioni sulla ventilazione e aria condizionata

Il sistema è dotato di umidificazione

- vapore
- spray

- Il sistema è operativo con% di ricircolo

- La data dell'ultima manutenzione del sistema.....

- totale

parziale

E CLIMA DELLA STANZA E VENTILAZIONE DURANTE IL CAMPIONAMENTO

E1- Stanza con finestre apribili

- finestre e porte chiuse
 ventilazione utilizzata normalmente dagli occupanti

E2- Stanza con ventilazione e aria condizionata

- Condizionatore in funzionamento
 Condizionatore spento

E3- Parametri meteo climatici sull'aria indoor

- temperatura media dell'aula° C
 umidità relativa media dell'aula%

F ATTIVITA' DEGLI OCCUPANTI

F1- Numero di persone

Nel normale utilizzo della stanza:persone
Durante il campionamento/prelievo,persone sono permanentemente in stanza
Animali:

F2-Fumo di sigaretta

- stanza in cui non si può fumare
 stanza in cui si può fumare
Quantità di tabacco media consumata nella stanza per giorno:
.....sigarette/sigari/ pipe
 Si è fumato nella stanza prima di cominciare le misure:
 regolarmente
 saltuariamente
 Cosa?.....
 Quanto?
 A quando risale l'ultima volta?.....
 Nella stanza vicina
 Si è fumato durante le misure
 Cosa?
 Quanto?

F3- Prodotti usati nella stanza

- Pulizia del pavimento
 Nome delle marche dei prodotti di pulizia utilizzati
 raramente frequentemente
 Trattamenti del pavimento
 Tipo di trattamento effettuato
 Quando?
 Pulizia e trattamento dell'arredamento
 Nome delle marche dei prodotti di pulizia utilizzati
 raramente frequentemente
 Pulizia delle finestre
 Nome delle marche dei prodotti di pulizia utilizzati
 raramente frequentemente
 Purificatori dell'aria
 Nome delle marche dei prodotti utilizzati
 raramente frequentemente
 Eliminazione insetti
 Nome delle marche dei prodotti utilizzati
 raramente frequentemente
 Altro

APPENDICE B

Tabella 3: Elenco dei COV rilevabili negli ambienti indoor

Composto chimico	Cas numbers	Punto di ebollizione °C ^a	Pressione di vapore mmHg ^a
Idrocarburi aromatici			
Benzene	71-43-2	80	76
Clorobenzene	108-90-7	132	8,8
Cloruro di benzile	27987-13-9	179	1
1,2,4-Triclorobenzene	95-63-6	213	0,18
1,4-Diclorobenzene	106-46-7	173	0,6
Nitrobenzene	98-95-3	211	0,15
Toluene	108-88-3	110	21,8
Etilbenzene	100-41-4	136	7
m-Xilene	108-38-3	139	6
p-Xilene	106-42-3	138	6,5
o-Xilene	95-47-6	144	5
n-Propilbenzene	103-65-1	159	2,26
1,2,4-Trimetilbenzene	95-63-6	169	1,13-1,50
1,3,5-Trimetilbenzene	108-67-8	165	1,13-1,50
2-Etiltoluene	611-14-3	165	3,01
Stirene	100-42-5	145	6,6
Naftalene	91-20-3	218	0,08
Metilnaftalene	90-12-0	240-243	4,91
Anilina	62-53-3	184	0,67
N,N-Dimetilanilina	121-69-7	192	0,5
o-Cresolo	95-48-7	191	0,24
Catecolo	120-80-9	240	0,22
Fenolo	108-95-2	182	0,2
Cumene	98-82-8	153	3,2
4-Fenilcicloesene	31017-40-0	251	/
Idrocarburi alifatici			
n-Esano	110-54-3	69	120
n-Eptano	142-82-5	98	35,34
n-Ottano	111-65-9	126	10,53
n-Nonano	111-84-2	151	3,76
n-Decano	124-18-5	174	0,98
n-Undecano	1120-21-4	196	1,05
n-Dodecano	112-40-3	216	0,3
n-Tridecano	629-50-5	235	0,23
n-Tetradecano	629-59-4	253	0,01
n-Pentadecano	629-62-9	270	/
n-Esadecano	544-76-3	287	0,07
2-Metilpentano	107-83-5	60	120,3
3-Metilpentano	96-14-0	63	Ca. 120,3
1-Ottene	111-66-0	121	17,29
1-Decene	872-05-9	170	1,65
2,2,4-Trimetilpentano	540-84-1	99,2	40,6
1,3-butadiene	106-99-0	-4,5	20

Isobutene	115-11-7	-7	1932,33 (20 °C)
1- Octen-3-olo	3391-86-4	175	/
Cicloalcani			
Metilciclopentano	96-37-7	/	137,59
Cicloesano	110-82-7	81	95,49 (20 °C)
Metilcicloesano	108-81-2	101	43,08
Terpeni			
3-Carene	13466-78-9	167	/
a-Pinene	80-56-8	156	37,59
b-Pinene	18172-67-3	164	< 37,59
Limonene	138-86-3	170	1,43
Linalolo	78-70-6	198-199	0,17
Geraniolo	106-24-1	230	0,013
a-Terpeneolo	98-55-5	214-224	10,5
Alcoli			
Propanolo	71-23-8	96	3,23
Metanolo	67-56-1	65	92
Etanolo	64-17-5	78,4	43,08
2-Propanolo	67-63-0	82	240,60 (20 °C)
1-Butanolo	71-36-3	118	33,08
2-Etilsanolo	104-76-7	182	0,83 (20°C)
Alcool benzilico	100-51-6	205	2,26 (20 °C)
Glicoli/eteri/eteri glicolici			
2-Metossietanolo	109-86-4	124-125	6,02
2-Etossietanolo	110-80-5	135	3,83
2-Butossietanolo	111-76-2	171	0,75
1-Metossi-2-propanolo	107-98-2	118	9,02 (20 °C)
2-Butossietossietanolo	112-34-5	231	0,02 (20 °C)
Clorometil metiletere	107-30-2	59	224
1,2-ossido di butilene		63	163
Metil-tert-butiletere	1634-04-4	55,2	249
Bis-clorometiletere	542-88-1	104	30
Bis(2-cloroetil)etere		178	0,71
2-Fenossietanolo	122-99-6	245	0,01 (20 °C)
Aldeidi			
Formaldeide	50-00-0	-19,5	27
Propionaldeide	123-38-6	49	235
Acetaldeide	75-07-0	21	952
Acroleina	107-02-8	52,5	220
Aldeide glutarica	111-30-8.	101	15
Aldeide crotonica		102,2	31,8
o-Tolualdeide	529-20-4	199-200	0,34
m-Tolualdeide		199	0,38
p-Tolualdeide		204-205	0,25
Metacroleina		69	121
Butanale	123-72-8	76	91,73 (20 °C)
Pentanale	110-62-3	103	25,56 (20 °C)
Esanale	66-25-1	129	26,32 (20 °C)
Nonanale	124-19-6	190-192	0,36
Benzaldeide	100-52-7	179	0,98 (20 °C)

4-oxopentanal		70	/
Chetoni			
Metilacetone	78-93-3	80	77,44
Metilisobutilchetone	108-10-1	117	6
Cicloesanone	108-94-1	156	3,38
Acetofenone	98-86-2	202	1
3,5,5-Trimetil-2-cicloesen-1-one	78-59-1	215	0,38
Acetone	67-64-1	56,2	202,11 (22°C)
2-Butanone	78-93-3	79,6	77,5
6-metil-5-epten-2-one	110-93-0	171	/
Idrocarburi alogenati			
Clorometano	74-87-3	-23,7	38
Tricloroetene	79-01-6	87	20
Tetracloroetene	127-18-4	121	14
Cloroetano	75-00-3	12,5	10
Esacloroetano	67-72-1	/	0,4
Esaclorobutadiene	87-68-3	215	0,4
2-Cloro-1,3-butadiene	126-99-8	59,4	226
1,2-Dicloropropano	78-87-5	97	42
1,2-Dicloroetano	107-06-2	83,5	61,5
3-Cloropropene	107-05-1	44,5	340
1,1-Dicloroetano	75-34-3	57	230
Epicloridrina	106-89-8	117	12
1,1-Dicloroetene	75-35-4	31,7	500
Triclorometano	67-66-3	61,2	160
Cloroetene	75-01-4	-14	32
1,1,2-Tricloroetano	79-00-5	114	19
1,2-Dibromoetano	106-93-4	132	11
1,1,2,2,-Tetracloroetano	79-34-5	146	5
1,1,1-Tricloroetano	71-55-6	74	100
Pentaclorofenolo	87-86-5	/	/
Fosgene	75-44-5	8,2	1,2
Vinilbromuro	593-60-2	15,8	11
Iodometano	74-88-4	42,4	400
Tribromometano	75-25-2	149	5,6
Metilbromuro	74-83-9	3,6	18
Tetracloruro di carbonio	56-23-5	76,7	90
Diclorometano	75-09-2	40	349
1,3-Dicloropropene	542-75-6	112	27,8
1,2-Dibromo-3-cloropropano	96-12-8	196	0,8
1,4-Diclorobenzene	106-46-7	173	9,02
Esteri			
Etilacetato	141-78-6	77	72,93
Butilacetato	123-86-4	126	14,29
Isopropilacetato	108-21-4	85	47,37
Vinilacetato	108-05-4	72,2	83
Metossipropilacetato	108-65-6	145-146	/
2-Etossietilacetato	111-15-9	156	1,2
Dimetilftalato	131-11-3	284	0,01
2,2,4-Trimetil-1,3-pentandiolmonoisobutirato	25265-77-4	244	/

Metilmetacrilato	80-62-6	101	28
Etilacrilato	140-88-5	100	29,3
Beta-propiolattone	57-57-8	162	3,4
2,2,4-Trimetil-1,3-pentandioldiisobutirrato	6846-50-0	280	/
Altri			
2-Pentilfurano	3777-69-3	> 120	/
Tetraidrofurano	109-99-9	67	145,11 (20 °C)
2-Propennitrile	107-13-1	77,3	100
Nicotina	54-11-5	247	/
1,2-Propilenimmina	75-55-8	66	112
Trietilammina	121-44-8	89,5	54
Disolfuro di carbonio	75-15-0	46,5	260
Solfuro di carbonile	463-58-1	-50	37
Metilisocianato	624-83-9	59,6	348
1,1-Dimetilidrazina	540-73-8	63	157
Acetonitrile	75-05-8	82	74
Metilidrazina	60-34-4	87,8	49,6
Etilenimmina	151-56-4	56	160
2-Nitropropano	79-46-9	120	10
N-nitroso-N-metilurea	684-93-5	124	10
N-nitrosodimetilammina	62-75-9	152	3,7
Cloruro di N,N-dimetilcarbammide		166	4,9
Etilcarbammato	51-76-8	183	0,54
N,N-Dimetilformammide	98-12-2	153	2,7
N-Nitrosomorfolina	59-89-2	225	0,32
Acrilammide	79-06-1	125	0,53
Diethylsolfato	64-67-5	208	0,29
Dimetilsolfato	77-78-1	188	1
Diazometano	334-88-3	-23	28
Etanolammina	141-43-5	171	0,5
Ossidi			
Ossido di etilene	75-21-8	10,7	11
Ossido di stirene		194	0,3
Ossido di propilene	75-56-9	34,2	445
1,4-Diossano	123-91-1	101	37
Acidi			
Acido acrilico	79-10-7	141	3,2
Acido cloro acetico	79-11-8	189	0,69
Acido cresilico		202	0,26
Acido acetico	64-19-7	118	11,43
Acido esanoico	142-62-1	205	0,18
Acido per acetico	79-21-0	25	20,3

^a I valori indicati possono risultare leggermente differenti a seconda del database utilizzato

APPENDICE C

**Guida per la selezione degli adsorbenti- UNI EN ISO 16017-1-
Campionamento e analisi di composti organici volatili mediante tubo di
adsorbimento/desorbimento termico/cromatografia gassosa capillare. Parte 1:
Campionamento mediante aspirazione con pompa**

Adsorbente del tubo di campionamento	Intervallo approssimativo di volatilità dell'analita	Temperatura massima °C	Area superficiale specifica m ² /g	Esempi di analiti
Carbotrap TM C Carbopack TM C	da n-C8 a n-C20	>400	12	Alchibenzeni e alifatici di volatilità compresa tra n-C8 e n-C16.
Tenax TM TA	punto di ebollizione da 100 °C a 400 °C da n-C7 a n-C26	350	35	Componenti aromatici, non polari (punto di ebollizione >100 °C) e componenti polari meno volatili (punto di ebollizione >150 °C).
Tenax GR	punto di ebollizione da 100 °C a 450 °C da n-C7 a n-C30	350	35	Alchibenzeni, IPA e PCB in fase di vapore e come sopra per Tenax TA.
Carbotrap Carbopack B Carbograph TD-1	da (n-C4) n-C5 a n-C14	>400	100	Ampia gamma di COV, compresi chetoni, alcoli e aldeidi (punto di ebollizione >75 °C) e tutti i composti non polari con intervallo di volatilità specificato. Più gas traccianti perfluorocarbonio.
Chromosorb TM 102	punto di ebollizione da 50 °C a 200 °C	250	350	Adatto ad un'ampia gamma di COV, inclusi i composti ossigenati e aloformi meno volatili del cloruro di metilene.
Chromosorb 106	punto di ebollizione da 50 °C a 200 °C	250	750	Adatto ad un'ampia gamma di COV, inclusi gli idrocarburi da n-C5 a n-C12. Valido anche per i composti ossigenati volatili.
Porapak TM Q	punto di ebollizione da 50 °C a 200 °C da n-C5 a n-C12	250	550	Adatto ad un'ampia gamma di COV, inclusi i composti ossigenati.
Porapak N	punto di ebollizione da 50 °C a 150 °C da n-C5 a n-C8	180	300	Specificamente selezionato per i nitrili volatili; acrilonitrile, acetonitrile e propionitrile. Valido anche per piridina, alcoli volatili da EtOH, MEK, ecc.
Spherocarb ^{TM a)}	da -30 °C a 150 °C da C3 a n-C8	>400	1 200	Valido per i composti molto volatili come CVM, ossido di etilene, CS ₂ e CH ₂ Cl ₂ . Valido anche per i polari per esempio MeOH, EtOH e acetone.
Carbosieve TM S-III ^{a)} o Carboxen TM	da -60 °C a 80 °C	400	800	Valido per i composti ultra volatili come idrocarburi C3,

1000 ^{a)}				C4, aloformi volatili e freon.
Setaccio molecolare ^{b)}	da -60 °C a 80 °C	350		Utilizzato specificamente per 1,3-butadiene e ossido di azoto.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

¹ WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants, WHO, 2010, ISBN 978 92 890 0213 4.

² KOTZIAS, D., KOISTINEN, K., KEPHALOPOULOS, S., SCHLITT, C., CARRER, P., MARONI, M., Final Report of the INDEX Project, Critical Appraisal of the Setting and Implementation of Indoor Exposure Limits in the EU - (2005);

³ KOISTINEN, K., KOTZIAS, D., KEPHALOPOULOS, S., SCHLITT, C., CARRER, P., JANTUNEN, M., KIRCHNER, S., MCLAUGHLIN, J., MØLHAVE, L., FERNANDES, E.O., SEIFERT, B., The INDEX project: Executive summary of a European Union project on indoor air pollutants (Review) - Allergy: European Journal of Allergy and Clinical Immunology, Volume 63, Issue 7, July 2008, Pages 810-819;

⁴ FANGER, O.P., What is IAQ? Indoor Air 2006;16: 328-334.

⁵ Accordo del 27/09/2001 tra il Ministro della salute, le regioni e le province autonome sul documento concernente: «Linee-guida per la tutela e la promozione della salute negli ambienti confinati». Pubblicato nella Gazz. Uff. 27 novembre 2001, n. 276, S.O.

⁶ KÜNZLI N, OGLESBY, L., Air Pollution Exposure Distributions of Adult Urban Populations in Europe "EXPOLIS," Intermediate Scientific Report for the Federal Office for Education and Sciences (BBW), Basel, Switzerland, July 24, 1997.

⁷ BASTONE A, SOGGIU ME, VOLLONO C, VIVIANO G, MASCIOCCHI M, RAGO G, SELLITRI C, SPAGNOLO S, SPARTERA M. Stili di vita e comportamenti delle popolazioni di Taranto, Massafra, Crispiano e Statte ai fini della valutazione dell'esposizione inalatoria ad inquinamento atmosferico. Rapporti ISTISAN. 2006;06(36).

⁸ SANTARSIERO A., FUSELLI S., Inquinamento indoor residenziale-abitazione e qualità dell'aria Istituto Superiore di Sanità Roma, 9 ottobre 2009 ISTISAN Congressi 09/C7.

⁹ SARIGIANNIS DIMOSTHENIS A.; KARAKITSIOS SPYROS P.; GOTTI ALBERTO; et al., Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk, Environmental International Volume: 37 Issue: 4 Pages: 743-765, May 2011.

¹⁰ PEDER WOLKOFF Ph.D. Volatile Organic Compounds Sources, Measurements, Emissions, and the Impact on Indoor Air Quality. Indoor Air Volume 5, Issue S3, pages 5–73, December 1995

¹¹ FRANCHI M, CARRER P, KOTZIAS D, et al., Working towards healthy air in dwellings in Europe. European Journal of Allergy and Clinical Immunology. 2006;61(7): 864-868.

¹² OLIVEIRA FERNANDES E, JANTUNEN M, CARRER P, et al., EnVIE Final Report (<http://www.envie-iaq.eu>).

¹³ GEISS, O., GIANNOPOULOS, G., TIRENDI, S., BARRERO-MORENO, J., LARSEN, B.R., KOTZIAS, D., The AIRMEX study - VOC measurements in public buildings and schools/kindergartens in eleven European cities: Statistical analysis of the data, 2011, Atmospheric Environment 45 (22) , pp. 3676-3684.

¹⁴ SALTHAMMER T, MENTESE S, MARUTZKY R., Formaldehyde in the indoor environment. Chemical Reviews, 2010, 110:2536–2572.

¹⁵ IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 100-Review of Human Carcinogens (Package of 6 volumes A,B,C,D,E,F), IARC ISBN-13 9789283213291.

¹⁶ UNI EN ISO 16000-5 Indoor air - Part 5: Sampling strategy for volatile organic compounds (VOCs)

¹⁷ UNI EN ISO 16000-2 Indoor air — Part 2: Sampling strategy for formaldehyde

¹⁸ BRUNO, P., CASELLI, M., DE GENNARO, G., IACOBELLIS, S., TUTINO, M. Monitoring of volatile organic compounds in non-residential indoor environments. Indoor Air ,2008,18 (3) , pp. 250-256

¹⁹ UNI EN ISO 16000-1 Indoor air - Part 1: General aspects of sampling strategy

²⁰ UNI EN ISO 16017-1, Campionamento ed analisi di composti organici volatili mediante tubo di adsorbimento/desorbimento termico/cromatografia gassosa capillare. Parte 1: Campionamento mediante aspirazione con pompa

²¹ COMPENDIUM OF METHODS FOR THE DETERMINATION OF TOXIC ORGANIC COMPOUNDS IN AMBIENT AIR- SECOND EDITION COMPENDIUM METHOD TO-15- DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOCs) IN AIR COLLECTED IN SPECIALLY PREPARED CANISTERS AND ANALYZED BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY (GC/MS)- Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, OH 45268 January 1999

²² HODGSON AT, BEAL D, MCILVAINE JER. Sources of formaldehyde, other aldehydes and terpenes in a new manufactured house. Indoor Air, 2002, 12:235–242

²³ UNI EN ISO 16017-2, Campionamento ed analisi di composti organici volatili mediante tubo di adsorbimento/desorbimento termico/cromatografia gassosa capillare. Parte 2: Campionamento per diffusione.

²⁴ WOLKOFF P; SCHNEIDER T; KILDESJO J; ET AL., Risk in cleaning: Chemical and physical exposure, Science of total environment, Volume: 215 Issue: 1-2 Pages: 135-156, APR 23 1998.

²⁵ NAZAROFF WW, WESCHLER CJ. Cleaning products and air fresheners: exposure to primary and secondary air pollutants. Atmospheric Environment, 2004, 38:2841–286

²⁶ UNI EN ISO 16000-7:2008, Aria in ambienti confinati - Parte 7: Strategia di campionamento per la determinazione di concentrazioni di fibre di amianto sospese in aria.

²⁷ UNI EN ISO 16000-9 Indoor air - Part 9: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing - Emission test chamber method.

²⁸ UNI EN ISO 16000-10, Indoor air — Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing — Emission test cell method.

²⁹ UNI EN ISO 16000-11:2006, Aria in ambienti confinati - Parte 11: Determinazione delle emissioni di composti organici volatili da prodotti da costruzione e da prodotti di finitura - Campionamento, conservazione dei campioni e preparazione dei provini.

³⁰ UNI EN ISO 16000-12:2008, Aria in ambienti confinati - Parte 12: Strategia di campionamento per policlorobifenili (PCB), policlorodibenzo-p-diossine (PCDD), policlorodibenzofurani (PCDF) e idrocarburi policiclici aromatici (IPA).

³¹ UNI EN ISO 16000-15:2008, Aria in ambienti confinati - Parte 15: Strategia di campionamento per diossido di azoto (NO₂).

³² UNI EN 13779:2008, Ventilazione degli edifici non residenziali - Requisiti di prestazione per i sistemi di ventilazione e di climatizzazione.

³³ UNI EN 14412:2005, Qualità dell'aria in ambienti confinati - Campionatori diffusivi per la determinazione della concentrazione di gas e di vapori - Guida per la scelta, l' utilizzo e la manutenzione.

³⁴ UNI EN 15242:2008, Ventilazione degli edifici - Metodi di calcolo per la determinazione delle portate d'aria negli edifici, comprese le infiltrazioni.

³⁵ UNI EN 15251:2008, Criteri per la progettazione dell'ambiente interno e per la valutazione della prestazione energetica degli edifici, in relazione alla qualità dell'aria interna, all'ambiente termico, all'illuminazione e all'acustica.

³⁶ European Collaborative Action, ECA; Indoor Air and its Impact on man, Report No. 6, Strategy for sampling. Chemicals Substances in Indoor Air ty Investigations, EUR 12617 EN, December 1989.

³⁷ GAIR, A. J., PENKETT, S. A. The effects of wind speed and turbulence on the performance of diffusion tube samplers. Atmos. Env. 29 (1995), pp. 2529-2533.

³⁸ MATTHEWS, T. W., THOMPSON, C. V., WILSON, D. L., HAWTHORNE, A. R., MAGE, D. T. Air velocities inside domestic environments: an important parameter for passive

monitoring. Indoor air '87 - Proc. 4th Intern. Conf. on Indoor Air Quality and Climate. Eds. B Seifert et. al. Inst. for Water, Soil and Air Hygiene, Berlin, 1 (1987), pp. 174-178.

³⁹ NICHOLAS A. MARTIN, EDWARD J. LEMING, MALCOLM H. HENDERSON, ROBERT P. LIPSCOMBE, JOHN K. BLACK, SCOTT D. JARVIS. Verification of diffusive and pumped samplers for volatile organic compounds using a controlled atmosphere test facility. Atmospheric Environment, Volume 44, Issue 28, September 2010, Pages 3378-3385

⁴⁰UNI EN 14662-5 metodo normalizzato per la misurazione delle concentrazioni di benzene. Campionamento diffusivo seguito da desorbimento con solvente e gascromatografia edizione 2007.

⁴¹ ISO 16000-6 Indoor air - Part 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

⁴²COHEN, M.A., RYAN, P.B., YANAGISAWA, Y. and HAMMOND, S.K. The validation of a passive sampler for indoor and outdoor concentrations of volatile organic compound. J. Air Waste Manage., 40, 1990, pp. 993/997

⁴³BROWN, V. M., CRUMP, D. R., GARDINER, D., YU, C. W. F. Long-term diffusive sampling of volatile organic compounds in indoor air. Environ. Technol., 14 (1993), pp. 771-777

⁴⁴ ANGIULI, L., BRUNO, P., CAPUTI, M., CASELLI, M., DE GENNARO, G., DE RIENZO, M. Radial passive samplers for air quality monitoring in field comparison with a BTEX automatic analyser preliminary results. Fresenius Environmental Bulletin ,2003,12 (10) , pp. 1167-1172.

⁴⁵BROWN RH, Monitoring the ambient environment with diffusive samplers: theory and practical considerations, Journal of Environmental Monitoring, Volume: 2, Issue: 1, Pages: 1-9, 2000.

⁴⁶MASON J. BROOKS; FUJITA ERIC M.; CAMPBELL DAVID E.; ET AL., Evaluation of Passive Samplers for Assessment of Community Exposure to Toxic Air Contaminants and Related Pollutants, Environmental Science and Technology, Volume: 45 Issue: 6 Pages: 2243-2249 Mar 15 2011.

⁴⁷BRUNO, P., CAPUTI, M., CASELLI, M., DE GENNARO, G., DE RIENZO, M. Reliability of a BTEX radial diffusive sampler for thermal desorption: Field measurements. Atmospheric Environment ,2005, 39 (7) , pp. 1347-1355.

⁴⁸ ASTM D5466 - 01(2007) - Standard Test Method for Determination of Volatile Organic Chemicals in Atmospheres (Canister Sampling Methodology).

⁴⁹ Salthammer T, Mentese S, Marutzky R. Formaldehyde in the indoor environment. *Chemical Reviews*, 2010, 110:2536–2572

⁵⁰ NOBLE JS; STRANG CR; MICHAEL PR, A comparison of active and passive sampling devices for full-shift and short-term monitoring of formaldehyde. *American Industrial Hygiene Association Journal*, Volume: 54 Issue: 12 Pages: 723-732, Dec 1993.

⁵¹ LEVIN, J. O., LINDHAL, R., ANDERSSON, K., Monitoring of parts-per-billion levels of formaldehyde using a diffusive sampler, *J. Air Poll. Control Assoc.* 39 (1989). pp 44-47.

⁵²ISO 16000-3:2011: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air and test chamber air — Active sampling method. *Indoor air*

⁵³ ISO 16000-4:2004: Determination of formaldehyde —Diffusive sampling method