

# Formaldeide in aria di ambienti interni ed esterni di un'area urbana, in relazione all'esposizione dell'uomo

Sergio Fuselli e Cristiana Zanetti

Dipartimento di Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria, Istituto Superiore di Sanità, Roma

**Riassunto.** Il lavoro presenta i risultati relativi all'esposizione dell'uomo alla formaldeide in ambienti interni ed esterni della città di Ferrara. Le elaborazioni sono effettuate sui valori di concentrazione media rilevati in continuo per un mese con campionamenti fissi in ambienti *indoor* ed *outdoor* e con campionamenti personali. I valori di concentrazione ottenuti dai campionamenti personali (EP), sono confrontati sia con i valori *outdoor* che *indoor*, questi ultimi comprendono ambienti abitativi e lavorativi. I risultati ottenuti indicano che esiste differenza significativa tra le concentrazioni di formaldeide in *outdoor* ed EP ( $p = 0,03 < \alpha = 0,05$ , mentre non esiste tra *indoor* ed EP. I valori (ottenuti dalla media di 38 campioni) rilevati in *indoor* sono pari  $19,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , in *outdoor*  $6,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , in EP  $19,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . I valori di concentrazione media all'interno delle abitazioni ( $20,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sono superiori a quelli riscontrati negli ambienti lavorativi ( $17,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Le concentrazioni hanno la stessa variabilità nei confronti binari, sia tra *indoor* ed *outdoor*, sia tra *indoor* e campionamenti personali.

*Parole chiave:* aldeidi, aria urbana, *indoor*, *outdoor* esposizione personale, test binomiale.

**Summary** (*Formaldehyde in air of indoor and outdoor environments of urban area, relationships man's exposure*). This study presents the results of man's exposure to formaldehyde, carried out in *indoor* and *outdoor* environments in the city of Ferrara. The processes were obtained on average concentration measurements carried out for one month by *indoor*, *outdoor* and personal samplings. Concentration values obtained by personal samplings (PE) were compared to both *outdoor* and *indoor* values, the latter including domestic and working environments. The results showed that there was a significant difference between formaldehyde concentrations *outdoor* and PE ( $p = 0,03 < \alpha = 0,05$ ), while a significant difference was not found between *indoor* and PE. *Indoor* values (values as average of 38 samples) were  $19,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , *outdoor* ones were  $6,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  and PE  $19,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . The average *indoor* value in domestic environments ( $20,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) was higher than the value found in working environments ( $17,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Binary comparisons showed that *indoor* and *outdoor*, together with *indoor* and personal samplings, display the same variability of formaldehyde concentrations.

*Key words:* aldehydes, urban air, *indoor*, *outdoor* personal exposures, binomial test.

## INTRODUZIONE

Le aldeidi sono sostanze organiche contenenti il gruppo CHO derivante dalla prima ossidazione degli alcoli. Si tratta di composti carbonilici dovuti alle emissioni dei processi industriali, ai gas di scarico dei motori a scoppio, ai prodotti di foto-ossidazione di idrocarburi [1], alle emissioni degli inceneritori, ma anche ai materiali da costruzione, ai prodotti di consumo, all'arredamento delle abitazioni, delle scuole e degli uffici, in particolare, rilasciati dai mobili [2-4]. Fra le aldeidi monitorate, la formaldeide che appartiene al gruppo della specie assorbente dei processi fotochimici primari nella contaminazione dell'aria [5, 6] è da anni oggetto d'attenzione sanitaria per la sua evidenza tossicologica. Già dal 1983 l'Italia si era posta la problematica sul potere cancerogeno della sostanza nell'ambiente di lavoro e, comunque, per l'esposizione *indoor* dovuta soprattutto ai mobili

nuovi [7]. Un successivo Decreto Ministeriale del 1994 [8], inserisce la formaldeide tra le sostanze che devono essere sottoposte a campagne sperimentali di monitoraggio ambientale. Lo IARC la classifica come "cancerogeno Gruppo 1" [9]: il Rischio Unitario a seguito di esposizione inalatoria (*inhalation unit risk*), calcolato dall'EPA, è di  $1,3 \times 10^{-5}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [10]. L'Organizzazione Mondiale della Sanità raccomanda come linea guida per la qualità dell'aria un valore di  $0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$  (media/30 minuti). Questo valore è oltre un ordine di grandezza inferiore al valore di soglia previsto per il danno citotossico alla mucosa nasale [11].

Per quanto precedentemente detto, la formaldeide è presente in ambiente interno (*indoor*) ed esterno (*outdoor*); si comprende, quindi, la necessità di monitorarla ai fini di valutare e confrontare nei vari scenari l'esposizione personale (EP).

In questo lavoro, il problema è affrontato utilizzando i valori di concentrazione media mensile rilevati in *indoor* ed *outdoor* nella città di Ferrara, sotto l'ipotesi che non esista differenza significativa tra i due ambienti, cioè, che la formaldeide si comporti analogamente, sia come media che come variabilità, in entrambi. Per rendere più completa la valutazione, le concentrazioni di formaldeide sono state confrontate in ognuno dei due ambienti con l'esposizione diretta dell'uomo (EP), opportunamente monitorato in continuo.

## MATERIALI E METODI

Il monitoraggio continuo delle aldeidi (formaldeide, acetaldeide, acetone+acroleina, propionaldeide, N-butirraldeide, benzaldeide, isovaleraldeide, valeraleide) è stato effettuato per 30 giorni consecutivi su 38 persone scelte con opportuni criteri tramite questionari, che hanno permesso la raccolta di informazioni di tipo generale sulle abitudini, sui comportamenti e gli stili di vita adottati, sulle caratteristiche fisiche come l'età e il sesso, informazioni sulle attività svolte ed i luoghi frequentati quotidianamente. Su queste persone è stato posto fisicamente un campionatore di tipo passivo per la valutazione dell'EP; sono state anche raccolte informazioni circa gli edifici studiati: ubicazione con media - alta - bassa intensità di traffico veicolare, sui materiali da costruzione, sulla superficie, il numero di stanze, il tipo di arredamento, tipo di riscaldamento ecc.; parallelamente al campionamento di tipo passivo per la valutazione dell'EP è stato effettuato il monitoraggio nei seguenti scenari di vita:

- *indoor* di abitazioni private;
- *outdoor* di abitazioni private;
- *indoor* di ambienti di lavoro (uffici, scuole ecc.)
- *outdoor* di zone della città (vie, piazze, rotatorie, stazioni fisse di monitoraggio).

Ognuno degli scenari era monitorato in postazioni con campionatori passivi specifici per le aldeidi (radielli) fissi ed opportunamente allocati.

Il radiello è costituito da una cartuccia chemiadsorbente in rete cilindrica d'acciaio inossidabile (100 mesh) con un diametro pari a 5,9 mm contenente 900 mg di Florisil (35-50 mesh) rivestito con 2,4 DNP

(2,2-dinitrofenilidrazina). La cartuccia è contenuta in corpo diffuso cilindrico di polietilene microporoso sintetizzato, montato su un supporto di policarbonato.

La cartuccia adsorbente, dopo il campionamento, è stata desorbita con 2 ml di acetonitrile (Riedel-de Haen) per cromatografia, sottoponendola per 30 minuti ad agitazione meccanica.

Le determinazioni analitiche delle aldeidi sono state effettuate con il metodo dello standard esterno mediante cromatografia liquida (HPLC). La calibrazione è stata fatta attraverso iniezione diretta di standard di idrazoni preparati in acetonitrile (Supelco).

Le analisi quali-quantitative sono state effettuate utilizzando un HPLC (Agilent Technologies 1100 series) con rivelatore UV, equipaggiato con una colonna impaccata Restek Ultra C18 (5 µm, 4,6 mm x 250 mm).

Il volume d'ogni singolo campione iniettato era di 20 µl. Le condizioni di eluizione impiegate sono state le seguenti: flusso della fase mobile acqua/acetonitrile 1,9 ml/min con un rapporto percentuale 62/38 per i primi 5 min, poi con un gradiente di eluizione per 19 min con un incremento dell'acetonitrile al 100%.

La determinazione analitica delle aldeidi è stata effettuata con un rivelatore UV della lunghezza d'onda di 365 nm.

Sulla base dei dati disponibili si è proceduto all'elaborazione statistica. Sono stati costruiti i campioni della concentrazione media mensile della formaldeide rilevata nelle postazioni:

- EP;
- *indoor*;
- *outdoor*.

I dati provenienti dall'interno di abitazioni e di luoghi di lavoro, così come quelli relativi all'*outdoor* abitativo, sono stati analizzati separatamente.

Ogni campione è stato descritto statisticamente attraverso la media, la concentrazione mediana; l'asimmetria e la varianza di ogni distribuzione; la varianza è intesa come misura di dispersione intorno alla media (persistenza e/o stazionarietà, in generale, variabilità).

I risultati dell'analisi statistica delle concentrazioni di formaldeide rilevate nei tre scenari sono riportati in *Tabella 1*. Nella stessa, per completezza d'informazione, sono riportate le statistiche delle aldeidi, determinate assieme alla formaldeide.

**Tabella 1** | Statistica delle concentrazioni delle aldeidi monitorate per un mese nella città di Ferrara

Aldeidi (µg/m³)	Media			Mediana			Asimmetria			Varianza		
	<i>Indoor</i>	<i>Outdoor</i>	EP	<i>Indoor</i>	<i>Outdoor</i>	EP	<i>Indoor</i>	<i>Outdoor</i>	EP	<i>Indoor</i>	<i>Outdoor</i>	EP
Formaldeide	19.5	6.9	19.9	15.5	3.8	20.0	2.5	3.8	0.9	202.3	95.8	129.4
Acetaldeide	11.0	4.2	15.3	9.0	2.4	14.0	1.3	2.4	0.8	50.9	37.0	74.1
Acetone+acroleina	20.5	6.7	24.4	20.0	3.8	25.5	1.5	3.8	1.0	169.8	108.1	275.1
Propionaldeide	2.7	1.2	5.7	2.0	0.5	3.0	1.2	0.5	4.5	5.2	5.6	117.1
N-Butirraldeide	11.2	6.3	14.8	9.0	2.7	10.5	1.5	2.7	1.4	94.2	196.0	170.9
Benzaldeide	2.1	0.1	1.3	0.7	0.1	1.2	4.3	0.1	0.6	18.2	0.4	1.2
Isovaleraldeide	1.1	0.2	1.7	0.8	0.1	1.0	3.1	0.1	2.3	2.1	0.1	5.7
Valeraldeide	2.5	0.5	2.4	1.7	0.5	1.2	2.3	0.5	0.9	7.4	0.8	5.4

EP: esposizione personale.

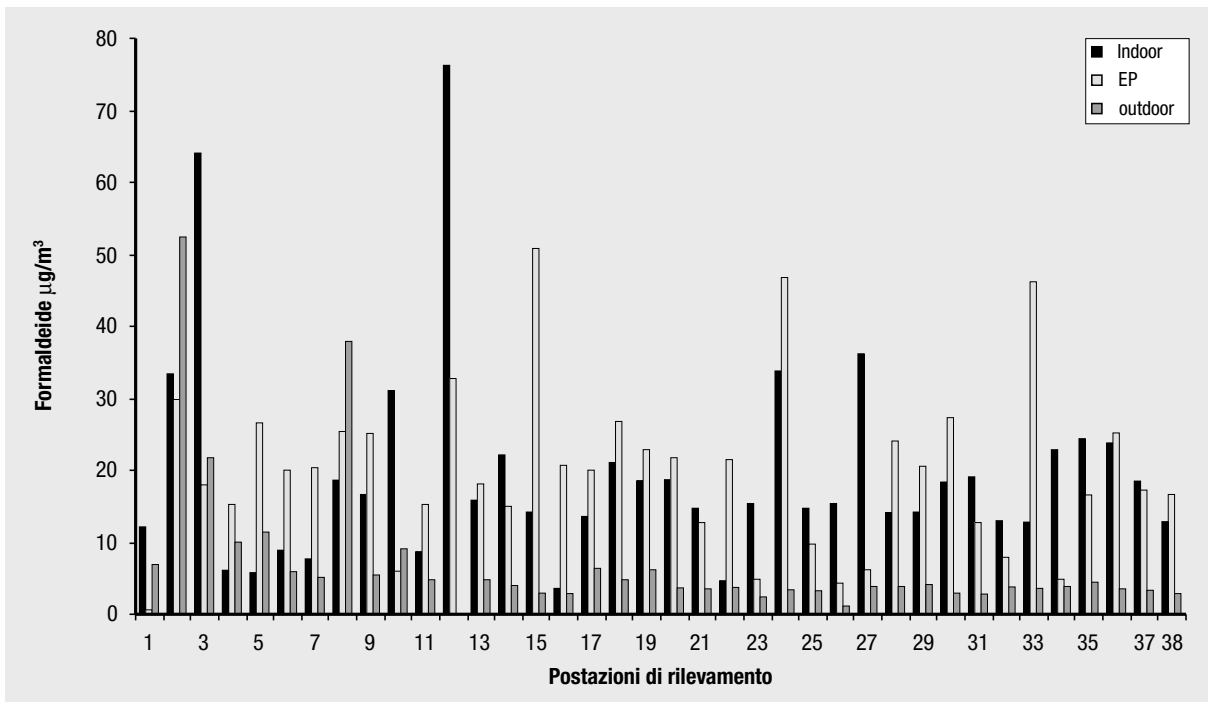


Fig. 1 | Concentrazione media mensile della formaldeide in indoor, outdoor, EP (esposizione personale). Le concentrazioni sono espresse in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Ogni campione è costituito da 38 valori.

L'esistenza di differenze significative tra le coppie:

- indoor contro outdoor;
- indoor contro EP;
- outdoor contro EP.

sia della concentrazione media della formaldeide, sia della sua variabilità (varianza), è stata valutata con il test binomiale [12]. L'ipotesi nulla ( $H_0$ ) è che le osservazioni appartenenti a due insiemi siano distribuite con la stessa funzione cumulativa, cioè, che la probabilità ( $p$ ) che la distribuzione  $X_A$  sia maggiore ( $>$ ) della distribuzione  $X_B$  è uguale alla probabilità ( $p$ ) che la distribuzione  $X_A$  sia minore ( $<$ ) della distribuzione  $X_B$ :

$$p(X_A > X_B) = p(X_A < X_B);$$

cioè, non esiste differenza significativa tra le coppie al livello di probabilità  $\alpha = 0,05$ .

Il test si applica a ciascuna delle suddette coppie; l'applicazione produce un valore di probabilità ( $p$ ) che, nella fattispecie, si confronta con un valore nella tavola di probabilità del test binomiale. L' $H_0$  si rifiuta quando  $p < \alpha$ ; cioè, quando  $p$  cade nella zona di rifiuto.

Il grafico in *Figura 1* mette a confronto l'andamento della concentrazione media della formaldeide rilevata in indoor, outdoor, EP.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

Esaminando i valori di concentrazione mediana per ciascuna delle aldeidi determinate (*Tabella 1*), risulta che le concentrazioni più elevate sono quella dell'acetone+acroleina (somma dei 2 inquinanti) e quella della formaldeide sia in indoor, sia outdoor sia in EP.

L'asimmetria della distribuzione dell'acetone+acroleina è meno marcata di quella della formaldeide nell'indoor. Le concentrazioni mediane dei restanti inquinanti sono notevolmente più basse in entrambi gli ambienti.

Nella stessa tabella è riportata la statistica effettuata sul campione EP. Anche in questo caso, la concentrazione mediana EP segue la graduatoria delle restanti concentrazioni mediane.

La variabilità della formaldeide nei tre scenari si presenta, ordinatamente, più elevata in indoor (var = 202,3) che in EP (var = 129,4) ed in outdoor (var = 95,8). Analogamente a quanto riscontrato per le concentrazioni, la variabilità di EP si colloca in posizione intermedia tra indoor ed outdoor.

Nell'indoor-abitazione ( $20,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) si trovano, mediamente i valori di concentrazione mediana più alti che negli indoor-lavorativi ( $17,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e più che doppi rispetto all'outdoor-abitazione ( $10,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Analoghi andamenti sono riscontrati in letteratura [2] dove si evidenzia che la formaldeide nell'aria indoor presenta livelli di concentrazione più elevati. Per quel che riguarda la variabilità, la formaldeide si presenta più stazionaria nell'indoor-lavorativo (var = 85,9) che all'interno ed all'esterno dell'abitazione, ordinatamente, (var = 320,8) e (var = 111,0).

Esiste differenza significativa delle concentrazioni medie della formaldeide, sia tra indoor-outdoor, sia tra outdoor-EP ( $p = 0,03 < \alpha = 0,05$ ); le concentrazioni più alte, determinate nell'EP rispetto all'outdoor, indicano che le sorgenti indoor contribuiscono ed in alcuni casi dominano l'EP; non esiste, viceversa, differenza significativa tra le

concentrazioni in *indoor* ed EP ( $p = 0,15 > \alpha = 0,05$ ). La formaldeide è analogamente persistente nei confronti, ordinatamente, *indoor-outdoor* ed *indoor-EP*, mentre esiste differenza significativa di persistenza tra *outdoor* ed EP ( $p = 0,03 < \alpha = 0,05$ ), probabilmente attribuibile alla più variegata tipologia degli ambienti *outdoor*.

Il grafico (Figura 1) riporta gli andamenti della concentrazione media della formaldeide nelle postazioni esaminate. Tra queste, le postazioni *indoor* n. 3, 12 e 27 mostrano valori che si discostano in maniera molto ampia dalla media per la presenza di fumatori all'interno di abitazioni private. Analogamente per EP (postazioni n. 15, 24 e 33) la presenza di fumatori allontana i valori dalla media. Queste situazioni "limite" dimostrano la variabilità del fenomeno espositivo nella popolazione e sottolineano quanto sia importante conoscere le abitudini, il comportamento, e lo stile di vita della popolazione in quanto fattori importanti che influenzano l'esposizione inalatoria. L'andamento dell'EP si

colloca per circa il 45% delle postazioni, in posizione intermedia tra gli andamenti *outdoor* ed *indoor*, questo ultimo, evidentemente con le concentrazioni più alte.

Il lavoro descritto ha portato a quantificare ed a valutare nei vari scenari di vita le concentrazioni delle aldeidi in una città di medie dimensioni ed a medio traffico veicolare; in particolare, è stata studiata la formaldeide perché di particolare interesse sanitario per la sua evidenza tossicologica. Questa, tra le aldeidi monitorate, raggiunge la concentrazione mediana massima in *indoor* e, in particolare, nell'interno delle abitazioni.

I risultati indicano la necessità di più capillari rilevamenti, soprattutto in *indoor* di aree metropolitane, per disporre di una piattaforma informativa per la valutazione del rischio inalatorio della popolazione.

Ricevuto il 30 marzo 2006.

Accettato il 20 giugno 2006.

### Bibliografia

1. Bakeas BE, Argyris DI, Siskos PA. Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece. *Chemosphere* 2003;52:805-13.
2. Clarisse B, Laurent AM, Seta N, Le Moullec Y, El Hasnaoui A, Momas I. Indoor aldehydes: measurement of contamination levels and identification of their determinants in Paris dwellings. *Environ Res* 2003;92:245-53.
3. HO KF, Lee K F, Louie P, Zou SC. Seasonal variation of carbonyl compound concentrations in urban area of Hong Kong. *Atmos Environ* 2002;36:1259-65.
4. Morrison GC, Nazaroff WW. Ozone interactions with carpet: secondary emission of aldehydes. *Environ Sci Technol* 2002;36:2185-92.
5. Niki H, Daby E, Weinstock B. Mechanisms of smog reactions. *Adv Chem* 1972;113:16.
6. Seinfeld J. H.. *Air pollution physicals and chemical fundamentals*. New York: McGraw-Hill Book Company; 1975.
7. Italia. Ministero della Salute. Circolare 22 giugno 1983 n. 57. *Usi della formaldeide. Rischi connessi alle possibili modalità di impiego*. Disponibile all'indirizzo: <http://www.sanita.it>.
8. Italia. Decreto Ministeriale 15 aprile 1994. Norme tecniche in materia di livelli e di stati di attenzione e di allarme per gli inquinanti atmosferici nelle aree urbane, ai sensi degli articoli 3 e 4 del DPR 24 maggio 1988, n. 203, e dell'art. 9 del DM 20 maggio 1991. *Gazzetta Ufficiale* n. 107, 10 maggio 1994.
9. International Agency for Research of Cancer. *Formaldehyde, 2-butoxy- ethanol and 1-tert-butoxy-2-propanol*. Disponibile all'indirizzo: <http://www-cie.iarc.fr/htdocs/announcements/vol88.htm>. Ultima consultazione 01/04/2006.
10. Environmental Protection Agency (US). *Carcinogenity assessment (II)*. United States Environmental Protection Agency (USEPA): Washington, DC; 1997. Disponibile all'indirizzo: <http://www.epa.gov/iris/subst/0419.htm>. Ultima consultazione 01/04/2006.
11. World Health Organization. *Air Quality Guidelines for Europe*. Copenhagen: WHO; 2000.
12. Hoel PG. *Introduction to Mathematical Statistics*. IV edizione. New York: Wiley; 1971.