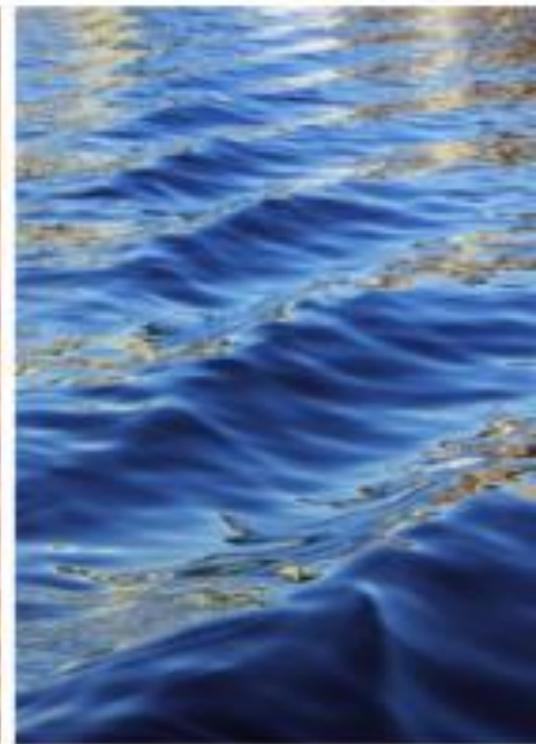




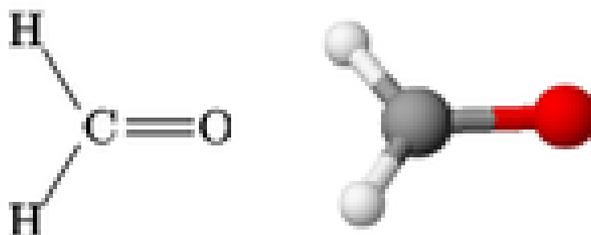
ECR
ECOCHIMICA ROMANA

Accertamento
analitico del
rischio
espositivo da
Formaldeide



Cosa è la Formaldeide

- La formaldeide è la più semplice tra le aldeidi ed ha formula chimica CH_2O .



- E' un gas incolore, volatile dall'odore pungente, irritante per le mucose e tossico.
- Inquinante ubiquitario che si trova dappertutto nello stesso tempo

Formaldeide in ambienti di lavoro

Le principali fonti espositive per la popolazione generale sono i processi di combustione (scarico dei veicoli, centrali elettriche, inceneritori, stufe), il fumo di sigaretta, vernici e coloranti, cosmetici, cibi affumicati o fritti.

Le principali fonti espositive di origine occupazionale derivano dagli impieghi della formaldeide: nella produzione di vari tipi di resine sintetiche, urea e melammina (per prodotti plastici, adesivi e schiume isolanti); verniciatura e lavorazione del legno e dei mobili; per la sua proprietà battericida viene impiegata nei disinfettanti, negli insetticidi, nei fungicidi e nei deodoranti con il nome di "formalina".

Impiegata in tutto l'ambito medico-sanitario come conservante, disinfettante e fissativo di larghissimo uso in tutte le scienze biologiche e naturali (es. conservazione di materiale biologico, sterilizzante per le apparecchiature endoscopiche).

La formaldeide rientra nelle sostanze oggetto di modifica della relativa classificazione ai sensi del Regolamento (CE) n. 1272/2008 (Regolamento CLP). Tale modifica è normata dai Regolamenti **CEE/UE 05/06/2014 n° 605** e **CEE/UE 23/03/2015 n° 491**.

- Dal 1° gennaio 2016 la formaldeide è passata dalla categoria

H351: CANCEROGENO SOSPETTATO DI PROVOCARE IL CANCRO



H350 “PUÒ PROVOCARE IL CANCRO” CARC. 1B;

La riclassificazione ha immediate conseguenze:

- ✓ Per le Aziende: aggiornare il DVR, con particolare riferimento alla Valutazione dei Rischi di esposizione ad Agenti Chimici/cancerogeni;
- ✓ per il MC, individuati i lavoratori esposti a rischio adeguando il protocollo sanitario e attivare, se ritenuto necessario, il registro degli esposti.

Più in generale si andranno a :

- ✓ Rilevare analiticamente i livelli di esposizione;
- ✓ Studiare le misure tecniche, organizzative, procedurali che si possono introdurre per il contenimento dei rischi;
- ✓ Verificare la possibilità di eliminazione alla fonte della sostanza;
- ✓ Verificare l'applicazione degli obblighi formali previsti dal D.Lgs 81/08, Titolo IX, Capo II (Protezione da agenti cancerogeni e mutageni): registro degli esposti, informazione e formazione.



Scientific Committee on Occupational Exposure Limits UE raccomanda un TWA (su 8h) 0.3 ppm (0.369 mg/m³) ed uno STEL 0.6 ppm (0.738 mg/m³); classifica la formaldeide come cancerogeno di gruppo C, genotossico.



American Conference of Governmental Industrial Hygienists propone un TLV Ceiling di 0,3 ppm (0,37 mg/m³); esso consiglia una concentrazione che non dovrebbe essere superata neanche per un istante e considera gli effetti tossicologici



National Institute for Occupational Safety and Health propone REL TWA (Recommended Exposure Limit) di 0,016 ppm (0,02 mg/m³) ed un TLV Ceiling di 0,1 ppm (0,123 mg/m³); prende in considerazione il rischio cancerogeno

Valori limite

Determinazione della formaldeide con Campionamento attivo indoor

**le strategie
valutative
previste dalle
norme vigenti**

ISO 16000-3:2011

Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air and test chamber air – Active sampling method

UNI EN ISO 16000-2:2006

Strategie di campionamento per la formaldeide

UNI EN ISO 16000-1:2006

Aspetti generali della strategia di campionamento

UNI EN 689:1997

Valutazione dell'esposizione per inalazione a composti chimici – confronto con valori limite e strategia di misurazione

UNI EN 482:2015

Requisiti generali riguardanti le prestazioni delle procedure per la misura degli agenti chimici

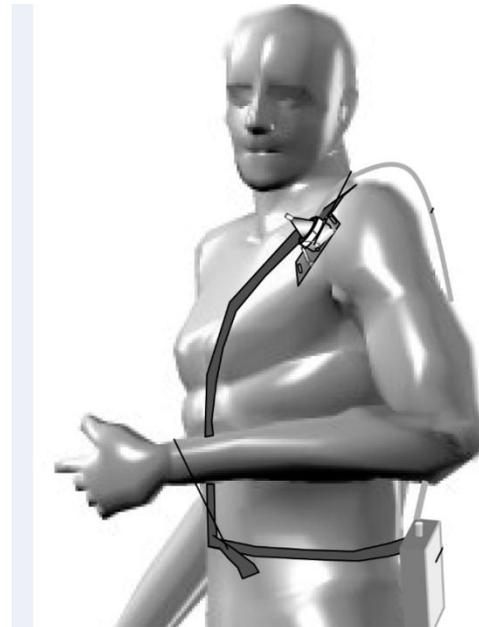
Fasi di campionamento

- Camp.to su intero turno lav.vo: si monitorano tutte le fasi di lavorazione
- Camp.to su una porzione di turno lav.vo: rappresentativo qualora l'emissione dell'inquinante sia costante durante tutta la giornata lavorativa
- Camp.to in condizioni peggiorative: si campiona selezionando il periodo nel quale sono identificabili episodi con esposizioni più elevate
- Misurazioni periodiche di controllo

La valutazione dell'esposizione alla formaldeide, può prevedere

Campionamenti di tipo personale

Campionamenti di area su postazione fissa



Il numero minimo di campioni, per esposizione omogenea, può essere definito in funzione di un prospetto “guida”

prospetto A.1

Numero minimo di campioni per turno in relazione alla durata del campionamento

Durata del campionamento	Numero minimo di campioni per turno
10 s	30
1 min	20
5 min	12
15 min	4
30 min	3
1 h	2
≥ 2 h	1

Diventa evidente che campionamenti brevi, nonché istantanei, si traducono in un aumento del numero minimo di campioni singoli.

- **fino a 5m si utilizzano dispositivi di screening a lettura diretta;**
- **per tempi di camp.to maggiori si impiegano principi di misura che prevedono analisi di laboratorio (da 15 a 60m campioni su fiale; ≥1h campioni su filtro).**

Definire in modo chiaro lo scopo di una misurazione con l'obiettivo:

- **verificare la conformità con il valore guida**
- **per determinare le concentrazioni massime**
- **per verificare l'efficienza degli interventi di bonifica**
- **determinare la concentrazione media su un periodo di tempo più lungo**



**L'OMS riconosce come
metodo analitico per la
determinazione della
formaldeide la norma**

ISO 16000-3:2011

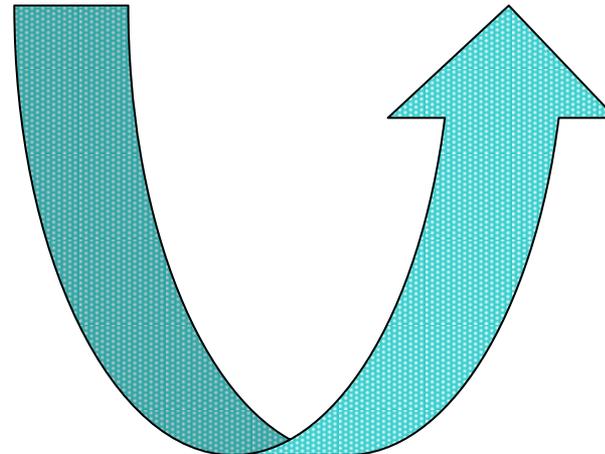


Dalla UNI EN ISO 16000-2:2006, poiché la formaldeide è Tossica per contatto con la pelle/Tossica se inalata, la sua concentrazione rispetto al valore di riferimento, può essere determinata mediante *misure di breve termine* rispettando le seguenti condizioni e con l'ausilio di una delle seguenti tecniche :

CONDIZIONI AMBIENTALI



prima del campionamento, ventilare le stanze naturalmente ed intensamente per 15 min



se l'ambiente è dotato di un sistema di ventilazione forzata riscaldamento ad aria e/o aria condizionata, il sistema deve essere messo in funzione in condizioni normali, per 3 ore prima del monitoraggio



Mantenere chiuse le finestre per almeno 8 ore; eseguire successivamente il camp.to per un periodo di 30m

Metodi per la misura della formaldeide

- *Camp.to attivo:* breve-termine (5m – 60m)/lungo termine(1h – 24h): si impiegano fiale di gel di silice rivestite con **DNPH 2,4 Dinitrophenyl-hidrazine** (valutazione del TWA e del TLV-C)
- *Camp.to passivo:* lungo-termine si utilizza un campionatore diffusivo contenente una cartuccia rivestita con DNPH (simmetria radiale e/o simmetria assiale); (valutazione del TWA)
- *Analizzatori a celle elettrochimiche:* forniscono immediata indicazione dei livelli di inquinante aerodisperso attraverso un sensore elettrochimico; sono strumenti di facile impiego che consentono anche un monitoraggio continuo dell'inquinante; misurano inoltre i dati di UR% e T; (valutazione del TLV-C).
- *Metodi per test di screening:* impiegano delle fiale colorimetriche a lettura diretta; possono dare informazioni istantanee sulla necessità di eseguire ulteriori misure.

La formaldeide è un inquinante ubiquitario difficilmente eliminabile!!!

Pertanto è necessario, almeno in una fase iniziale, identificare il livello di fondo: è il valore di concentrazione in aria che tiene conto dei contributi dovuti alle sorgenti emissive, con l'esclusione del contributo proveniente dall'area potenzialmente contaminata.

COME SI STIMA IL LIVELLO DI FONDO INDOOR?

Bisognerebbe far riferimento ad edifici posizionati in siti certamente non contaminati, considerando edifici limitrofi con le stesse caratteristiche costruttive ed abitative, ma vista la natura ubiquitaria della formaldeide



La concentrazione di fondo può variare sia da un edificio all'altro che nel tempo, all'interno dello stesso edificio.



Il bianco si posiziona OUTDOOR, su un'area non contaminata

- ✓ La metodica per la determinazione della formaldeide in ambienti di lavoro e' descritta nella ISO 16000-3:2011
- ✓ Il metodo è specifico per la determinazione della formaldeide e di altri composti carbonilici in un range di concentrazioni tra 0,001 mg/m³ fino a circa 1 mg/m³.
- ✓ Il campionamento che dà una stima del TWA può essere
 - di lunga durata (1 h-24 h)
 - di breve durata (5-60min)

- ✓ Il campionamento viene effettuato mediante fiale contenenti silice derivatizzata con 2,4 dinitrofenilidrazina.

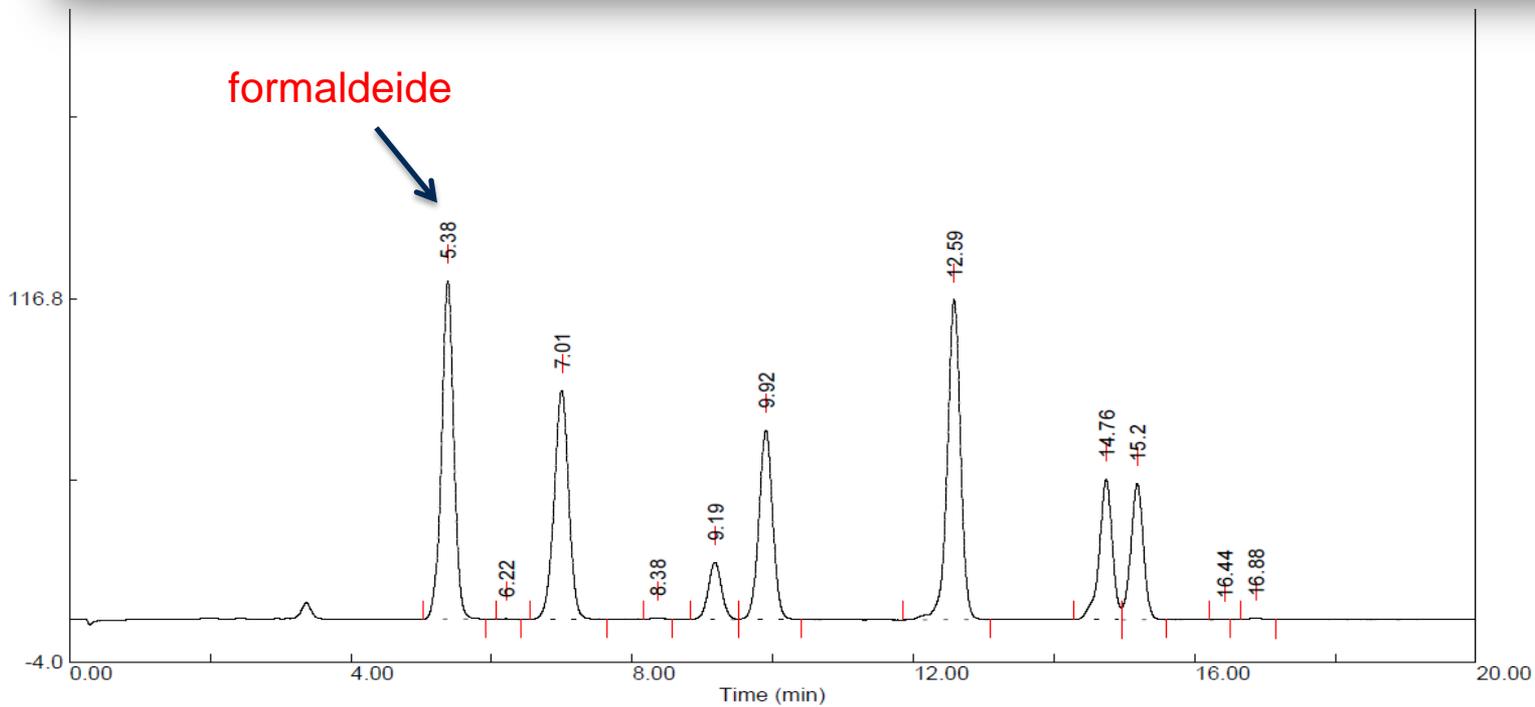
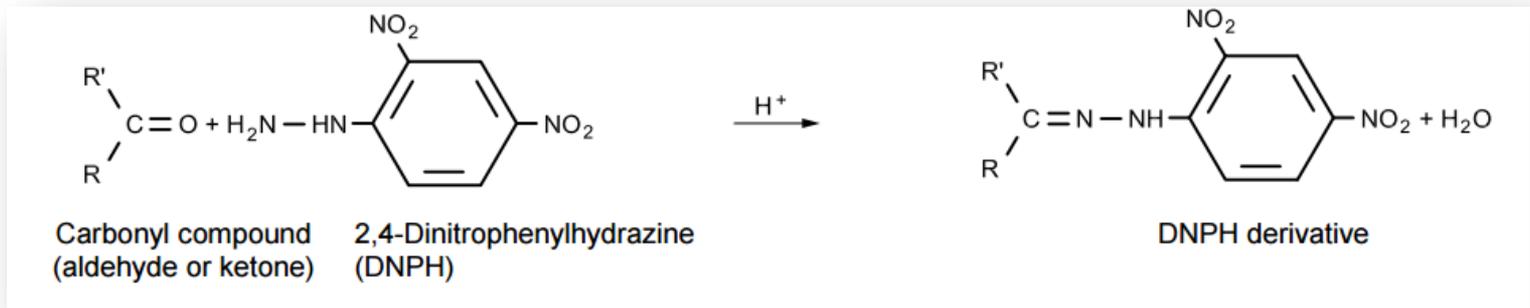


- ✓ Il desorbimento avviene utilizzando Acetonitrile come solvente di estrazione.
- ✓ Le fiale vengono campionate impiegando flussi da 0,5 L/min a 1,2 L/min

Esecuzione del Bianco da campo:

- ✓ Per n. campioni <10, un bianco
- ✓ Per n. campioni >10, i bianchi devono essere rappresentativi del 10% della totalità dei campioni

- La formaldeide viene analizzata e quantificata dall'idrazone formato, mediante cromatografia liquida (HPLC) accoppiata a rivelatore spettrofotometrico UV.



La formaldeide viene analizzata in HPLC poiché è una sostanza termolabile si decompone ad alte temperature e come molte molecole organiche cromofore, assorbe nell'UV (la derivatizzazione con la DNPH, rende rilevabile l'idrazone formatosi).

Il metodo oltre alla formaldeide consente di determinare altri composti carbonilici in aria.

acetaldehyde
acetone
benzaldehyde
butyraldehyde
capronaldehyde

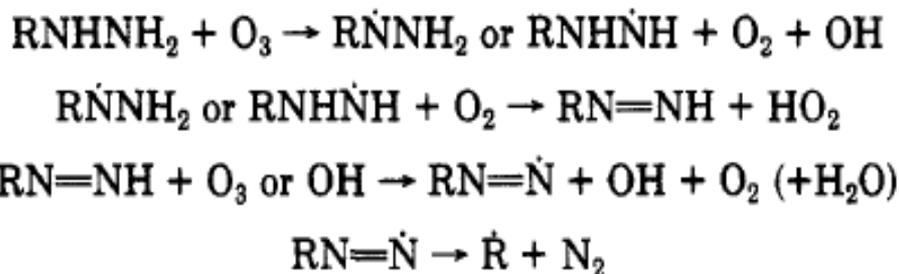
2,5-dimethylbenzaldehyde
formaldehyde
isovaleraldehyde
propionaldehyde

m-tolualdehyde
o-tolualdehyde
p-tolualdehyde
valeraldehyde

Con un volume medio di campionamento di circa 300 L si raggiunge un Limite di rilevabilità $<0.001 \text{ mg/m}^3$, nel pieno rispetto del range di applicabilità del metodo.

Interferenza dell'Ozono

- ✓ Elevati livelli di Ozono nell'aria possono portare interferenze negative nel campionamento della formaldeide, determinandone una sottostima
- ✓ L'ozono reagisce sia con la 2,4-DNPH che con il corrispondente idrazone*

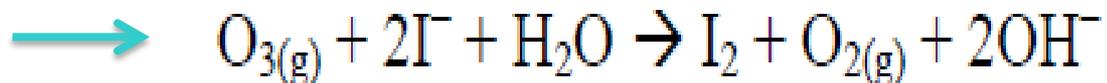


- ✓ La reazione con il derivatizzante porta alla formazione di azoto ed acqua.
- ✓ La significatività dell'interferenza dipende dai valori di ozono presenti nell'ambiente. Interferenze significative sono state osservate fino a valori di ozono e formaldeide tipici di ambienti di lavoro puliti (2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ rispettivamente)

*Arnts R.R., Tejada, S.B. Environ. Sci. Technol. 1989, 23, 1428-1430.

Interferenza dell'Ozono

- ✓ Per evitare tale interferenza a monte della cartuccia adsorbente, si posiziona una precartuccia di ioduro di potassio (usata come scrubbers)

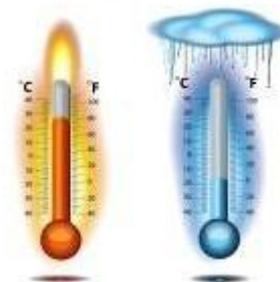


- ✓ Con l'ausilio di tali dispositivi è possibile ridurre l'ozono presente ad ossigeno il quale non consumerà quindi il derivatizzante presente nella fiala portando ad eventuali errori e sottostime.

La valutazione dei parametri microclimatici, può essere di supporto sia alle strategie di monitoraggio che di interpretazione dei risultati analitici degli inquinanti chimici nell'ambiente *indoor*.

Fattori che influenzano microclima e quindi anche gli inquinanti

- ✓ Umidità relativa (UR)
- ✓ Temperatura dell'aria (T_a)
- ✓ Velocità dell'aria (V_a) e ricambio di aria naturale o forzato;
- ✓ Temperatura delle superfici (T_s)
- ✓ Temperatura media radiante (T_{mr})

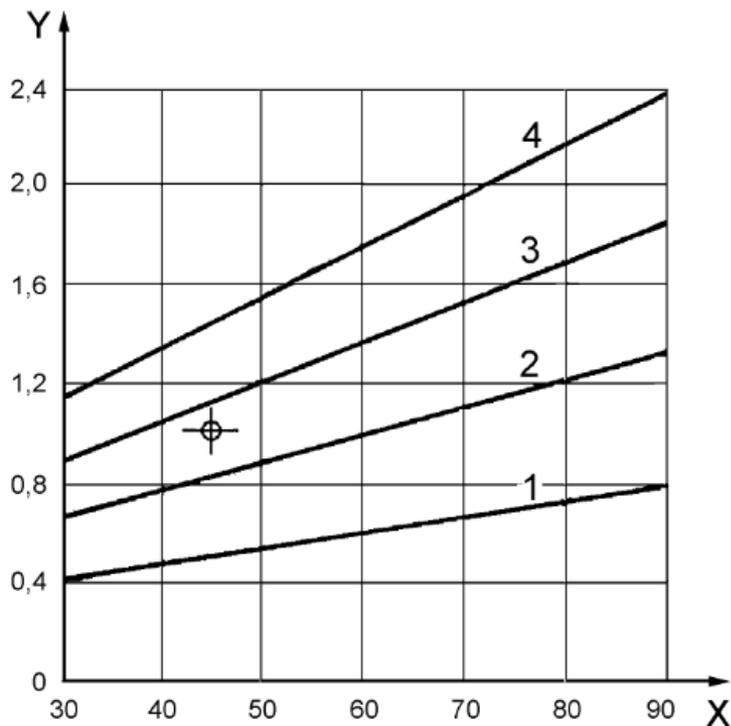


La presenza di inquinanti in ambienti *indoor* è fortemente influenzata dalle caratteristiche costruttive, dalle condizioni microclimatiche, dai ricambi di aria, dall'attività svolta e dalle sorgenti presenti

Si riporta una caratterizzazione dei principali fattori

Umidità relativa	In un ambiente indoor le sorgenti di umidità sono: presenza di persone, attività delle persone occupanti l'ambiente (cottura, lavaggio, bagni, docce, innaffiamento), materiale da costruzione	La concentrazione di formaldeide cresce all'aumentare dell'umidità in un intervallo di temperatura
Temperatura	In un ambiente indoor, l'influenza della temperatura sugli inquinanti va valutata caso per caso; inoltre è necessario distinguere la temp.ra dell'aria dalla temp. delle superfici (arredi, pareti, etc;)	Per la formaldeide è stato dimostrato che la velocità di emissione raddoppia con un incremento di T di 7°C o con un aumento di umidità da 30% a 70% alla temp.ra di 22°C. Pertanto un incremento di temp.ra e/o di umidità determina un aumento dell'inquinante.
Aerazione – Velocità dell'aria	La ventilazione/aerazione ha effetti sulla concentrazione e distribuzione degli inquinanti indoor, ma anche sull'umidità e sulla temperatura che a loro volta influiscono sui contaminanti. L'aerazione dovrebbe essere tale da non immettere contaminanti <i>outdoor</i> , e rimuovere/diluire quelli <i>indoor</i> .	Così come per tutti gli inquinanti <i>indoor</i> , anche per la formaldeide non è possibile stabilire il numero minimo di ricambi orari

ISO 16000-2:2004(E)



Il grafico mostra come aumentando umidità e temperatura, l' emissione di formaldeide aumenta considerevolmente

Key

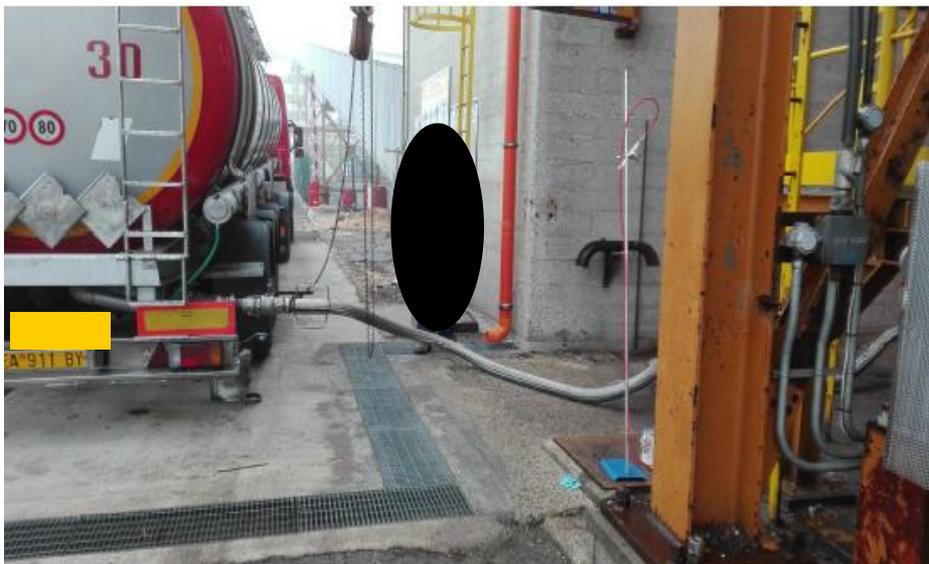
X relative humidity, H , in percent
 Y factor K

- 1 temperature = 15 °C
- 2 temperature = 20 °C
- 3 temperature = 25 °C
- 4 temperature = 30 °C

Riportando una ns. esperienza lavorativa su realtà industriale, eseguendo sia campionamenti indoor (uffici lontani dal sito produttivo) che outdoor (in prossimità della possibile sorgente di formaldeide), si è riscontrata una concentrazione di inquinante di seguita schematizzata

Postazione	Concentrazione formaldeide [mg/m3]
Ufficio	0.010
Ufficio	0.011
Ufficio	0.012
Postazione lavoro esterna in prossimità della sorgente	0.008
Postazione lavoro esterna in prossimità della sorgente	0.007
Postazione autobotte	0.106

Negli uffici si è rilevata una esposizione paragonabile a quella rilevata presso le postazioni esterne in vicinanza di lavorazioni con formaldeide. E' bene precisare inoltre che la lavorazione del prodotto contenente formaldeide avviene a ciclo chiuso e l'unico momento di una maggiore esposizione si verifica durante lo scarico da una autobotte.



Le nostre campagne di inquinamento indoor, per completezza d'indagine, possono prevedere la determinazione anche di altri agenti chimici, fisici e biologici;

- ✓ Particolato
- ✓ Radon
- ✓ Amianto
- ✓ COV
- ✓ Agenti biologici (allergeni indoor)
- ✓ Prodotti della combustione (CO, NOX, SO₂)
- ✓ POP'S (inquinanti organici persistenti Diossine, Furani, PCB, Pesticidi, etc;)
- ✓ Parametri microclimatici



Perché abbiamo Accreditato il metodo ISO 16000-3:2011?

ISO (*International Organization for Standardization*)

L'**Organizzazione internazionale per la normazione** è la più importante organizzazione a livello mondiale per la definizione di norme tecniche

- Metodo, recentemente revisionato
- Il metodo fornisce dati di validazione
- Metodo di un Organizzazione Internazionale
- Metodo riconosciuto anche dalla Federazione Nazionale dell'Industria Chimica (FEDERCHIMICA) 
- Unico Laboratorio prove privato, Accreditato con la ISO 16000-3

GRAZIE PER L'ATTENZIONE

m.panfili@ecochemicaromana.it

Soluzioni efficaci ad impatto e costo zero!!!

Le piante che più spesso vengono riscontrate come piante purificanti sono la Palma Areca, le Felci, lo Spatifillo, l'Anthurium, la Dracena, l'Edera

