

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI

Facultatea de Știința și Ingineria Mediului

Școala Doctorală Știința Mediului

**Contribuții la studiul evaluării concentrației de
aldehide și acizi organici din locuințe și birouri**

-REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT-

Doctorand: Raluca Diodiu

Conducători științifici:

Prof. Dr. Constantin Cosma

Prof. Dr. Hab. Lucian Copolovici

CLUJ-NAPOCA

2017

Cuprins

Capitolul 1 – Introducere.....	6
1.1. Problematika abordată.....	7
1.2. Obiectivele tezei.....	8
Capitolul 2 – Studiu de literatură.....	10
2.1. Sursele în aerul din interior ale compușilor de interes.....	11
2.2. Efectele asupra sănătății ale compușilor de interes	13
2.3. Concentrații limită propuse pentru compușii de interes.....	15
2.4. Investigații precedente privind calitatea aerului din interior.....	16
2.4.1 Situația în Europa privind calitatea aerului din interior.....	16
2.4.2. Stadiul actual al cunoașterii privind concentrația de compuși de interes.....	20
Capitolul 3 – Materiale și metode.....	26
3.1. Tehnici analitice utilizate în cadrul tezei.....	27
3.2. Prelevarea probelor de aer.....	31
3.2.1. Metoda de prelevare a aldehidelor	31
3.2.1.1. Metoda activă de prelevare a aldehidelor.....	32
3.2.1.2. Metoda pasivă de prelevare a aldehidelor.....	34
3.2.2. Metoda de prelevare a acizilor organici.....	36
3.2.2.1. Metoda activă de prelevare a acizilor organici.....	36
3.2.2.2. Metoda pasivă de prelevare a acizilor organici.....	37
3.3. Metodele analitice pentru determinarea aldehidelor și acizilor organici...41	
3.3.1. Metoda analitică de determinare a aldehidelor.....	41
3.3.2. Metoda analitică de determinare a acizilor formic și acetic.....	47
Capitolul 4 - Rezultate și discuții.....	52
4.1. Localizarea punctelor de prelevare.....	53
4.2. Studiu de caz 1 - Evaluarea concentrației de compuși de interes în aerul ambiental.....	54
4.3. Studiu de caz 2 - Evaluarea concentrației de compuși de interes în aerul din interiorul locuințelor.....	55
4.4. Studiu de caz 3 - Corelarea concentrațiilor de compuși de interes cu vechimea mobilei din locuințe.....	100

4.5. Studiu de caz 4 - Sursele compușilor de interes în locuințe.....	106
4.6. Studiu de caz 5 - Evaluarea concentrației de compuși de interes în birouri.....	112
4.7. Studiu de caz 6 - Comparare a două metode de prelevare folosite în determinarea concentrației de compuși de interes în aerul din interior.....	122
4.8. Studiu de caz 7 - Sursele compușilor de interes în birouri	125
4.9. Studiu de caz 8 - Riscul asupra sănătății dat de concentrațiile compușilor de interes în locuințe și birouri.....	130
4.10. Studiu de caz 9 - Comparare rezultate compuși de interes în locuințe și birouri cu rezultatele din literatura de specialitate.....	134
Capitolul 5 - Concluzii și cercetări viitoare	141
5.1. Concluzii finale.....	142
5.2. Direcții de cercetare viitoare.....	146
Listă abrevieri.....	147
Bibliografie.....	148
Anexe	156

Cuvinte cheie

- aer din interior,
- aldehide,
- formaldehidă,
- compuși carbonilici,
- compuși carboxilici,
- prelevare pasivă,
- prelevare activă

1. Introducere

1.1. Problematika abordată

Dacă cuantificăm orele de muncă la birou, de somn, de îndeplinire a diferitelor activități casnice, realizăm că petrecem majoritatea timpului în interior. S-a estimat că timpul petrecut în interiorul clădirilor poate ajunge până la 90% din timpul nostru. Agenția de Protecție a Mediului a Statelor Unite ale Americii (US EPA) estimează că o persoană primește aproximativ 75% din expunerea la substanțe chimice la domiciliu, ceea ce înseamnă că locurile pe care majoritatea oamenilor le consideră cele mai sigure, îi expun la cele mai mari cantități de poluanți periculoși.

Studiile epidemiologice au sugerat o asociere între gradul de poluare a aerului de interior și sănătatea sistemului respirator uman, în special la nivelul căilor respiratorii. Acestea din urmă sunt constant supuse acțiunii poluanților prezenți în aer, epiteliul căilor respiratorii reprezentând primul contact și totodată prima barieră a organismului împotriva poluanților prezenți în aer.

1.2. Obiectivele tezei

Prezenta teză de doctorat își propune să realizeze o evaluare a calității aerului din interior în ceea ce privește prezența unor compuși de interes și compuși carboxilici în locuințe și birouri situate în București – România. Studiile de caz din cadrul prezentei teze de doctorat s-au realizat în douăzeci de locuințe și trei clădiri de birouri (șase birouri) de-a lungul a mai multor campanii de prelevare ce s-au desfășurat pe parcursul anului 2015.

Compușii de interes monitorizați în cadrul acestei lucrări în probele de aer din interior și aer ambiental sunt: acetaldehidă, acid acetic, acetona, acroleină, benzaldehidă, butiraldehidă, crotonaldehidă, 2,5-dimetilbenzaldehidă, formaldehidă, acid formic, hexaldehidă, izovaleraldehidă, propionaldehidă, o-tolualdehidă, m-tolualdehidă, p-tolualdehidă și valeraldehidă.

Fiecare spațiu de interior este în mare măsură diferit față de alt spațiu interior, de aceea, în cadrul tezei, fiecare spațiu de interior în care se va realiza prelevarea va fi caracterizat din punct de vedere al mobilierului, compoziției plafonului, tipului de pardoseală, volumul încăperii, aparatura prezentă la momentul prelevării și alte potențiale surse de compuși de interes. Pentru locuințe, locuitorii vor complete un chestionar care să înglobeze aceste aspecte, iar în cazul birourilor, informațiile se vor lua de la serviciul administrativ al firmelor care își desfășoară activitatea în acele

spații. Toate acestea ne vor ajuta la caracterizarea fiecărui spațiu de prelevare în ceea ce privește concentrațiile de compuși de interes.

Pentru a putea avea o imagine cât mai completă asupra calității aerului din interior, se vor determina alături de concentrațiile compușilor de interes în interior și concentrațiile acestora în aerul ambiental. Astfel, se va putea realiza o comparație între concentrațiile determinate în studiile de caz în aerul din interior atât în locuințe cât și în birouri și concentrațiile obținute pentru aceiași compuși de interes pentru aerul ambiental.

Prin compararea concentrațiilor obținute în aerul din interior cu cele din aerul ambiental se va realiza raportul I/O (indoor/outdoor) care ne va furniza informații despre localizarea surselor compușilor determinați.

În cadrul tezei se vor realiza atât prelevări passive cât și prelevări active. Se vor alege mai multe puncte de prelevare în care se vor realiza concomitent ambele timpuri de prelevări. Comparând rezultatele provenite de la ambele metode se va putea evalua corelarea dintre cele două metode de prelevare.

Concentrațiile compușilor de carbonilici determinate în interior se vor analiza statistic și se va vedea ce corelație există între fiecare compus carbonilic în parte.

După determinarea concentrațiilor pentru compușii de interes pentru o anumită locuință sau birou se va estima mărimea de expunere care sunt supuse persoanele care locuiesc sau își desfășoară activitatea în locuințele și birourile în care s-a realizat prelevarea din studiile de caz.

Toate acestea ne vor da o imagine asupra calității aerului din interior în ceea ce privește prezența unor compuși de interes în locuințele și birourile în care se vor derula studiile de caz.

2. Studiu de literatură

2.1. Sursele în aerul de interior ale compușilor de interes

Compușii de interes sunt omniprezenți în mediu, având atât surse biogene cât și antropice. În atmosferă, compușii de interes sunt adesea formați prin reacția de oxidare a hidrocarburilor. Sursele de aldehide în locuințe includ: materiale de construcție, parchet laminat, adezivi, vopsele și solvenți, produse de uz casnic, și mobilier realizat din PAL, placaj și placaj cu adeziv de rășină realiză cu formaldehidă,

fumatul și focul deschis la sobe. Acizii organici pot apărea direct în aerul din interior sau pot fi emisi direct în aerul de interior de diverse materiale.

2.2. Efectele asupra sănătății ale compușilor de interes

Studii recente care urmăreau efectele expunerii oamenilor și animalelor la compușii de interes au arătat de cele mai multe ori efecte negative asupra sistemului respirator.

Dintre compușii de interes, cele care au prezentat efecte negative evidente asupra sănătății sunt formaldehida și acetaldehida. IARC integrează formaldehida în Group 1, însemnând că este carcinogen pentru oameni și acetaldehida în Group 2B, însemnând posibil carcinogen uman. US EPA integrează formaldehida în grupa B1, ca fiind: probabil carcinogen uman, bazându-se pe evidențe limitate în studiile cu subiecți umani. Acetaldehida este clasificată de US EPA în grupa B2, însemnând: probabil carcinogen uman cu suficiente evidențe de carcinogenitate la oameni.

2.3. Concentrații limită propuse pentru compușii de interes

Dintre compușii de interes pentru această teză, doar în cazul formaldehidei s-au încercat stabilirea unor limite a concentrației din aerul din interior sub forma unor recomandări. Astfel:

- WHO stabilește valoarea de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pentru o durată de expunere de 30 min;
- US EPA recomandă $55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pentru expunere de o oră și $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pentru expunere de 8 ore;
- Comisia Europeană, prin Proiectul INDEX, propune în 2005 concentrația de $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pentru o durată de expunere de 30 de minute și concentrația de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pentru o durată de expunere de o oră.

2.4. Investigații precedente privind calitatea aerului din interior

2.4.1 Situația în Europa privind calitatea aerului din interior

Mai multe proiecte privind calitatea aerului din interior au fost realizate în Europa în ultimii douăzeci de ani cu următoarele acronime: INDEX (2002-2004), AIRMEX (2003-2008), EnVIE (2004-2008), BUMA (2006-2009), SEARCH (2006-2009 și 2010-2013), HealthVent (2010-2012), EPHECT (2010-2013), OFFICAIR (2010-2013), și SINPHONIE (2010-2012)

2.4.2. Stadiul actual al cunoașterii privind concentrația de compuși de interes

În tabelul 2 sunt prezentate concentrațiile compușilor de interes din aerul interior determinate în diferite studii de monitorizare a calității aerului. Tabelul cuprinde rezultatele unui număr de 42 de articole și studii în cadrul cărora s-au determinat concentrațiile diferitor compuși de interes în aerul de interior prin diferite metode de prelevare și analiză. Acesta oferă o imagine de ansamblu a tot ceea ce s-a determinat cu privire la compușii de interes în aerul din interior însumând date despre locație, an, autor, tipul spațiului de interior și concentrațiile determinate, care au fost publicate și s-au putut accesa din ultimii șaptesprezece ani.

3. Materiale și metode

3.1. Tehnici analitice utilizate în cadrul tezei

În cadrul prezentei teze de doctorat s-au folosit următoarele tehnici analitice: cromatografia de lichide de înaltă performanță și cromatografia ionică.

Cromatografia de lichide de înaltă performanță a fost utilizată pentru dezvoltarea metodei analitice de determinare a aldehidelor.

Cromatografia ionică (cromatografie de schimb ionic) a fost utilizată în cadrul tezei de doctorat pentru dezvoltarea metodei de acizi organici.

3.2. Prelevarea probelor de aer

3.2.1. Metoda de prelevare a aldehidelor

Determinarea aldehidelor prin cromatografie de lichide implică derivatizarea acestora la o formă mai stabilă folosind agenți de derivatizare. Ulterior, compușii de derivatizare fiind eluați și analizați pe cromatograf.

3.2.1.1. Metoda activă de prelevare a aldehidelor

În cazul studiilor de caz pentru determinarea conținutului de aldehide din aer, realizate în birouri, alături de prelevarea pasivă s-a realizat și o prelevare activă. Aceasta s-a realizat folosind tubusoare cu silicagel și DNPH model ORBO 555 (6mmx110 mm), achiziționate de la Sigma Aldrich. Pentru a elimina posibilele interferențe date de ozonul din aer s-a montat înaintea tubușorului de prelevare un scrubber cu iodură de potasiu model LpDNPH Ozone Scrubber 1,5g, achiziționat de la Sigma Aldrich. După prelevare, se realizează extracția în acetonitril.

3.2.1.2. Metoda pasivă de prelevare a aldehydelor

Pentru realizarea studiilor de caz din locuințe și birouri prin prelevare pasivă s-au ales cartușe pasive model DSD-DNPH Diffusive Sampling Devices achiziționate de la Supelco, număr catalog 28221-U cu accesoriile aferente.

Eluția se realizează cu ajutorul unui dispozitiv de extracție de cartușe pe fază solidă dotat cu pompă de vid (vacuum manifold eng.). Se eluează proba cu acetoneitril.

3.2.2. Metoda de prelevare a acizilor organici

3.2.2.1. Metoda de prelevare activă a acizilor organici

Tuburile absorbante ORBO 52 Small Activated Silica Gel conțin două părți de silica, separate prin vată de sticlă, pentru prelevarea de probe de gaz și vapori. Prima parte conține 150mg iar cea de-a doua parte 75 mg.

În cazul prelevării active pe silicagel extracția se realizează prin agitare mecanică a granulelor cu 5 ml de apă timp de 10 minute după care se lasă în repaos 10 min.

3.2.2.2. Metoda de prelevare pasivă a acizilor organici

În cadrul studiilor de caz din această lucrare, prelevarea pasivă a acizilor organici s-a realizat folosind prelevatoare pasive de la Radiello achiziționate de la Sigma Aldrich, compuse din: RAD 166 (cartuș cu trietanolamină), RAD 1201 (body-ul albastru) și RAD 121 (placă triunghiulară pentru suport prevăzută cu cleștișor pentru prelevarea la locul de muncă).

Extracția analiților de pe tubușoarele cu silicagel și de pe cartusele pasive cu trietanolamina (TEA) se realizează în apă cu conductivitate <10 μ S/cm, similar procedurii prezentate în metoda NIOSH.

3.3. Metodele analitice pentru determinarea aldehydelor și acizilor organici

3.3.1. Metoda analitică de determinare a aldehydelor

Metoda analitică de determinare a aldehydelor în cadrul prezentei teze a fost realizată pornind de la Metoda EPA TO-11A. Pentru determinarea aldehydelor și a cetonelor a fost utilizat un cromatograf de lichide de înaltă performanță model Agilent 1200, cuplat cu un detector UV. Condițiile analitice au inclus două coloane Acclaim Carbonyl C18 (250 mm * 4,6 mm, 5 μ m) cuplate în serie, un detector DAD la

lungimea de undă de 365 nm, debit de 2 ml/min, volum de injecție de 25 uL, temperatura coloanei la 25°C și faza mobilă din acetonitril și apă.

The eluent gradient was as follows: after sample injection, linear gradient from 60 to 75% acetonitrile / 40 to 25% water in 30 min, linear gradient from 75 to 100% acetonitrile / 25 to 0% water in 20 min, hold at 100 % acetonitrile for 5 min, reverse gradient to 60% acetonitrile / 40% water in 1 min, and maintain isocratic at 60% acetonitrile / 40% water for 15 min.

Standarde de calibrare: TO11/IP 6A Aldehydes/Ketone-DNPH Mix material de referință certificat, cu concentrație de 15 µg/ml de aldehide și cetone, au fost achiziționate de la Sigma-Aldrich din loturi diferite. Standardul de calibrare conține compușii derivați cu hidrazină a celor cincisprezece aldehide și cetone.

3.3.2. Metoda analitică de determinare a acizilor formic și acetic

Pentru determinarea acizilor organici s-a utilizat un ion cromatograf model Dionex ICS-5000+ cu generator de eluent integrat, echipat cu un detector de conductivitate și un supresor cu auto-regenerare pentru anioni (Dionex AERS 500 2mm). Separarea s-a realizat pe o coloană IC Dionex IonPac AS 18 cu precoloană. Condițiile analitice au inclus o eluție izocratică, cu eluent KOH 10 mM timp de 20 min, temperatura coloanei a fost de 20°C și volumul de injecție de 5 uL. Pentru determinarea acidului formic și a acidului acetic, ca formiat și acetat, au fost achiziționate două standarde cu concentrația de 1000 µg/ml pentru fiecare în apă de la LGC din loturi diferite.

4. Rezultate și discuții

4.1. Localizarea punctelor de prelevare

Studiile de caz în cadrul acestei teze s-au realizat în orașul București.

4.2. Studiu de caz 1 - Evaluarea concentrației de compuși de interes în aerul ambiental

Concentrațiile au variat între 0,01-2,22 µg/m³, suma acestora fiind 5.83 µg/m³. Concentrațiile pentru compușii de interes în ordine descrescătoare au fost: acidul acetic, acroleina+acetona, acidul formic, formaldehida, acetaldehida și butilaldehida, o-tolualdehida, p-tolualdehida, hexaldehida, propionaldehida, benzaldehida,

izovaleraldehida, valeraldehida, *m*-tolualdehida, 2,5 dimetilbenzaldehida și crotonaldehida.

4.3. Studiu de caz 2 - Evaluarea concentrației de compuși de interes în aerul din interiorul locuințelor.

În cadrul acestui studiu de caz s-au determinat concentrațiile compușilor de interes în douăzeci de locuințe din orasul București. Acizii organici și aldehydele au fost prelevați concomitent iar pentru a nu perturba activitățile de zi cu zi ale locatarilor, s-a recurs la prelevare pasivă atât pentru aldehide cât și pentru acizii organici. Prelevarea s-a realizat în dormitor pentru jumătate din locuințe iar pentru cealaltă jumătate a fost efectuată în sufragerie. Perioada de prelevare a fost de aproximativ 10 zile în lunile octombrie și noiembrie 2015.

Locatarii au completat un chestionar care ne-a oferit date despre materialul din care a fost realizată mobila din încăperea de prelevare, vechimea mobilei, dacă au existat renovări recente, materialul plafonului, al pardoselei, al ferestrelor, existența animalelor în locuință, numărul de locuitori, și situarea ferestrelor locuinței față de arterele de circulație.

Pe toată perioada prelevării nu au fost utilizate surse de încălzire cu foc deschis sau aparate de aer condiționat; schimbul de aer cu exteriorul s-a făcut prin deschiderea ferestrelor.

Cea mai mare concentrație a fost observată în cazul acroleinei + acetonă. Cele mai compacte valori au fost obținute pentru formaldehidă; Cele mai mari variații ale concentrației determinate au fost găsite pentru acroleină + acetonă.

Compușii de interes cu concentrațiile cele mai mari determinate au fost: formaldehidă, acroleină + acetonă, acetaldehidă și hexaldehidă; Celelalte concentrații au fost mult mai mici.

Concentrația compușilor de interes vizați tinde să nu aibă următorul trend: formaldehidă > acroleină + acetone > acid acetic > acetaldehidă > hexaldehidă > acid formic > valeraldehidă > benzaldehidă > butiraldehidă > propionaldehidă > *p*-tolualdehidă > 2,5-dimetilbenzaldehidă > izovaleraldehidă > crotonaldehidă și *m*-tolualdehidă.

4.4. Studiu de caz 3 - Corelarea concentrațiilor de compuși de interes cu vechimea mobilei din locuințe.

În cadrul acestui studiu de caz s-a realizat o corelare a concentrațiilor determinate în cadrul tezei în locuințe cu vechimea mobilei din încăperea de prelevare. În figurile 58, 59, 60, 61 sunt reprezentate grafic concentrațiile compușilor de interes din locuințe și vechimea mobilei. Pentru a putea face corelarea mai sesizabilă s-a realizat și o medie a concentrațiilor compusului carbonilic.

Cea mai mare concentrație de compuși de interes a fost obținută în probele de aer interior din camere cu mobilier nou, dar nu toate locuințele participante la acest studiu au urmat acest model. Cele mai mari concentrații de compuși de interes au fost găsite în probele de aer din interior în încăperi cu mobilier nou (sub un an).

Valoarea concentrațiilor scade odată cu creșterea vechimii mobilei pentru următorii compuși de interes: formaldehidă, acetaldehidă, acroleină+acetonă, crotonaldehidă, benzaldehidă, benzaldehidă, valeraldehidă, o-tolualdehidă și hexaldehidă, acid formic și acidul acetic.

Pentru următorii compuși de interes nu s-a putut evidenția nicio corelație între concentrațiile determinate în locuințe și vechimea mobilei: propionaldehidă, butilaldehidă, *m*-tolualdehidă, *p*-tolualdehidă și 2,5 dimetilbenzaldehidă.

4.5. Studiu de caz 4 - Sursele compușilor de interes în locuințe

În cadrul acestui studiu de caz s-au comparat valorile obținute pentru compușii de interes în cele 19 locuințe cu valorile obținute în aerul ambiental. Astfel s-a putut stabili raportul indoor/outdoor. Rezultatele sunt prezentate în cadrul tabelului 8.

Valorile obținute pentru raportul indoor/outdoor au fost mai mari ca 1 pentru majoritatea locuințelor în cazul majorității compușilor de interes. Acest lucru demonstrează existența unor surse de interior care au o pondere mult mai mare față de sursele exterioare din aerul ambiental.

Rezultatele obținute în urma analizării valorilor concentrațiilor determinate în cadrul locuințelor se pot urmări în tabelul 9. În cadrul acestui tabel se poate vedea gradul de corelare care există între concentrațiile fiecărui compus carbonilic cu ceilalți compuși de interes determinați în locuințe în cadrul studiului.

Cel mai mare grad de corelare s-a realizat între următorii compuși de interes: formaldehidă și butilaldehidă, formaldehidă și benzaldehidă, propionaldehidă și *m*-tolualdehidă, butilaldehidă și benzaldehidă, butilaldehidă și valeraldehidă,

butilaldehidă și hexaldehidă, benzaldehidă și valeraldehidă, benzaldehidă și hexaldehidă, valeraldehidă și hexaldehidă, acid acetic și acid formic.

4.6. Studiu de caz 5 - Evaluarea concentrației de compuși de interes în birouri

În cadrul acestui studiu de caz s-au determinat concentrațiile compușilor de interes în șase birouri situate în trei clădiri în orasul București. Birourile B1, B2, B3 și B4 se află în clădirea notată pe harta de prelevare cu cifra 1 albastră. Biroul B5 este situat în clădirea notată pe harta de prelevare cu cifra 2 albastră iar biroul B6 este situat în clădirea 3 bulină albastră.

În toate locațiile de prelevare, acizii organici și aldehidele au fost prelevați concomitent. Parametrii de temperatură și umiditate au fost înregistrați în cadrul birourilor pe perioada prelevării folosind termo-higrometre.

Valorile concentrațiilor s-au încadrat în intervalul 54,43 – 128,68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Cele mai mari concentrații au fost întâlnite în B2, acesta având suma concentrațiilor compușilor de interes de 128,68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. B5 a avut suma concentrațiilor foarte apropiată de B2, aceasta fiind de 121,23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. În ordinea descrescătoare a concentrațiilor totale de comopuși de interes, după B2 și B5 au urmat B1 (99,29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), B3 (89,76 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), B4 (76,18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) și B6 (54,43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Concentrațiile cele mai mari s-au întâlnit în cazul formaldehidei, acetaldehidei, acroleinei+acetonei, hexaldehidei și acidului acetic.

4.7. Studiu de caz 6 - Comparare a două metode de prelevare folosite în determinarea concentrației de compuși de interes în aerul din interior

În cadrul acestui studiu de caz s-a realizat o comparare între concentrațiile obținute pentru aldehidele și cetonele din cadrul compușilor de interes prin prelevare pasivă și prin prelevare activă. Prelevările au fost realizate în 4 birouri din aceeași clădire de birouri în perioada 2-11 martie 2015.

Prelevările active, pentru a nu perturba persoanele care își desfășoară activitatea în laboratoare, au fost realizate după programul de lucru de al ora 16 până a doua zi dimineața la ora 7. Prelevările pasive s-au realizat în aceleleași puncte de prelevare ca prelevările active.

Pentru a putea compara cele două metode de prelevare, valorile obținute au fost utilizate pentru a realiza diagrame Bland-Altman. Acestea sunt prezentate în cadrul figurii 74. Figura 74 este compusă din diagrame Bland-Altman realizate

pornind de la concentrațiile obținute prin prelevare activă și concentrațiile obținute prin prelevare pasivă. Pe ordonată este reprezentată grafic diferența între concentrația prin prelevare pasivă și concentrația prin prelevare activă. Pe abscisă este reprezentată media dintre cele două concentrații.

Toate diagramele realizate prezintă existența unei bune corelații între cele două metode. Astfel, cele două metode se pot utiliza interschimbabil pentru determinarea compușilor de interes din interiorul birourilor.

4.8. Studiu de caz 7 - Sursele compușilor de interes în birouri

În cadrul acestui studiu de caz s-au comparat valorile obținute pentru compușii de interes în cele 6 birouri cu valorile obținute în aerul ambiental. Astfel s-a putut stabili raportul indoor/outdoor pentru concentrațiile din birouri. Acesta s-a calculat împărțind valorile concentrațiilor obținute în fiecare birou la valorile obținute pentru aerul ambiental.

Existența surselor de interior se indică și în toate birourilor pentru majoritatea compușilor de interes. Raportul dintre valorile concentrațiilor din aerul ambiental și aerul din interior este supraunitar pentru majoritatea compușilor de interes.

Cel mai înalt grad de corelare a fost obținut între compușii de interes: formaldehidă și *o*-tolualdehidă, formaldehidă și *m*-tolualdehidă, formaldehidă și acid formic, acroleină + acetonă și *p*-tolualdehidă, propionaldehidă și butilaldehidă, propionaldehidă și valeraldehidă, butilaldehidă și valeraldehidă, *o*-tolualdehidă și *p*-tolualdehidă, *o*-tolualdehidă și acid formic.

4.9. Studiu de caz 8 - Riscul asupra sănătății dat de concentrațiile compușilor de interes în locuințe și birouri

În cadrul acestui studiu de caz s-a încercat estimarea gradului de risc pentru sănătate la care sunt expuse persoanele care locuiesc în locuințele sau își desfășoară activitatea în birourile unde s-au realizat determinările de compuși de interes din prezenta teză.

În tabelul 12 sunt prezentate valorile medii, minime și maxime ale gradului de expunere în locuințe și birouri calculate pentru formaldehidă, acetaldehidă, acroleină+acetonă, propionaldehidă, crotonaldehidă, benzaldehidă, valeraldehidă, hexaldehidă, acid formic și acid acetic.

În cadrul evaluării gradului de expunere pentru compușii de interes în locuințe, riscul cel mai mare s-a determinat în cadrul acroleinei+acetonei.

În mod similar situației prezente în cadrul locuințe din această teză, în birouri riscul cel mai mare s-a determinat în cazul acroleinei+acetonei.

Dacă se compară situația prezentă în cadrul locuințelor cu cea din birouri în privința riscului asupra sănătății realizat pe baza gradului de expunere la concentrația maximă, în cadrul locuințe exista un singur compus carbonilic cu risc ridicat pentru sănătate pe când în birouri nu exista compuși de interes cu risc ridicat; în ceea ce privește riscul scăzut, în locuințe sunt opt compuși față de șase în cazul birourilor. În privința compușilor de interes care nu prezintă preocupare de risc pentru sănătate, în locuințe doar un singur compus carbonilic se încadrează în această categorie; în comparație cu locuințe, în birouri s-au identificat patru compuși carbonilici care se află în această categorie.

4.10. Studiu de caz 9 - Comparare rezultate compuși de interes în locuințe și birouri cu rezultatele din literatura de specialitate

În cadrul acestui studiu de caz s-a realizat o medie a valorilor obținute în cadrul locuințelor și al birourilor și s-au comparat cu valorile obținute în literatura de specialitate în articole care au prelevat în locații similare.

Valorile din această teză se află undeva la mijlocul intervalului de valori ale concentrațiilor determinate în locuințe, fiind apropiate ca valoare de cele determinate de Bari et al., 2015 și Duan et al., 2014. În cazul acetaldehidei, comparând media rezultată în cadrul studiului cu alte valori din literatura de specialitate din locuințe, se constată că valoarea medie din cadrul prezentei teze este apropiată cu media valorilor obținute pentru toate valorile determinate în cadrul studiilor. Comparând media rezultată în cadrul tezei pentru hexaldehidă cu alte valori din literatura de specialitate determinate în locuințe, se constată că valorile determinate în cadrul tezei au fost jumătate din media realizată pentru toate concentrațiile din studiile luate în calcul. În privința propionaldehidei, media valorilor determinate în locuințe în cadrul tezei este mai mică decât media valorilor prezentate în studiile de literatură precedente. Similar, valori mai mici s-au obținut și în cazul: acroleinei+acetonei, crotonaldehidei, butilaldehidei, benzaldehidei, și izovaleraldehidă. În cazul valeraldehidei, valoarea medie determinată în teză este mai mare ca valorile determinate în celelalte studii. Comparată cu valorile determinate în alte studii, media

pentru cei trei compuși (*o*-tolualdehidă, *m*-tolualdehidă și *p*-tolualdehidă) în locuințe a prezentat cea mai mare valoare. 2,5 dimetilbenzaldehida a prezentat cea mai mare apropiere a valorii mediei concentrațiilor față de media realizată din valorile determinate în celelalte studii.

Valoarea medie de formaldehidă determinată în cadrul birourilor a fost foarte asemănătoare cu media concentrațiilor determinate în studiile din literatura de specialitate. Valoarea medie determinată în teză pentru acetaldehidă au fost foarte apropiată de media valorilor determinate în celelalte studii din literatură, fiind cu 10% mai mică. Media valorilor determinată în cadrul tezei a avut cea mai mică valoare dintre studiile care au determinat acroleina+acetona în birouri.

5. Concluzii și cercetări viitoare

5.1. Concluzii finale

Prezenta teză de doctorat a determinat valorile concentrațiilor a 17 compuși de interes în aerul din interiorul a 20 de locuințe și 6 birouri. Deasemenea s-au determinat valorile concentrațiilor compușilor de interes în aerul ambiental. Astfel calitatea aerului din interior a fost evaluată, oferind informații cu posibilele concentrațiile la care ne expunem în viața de zi cu zi atât la locul de muncă cât și în propria locuință.

Pe lângă concluziile la care a ajuns această teză, în urma analizării datelor obținute, elementele de noutate constau și ineditul acestui tip de studiu în România. Din cunoștințele noastre nu au mai existat lucrări științifice, în afara celor realizate în cadrul tezei, care să abordeze caracterizarea celor 17 carbonili de interes ai prezentei teze în aerul din interiorul locuințelor și birourilor sau în aerul ambiental.

În ceea ce privește aldehydele și acetona determinate în teză atât în locuințe cât și în birouri, în funcție de valorile concentrațiilor determinate, acestea se pot încadra în două grupuri. Primul grup este format din aldehydele care au o valoare a concentrațiilor este mai mare, având media valorilor concentrațiilor cuprinse între $9,97 \mu\text{g}/\text{m}^3$ și $30,64 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Din acest grup au făcut parte: formaldehida, acetaldehida, acroleina+acetona și hexaldehida. Formaldehida a avut valoarea mediilor cea mai mare în birouri și locuințe, iar acroleina+acetona a avut cea mai amre valoare determinată.

Cel de-al doilea grup a avut valorile concentrațiilor medii cuprinse între 0,08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ și 3,68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Din acest grup au făcut parte: propionaldehida, crotonaldehida, butilaldehida, benzaldehida, izovaleraldehida, valeraldehida, *o*-tolualdehida, *m*-tolualdehida, *p*-tolualdehida, hexaldehida, și 2,5 dimetilbenzaldehida. În majoritatea locuințelor și birourilor cele mai mici concentrații de compuși de interes au fost obținute pentru crotonaldehidă și *m*-tolualdehidă.

Nu s-a putut realiza o corelare între valoarea concentrațiilor de compuși de interes din locuințe și birouri cu valoarea temperaturii și umidității. Acest lucru s-a datorat faptului că acești parametri nu au variat foarte mult în spațiile de prelevare.

În cadrul locuințelor s-a putut observa o conexiune între vechimea mobilei și concentrația de formaldehidă, acetaldehidă, acroleină+acetonă și hexaldehidă. Cu cât mobila din camera de prelevare era mai nouă cu atât valoarea concentrației determinate era mai mare în comparație cu media valorilor concentrațiilor pentru acel compus carbonilic.

Aceelași trend s-a observat și pentru următorii compuși de interes: crotonaldehidă, benzaldehidă, izovaleraldehidă, valeraldehidă și *o*-tolualdehidă. Cu toate acestea, datorita faptului ca valorile concentrațiilor sunt mici și nu variază foarte mult, considerăm ca sunt necesare studii mai aprofundate pentru a putea afirma dacă valoarea concentrațiilor acestora se corelează cu vechimea mobilei.

Pentru următorii compuși de interes nu s-a putut evidenția nicio corelație între concentrațiile determinate în locuințe și vechimea mobilei: propionaldehidă, butilaldehidă, *m*-tolualdehidă, *p*-tolualdehidă și 2,5 dimetilbenzaldehidă.

În ceea ce privește acizii organici, acidul acetic a prezentat valori mai mari decât acidul formic în toate locuințele, concentrațiile acidului acetic fiind în medie mai mari de 6 ori față de concentrațiile acidului formic.

S-a observat ca valoarea concentrației de formaldehidă a fost mai scăzută decât media în locuințele unde concentrația de acroleină+acetonă era de 2-5 ori mai mare ca media.

Prelevările realizate în paralel în cadrul birourilor B1, B2, B3 și B4 din clădirea 1 atât prin metodă activă cât și pasivă au arătat ca valorile determinate prin cele două metode de prelevare sunt apropiate ca valoare.

În privința concentrațiilor determinate în birouri. Nu s-a putut realiza o corelare între concentrații și vechimea mobilei deoarece nu toate birourile aveau piese de mobilier cu aceeași vechime. Cu toate acestea concentrațiile au fost în mare parte

mai mari în birourile care prezentau un grad de ocupare mai mare și piese de mobilier cu o vechime sub un an. Astfel, aparatura electronică și ocupanții alături de vechimea mobilei au avut o influență în valoarea concentrațiilor compușilor de interes, aceasta crescând odată cu gradul de ocupare și cu cât vechime mobilei era mai mică.

În ceea ce privește sursele compușilor de interes, compararea valorilor concentrațiilor determinate în aerul din interior cu cele din aerul ambiental prin raportul I/O (Indoor/Outdoor Ratio) și Testul Spearman au demonstrat prezența surselor în interior atât în locuințe cât și în birouri pentru toți compușii de interes în aproape toate locațiile de prelevare.

În ceea ce privește gradul de expunere, calitatea aerului din interiorul locuințelor prezintă un risc pentru sănătate mai mare decât calitatea aerului din birouri în care s-au determinat concentrațiile de compuși de interes. Cel mai mare risc pentru sănătate în urma realizării gradului de expunere a fost evidențiat pentru acroleinș+acetonă atât în locuințe cât și în birouri.

Chiar dacă în aerul din interior concentrația fiecărui compus carbonilic este scăzută și acesta aparent nu prezintă un risc pentru sănătate, mulți dintre acești poluanți se găsesc împreună în aerul din interior, creându-se astfel un risc pentru sănătate din cumulara expunerii la toți poluanții.

5.2. Direcții de cercetare viitoare

Abordând un domeniu în care încă este nevoie de o aprofundare a cunoștințelor existente, prezenta teză de doctorat prezintă numeroase posibilități de continuare pe viitor.

În privința compușilor de interes studiați, teza poate continua cu studiul acestora în campanii mai ample care să cuprindă mai multe locuințe și/sau clădiri de birouri. Mai mult, studiul privind calitatea aerului de interior în ceea ce îi privește pe acești compuși pot fi extinse spre alte spații de interior neabordate în cadrul tezei sau în alte lucrări din România.

Pe lângă compușii de interes abordați în cadrul tezei se pot cerceta și alte căluse de compuși din aerul interior sau se poate încerca să se evidențieze prezența altor compuși noi. Toate acestea vor duce la o caracterizare și mai completă a aerului din interior.

Legătura dintre poluanții prezenți în aerul din interior și sănătatea umană trebuie să fie privită din perspectiva unui risc combinat din riscurile mai multor poluanți. Toate acestea pot duce la îmbunătățirea sănătății umane prin creșterea gradului de conștientizare și luarea de măsuri pentru a diminua sursele.

Apare necesitatea unor cercetări viitoare privind ghidurile pentru sănătatea umană sau măsurile de control ale poluanților la surse bazate pe familii chimice sau pe clase de poluanți care au aceleași efecte asupra sănătății. Făcând acest lucru, se vor putea reduce riscurile asupra sănătății umane.

Astfel prezenta teza, poate continua prin noi studii care sa ofere o imagine mai completă asupra mediului interior care în care omul modern își petrece o bună parte din viață.

Bibliografie selectivă

AIRAKSINEN, L. K., TUOMI, T. O., TUPPURAINEN, M. O., LAUERMA, A. I. & TOSKALA, E. M. 2008. Inhalation challenge test in the diagnosis of occupational rhinitis. *Am J Rhinol*, 22, 38-46.

AO, C. H., LEE, S. C., YU, J. Z. & XU, J. H. 2004. Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO₂: effects on the presences of NO, SO₂ and VOCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54, 41-50.

ARTS, J. H., RENNEN, M. A. & DE HEER, C. 2006. Inhaled formaldehyde: evaluation of sensory irritation in relation to carcinogenicity. *Regul Toxicol Pharmacol*, 44, 144-60.

ARTS, J. H. E., MUIJSER, H., KUPER, C. F. & WOUTERSEN, R. A. 2008. Setting an indoor air exposure limit for formaldehyde: Factors of concern. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 52, 189-194.

BACHAND, A. M., MUNDT, K. A., MUNDT, D. J. & MONTGOMERY, R. R. 2010. Epidemiological studies of formaldehyde exposure and risk of leukemia and nasopharyngeal cancer: a meta-analysis. *Crit Rev Toxicol*, 40, 85-100.

BARRO, R., REGUEIRO, J., LLOMPART, M. & GARCIA-JARES, C. 2009. Analysis of industrial contaminants in indoor air: part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *J Chromatogr A*, 1216, 540-66.

BAUMANN MGD, LORENZ LF, BATTERMAN SA & (), Z. G.-Z. 2000. Aldehyde emissions from particleboard and medium density fiberboard products. *Forest Prod J*, 50.

BURGAZ, S., ERDEM, O., CAKMAK, G., ERDEM, N., KARAKAYA, A. & KARAKAYA, A. E. 2002. Cytogenetic analysis of buccal cells from shoe-workers and pathology and anatomy

laboratory workers exposed to n-hexane, toluene, methyl ethyl ketone and formaldehyde. *Biomarkers*, 7, 151-61.

CHEUNG, H., TANKE, R. S. & TORRENCE, G. P. 2000. Acetic Acid. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

DIODIU, R., BUCUR, E., GALAON, T. & PASCU, L. F. 2015. Indoor air exposure to aldehydes and ketones in rooms with new and old furniture of a new office building. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 16, 832-838.

DIODIU, R. & DOGEANU, A. 2016. Development and validation of an analytical method for quantitative determination of carboxylic acids in air samplers. *Energy Procedia*, 85, 201 - 205.

DIODIU, R. & GALAON, T. 2017. Comparing Carbonyls Levels in Indoor Air in two Offices – Green and Old Building. In press *Rev.Chim.(Bucharest)*.

DIODIU, R., GALAON, T., BUCUR, E. & PASCU, L. F. 2016a. Aldehydes and Acetone in Indoor Air of 19 Houses from Bucharest. *Rev.Chim.(Bucharest)*, 67, 1466-1468.

DIODIU, R., GALAON, T., BUCUR, E., STEFAN, D. S. & PASCU, L. F. 2016b. Aldehydes, Acetone, Formic and Acetic Acids in Indoor Air of an Office Building. *Rev.Chim.(Bucharest)*, 67, 2396-2399.

DUONG, A., STEINMAUS, C., MCHALE, C. M., VAUGHAN, C. P. & ZHANG, L. 2011. Reproductive and developmental toxicity of formaldehyde: a systematic review. *Mutat Res*, 728, 118-38.

FREY, S. E. 2014. *Indoor Air Quality Investigations on Particulate Matter, Carbonyls, and Tobacco Specific Nitrosamines*.

HE, Z., ZHANG, Y. & WEI, W. 2012. Formaldehyde and VOC emissions at different manufacturing stages of wood-based panels. *Building and Environment*, 47, 197-204.

HIETALA, J., VUORI, A., JOHNSON, P., POLLARI, I., REUTEMANN, W. & KIECZKA, H. 2000. Formic Acid. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

KADEN DA, MANDIN C, NIELSEN GD & WOLKOFF P. 2010. Formaldehyde. In: *WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants*. Geneva: World Health Organization [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK138711/>.

KOTZIAS, D., KOISTINEN, K., KEPHALOPOULOS, S., CARRER, P., MARONI, M., SCHLITT, C., JANTUNEN, M., COCHET, C., KIRCHNER, S., LINDVALL, T., MCLAUGHLIN, J. & MOLHAVE, L. 2005. INDEX EUR 21590 EN report. *EUR - Scientific and Technical Research Reports*, 334.

KRIEBEL, D., MYERS, D., CHENG, M., WOSKIE, S. & COCANOUR, B. 2001. Short-term effects of formaldehyde on peak expiratory flow and irritant symptoms. *Arch Environ Health*, 56, 11-8.

- LANG, I., BRUCKNER, T. & TRIEBIG, G. 2008. Formaldehyde and chemosensory irritation in humans: a controlled human exposure study. *Regul Toxicol Pharmacol*, 50, 23-36.
- LAZARIDIS, M. 2011. *Indoor Air Pollution. First Principles of Meteorology and Air Pollution*. Dordrecht: Springer Netherlands.
- LE BERRE, C., SERP, P., KALCK, P. & TORRENCE, G. P. 2000. Acetic Acid. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- LINO DOS SANTOS FRANCO, A., DOMINGOS, H. V., DAMAZO, A. S., BREITHAUPT-FALOPPA, A. C., DE OLIVEIRA, A. P., COSTA, S. K., OLIANI, S. M., OLIVEIRA-FILHO, R. M., VARGAFTIG, B. B. & TAVARES-DE-LIMA, W. 2009. Reduced allergic lung inflammation in rats following formaldehyde exposure: long-term effects on multiple effector systems. *Toxicology*, 256, 157-63.
- LOUPA, G., CHARPANTIDOU, E., KARAGEORGOS, E. & RAPSOMANIKIS, S. 2007. The chemistry of gaseous acids in medieval churches in Cyprus. *Atmospheric Environment*, 41, 9018-9029.
- LOUPA, G. & RAPSOMANIKIS, S. 2008. Air pollutant emission rates and concentrations in medieval churches. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 60, 169-187.
- MAYNARD, R. 2000. Environmental toxicants: human exposures and their health effects. *Occup Environ Med*, 57, 503-4.
- MCGREGOR, D., BOLT, H., COGLIANO, V. & RICHTER-REICHEL, H. B. 2006. Formaldehyde and glutaraldehyde and nasal cytotoxicity: case study within the context of the 2006 IPCS Human Framework for the Analysis of a cancer mode of action for humans. *Crit Rev Toxicol*, 36, 821-35.
- NIELSEN, G. D., HANSEN, L. F., ANDERSEN, B., POULSEN, N. & OTTO, M. 1998. Indoor Air Guideline Levels for Formic, Acetic, Propionic and Butyric Acid. *Indoor Air*, 8, 8-24.
- NIELSEN, G. D., LARSEN, S. T. & WOLKOFF, P. 2013. Recent trend in risk assessment of formaldehyde exposures from indoor air. *Arch Toxicol*, 87, 73-98.
- NIELSEN, G. D. & WOLKOFF, P. 2010. Cancer effects of formaldehyde: a proposal for an indoor air guideline value. *Arch Toxicol*, 84, 423-46.
- NIOSH 1994. *Method 2011 Manual of Analytical Methods (NMAM)*, Fourth Edition, 8, 15.
- O'BRIEN, P. J., SIRAKI, A. G. & SHANGARI, N. 2005. Aldehyde sources, metabolism, molecular toxicity mechanisms, and possible effects on human health. *Crit Rev Toxicol*, 35, 609-62.
- ROWELL, R. M. 2012. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, Second Edition CRC Press.
- SALTHAMMER, T., MENTESE, S. & MARUTZKY, R. 2010. Formaldehyde in the Indoor Environment. *Chem Rev*, 110, 2536-72.

SCHWIER, A. N., SAREEN, N., MITROO, D., SHAPIRO, E. L. & MCNEILL, V. F. 2010. Glyoxal-Methylglyoxal Cross-Reactions in Secondary Organic Aerosol Formation. *Environmental Science & Technology*, 44, 6174-6182.

THETKATHUEK, A., YINGRATANASUK, T. & EKBURANAWAT, W. 2016. Respiratory Symptoms due to Occupational Exposure to Formaldehyde and MDF Dust in a MDF Furniture Factory in Eastern Thailand. *Advances in Preventive Medicine*, 2016, 11.

WOLKOFF, P. & NIELSEN, G. D. 2010. Non-cancer effects of formaldehyde and relevance for setting an indoor air guideline. *Environ Int*, 36, 788-99.

ZHANG, J., LIOY, P. J. & HE, Q. 1994a. Characteristics of aldehydes: concentrations, sources, and exposures for indoor and outdoor residential microenvironments. *Environmental Science & Technology*, 28, 146-152.

ZHANG, J., WILSON, W. E. & LIOY, P. J. 1994b. Sources of organic acids in indoor air: a field study. *J Expo Anal Environ Epidemiol*, 4, 25.

