

*Esposizione a silice. Valutazione del rischio e misure
di prevenzione
Cembra (TN), 16 ottobre 2009*



La misura dell'esposizione a SLC respirabile ed i suoi aspetti problematici

Achille Marconi

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

Istituto Superiore di Sanità

I valori limite di esposizione

Non esiste VLE nazionale per la SLC, viene generalmente adottato il TLV ACGIH

Il TLV ACGIH per la SLC è stato abbassato da 0,1 mg/m³ al valore di 0,050 mg/m³ nel 2000 e nel 2006 è stato ridotto a 0,025 mg/m³

NIOSH raccomanda un REL = 0,050 mg/m³ (dal 1974)

Lo SCOEL europeo ha indicato un VLE < 0,050 mg/m³ per la SLC (2002)

In Europa e in Italia le varie forme di SLC non sono classificate

Impatto sulle prestazioni analitiche

La tendenza alla riduzione del VLE comporta la necessità di indagini sempre più accurate per permettere la discriminazione di quantitativi minimi di SLC

Metodi (e tecniche) analitici impiegati sono affetti da limiti e fattori di errore che possono compromettere l'accuratezza del risultato finale e la sua affidabilità nel confronto con il VLE

Incertezza globale

Lo standard europeo EN 482 stabilisce i requisiti per le prestazioni di un metodo analitico usato nella misura dell'esposizione lavorativa

Il massimo valore dell'incertezza globale (comprende il *bias* e l'imprecisione di campionamento ed analisi) delle misure non deve superare $\pm 30\%$, nell'intervallo 0,5-2 volte il VLE

Una precisione ed accuratezza inferiori possono essere accettabili per concentrazioni tra 0,1 e $< 0,5$ del VLE, ma non quando si è vicini al VLE, dove viene richiesto il massimo di affidabilità

Massa di SLC misurata sul filtro in corrispondenza di diversi valori del TLV, con campionamenti di 8 e 4 ore

(ciclone tipo HD)

Limite di esposizione (mg/m ³)	Campionamento di 8 ore (µg)	Campionamento di 4 ore (µg)
0,1	106	53
0,05	53	26
0,025	26	13

VLE e incertezza

Se il VLE viene ridotto senza aumentare il volume di aria prelevato, diminuisce la quantità di analita da misurare sul filtro di campionamento, rendendo più elevata l'impresione delle misure

Per un carico pari a $26 \mu\text{g}$ di quarzo in corrispondenza del VLE di $0,025 \text{ mg/m}^3$ (prelievo di 8 ore) oppure pari a $13 \mu\text{g}$ (prelievo di 4 ore) è verosimile l'ottenimento di incertezza globale che supera il massimo valore raccomandato dagli standard europei

Studi interlaboratorio

WASP, UK

Deviazione standard relativa (RSD) dei risultati su campioni di quarzo puro con la DRX è risultata circa il 6% a 300 μg , ma tra 10% e 15 % per circa 80 μg e peggiore sotto 60 μg /filtro (WASP) (Stacey et al, 2003)

La precisione analitica dipende dal carico di quarzo

PAT, USA

Include campioni in matrici (Eller et al, 1999) i risultati hanno fornito valori maggiori (CV fino al 40%)

INAIL

Campioni 62 e 13 μg , incertezza estesa: 63-60 %
calibrazione in uso labs e 17-33 % con calibrazione comune

Questi valori non tengono conto degli ulteriori errori dovuti alla fase di campionamento!

Precisione e accuratezza (studi inter-laboratorio)

- DRX e IRTF mostrano un livello equivalente di precisione
- I laboratori di riferimento hanno una migliore precisione che dipende da procedure rigorose di CQ (MSR, controllo periodico-giornaliero calibrazione e riparazione frequente degli standard)
- uso dello stesso MSR e l'osservanza di rigorose procedure di CQ sono in grado di ridurre la variabilità dei risultati e migliorare l'accuratezza

Campionamento

(Riferimenti)

Attuali stds basati sul concetto della rispondenza dei sistemi di prelievo a specifici criteri prestazionali

Gli strumenti devono essere conformi ai criteri dello std EN 13205, 2001 (requisiti prestazionali campionatori, basato su EN 481):

FR - probabilità di penetrazione 1% al Da 10 μm , 100% a Da 1 μm , e 50% (*cut-off*) a Da 4 μm

Vari stds del CEN recepiti dal Dlgs 25/02, ma non EN 13205

Recente il TR 15230/CEN: Guida campionamento frazioni PM

UNICHIM solo nel 2003 ha prodotto un metodo di riferimento per la FR che incorpora i criteri europei EN 481/EN 15230 (MU 285) e sua revisione (MU 2010) nel 2006

Un unico tipo di selettore, o diversi tipi ?

I cicloni sono i campionatori più comunemente utilizzati per il prelievo selettivo della FR

Nel passato sono stati usati due tipi di selettori con una diversa dimensione di *cut-off*, ma basati ambedue sul principio di separazione ciclonica:

- **Tipo Higgins-Dewell** (Casella o SIMPEDS), basato sulle raccomandazioni del BMRC, con dimensione di taglio (*cut-off*) a $5 \mu\text{m}$
- **Tipo Nylon 10 mm** (ACGIH) con una dimensione di taglio a $3,5 \mu\text{m}$

Selettori conformi alle nuove convenzioni

Tradizionali

- **Ciclone di nylon da 10 mm:**
approssima accettabilmente i nuovi criteri EN 481/
EN 13205 per la FR, ad una portata di 1,7 L/min
- **Ciclone tipo Higgins-Dewell o Casella:**
portata di 2,2 L/min

Nuova serie

- **GS3:** ingresso multi-inlet, portata 2,75 L/min
- **GK2.69:** portata 4,2 L/min
- **CIP 10:** ingresso rotante, portata 10 L/min



Ciclone GS3
2,75 l/min,
(25/37 mm)

**Ciclone tipo
DorrOliver,**
1,7 l/min
(25/37 mm)

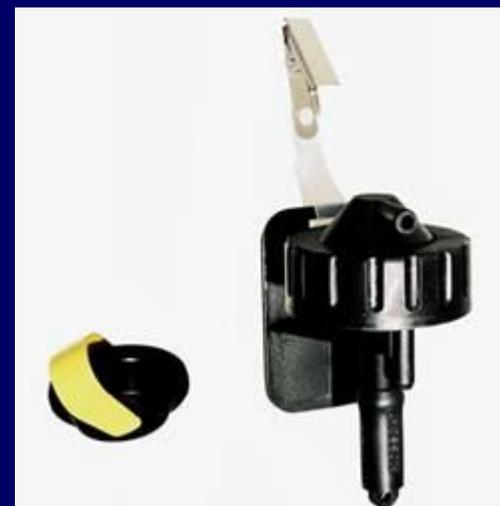


CIP 10,
10 l/min
(PUF, schiuma)



Ciclone GK 2.69,
4,2 l/min
(37 mm)

**Ciclone tipo
H&D 2,2 l/min**
(25/37 mm)



Confronto delle capacità di prelievo dei selettori GS3, HD, e Dorr-Oliver in relazione alla verifica di conformità del VLE ai criteri della norma UNI EN 689

Selettore	Portata (m ³ /h)	Conc. (μg/m ³)	n°ore di campionamento*		
GS3	0,165	VLE/10 = 5	12	8	6
HD	0,132		15	11	8
D-Oliver	0,102		20	14	10
GS3	0,165	VLE/4 = 12.5	5	3	2
HD	0,132		6	4	3
D-Oliver	0,102		8	5	4
VLE = 50 μg/m³			LOD=10μg	LOD = 7μg	LOD = 5μg

* valori arrotondati all'unità

(GK2.69 - 0,252 m³/h)

Inconvenienti

- ✓ I separatori basati su disegni tradizionali lavorano a portate limitate, comprese tra 1,7 e 2,75 l/min
- ✓ Raccolgono quantità ridotte di polvere
- ✓ La concentrazione di SLC può risultare molto bassa e vicino al limite di rivelabilità (o quantificazione) del metodo
- ✓ Lavorazioni di breve durata, possono fornire una quantità di polvere insufficiente per necessità analitiche
- ✓ Problemi di affidabilità per i controlli di conformità con VLE (o TLV) bassi ($0,025 \text{ mg/m}^3$)

Vantaggi e Problemi

GK 2.69 (4,2 l/min)

CIP 10 (10 L/min)

Prelevano una maggiore quantità di polvere e migliorano la sensibilità dell'analisi, ma usano

- filtro 37 mm (GK2.69)
- schiuma PUF (CIP 10)

Ambedue richiedono la ri-deposizione su filtro Ag e la portata elevata del CIP 10 può determinare un deposito troppo denso e pesante

GS3 (2,75 L/min)

sembra mostrare problemi nella curva di separazione

Schiume poliuretatiche (PUF)

Recenti studi sperimentali hanno evidenziato varie difficoltà con l'uso di schiume sintetiche (PUF) a causa della tendenza all'assorbimento dell'umidità, che impedisce pesate accurate; variazione del diametro di taglio delle schiume con l'aumento del deposito di particelle; interferenze (sottostima) da parte di matrici argillose

(Linnainmaa et al, 2008; De Vocht et al, 2008; Mecchia et al, 2009)

Principali fattori che influenzano la prestazione dei campionatori di aerosol

(EN 13205)

<i>Fattore</i>	<i>Natura dell'effetto</i>	<i>Tipo di campionatore interessato</i>
Dimensioni particelle	Selezione particelle in funzione delle dimensioni	Tutti tipi campionatori
Velocità aria	Influenza aspirazione dell'ingresso, specie se elevata e con particelle grandi	Ogni campionatore privo di ingresso isocinetico
Direzione aria	Orientazione aria all'ingresso influenza aspirazione	Ogni campionatore privo di ingresso omnidirezionale
Composizione aerosol	Rimbalzi particelle, ri-trascinamenti, frantumazione agglomerati	Ad es. cicloni, impattori
Massa campionata	Efficienza di raccolta cambia con l'aumento deposito su superfici	Ad es. impattori, filtri in schiuma porosa
Carica elettrica aerosol	Attrazione e repulsione da superfici	Tutti i campionatori, in particolare non-conduttivi
Dettagli costruttivi	Piccole differenze dimensionali causano significativi effetti aerodinamici	Ad es. cicloni, impattori
Variazioni portata	Meccanismo separazione dimensionale fortemente portata-dipendente	Ad es. cicloni, elutriatori, impattori
Trattamento superfici	Efficienza di raccolta dipende anche dal grasso usato per superfici impatto	Ad es. impattori, impingers

Confrontabilità tra strumenti

Benché gli strumenti siano conformi alle specifiche indicate nello standard EN 13205, risulta difficoltoso ottenere risultati confrontabili, anche usando lo stesso modello, soprattutto quando i confronti vengono eseguiti **sul campo**

Sul campo, oltre ai fattori indicati nella Tabella, si aggiungono la fluttuazione incontrollabile della concentrazione di particelle nell'atmosfera, le modalità lavorative, ecc

Linee-guida (LG) del CEN

La necessità di fornire uno strumento di orientamento pratico per effettuare il campionamento delle frazioni di nuova definizione, è stata presa in considerazione dal CEN in 2 documenti

Nell'ambito del TC 137 (atmosfere lavorative), il gruppo di lavoro WG3, ha predisposto il Rapporto Tecnico CEN/TR 15230 che offre delle linee-guida per il campionamento delle diverse frazioni di aerosol

Nelle LG è riportato un elenco non esaustivo dei selettori disponibili in commercio, sia per campionamenti personali che per campionamenti d'area/statici e assume che tutti gli strumenti indicati rispondano ai criteri di EN 13205

Date le caratteristiche di separazione non ideali di ciascun campionatore, recentemente è stato pubblicato un altro Rapporto Tecnico (EN/TR 15547, 2007) per calcolare ed esprimere correttamente la concentrazione della frazione di aerosol di interesse con il relativo intervallo d'incertezza

Indicazioni NIS

In base agli studi scientifici pubblicati, tutti i tipi di selezionatori che rientrano nei parametri dello EN 13205 sono appropriati al prelievo della frazione respirabile

Affidare la scelta del selettore appropriato ad un igienista industriale competente e informato sulla specifica situazione lavorativa

Considerazione delle varie limitazioni associate ai selettori in relazione alle specifiche caratteristiche della situazione lavorativa e agli obiettivi dell'indagine

Analisi

Per la determinazione analitica della SLC aerodispersa o nei materiali si fa riferimento a metodi di analisi originati prevalentemente negli USA (metodi NIOSH 7500-DRX e 7602-IRTF)

In Italia per la determinazione dell'esposizione lavorativa a SLC e per la misura nei materiali in massa è stata usata tradizionalmente la DRX (senza metodo di riferimento)

L'analisi quantitativa in DRX di campioni su filtro è basata su proporzionalità diretta tra l'intensità diffratta e la massa della fase minerale per unità di area, quando il deposito è uno strato idealmente sottile (per filtri con diametro di 25 mm, il carico di polvere non deve superare circa 2 mg)

Sviluppo di metodi analitici

Da parte di **ISO/TC 146/SC 2/WG 7** è iniziata la preparazione di un metodo basato su DRX

Da parte di **UNICHIM** è in fase avanzata di sviluppo un metodo basato su DRX

Fattori determinanti sulla risposta analitica di DRX (e IRTF)

- Dimensioni delle particelle di SLC
- Grado di purezza
- Assenza di strati amorfi
- Cristallinità
- Le caratteristiche dei MSR di SLC utilizzati per la calibrazione

Vari studi recenti confermano la fondamentale importanza dell'uso di appropriati MSR

Risposta analitica

La IRTF (FTIR) in Italia è stata utilizzata raramente e l'esperienza è ancora insufficiente

La DRX è influenzata dalle dimensioni delle particelle in modo inverso alla IRTF : con IRTF il segnale **aumenta** con la **diminuzione** delle dimensioni delle particelle del campione, mentre accade l'**inverso** nel caso della **DRX**

L'intensità diffratta è influenzata negativamente dagli strati amorfi alla superficie delle particelle più fini (**sotto i 2-3 μm**) di quarzo

Interferenze

Risposta di IRTF e DRX risente in misura rilevante della **composizione** della polvere nella quale è ricercata la SLC

Spesso i materiali naturali o i prodotti artificiali in cui è ricercata la SLC contengono una **varietà** di componenti **minerali** accessori

Le specie presenti dipendono dall'origine o dal processo produttivo del materiale

Il problema può verificarsi nell'analisi di campioni di polveri depositate su filtro e nei campioni massivi

Materiali standard per la calibrazione

Vari studi hanno confermato la fondamentale importanza della selezione di appropriati MSR

Problemi comuni alla DRX e all'IRTF

I MSR per le rette di calibrazione devono avere una distribuzione dimensionale **più vicina possibile** a quella dei campioni incogniti (Frazione Respirabile-EN 481), ma ignota la reale **distribuzione dimensionale**

La tecnica DRX **sovrastima** se gli standard usati per la calibrazione hanno dimensioni **inferiori** a quelle **dei campioni incogniti**

L'inverso si ottiene se la calibrazione avviene con standard aventi dimensioni **superiori** a quelle dei **campioni**

I MSR indicati dal NIS

- *Respirable a-quartz, NBS 1878 e NIST 1878a*

- *Respirable cristobalite, NBS 1879 e NIST 1879a*

del National Institute of Standards and Technology
(NIST), ex National Bureau of Standards (NBS)

- *Quartz, BCR No. 66 (respirabile) e No. 67
(intermedio)*

del Community Bureau of Reference (BCR)

- *Altri tipi: DQ12, Min-U-Sil 5, Quin Respirable,
A 9950*

usati in UK (HSL), INRS, USA

I MSR

I MSR del NIST hanno una distribuzione dimensionale rappresentativa della frazione respirabile

Il BCR No. 67 ha una distribuzione delle particelle più grossolana, rappresentativa delle dimensioni raggiungibili con una macinazione non troppo spinta in mortaio e pestello ($\leq 40 \mu\text{m}$)

Il BCR No. 66 ha una distribuzione delle particelle ($0,35-3,50 \mu\text{m}$) vicina a quella del NIST 1878a

E' incerto il loro effettivo grado di cristallinità

Valori raccomandati per la cristallinità e relative incertezza

Materiale	Percentuale di cristallinità	Incertezza sulla previsione (%) (1σ)
NIST SRM 1878a	93.7	0.21 ^a
Quin 1 Bulk	95.2	2.51
Quin 1 Res	94.5	2.36
A9950	89.3	1.86
Min-U-Sil5	88.7	1.60
NIST SRM 1878	87.6	1.97
BCR66	78.6	2.31
DQ12	73.3	2.81

^a certificazione del NIST

Stacey et al, *Ann Occup Hyg*, 2009

Ulteriori opzioni: nuovi MSR del NIST

NIST commercializza nuovi MSR costituiti da filtri in PVC (25 mm) su cui sono depositate quantità variabili di quarzo-NIST 1878a e cristobalite-NIST 1879a, a partire da 5 µg per filtro:

SRM Serie 2950-2958, e Serie 2960
(www.nist.gov/srm)

La loro diffusione tra i laboratori può costituire uno strumento utile per il miglioramento e la confrontabilità dei risultati

Costruzione delle rette di calibrazione

Preparazione dei campioni di riferimento e di lavoro

1. Deposizione eolica su filtro
2. Da sospensioni liquide e successiva filtrazione

Si ottiene un campione in strato estremamente sottile, che non richiede correzioni per l'assorbimento

L'intensità di risposta risulta lineare rispetto alla massa della fase minerale presente sul filtro entro la superficie irradiata

NIS: pro e contro

La preparazione da sospensioni **liquide** presenta sensibili vantaggi: rapidità, semplicità e costi ridotti

- Non tiene conto della particolare forma del deposito di ciascun selettore (può aiutare rotazione campione e regolazione fessure)
- Indispensabile nella rideposizione, deposito omogeneo
- Riferimento uguale per tutti i selettori e tutti i laboratori

Il metodo **eolico** fornisce una retta per ogni tipo di ciclone, ma i costi precludono l'uso dei SRM 1878a e 1879a (frazione respirabile)

- Richiede uso di MR con caratteristiche diverse da NIST e spesso non completamente note
- Non sempre è noto ai labs il selettore usato per il campionamento

NIS: indicazioni

Per **uniformare** le procedure analitiche dei labs, è preferibile impiegare uno **stesso MSR** (possibilmente NIST)

La Serie **NIST SRM 2950-2958** (quarzo std su filtro PVC, 25 mm) può contribuire al miglioramento della confrontabilità dei risultati

Attività ISO TC146/SC2 WG7

Rapporto Tecnico (TR) ISO 95024 (ex 24095):

Workplace air - Guidance for measurement of respirable crystalline silica

Scopo: la produzione di un sistema di linee-guida per promuovere la garanzia di qualità delle misure di SLC respirabile

L'approccio del TR è basato sul controllo di **tutti i fattori influenti sulla misura (MSR, dimensioni, criteri per rette di calibrazione, controlli sistematici della strumentazione, interpretazione dei risultati)** e su indicazioni per realizzarlo

Iniziativa NEPSI

(Accordo tra parti sociali e UE per prevenire rischi lavorativi)

Viene specificato che il **monitoraggio** dovrà essere conforme alle regolamentazioni, standard, e linee-guida tecniche nazionali

Viene richiesto che i laboratori siano accreditati e/o partecipino a programmi di controllo **interlaboratoriali**

L'implementazione di tali accordi non dovrebbe comportare divergenze con le indicazioni del NIS, ma potrebbe rafforzare la loro applicabilità

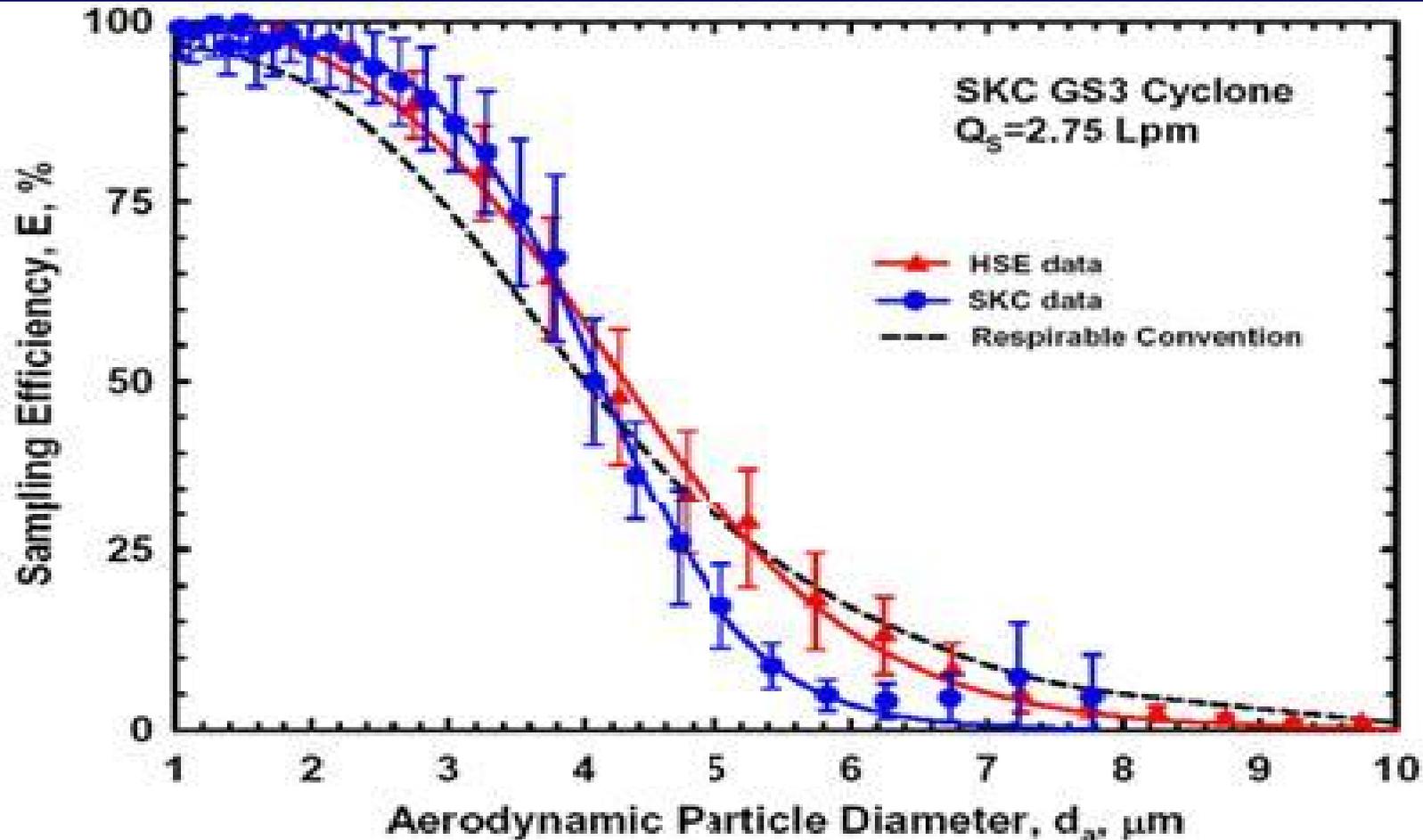


Grazie dell'attenzione

Efficienza di separazione per i cicloni



Curve sperimentali di separazione della frazione respirabile per il ciclone GS3



fonte SKC

Curva in **rosso**: Calibrazione dell'Health and Safety Laboratory U. K. e dell'University del Minnesota (wind tunnel)

Portate di campionamento dei vari sistemi di prelievo della frazione respirabile per ottenere la conformità allo standard UNI EN 481

Tipo di strumento	Ciclone tipo Dorr-Oliver	Ciclone tipo Higgins-Dewell	Ciclone tipo GK	Ciclone tipo multi-inlet	Ingresso rotante	Ciclone alluminio
	Dorr-Oliver^a	Casella e SKC	GK 2.69^b	GS3^c	CIP-10^d	SKC-AI Cyclone
Portata (L/min)	1,7	2,2	4,2	2,75	10	2,5

- (a) modello in plastica conduttiva;
- (b) (b) raccoglie su filtro con diametro da 37 mm;
- (c) (c) può usare filtri da 25 e da 37 mm;
- (d) (d) raccoglie su schiuma poliuretana

Studio preparatorio ISO/TC 146/SC2

Caratteristiche di purezza e dimensionali dei MSR di SLC

MSR Qz/Crist	Purezza (% peso di quarzo cristallino)	Contenuto amorfo (%)	Intervallo dimensionale ¹ (μm)	DSEM ² (μm)	95% ³ (μm)
NBS 1878	95,5	~ 3	0,33-5,0	1,7	10,5
NIST 1878a	100,0	~ 0,5	0,95-3,78 ⁴	1,6 (2,05 ⁵) ⁴	3,78 ⁶
BCR No. 67 ⁷	99,6	-	2,4-32,0	11,3	21,5
NBS 1879	98,0	2,0	2,0-5,0 ^{8,9}	3,3 ⁸	-
NIST 1879°	95,0	5,5	-	3,1 ^{4,5}	-

¹ Diametro sferico equivalente

² Diametro sferico equivalente medio

³ Diametro corrispondente al 95% della distribuzione cumulativa

⁴ Misurato con diffusione laser

⁵ Dati recenti (Brown et al, 2004)

⁶ Diametro corrispondente al 90% della distribuzione cumulativa

⁷ Quarzo naturale, Frechen, FRG (BCR, 1980)

⁸ Misurato per sedigrafia

⁹ 80% della massa delle particelle, 8% con diametro < 2 μm



Studio preparatorio ISO/TC 146/SC2

Why is this necessary?



- European calibration dust standards compared with NIST 1878 to verify their crystallinity values
- NIST1878a
 - introduced in 1999
 - certified as 100 %
- NIST 1878 (Verna et al 2005) compared with NIST 1878a using Infrared
 - (NIST 1878 is about 4 % less)
- 2006 NIST withdrew certification of 1878a and reissue certificate as 93.7 % (6.3 % less)
- Certification for NIST 1878 is not withdrawn
- **Confusion and uncertainty over crystallinity of European measurements**

Studio preparatorio ISO/TC 146/SC2

Studio preparatorio ISO/TC 146/SC2

