



Gruppo Interregionale Fibre
(Coordinamento Tecnico Interregionale della Prevenzione nei Luoghi di Lavoro)
C.T.I.P.L.L.

Determinazione delle fibre:

criticità nel campionamento e
confronto tra tecniche analitiche

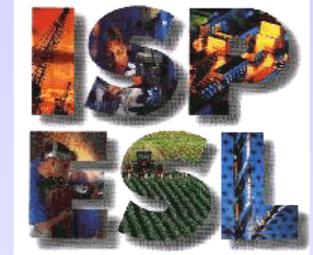
PROGETTO ISPESL [B1-31/DIL/04]



Orietta Sala

ARPA sez. Provinciale REGGIO EMILIA

PREMESSA



progetto annuale di ricerca ISPESL:

“Valutazione igienistica più appropriata dell’esposizione a fibre minerali vetrose”:

Definizione della metodica più appropriata per la comparazione e l’analisi delle fibre minerali vetrose

(Fibre Ceramiche Refrattarie)

- **Microscopia Ottica: *MOCF***
- **Microscopia Elettronica: *SEM***

Pregi e limiti

- visibilità fibre con $D \approx 0,2 \mu\text{m}$
- conteggio fibre con $D \approx 3 \mu\text{m}$ (*fibre respirabili*)
- confronti con Valori Limite
- caratterizzazione tipologia delle fibre
- tempi e costi analitici (*rapidità risposta*)
- disponibilità strumentali

Microscopia Ottica e Microscopia Elettronica

informazioni e risultati fra loro diversi per qualità e precisione

Confronto fra le **tecniche analitiche**



dati bibliografici riferiti ad indagini di

fibre di amianto durante attività lavorative e/o di rimozione

OBIETTIVO della RICERCA - 2

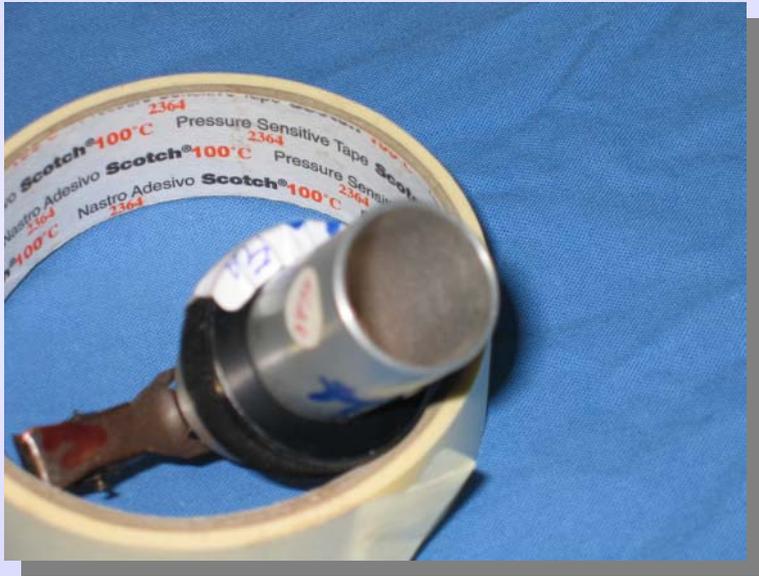
Sistemi di campionamento: (**porta-filtri**)



dopo il prelievo, si nota che il cappuccio, di cui è previsto l'uso in tutte le metodiche di prelievo di fibre, presenta impolveramenti dovuti a deposizioni lungo le pareti interne...

Deposizione polvere/fibre nei cappucci

deposizione è stata **poco o per nulla indagata** ipotizzando che la conduttività dei materiali (alluminio e plastica conduttiva) potesse ovviare, da sola, a questo tipo di inconveniente.



Deposizione polvere/fibre nei cappucci



il metodo WHO:

◆ *riporta che ..."a causa di effetti elettrostatici e di sovraccarico si può verificare una deposizione nel cappuccio:*

in tali casi è possibile, tramite lavaggio dello stesso, raccogliere e determinare le fibre...."

Il metodo però non fornisce alcuna indicazione né sulle modalità di recupero del materiale, né sull'eventualità di aggiungere il risultato del lavaggio al conteggio della relativa membrana;

Deposizione polvere/fibre nei cappucci



il metodo WHO:

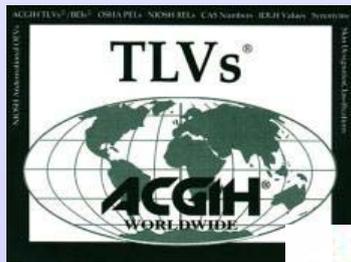
◆fornisce altresì indicazioni sui successivi prelievi che possono, in questi casi, essere condotti a porta-filtro aperto (senza cappuccio).

Il metodo WHO segnala quindi la possibilità che si osservi deposizione sulle pareti interne del cappuccio, ma **non fornisce specifici comportamenti da utilizzare nella fattispecie**

Deposizione polvere/fibre nei cappucci

Valutazioni di **conformità** rispetto al **Valore Limite**:

risulta utile indagare se sulle pareti interne della protezione vi siano depositi significativi che possono **modificare il giudizio igienistico da assegnare al prelievo**



OBIETTIVO della RICERCA - 2

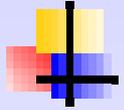
Lo studio si è proposto di verificare:

- 1.** la reale ***consistenza*** della “perdita nel cappuccio” di campionamento;
- 2.** il contributo di tale perdita ai valori di esposizione e le implicazioni nell’applicazione dei criteri decisionali di ***conformità al valore limite***.

Deposizione polvere/fibre nei cappucci

MATERIALI e METODI

- **IMPOLVERAMENTO** in laboratorio
- **IMPOLVERAMENTO** sul campo
- **"COWL / CAPPUCCI"** deposizione fibre



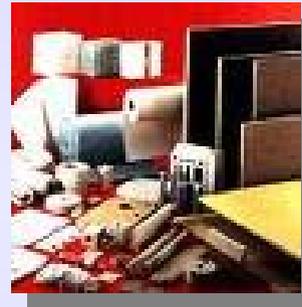
1. impolveramento del filtro **in laboratorio** di un **unico materiale fibroso** e in situazione controllata;



2. impolveramento del filtro sul campo, in **ambiente di lavoro**, durante rimozione di **più materiali fibrosi** in condizioni di polverosità diffusa.

SCELTA DEL MATERIALE

Fibra Ceramica Refrattaria - RCF



“CERABLANKET”



Qualificazione del materiale fibroso

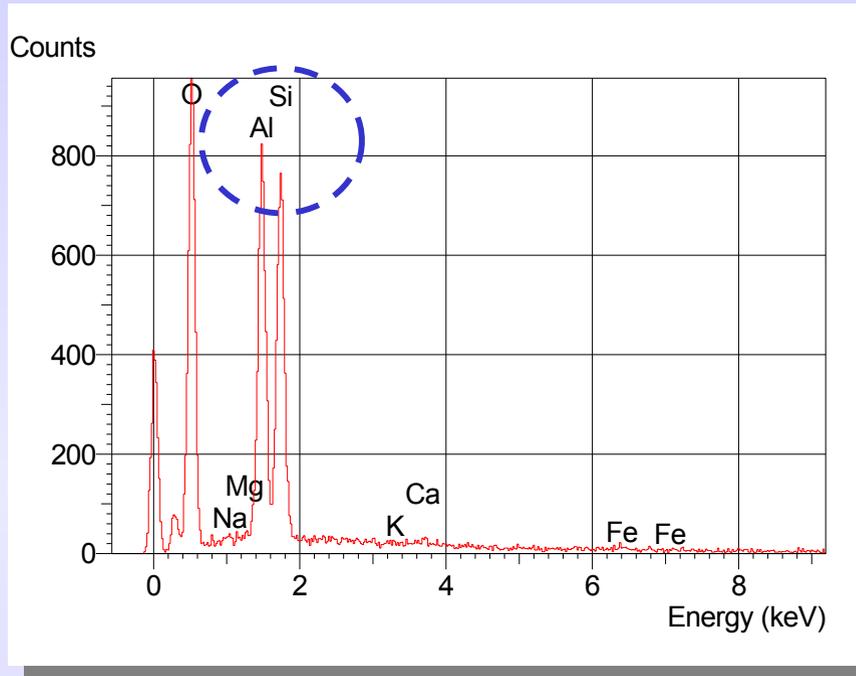
- acquisizione scheda di sicurezza
- verifica composizione elementare
- verifica dell'indice di rifrazione
- verifica dei diametri geometrici reali

prevalenti (*sia dai dati del produttore, che con specifica analisi dimensionale in SEM*)



No D_{LG}

"CERABLANKET" - FCR



*Micro-analisi
elementare
Si, Al*

- Indice di rifrazione

$$n = >1.79$$

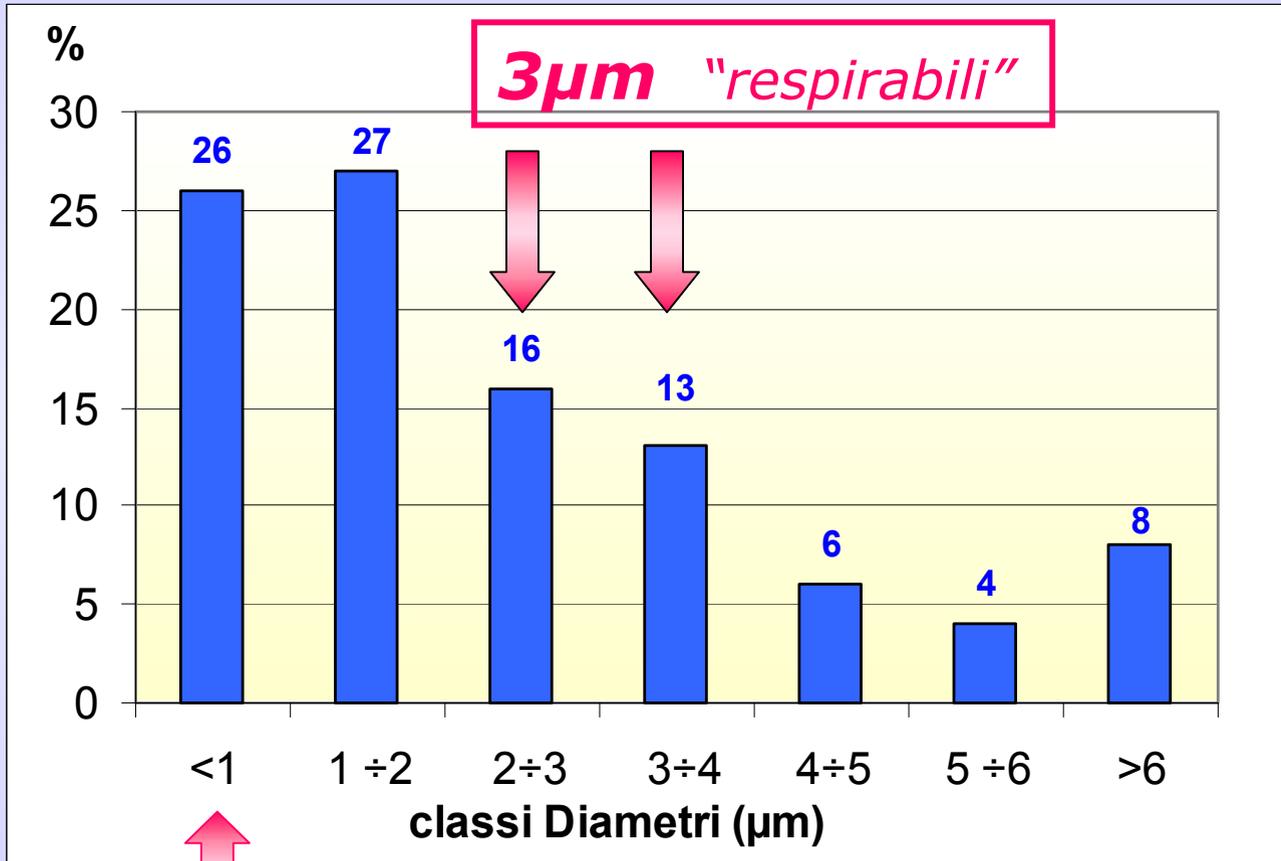
(lana di vetro $n = 1.53$)

"CERABLANKET" - FCR :

Thermal Ceramics 	SCHEDA DATI DI SICUREZZA (ai sensi della direttiva 91/155/EEC)		
CERAFIBER, CERABLANKET, CERACHROME FIBER, CERACHROME BLANKET, CERACHEM FIBER, CERACHEM BLANKET, ENFIL HP, ENFIL Z, KAOWOOL FIBRE, KAOWOOL BLANKET <i>pezzi tagliati e moduli</i> STANDARD (1260°C) e ZIRCONIA (1425°C)			
PYROBLOC H, PYROBLOC R, PYROBLOC Y, SABER BLOC, PYRO-LOG H, PYRO-LOG R, ULTRAFELT, Z-BLOK, THERMO-BLOC MODULE			
TEKNOBLANKET FBK 1260/1450, TEKNOBLOK FBK 1260/1450, TEKNOWOOL FBK 1260/1450 <i>pezzi tagliati e moduli</i> FIBRE: L-2, L-2/1, L-3 e L-3/1 MATERASSINI: MT2 e MT3			
NUMERO SDS DATA DI REDAZIONE	I-104-5-EURO 11/1994	DATA DELL'ULTIMA REVISIONE	06/2005

- **Diametri** ridotti (*dalla SdS*)

Diametri: osservazione SEM (ARPA Reggio Emilia)



<1 μm "sottili"



10 MPa

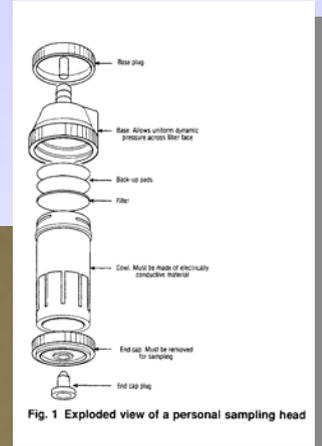


PRESSA MANUALE

4 ripetute pressature
10 MPa per 1 minuto

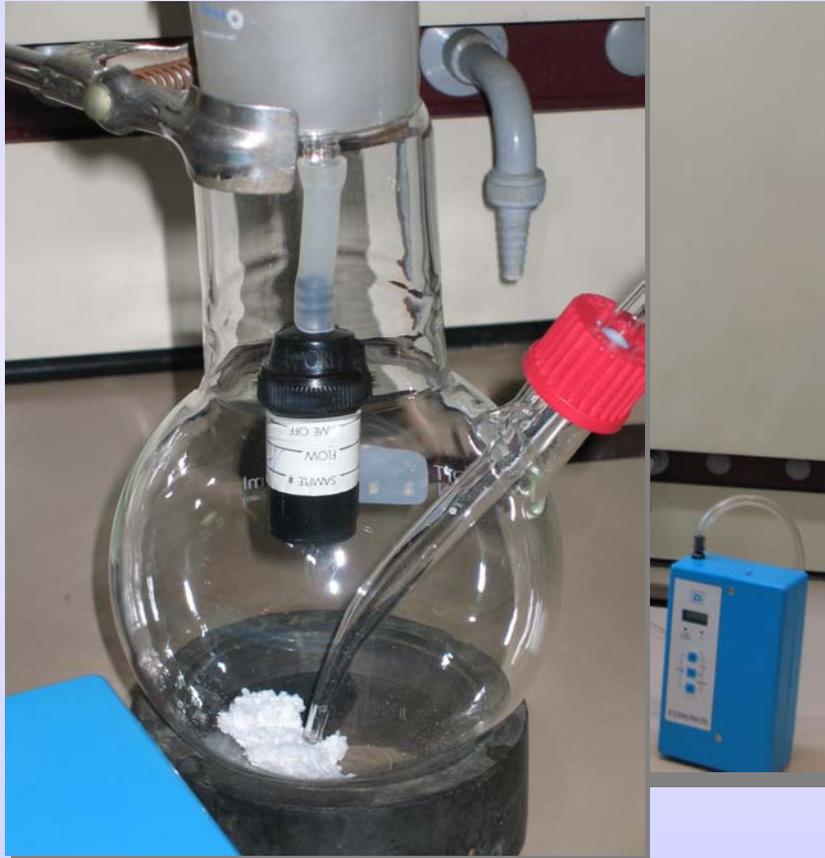


PREPARAZIONE MEMBRANE per CAMPIONAMENTO



membrana nitrato di cellulosa (porosità = 1.2µm)

IMPOLVERAMENTO in laboratorio



IMPOLVERAMENTO sul campo

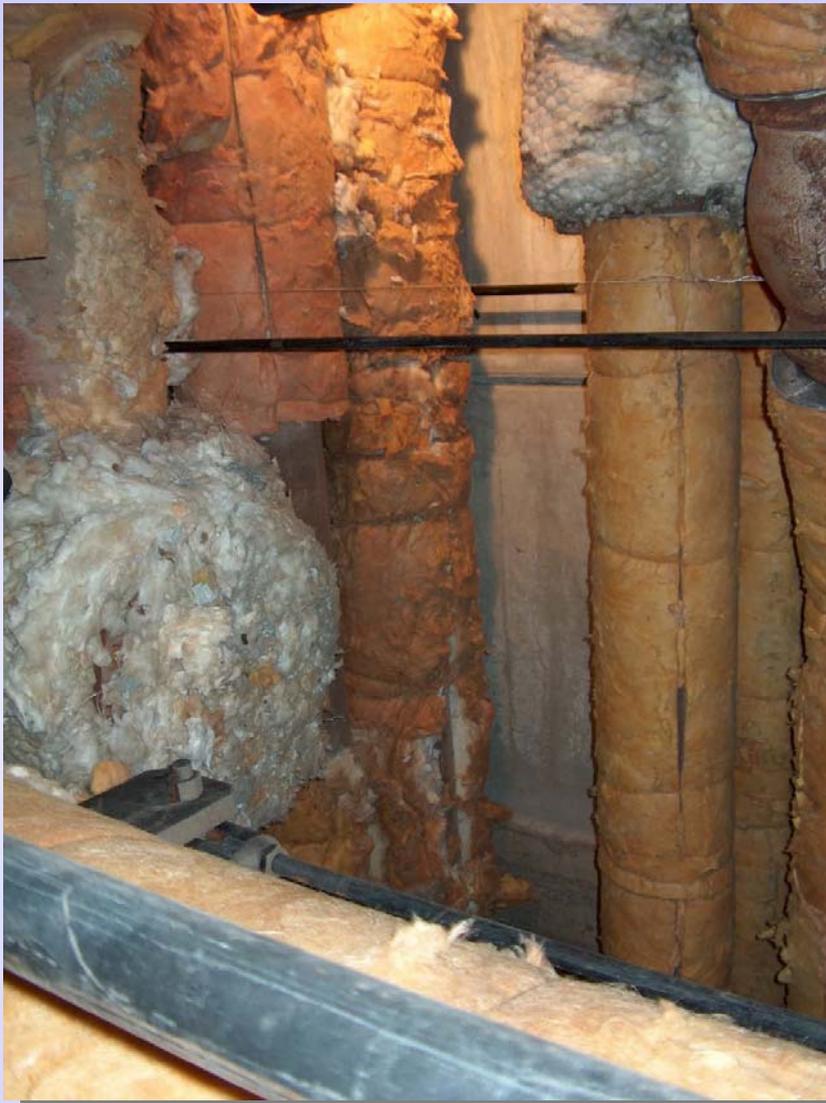
Durante
RIMOZIONE
di materiale
fibroso contenente:



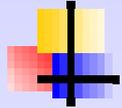
FCR
Lana Minerale
CRISOTILO
AMOSITE

"Il campionamento è stato realizzato in una tipica situazione lavorativa di rimozione, in spazi angusti e con limitato campo di manovra, in condizioni di rilevante polverosità"





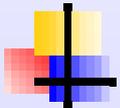
IMPOLVERAMENTI



1. impolveramento del filtro **in laboratorio**
in situazione controllata:

flusso: 2 L/min

tempo di campionamento: 2 min.



2. impolveramento del filtro sul campo, in
ambiente di lavoro, in condizioni di
polverosità diffusa.

flusso: 3 L/min

tempo di campionamento: 10-35 min.

CAPPUCCI - COWL

Lo studio è stato condotto su campionamenti effettuati per la valutazione delle esposizioni professionali a MMVFs nei **comparti**:

- metalmeccanica (costruzione forni ceramici),
- ceramica per piastrelle
(manutenzione straordinaria forni)
- rimozione di coibentazione in una Centrale Termoelettrica.



- ***Lavaggio*** interno cappuccio
- ***Ri-deposizione*** su membrana



filtro = Ft

cappuccio = Lv

Ingresso aria = (Lv+Ft)

Perdita nel cappuccio - Pcp

Lv

Lv + Ft

CAPPUCCI - COWL

METODI		note
AIA	RTM 1	
Dir. CEE	83/477	
D.Lgs	277/'91	Recepimento italiano Dir CEE
UNICHIM	578/1982	
NIOSH	7400/'89	
WHO	1997	RACCOMANDAZIONE
Dir. CEE	2003/18	<div style="border: 2px solid red; background-color: #0000FF; color: #FFFF00; padding: 5px; text-align: center;"> RECEPIMENTO Italia Decreto 257/06 </div>



I diversi metodi sono "simili", ma non uguali

Per tutti analisi/conteggio in ***MOCF***

ANALISI - CONTEGGIO FIBRE

Procedimento:
(filtro diviso a metà)

- diafanizzazione + conteggio **MOCF**
- grafitazione + conteggio **SEM**



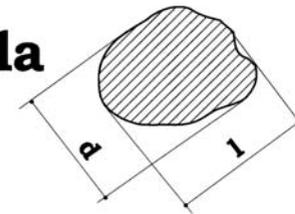
Criteri di lettura: WHO - 1997



MOCF 500x - SEM 3000x
(letture unico operatore)

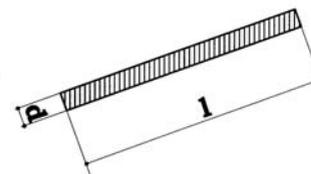
i riferimenti, i criteri
MOCF e SEM

Particella



$$l/d < 3$$

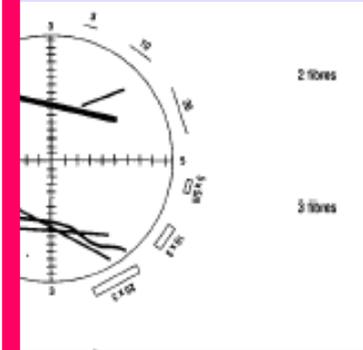
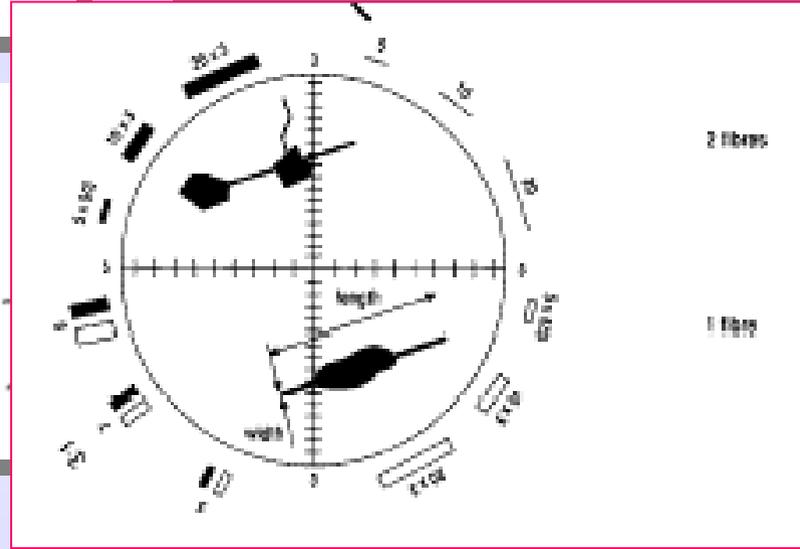
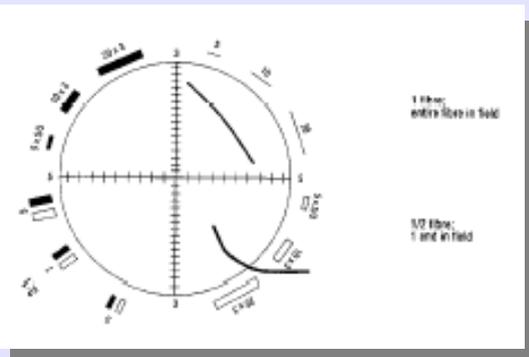
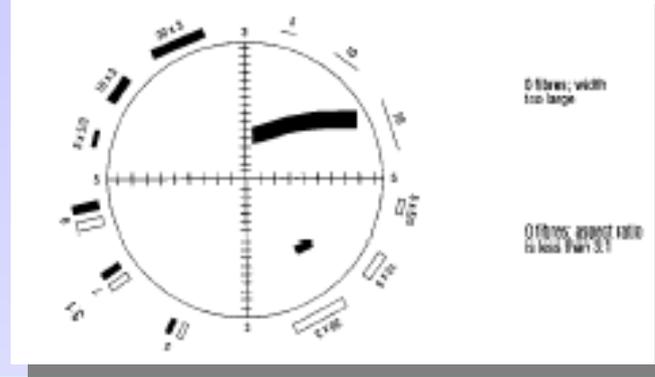
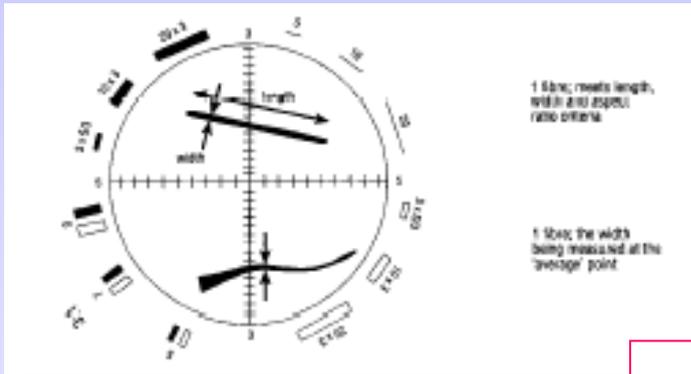
Fibra



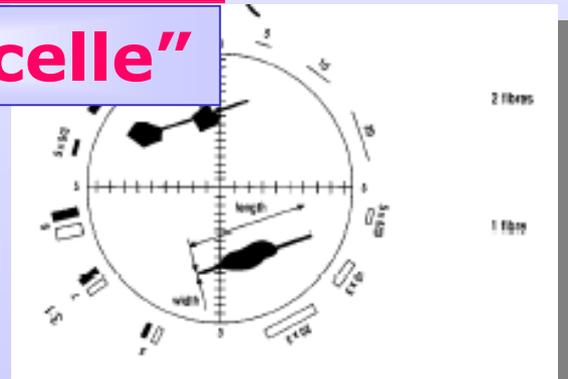
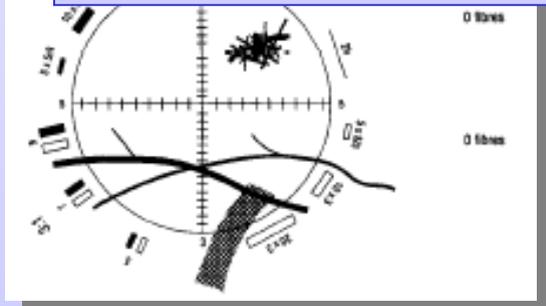
$$l/d > 3$$

$$d < 3 \mu\text{m}$$

$$l > 5 \mu\text{m}$$



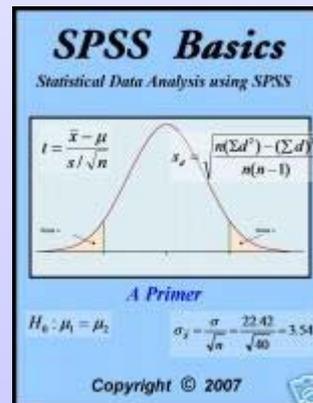
“fibre con particelle”



Es. WHO

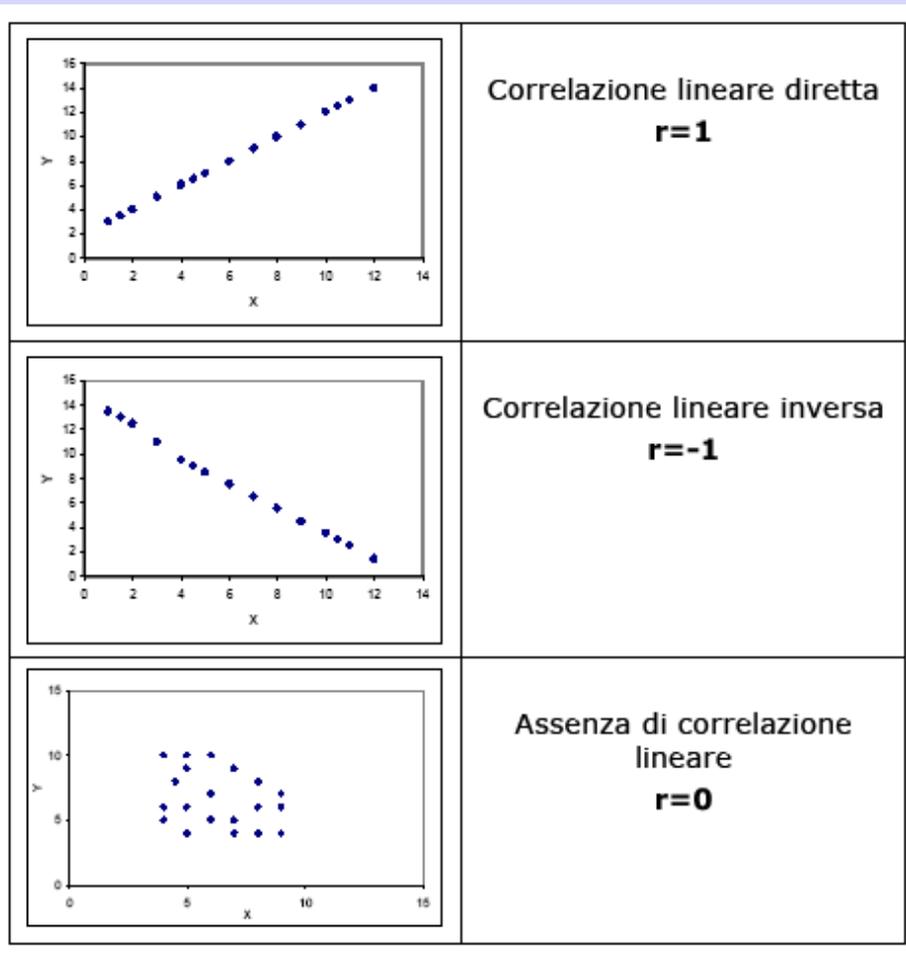
ANALISI STATISTICA

- Coefficiente di Correlazione (r)
- Regressione lineare
- Indice di determinazione lineare (R^2)
- Test t per dati appaiati



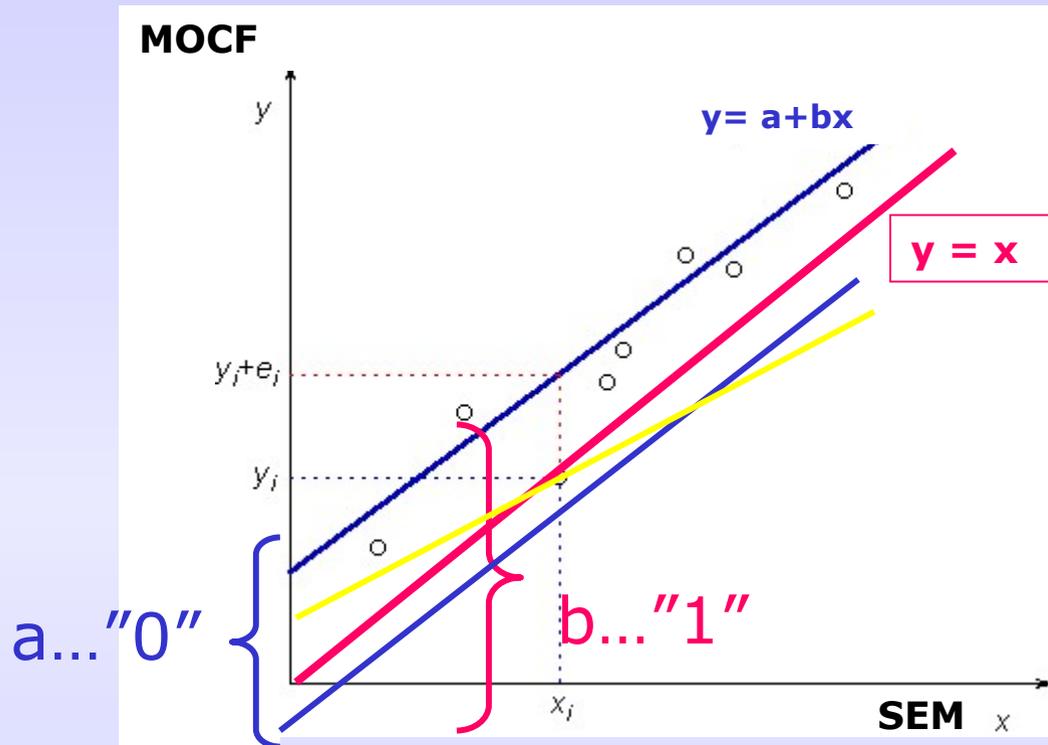
definizioni

L'indice **(r)** definito come **coefficiente di correlazione lineare** è un indicatore adimensionale della tendenza di due variabili a variare congiuntamente in maniera lineare, ed indica la presenza di una relazione lineare tra le variabili



*Esempi e
relativa distribuzione dei dati*

definizioni



$y = x$
teorico

$y = a + bx$
reale

La **regressione lineare**

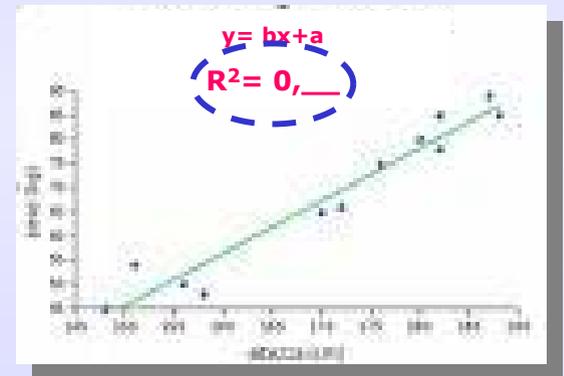
si distingue dalla correlazione per la presenza di un legame di causa-effetto tra le variabili.

definizioni

indice di determinazione lineare (rapporto variabile tra 0 ed 1):
indica quale frazione della variabilità totale di Y è spiegata dalla
relazione lineare con X. (**R²**)

Si tratta di un indicatore dell'adeguatezza dei dati al
modello lineare

$$R^2 = (r)^2$$



Il coefficiente di correlazione lineare (**r**) e l'indice di
determinazione lineare (**R²**) sono legati da una stretta
relazione matematica: l'indice di determinazione lineare è
il coefficiente di correlazione elevato al quadrato.

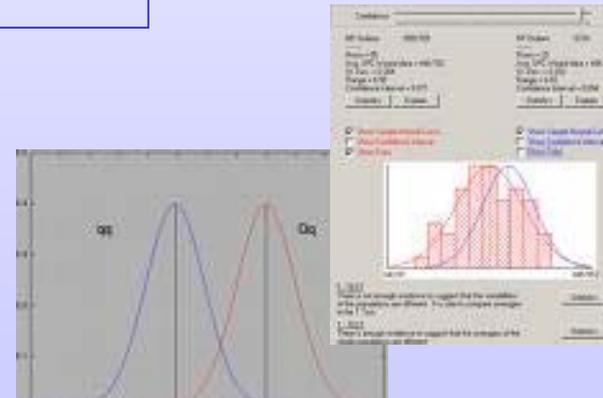
definizioni

Test t per **dati appaiati**: ***t di Student***

*confrontare tra loro due situazioni diverse:
tramite la stessa variabile rilevata sullo stesso
soggetto nelle due situazioni a confronto.*

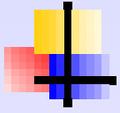
Test ***t di Student***

*confrontare tra loro due situazioni diverse:
tramite indici di sintesi delle due situazioni (uno
solo per ogni situazione)*



ANALISI STATISTICA

OBIETTIVO 1:



confrontare i due metodi

SEM e **MOCF** in termini di conteggio di fibre

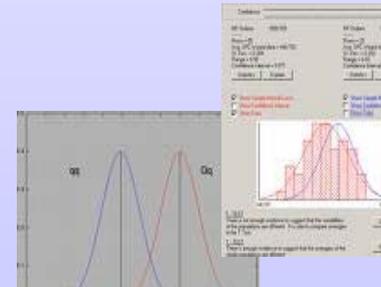
I dati dei campioni analizzati con SEM e con MOCF (*impolverati in laboratorio e sul campo*) sono stati studiati inizialmente a livello esplorativo tramite

- il **coefficiente di correlazione (r)**
- e la **regressione lineare**.

Successivamente si sono confrontate le due serie saggiandone la significatività delle differenze tramite **test d'ipotesi.**

Secondo l'ipotesi che i conteggi di fibre seguono la distribuzione di Poisson si è applicato il test **test t di Student** per **dati appaiati**

con **ipotesi nulla** che le due serie di dati provengano da una stessa popolazione ovvero **non dimostrino differenze significative.**



ANALISI STATISTICA

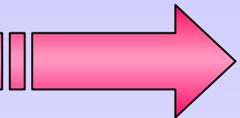
OBIETTIVO 2:



“perdite nel cappuccio”

relazione esistente tra concentrazione in entrata nel campionatore ($L_v + F_t$) e quantità depositata nelle pareti interne del cappuccio (L_v) per i due materiali di costruzione:

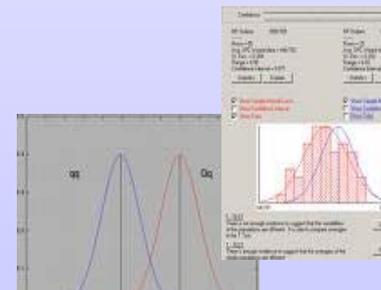
plastica e **alluminio**



L'analisi di regressione consente di verificare se esiste una **differenza statisticamente significativa fra le due tipologie di cappuccio**

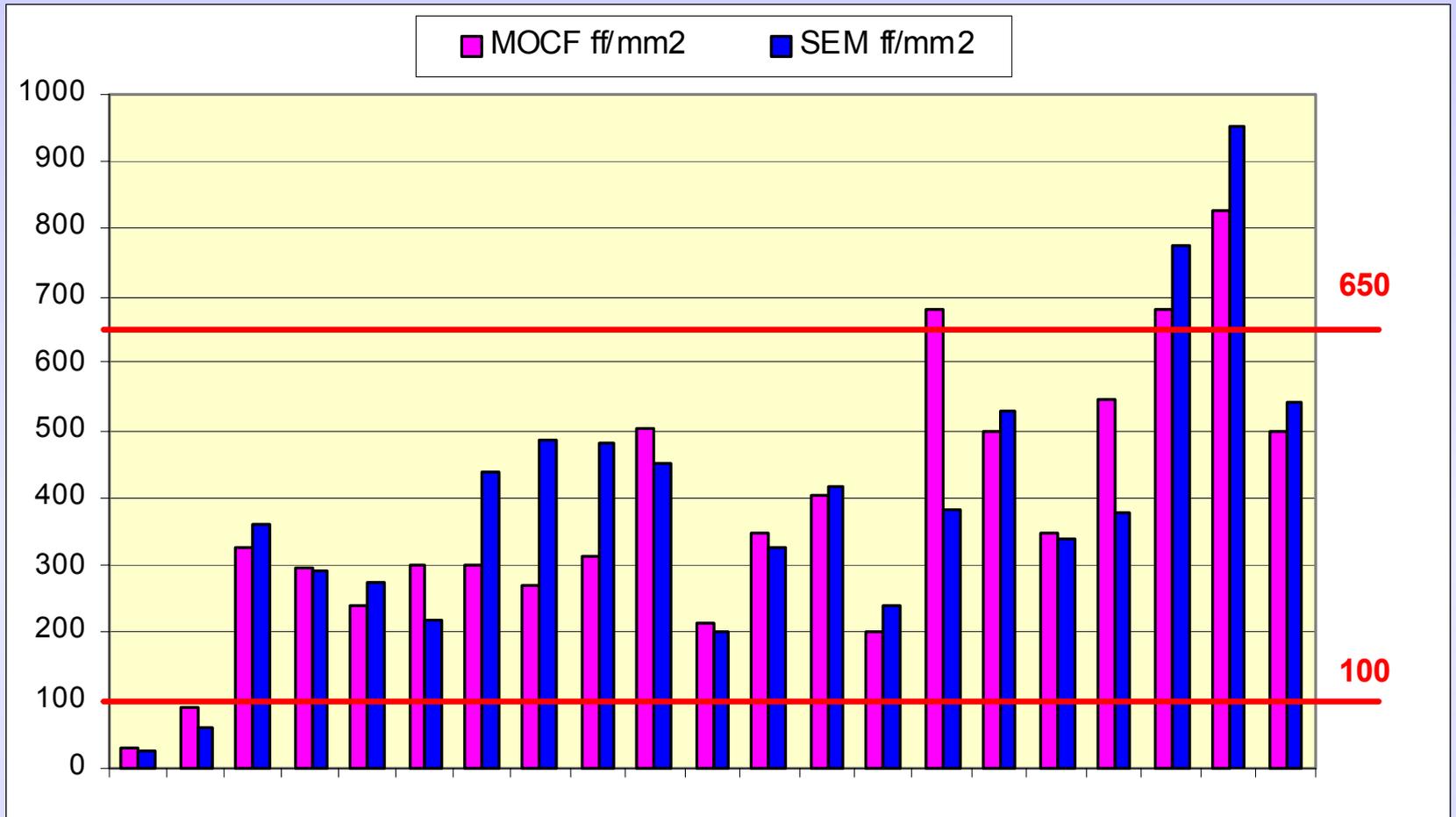
La significatività delle differenze tra le due tipologie di cappucci viene saggiata con un test d'ipotesi (**t di Student**) sui coefficienti e sulle intercette delle due rette di regressione,

sotto **l'ipotesi nulla di eguaglianza**, allo scopo di aumentare la numerosità del campione.

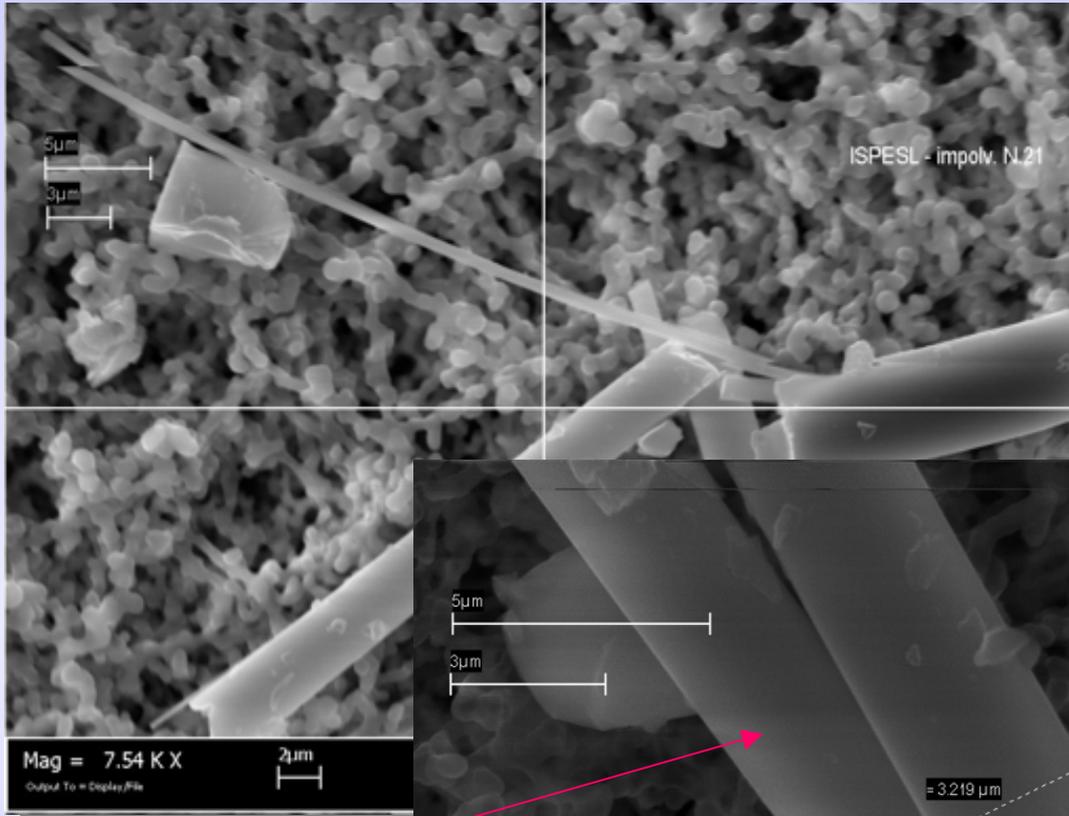


RISULTATI

- **IMPOLVERAMENTO** in laboratorio
- **IMPOLVERAMENTO** sul campo
- **"COWL / CAPPUCCI"**: deposizione fibre

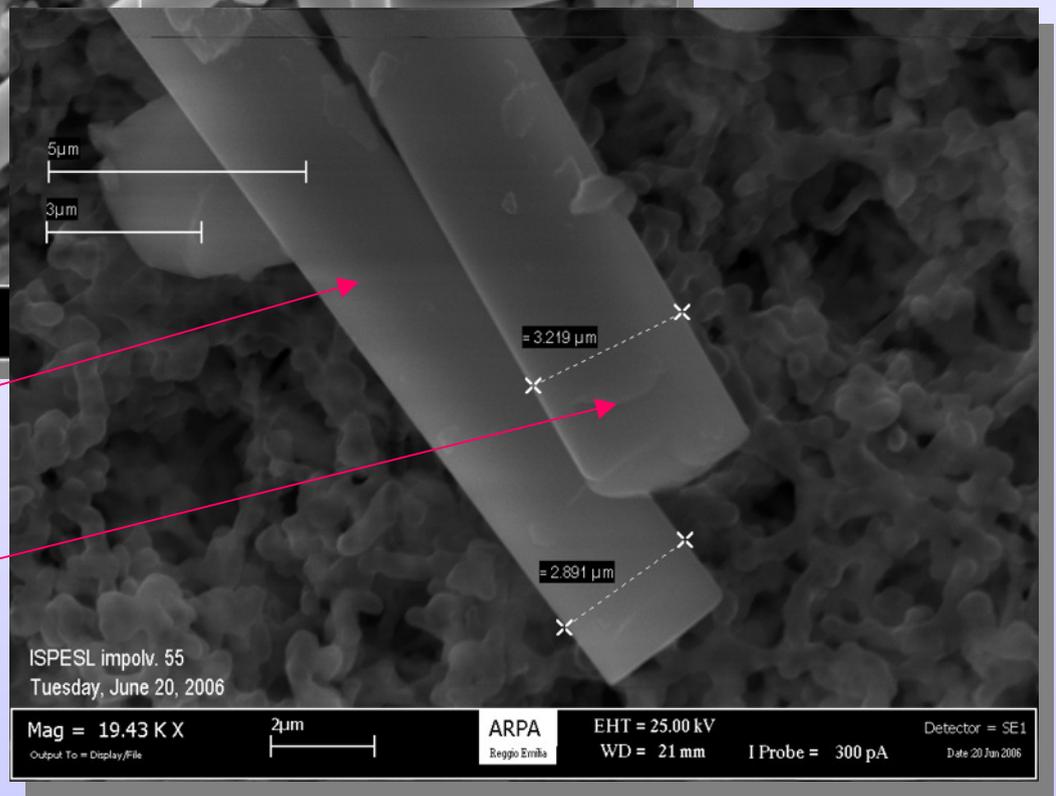


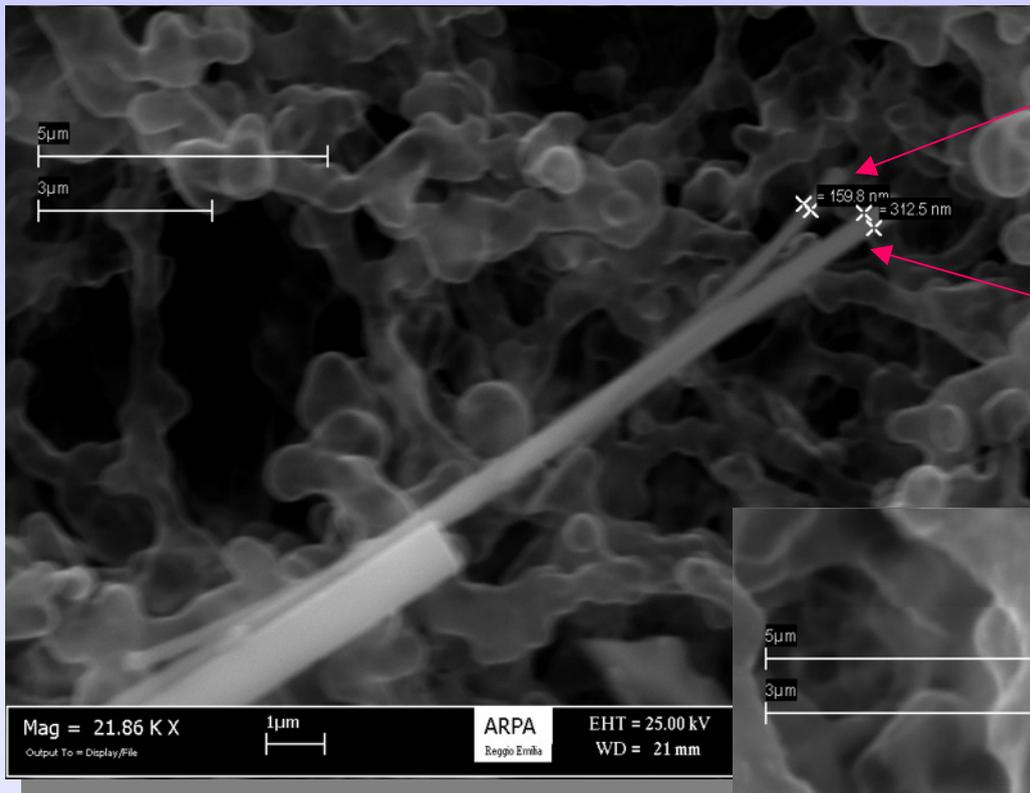
**risultati IMPOLVERAMENTO
in laboratorio (ff/mm²)**



2.89 µm

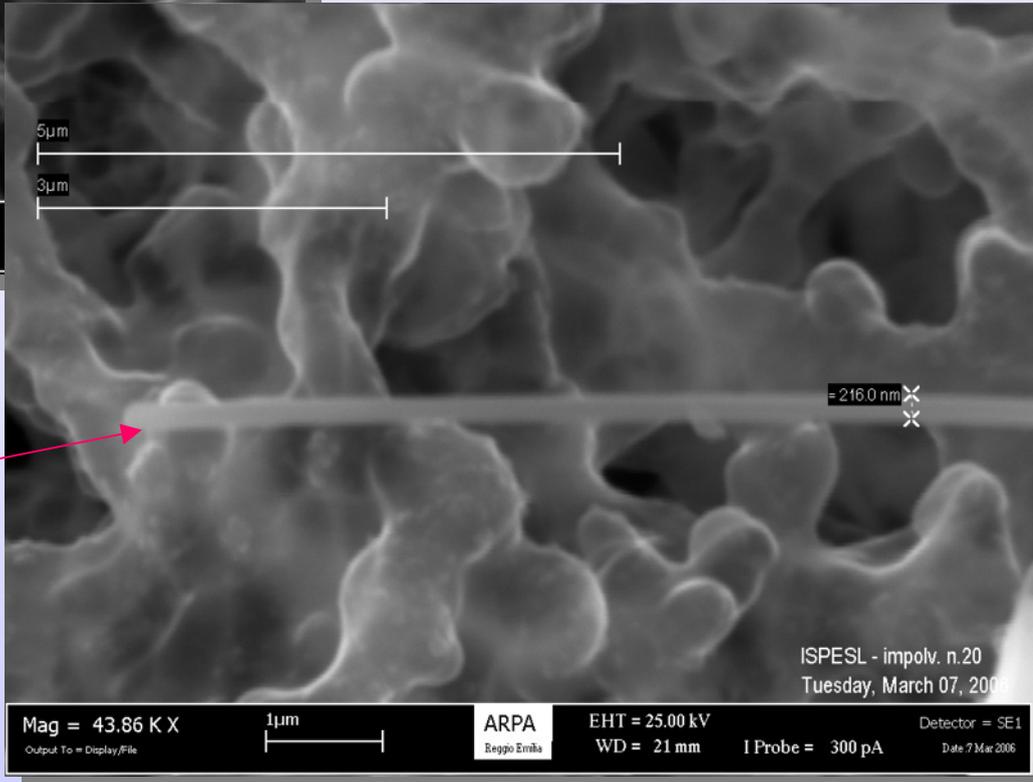
3.22 µm





0.150 µm

0.312 µm

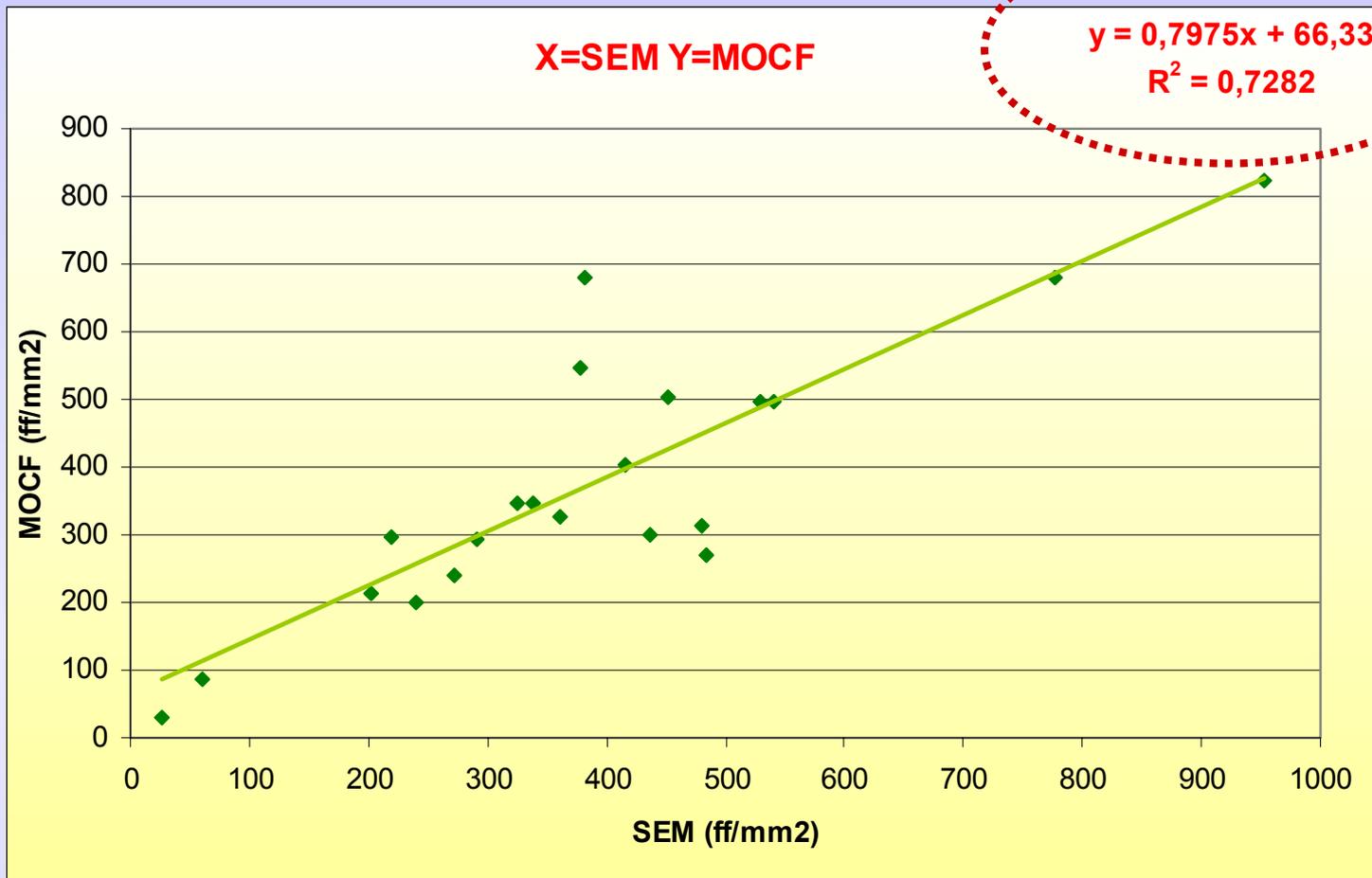


0.216 µm



0.2µm

ISPESL - impolv. n.20
Tuesday, March 07, 2006



Analisi regressione 1
SEM / MOCF

	Valore [I.C.]
Coefficiente regressione (b)	0.80 [0.57÷1.02]
Intercetta (a)	66.33 [-31.51÷164.17]
Coefficiente correlazione (r)	0.85
t-test (p-value)	0.62

Analisi regressione 1 - SEM / MOCF

- le due serie **sono ben correlate**
- il **test t** di Student per dati appaiati risulta **non significativo**,

si può affermare che **le differenze**
tra le due serie **SEM e MOCF**
non sono statisticamente significative

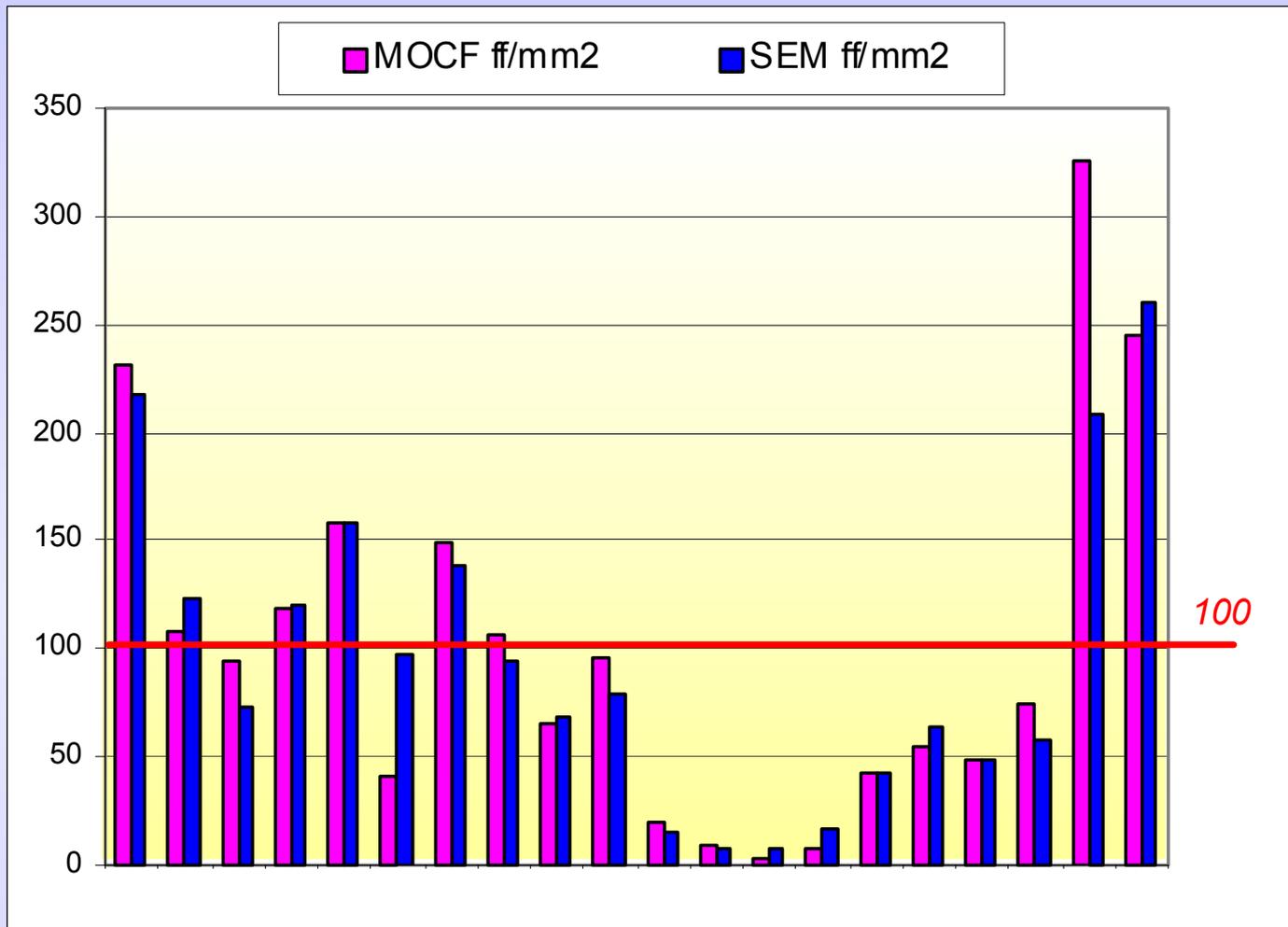
(p-value 0,617 > 0,05)

Analisi regressione 1 - SEM / MOCF

utilizzando un materiale risultato adeguato agli obiettivi della prova (*prevalenza di diametri sia inferiori a $1\mu\text{m}$ che vicino a $3\mu\text{m}$*) e preparato con una densità di impolveramento ottimale,

non si evidenzia una differenza statisticamente significativa nel risultato dei conteggi eseguiti con le due tecniche analitiche MOCF - SEM

Analisi regressione 1 - SEM / MOCF



**risultati IMPOLVERAMENTO
sul campo**

Distribuzione della tipologia delle fibre aerodisperse (n.=9)

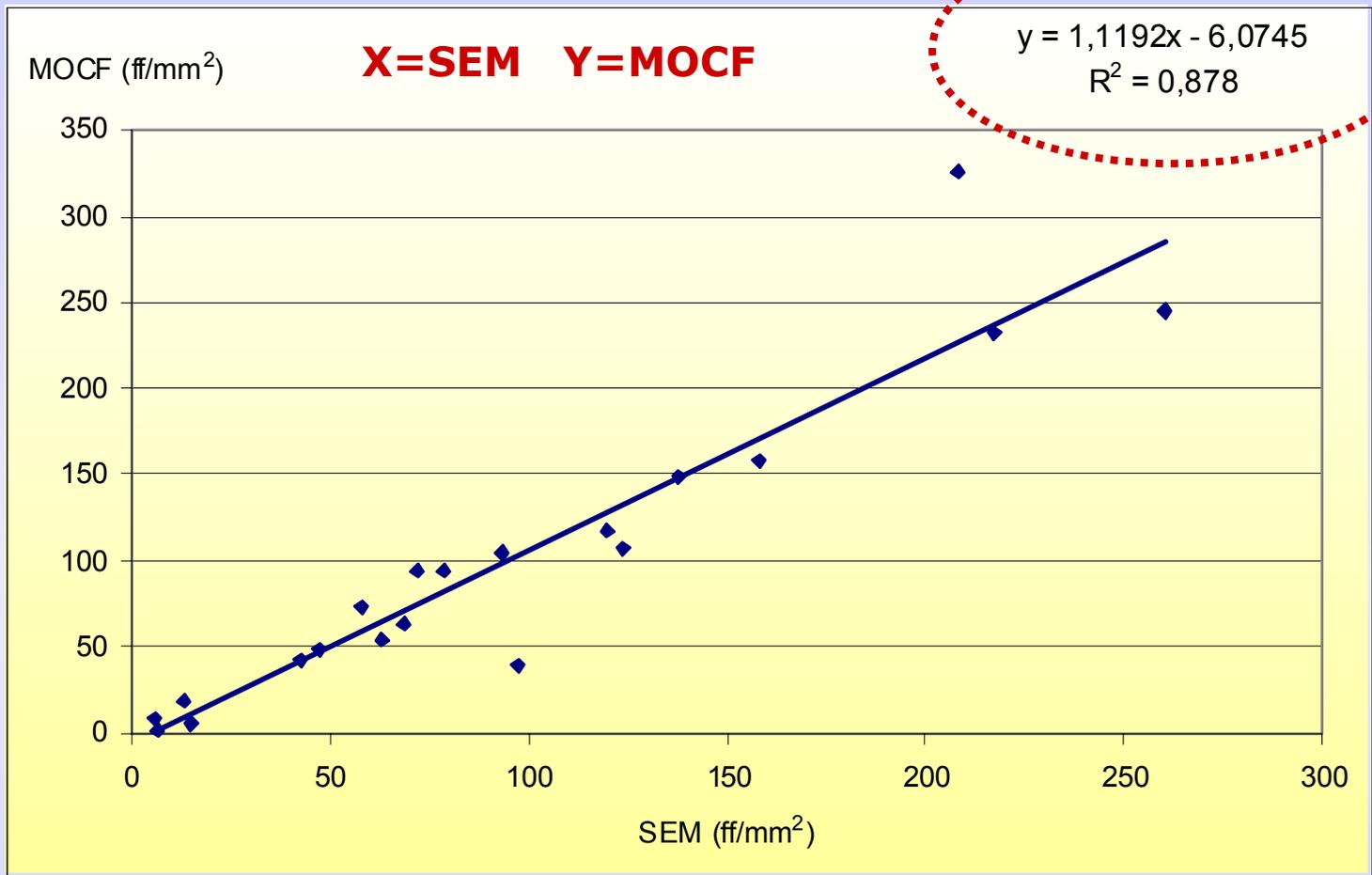
15%

74%

12%

	Crisotilo %	Amosite %	FCR %	Lane Minerali %	Altre fibre %
1	0.6	1.7	66.1	21.6	9.9
2	1.9	0.0	69.0	18.1	11.1
3	1.1	0.0	75.5	9.2	14.1
4	0.0	1.7	76.4	9.3	12.7
5	0.0	0.0	82.3	8.2	9.5
6	39.7	5.1	9.0	29.5	16.7
7	27.4	3.0	11.9	44.3	13.4
8	23.7	5.3	20.0	41.1	10.0
9	7.0	11.6	26.7	46.5	8.1
Media	11,6	3,2	48,6	25,3	11,7
Dev St	15,0	3,8	30,8	15,6	2,7

risultati **IMPOLVERAMENTO**
sul campo



Analisi regressione 2 - SEM / MOCF

	Valore [I.C.]
Coefficiente regressione (b)	1.12 [0.92÷1.32]
Intercetta (a)	-6.07 [-29.19÷17.04]
Coefficiente correlazione (r)	0.94
t-test (p-value)	0.47

Analisi regressione 2 - SEM / MOCF

- le due **serie sono ben correlate**
- il **test t** di Student risulta **non significativo**

anche in questa situazione

si può affermare che **le differenze** tra le due serie **SEM e MOCF**
non sono statisticamente significative

(p-value 0,47 > 0,05)

Analisi regressione 2 - SEM / MOCF

Anche in una situazione lavorativa reale, complessa per operazioni eseguite e per molteplicità di materiali,

i risultati del confronto fra le due tecniche analitiche

non consentono di mettere in evidenza differenze statisticamente significative nei risultati dei conteggi eseguiti con le due tecniche analitiche MOCF - SEM.

Analisi regressione 2 - SEM / MOCF



filtro = Ft

cappuccio = Lv

Ingresso aria = (Lv+Ft)

Perdita nel cappuccio - Pcp

Lv

Lv + Ft

**22 dati (cowl / cappucci):
13 sono di plastica e 9 sono di alluminio.**

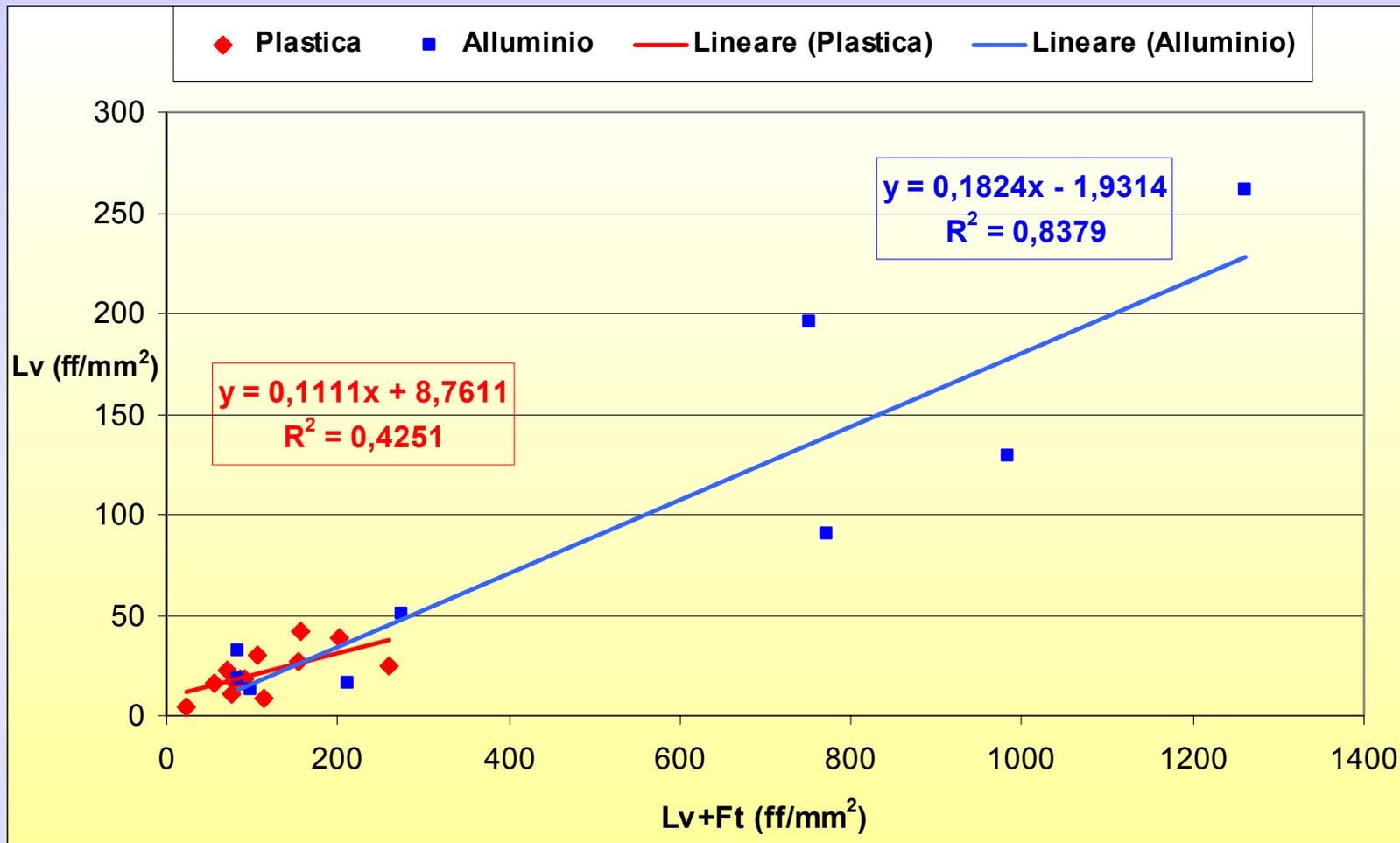
Recuperi
dal cappuccio in **plastica** conduttiva

$$\begin{array}{l} n = 13 \\ \text{media } \mathbf{Lv/(Lv+Ft)} = \mathbf{0.20} \quad ds = 0.07 \end{array}$$

Recuperi dal cappuccio in **Alluminio**

$$\begin{array}{l} n = 9 \\ \text{media } \mathbf{Lv/(Lv+Ft)} = \mathbf{0.19} \quad ds = 0.09 \end{array}$$

Il campo di variazione del rapporto, relativo al totale dei 22 campioni, è compreso tra 0.07 e 0.39



Analisi regressione

DEPOSIZIONE NEL CAPPUCCIO

	Plastica	Alluminio
Coefficiente regressione (b)	0.11	0.18
Intercetta (a)	8.76	-1.93
Indice di determinazione lineare (R²)	0.42	0.84

Analisi regressione
DEPOSIZIONE NEL CAPPUCCIO

Il **test di Student** ha indicato che:

le differenze tra i coefficienti di regressione e tra le intercette del gruppo dei cappucci in plastica e quello dei cappucci in alluminio

non sono statisticamente significative

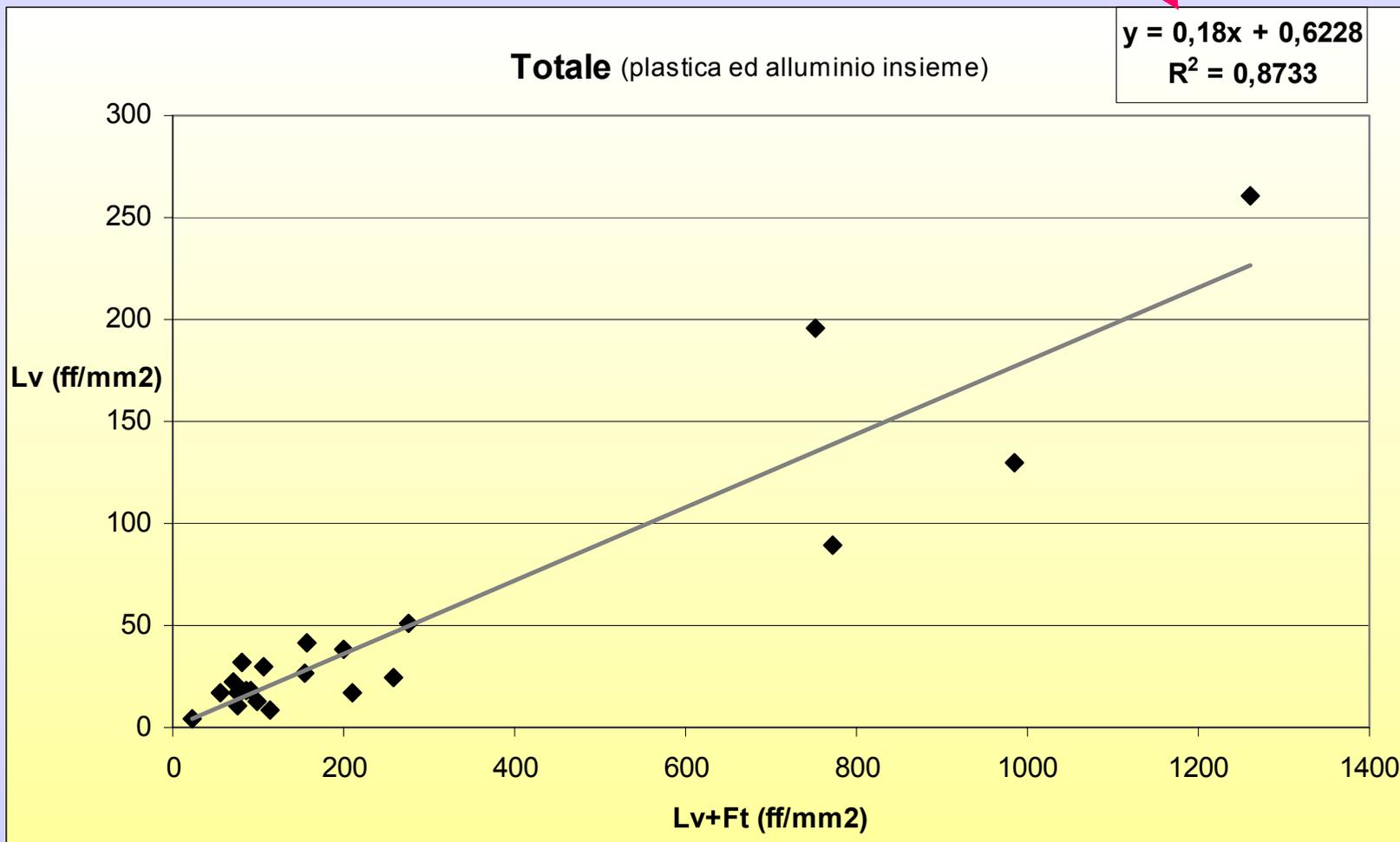
(p-value > 0.05)

per ora non esistono elementi per preferire un cappuccio rispetto l'altro

Analisi regressione

DEPOSIZIONE NEL CAPPUCCIO

Alla luce di questi test possiamo calcolare un **unico coefficiente di regressione** per entrambi i gruppi che risulta pari a **0,18**.



Il **coefficiente di regressione totale** pari a **0,18** si approssima alla media totale delle percentuali di perdita sul cappuccio

$$P_{cp} = 19,9 \%$$

$$n = 22$$
$$\text{media } L_v / L_v + F_t = 0.199 \quad ds = 0.08$$

Perdita sul cappuccio
rispetto al totale in ingresso -

$$P_{cp} = L_v / L_v + F_t$$

ulteriore analisi, tendente a stabilire se esiste una relazione sistematica fra

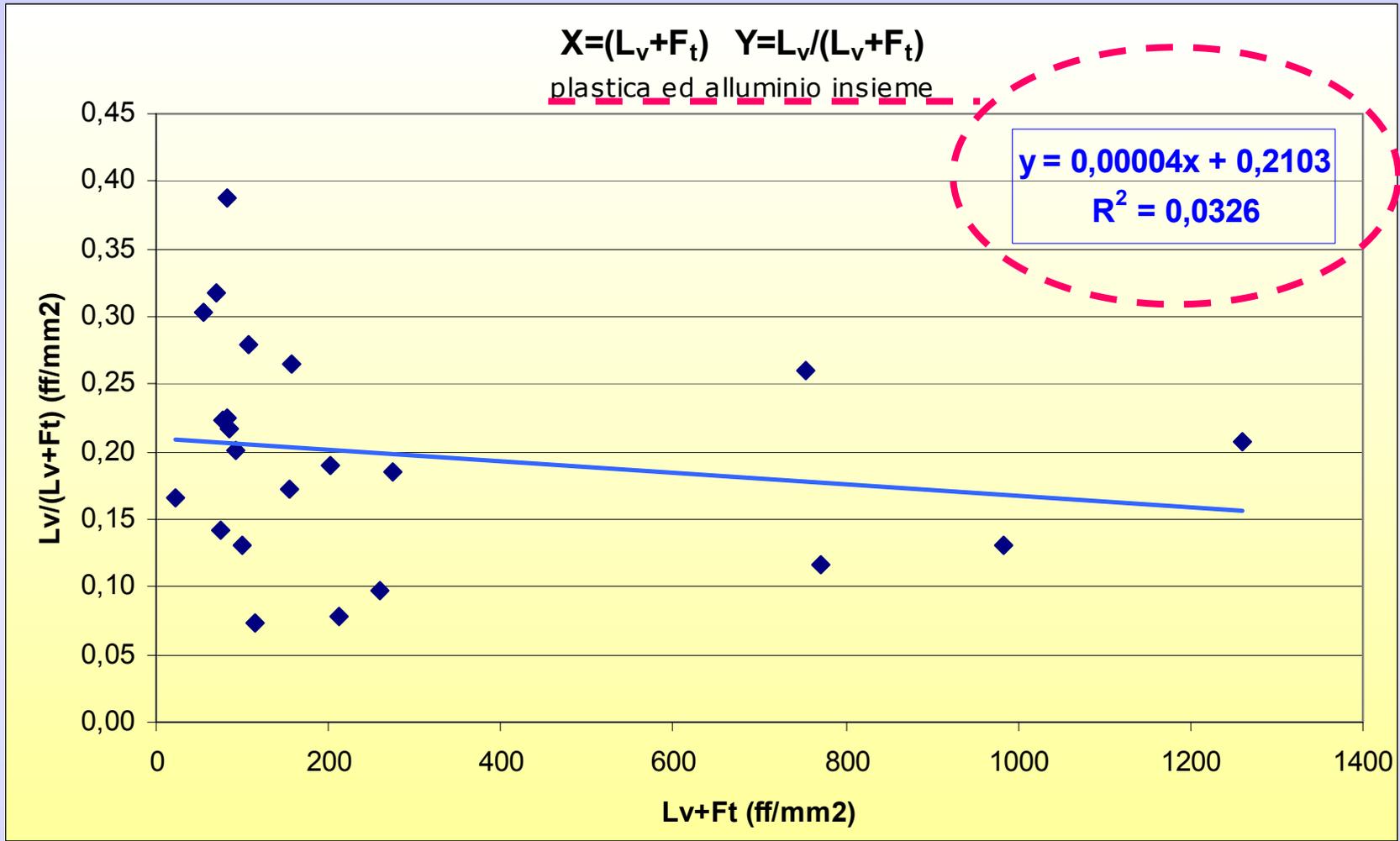
- il *valore di concentrazione* (ff/mm^2) (**$L_v + F_t$**) in ingresso al cappuccio e
- il *rapporto* (**$L_v / L_v + F_t$**) fra la perdita al cappuccio e la concentrazione in ingresso:

L'errore sistematico dovuto alla perdita al cappuccio - P_{cp} risulta, a questo n. campionario, **indipendente dal valore assoluto delle fibre catturate all'ingresso ($L_v + F_t$)**

$X=(L_v+F_t)$ $Y=L_v/(L_v+F_t)$

plastica ed alluminio insieme

$y = 0,00004x + 0,2103$
 $R^2 = 0,0326$



retta "quasi" parallela alle ascisse

Si può pertanto ipotizzare che il valore di circa 0.20 (confermato anche in questa elaborazione con intercetta **a = 0.21**) di perdita media nel cappuccio **sia da considerare, in questo studio, sistematico per i prelievi di fibre.**

La **dispersione** dei valori di Pcp **relativamente elevata** attorno alla media **non consente**, allo stato attuale di campioni esaminati, **di utilizzare il valore 0.20 come fattore di correzione** del conteggio.

DEPOSIZIONE NEL CAPPuccio

eventualmente si può prendere in considerazione la possibilità di **“correggere” ogni singolo** prelievo con il relativo lavaggio/recupero

(il metodo WHO 1997: non prevede alcun tipo di “correzione”).

DEPOSIZIONE NEL CAPPuccio

E' stata anche verificata la fattibilità di
prelievi senza cappucci,
come ipotizzato dal WHO 1997, ma con
risultati non soddisfacenti :



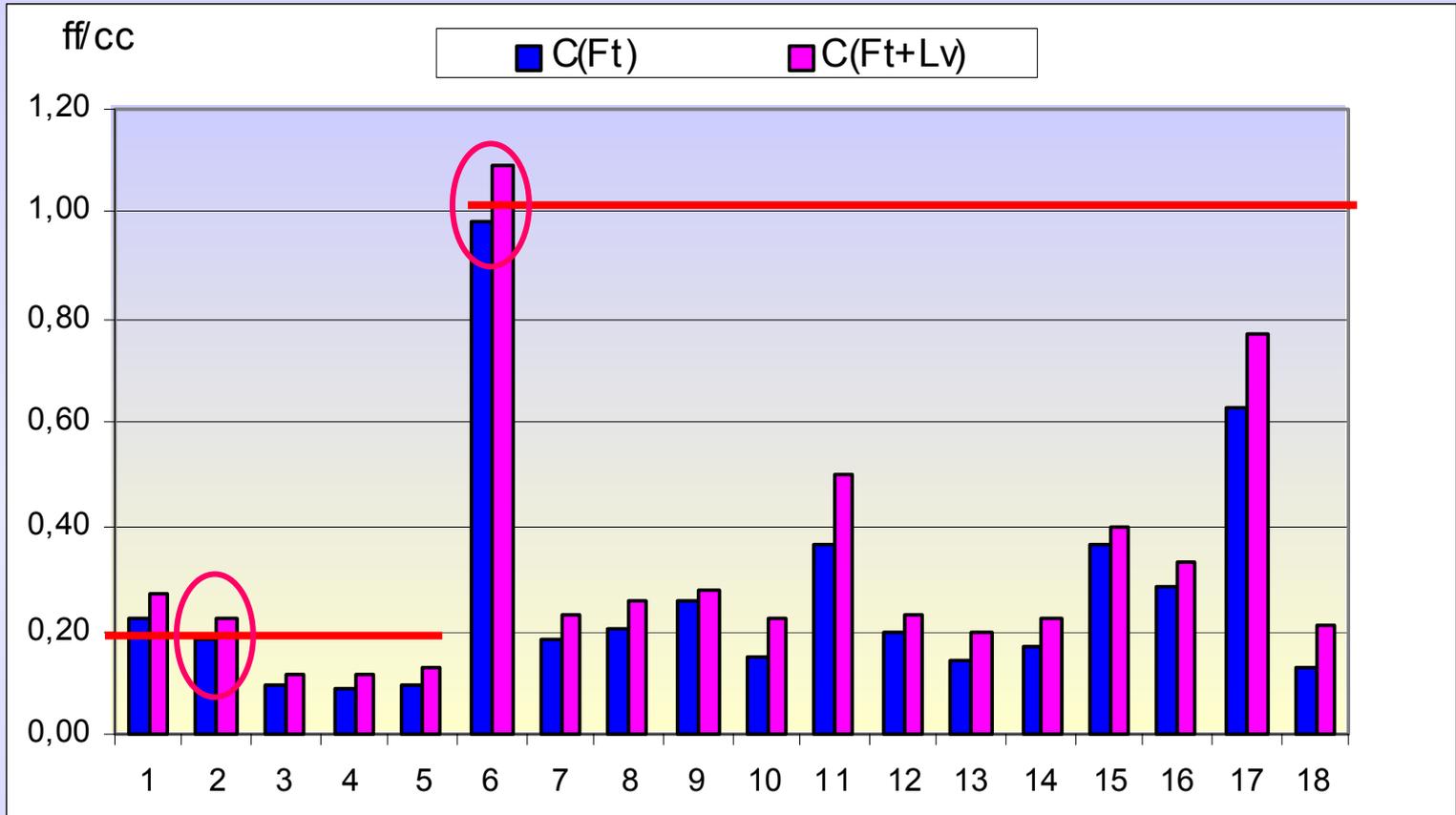
*il sistema pare essere scarsamente praticabile per la
deposizione incontrollata ai bordi della ghiera del portafiltro*

DEPOSIZIONE NEL CAPPUCCIO

Tre diverse situazioni:

- **5** esposizioni a **FCR**
il cui Valore Limite è **0.2 f/cc**
- **13** esposizioni a **Lane Minerali**
il cui Valore Limite è **1 f/cc**
- **4** esposizioni si riferiscono a rimozioni di Lane Minerali e FCR con **valori molto elevati**

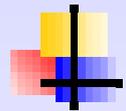
Valutazione
ESPOSIZIONE PROFESSIONALE



Risultati: esposizioni f/cc

CONCLUSIONI

OBIETTIVO 1:



confrontare i due metodi MOCF e SEM

Le tecniche MOCF e SEM sono da considerarsi, secondo i risultati di questo studio, **equivalenti**

si riconferma che le due tecniche possono essere considerate **complementari**:

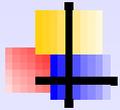
- **MOCF** per il basso costo, facilità di esecuzione, larga diffusione per la valutazione delle esposizioni
- **SEM** per qualificare le fibre, presenza fibre "ultrasottili"



**SEM fibre
totali**

CONCLUSIONI

OBIETTIVO 2:



“perdite nel cappuccio”

(fenomeno segnalato, ma non definito)

Nello studio è stato **valutato e “quantificato”**:

allo stato attuale dei risultati, tuttavia,

non risulta possibile ipotizzare fattori

di correzione *(causa l’elevata dispersione dei valori di deposizione nel cappuccio)*

Nella pratica della valutazione igienistica delle esposizioni **non è previsto di sommare** al valore del filtro il risultato del lavaggio,

ma alla luce di questi primi risultati pare opportuno iniziare a considerare il risultato delle deposizioni nelle pareti interne del cappuccio **approfondendone le implicazioni:**

- **nei confronti della conformità al Valore Limite**

- **della onerosità analitica aggiuntiva**

(dovuta alla fase di lavaggio e recupero su filtro e alla duplicazione dei conteggi)

