



Escola Superior de Tecnologia da Saúde de Lisboa

Mestrado Segurança e Higiene no Trabalho - 2º ano

2020/2021

Exposição ao Dióxido de Enxofre (SO₂) em trabalhadores vinícolas

Revisão sistemática

Orientador responsável:

Professora Doutora Susana Viegas

Professora Doutora Carla Viegas

Autor:

Patrícia Raquel Martins Nunes nº 2010281

11 de Dezembro de 2021

Agradecimentos

Gostaria de agradecer em primeiro lugar a quem sempre se disponibilizou prontamente para ajudar na redação deste documento, nomeadamente no esclarecimento de dúvidas, definição da estrutura, organização dos conteúdos, bem como a sugestão de conteúdos a incluir no mesmo. Destaco desta forma a Prof Dra. Susana Viegas, Prof. Dra. Carla Viegas e Prof. Dra. Marina Almeida Silva.

Num momento ou noutro da nossa vida existem alturas de mudança e de transformação, sejam elas, a nível pessoal ou profissional. A redação desta proposta de projeto ocorreu numa altura de mudança na minha vida. Tempos duros, ao qual encarei que a “luz ao fundo do túnel” seria a finalização daquilo que me propus a terminar e a alcançar. Nestes momentos é quando fazemos retrospectivas daquilo que somos e daquilo que queremos ser, daquilo que temos e daquilo que queremos alcançar.

Além de coincidir com uma altura de mudança de vida pessoal e profissional, esta revisão sistemática foi redigida entre 2020 e 2021, plena pandemia COVID-19. Uma época dura e de muita carga psicológica para todos, mas principalmente para uma profissional de saúde, Técnica de Análises Clínicas e Saúde Pública que trabalhava horas atrás de horas e que no final do dia ainda se debruçava neste documento com um objetivo bem definido, a sua finalização. Foi um processo moroso e custoso. Agradeço por isto, a todos aqueles que durante esta fase sempre disseram que o que mais desejavam era a minha felicidade. Obrigada por todas as palavras reconfortantes que mencionaram mesmo quando não conseguia falar nem pensar e, por me levantarem os braços como sinal vitorioso quando tinha vontade de desistir. Agradeço a todos aqueles que mostraram que o amor é a principal motivação e que nada na vida se consegue sem lutar com garra e ousadia pois, “se fosse fácil não seria para mim”. Sem mencionar nomes, são aqueles que agradeço todos os dias estarem presentes na minha vida.

“Na Natureza, nada se cria, nada se perde, tudo se transforma”

(Antoine-Laurent de Lavoisier)

Resumo

A indústria vinícola tem sido um setor em desenvolvimento a nível nacional na última década e, em 2017, já contava com cerca de 52% do volume total de negócios em Portugal.

O negócio vinícola conta com um conjunto de trabalhadores de vários setores, sendo estes maioritariamente da área agrícola e ligados à própria produção e por isso, expostos a diversos riscos físicos, químicos, entre outros.

São utilizados diversos químicos na atividade vinícola, tais como o dióxido de enxofre (SO₂) que é indispensável na produção de vinho por ser utilizado como conservante do mesmo. Desta forma, a exposição ao químico poderá comportar riscos para a saúde e segurança dos trabalhadores, embora muitas vezes desvalorizados pelas entidades empregadoras e pelos próprios trabalhadores.

A revisão sistemática desenvolvida, aplicando a metodologia PRISMA, pretende dar visibilidade à importância da medição da exposição ao dióxido de enxofre e apresentar vários métodos que poderão ser utilizados para tal e ainda, obter informações confiáveis relativamente a riscos associados à exposição ocupacional ao químico. Foram utilizadas as bases de dados Scopus, Pubmed e Web of Science e pesquisados artigos entre o ano 2000 e 2021 de forma a ter sido possível a obtenção de um maior número de artigos elegíveis.

Foram obtidos e analisados detalhadamente doze artigos dos quais nove pretendiam estudar consequências e efeitos da exposição ocupacional ao dióxido de enxofre, dois pretendiam avaliar a exposição ao químico e um pretendia comparar metodologias de medição. A metodologia mais utilizada pelos autores para medição da concentração do químico nos locais de trabalho decorreu da utilização de equipamentos de leitura direta.

De todos os artigos elegíveis, não foi encontrado nenhum direcionado à indústria vinícola.

Embora com algumas limitações, foi possível concluir que a exposição ao dióxido de enxofre poderá ter consequências para a saúde dos trabalhadores, sendo por isso, necessário a implementação de medidas preventivas nas organizações incluindo medições regulares de exposição a este agente químico.

São sugeridos estudos mais aprofundados e direcionados à indústria vinícola e aos trabalhadores expostos.

Palavras-Chave: Viticultura, Dióxido de Enxofre, Exposição, PRISMA, FTIR, Sintomas Respiratórios, Segurança e Saúde no Trabalho.

Abstract

The wine industry has been a developing sector at national level in the last decade and, in 2017, it already accounted for about 52% of the total turnover in Portugal.

The wine business has a number of workers from various sectors, which are mostly from the agricultural area and linked to production itself and therefore exposed to various physical and chemical risks, among others.

Several chemicals are used in the wine business, such as sulfur dioxide (SO₂), which is indispensable in wine production because it is used as a wine preservative. Thus, exposure to this chemical may pose risks to the health and safety of workers, although they are often undervalued by employers and workers themselves.

The systematic review developed, applying the PRISMA methodology, aims to give visibility to the importance of measuring sulfur dioxide exposure and to present several methods that can be used for this purpose, and also to obtain reliable information regarding risks associated with occupational exposure to the chemical. The Scopus, Pubmed, and Web of Science databases were used and articles between the year 2000 and 2021 were searched in order to have been able to obtain a larger number of eligible articles.

Twelve articles were obtained and analyzed in detail, of which nine intended to study consequences and effects of occupational exposure to sulfur dioxide, two intended to evaluate exposure to the chemical, and one intended to compare measurement methodologies. The methodology most used by the authors for measuring the concentration of the chemical in workplaces was the use of direct reading equipment.

Of all the eligible articles, none directed to the wine industry was found.

Although with some limitations, it was possible to conclude that exposure to sulfur dioxide may have consequences for workers' health and therefore, it is necessary the implementation of preventive measures in organizations including regular measurements of exposure to this chemical agent.

Further studies directed to the wine industry and exposed workers are suggested.

Keywords: Viniculture, Sulfur Dioxide, Exposure, PRISMA, FTIR, Respiratory Symptoms, Safety and health at work

Índice

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
Índice de Figuras.....	vii
Índice de Tabelas.....	viii
Siglas e Abreviaturas	ix
1. Introdução	1
1.1. A atividade Vinícola e consequente exposição ao SO ₂	1
1.2. O Químico – Dióxido de Enxofre (SO ₂).....	3
1.2.1. Toxicocinética.....	5
1.2.2. Informações toxicológicas e danos para a saúde	6
1.2.3. Avaliação da exposição e valores-limite de exposição ocupacional.....	7
1.2.4. Medidas de controlo do risco	8
2. Materiais e Métodos.....	10
2.1. Metodologia PRISMA	10
3. Resultados	13
4. Discussão.....	20
5. Bibliografia	29
6. Apêndices	35
6.1. Quadro resumo dos apêndices	35
6.2. Apêndice 1	36
Proposta de Projeto - Exposição ao Dióxido de Enxofre (SO ₂) em trabalhadores vinícolas	36
1. Enquadramento legal	36
2. Instituições/Parceiros potencialmente envolvidos	38
3. Objetivos gerais do projeto.....	39
4. Objetivos específicos do projeto	40
5. Descrição de tarefas.....	41
5.1. Tarefa 1 – Caracterização da amostra e aplicação do questionário ECRHS	41
5.1.1. European Community Respiratory Health Survey (ECRHS)	41
5.1.2. Aplicação do questionário e obtenção de resultados.....	41

5.2.	Tarefa 2 – Medição da Exposição ao SO ₂	44
5.2.1.	Estratégia de amostragem.....	45
5.2.2.	Metodologia a aplicar	46
5.2.2.1.	Princípio da Espectroscopia FTIR	47
5.2.3.	Procedimento analítico.....	50
5.3.	Tarefa 3 – Tratamento de dados, resultados e discussão.....	54
5.4.	Tarefa 4 - Divulgação de Resultados	55
5.4.1.	Plano de Comunicação	55
6.	Cronograma.....	57
7.	Orçamento total previsto para o Projeto	58
8.	Grau de inovação do projeto	59
9.	Impacto esperado do projeto.....	60
10.	Indicadores de medição do impacto do projeto	61
6.3.	Apêndice 2 – Questionário proposto como indicador do projeto.....	62
7.	Anexos	65
7.1.	Quadro resumo de anexos.....	65
7.2.	Anexo 1 – Método de medição de SO ₂ por FTIR – NIOSH 3800 [57]	66
7.3.	Anexo 2 – Questionário European Community Respiratory Health Survey I [55] .	110

Índice de Figuras

Figura 1 - Estatísticas anuais Mundiais de produção, exportação, importação e consumo de vinho	1
Figura 2 - Estatísticas anuais Europeias de produção, exportação, importação e consumo de vinho	1
Figura 3 - Utilização do SO ₂ na vinificação.....	3
Figura 4 - Formação de iões sulfito e bisulfitos a partir de hidrólises.....	5
Figura 5 - Reações que envolvem a enzima sulfito-oxidase e o cofator molibdeno	6
Figura 6 - Esquema da gestão de riscos ocupacionais.....	8
Figura 7 - Fases da revisão sistemática PRISMA.....	12
Figura 8 - Esquema dos componentes de um espectrómetro FTIR.....	47
Figura 9 - Fases dos Stakeholders durante o processo de implementação do projeto	56
Figura 10 - Meios de Comunicação propostos.....	56
Figura 11- Cronograma do Projeto	57
Figura 12 - Hierarquia para gestão de riscos	59
Figura 13 - Indicadores do impacto do projeto	61

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Identificação do Dióxido de Enxofre.....	4
Tabela 2 - Tabela com as propriedades físico-químicas do Dióxido de Enxofre.	4
Tabela 3 - Valores-limite exposição aplicados ao Dióxido de Enxofre	7
Tabela 4 – Critérios de Inclusão e Exclusão a aplicar na revisão sistemática	11
Tabela 5 – Critérios de Elegibilidade	11
Tabela 6 – Resumo dos artigos incluídos na Análise Sistemática e referentes a monitorização ambiental.....	14
Tabela 7 – Resumo dos artigos incluídos na Análise Sistemática e referentes a efeitos na saúde resultantes de exposição ao dióxido de enxofre	15
Tabela 8 - Quadro resumo dos apêndices	35
Tabela 9 - Estrutura e Organização do Questionário proposto	42
Tabela 10 - Visão geral de abordagens para avaliação da exposição em diferentes situações de exposição.	45
Tabela 11 - Frequências analíticas SO ₂	50
Tabela 12 - Parâmetros de configuração do Sistema FTIR.....	52
Tabela 13 - Orçamento total previsto do projeto	58
Tabela 14 - Quadro resumo de anexos.....	65

Siglas e Abreviaturas

CAS: Chemical Abstracts Service
CC16: Clara cell secretory protein
CE: Conformidade Europeia
CO: Monóxido de carbono
CO₂: Dióxido de Carbono
CoMo: Cofator molibdeno
CPP: Concentration-path length product
CTS: Calibration transfer standard
EBC: Condensado do ar exalado
ECRHS: European Community Respiratory Health Survey
EPA: United States Environmental Protection Agency
EPI: Equipamentos de proteção individual
EUA: Estados Unidos
ECRHS: European Community Respiratory Health Survey
FeNO: fração de óxido nítrico exalado
FFT: Fast Fourier Transform
FTIR: Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier
FWHM: Full-width-at-half-maximum
GES: Grupo de exposição similar
IV: Infravermelho
LOD: Limit of detection
LSF: Least squares fitting
MDA: Malondialdeído
MIL: Minimum instrumental linewidth
Na₂CO₃: Carbonato de sódio
NIOSH: National Institute for Occupational Safety and Health
NO: Óxido nítrico
NO₂: Dióxido de nitrogénio
NP: Norma Portuguesa
PRISMA: Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analyses
ppm: Parte por milhão
REACH: Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos.
RSA: Residual Squared Area
SiC: Carbetto de silício

SO₂: Dióxido de Enxofre

SP-D: Pulmonary surfactant protein D

SPSS: Statistical Package for the Social Sciences)

SST: Segurança e Saúde no trabalho

TFP: Testes de função pulmonar

UE: União Europeia

VLE: Valores-limite de exposição

VLE-CD: Valor-limite de exposição – curta duração

VLE-MP: Valor-limite de exposição – média ponderada

VOCs: Compostos orgânicos voláteis

WoS: Web of Science

1. Introdução

1.1. A atividade Vinícola e consequente exposição ao SO₂

Em 2020 foi notório o aumento de cerca de 1% da produção de vinho a nível mundial, um ligeiro aumento relativamente a 2019 mesmo que considerado pela Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV) como abaixo da média [1]. Segundo o relatório emitido pela OIV em 2020, estima-se que a produção de vinho aumentou em cerca de 8% na União Europeia, sendo os países responsáveis por tal a Itália, França e Espanha, que em conjunto totalizaram 53% da produção mundial. Em contraste com a Europa, na América do Norte e América do Sul verificou-se uma diminuição face a 2019, à semelhança da Ásia que registou um declínio significativo pelo 4º ano consecutivo possivelmente devido às condições meteorológicas [1]. A Europa é a principal responsável tanto pela produção, exportação e importação bem como pelo consumo comparativamente a outros continentes [2]. Tal é possível comprovar pela observação da figura 1 e 2 onde são apresentadas estatísticas anuais tanto a nível mundial como europeu entre o ano 1997 e 2016 [2].

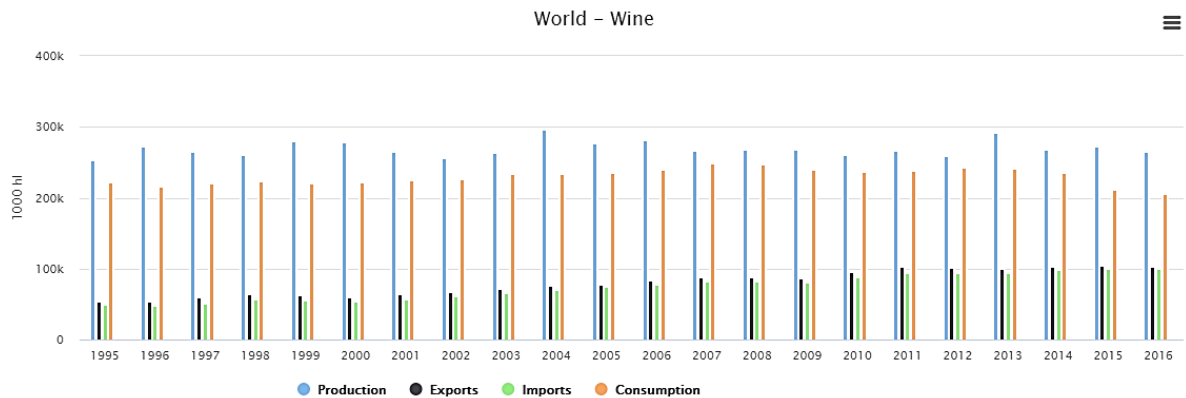


Figura 1 - Estatísticas anuais Mundiais de produção, exportação, importação e consumo de vinho [2].

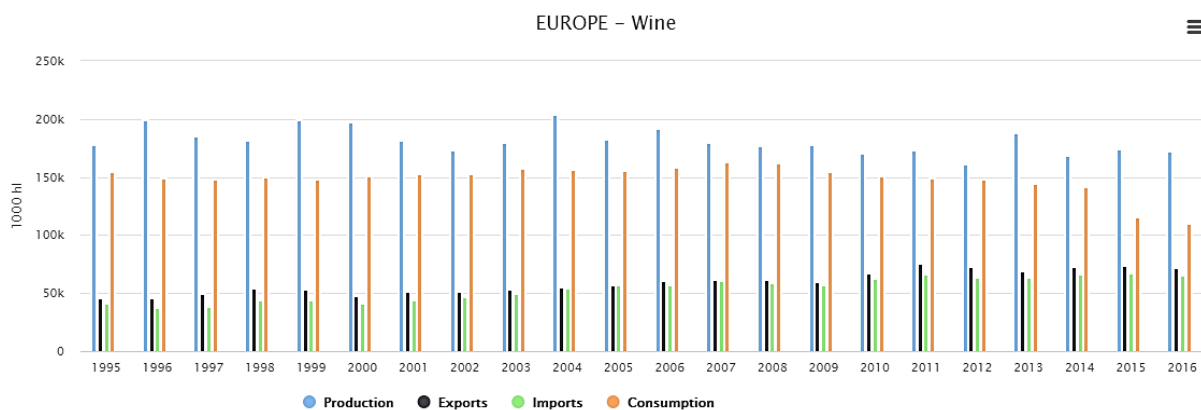


Figura 2 - Estatísticas anuais Europeias de produção, exportação, importação e consumo de vinho [2].

A União Europeia sendo a maior produtora de vinho a nível mundial conta com diversos programas de apoio ao setor vinícola, investindo na inovação com prospeção ao desenvolvimento de novas tecnologias, processos e produtos [3]. Portugal tem investido na qualidade dos seus vinhos tendo por isso, impacto direto na sua imagem e reputação, refletindo-se no aumento do número total de exportações [4]. Em 2017, já contava com 1094 empresas da indústria das bebidas e 1102 destinadas à indústria do vinho, totalizando 52% do volume total de negócios a nível nacional. Desta forma, tornou-se uma atividade laboral de extrema importância tanto a nível económico como social, pela quantidade de trabalhadores que emprega [5,6].

A produção de vinho envolve diversas tarefas e operações que expõem os trabalhadores a diversos perigos e riscos decorrentes das suas atividades diárias. Um dos perigos associado ao fabrico do vinho é a exposição ao dióxido de enxofre (SO₂) [7,8]. Este químico é utilizado como conservante do vinho e por isso, manuseado em vários processos na vinificação, tais como a aplicação direta nos tegões aquando a receção das uvas, aplicação nas cubas onde se faz a fermentação, aplicação no armazenamento, enchimento dos sulfítómetros e por fim, na desinfeção das pipas [7,9].

O dióxido de enxofre é utilizado pelos trabalhadores em diversas fases durante a produção de vinho, sendo estas o desengace, a sulfitação, no estágio em cuba, no estágio em barricas e no engarrafamento. O químico poderá ser utilizado em diferentes formas de aplicação, nomeadamente em solução SO₂ 6%, em gás, pastilhas e em pó [8]. É evidenciado na figura 3 a potencial exposição ao SO₂ nas diversas fases mencionadas [8].

Os principais acidentes de trabalho decorrentes da utilização do SO₂ nas diversas atividades vinícolas acontecem com a sua diluição em água e conseqüente libertação de ácidos corrosivos, com a libertação de vapores na manipulação do gás liquefeito, válvulas e bombas danificadas do sulfítómetro, a partir de fugas nas garrafas de armazenamento e por fim, pela inalação de SO₂ em operações de limpeza das borras do vinho nos depósitos subterrâneos [9,10]. O facto destes trabalhadores laborarem em condições particulares nos seus locais de trabalho, tais como em espaços confinados, comportam riscos ocupacionais acrescidos. Estes principais riscos são a asfixia por insuficiência de oxigénio, intoxicação por libertação e acumulações de químicos como o SO₂, entre outros, conferindo a possibilidade de ocorrência de acidentes de trabalho. São exemplos de espaços confinados os lagares, cubas de fermentação, barris, depósitos de vinho, depósitos de armazenagem de massas, depósitos de borras e zonas desniveladas das adegas [10].

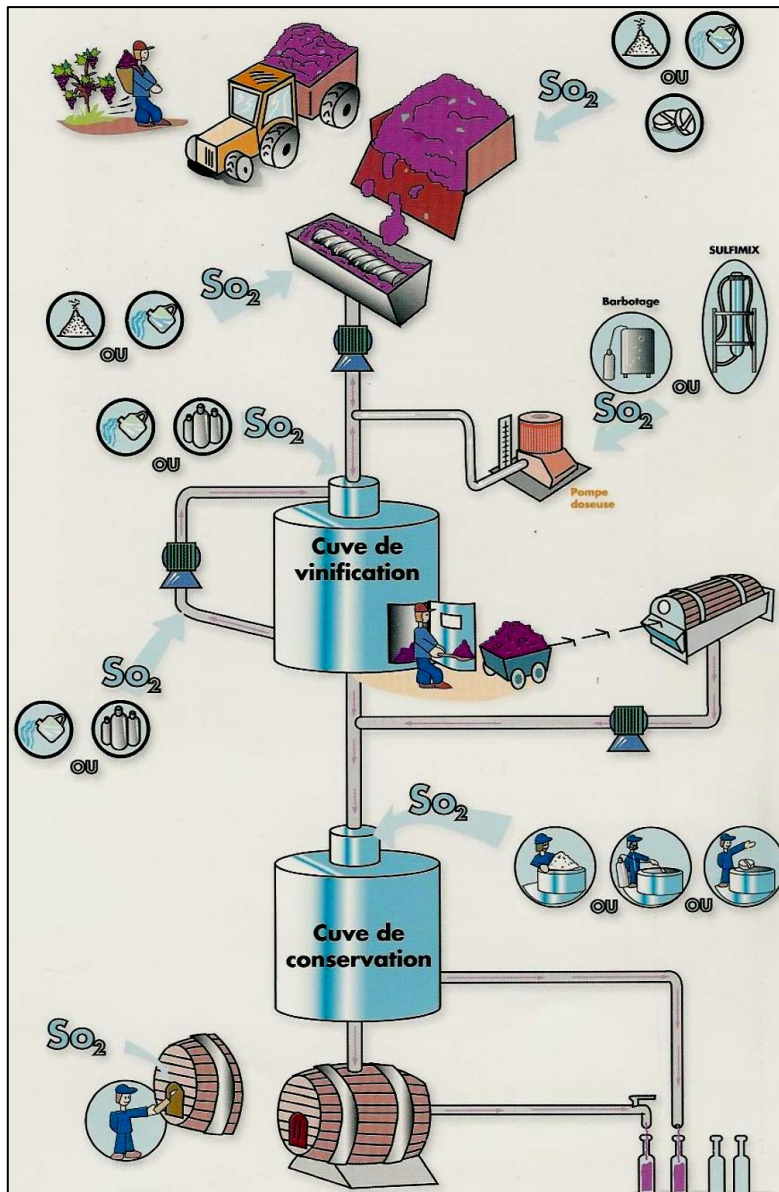


Figura 3 - Utilização do SO₂ na vinificação [8]

1.2. O Químico – Dióxido de Enxofre (SO₂)

O dióxido de enxofre (SO₂) é um gás incolor e considerado à temperatura ambiente, um gás denso e não inflamável, no entanto é altamente tóxico, irritante e sufocante [11].

A tabela 1 evidencia a identificação do químico e a tabela 2 esquematiza e resume algumas das suas propriedades físico-químicas, a sua estabilidade e reatividade [11,12].

Tabela 1 - Identificação do dióxido de enxofre [11,12]

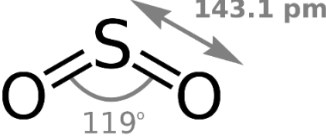
Dióxido de Enxofre (SO₂)	
	
Número de identificação UE	016-011-00-9
N.º CAS	7446-09-5
N.º CE	231-195-2

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do dióxido de enxofre [11,12].

Dióxido de Enxofre (SO₂)			
Massa Molar (g/mol)	64,06 g/mol		
Aspeto	Forma	Gás liquefeito	
	Cor	Incolor	
Odor	Odor característico, irritante, pungente		
Limiar de odor	O limiar de deteção do odor é subjetivo e totalmente inadequado para alarme em caso de sobre-exposição.		
Ponto de Fusão	-75,5 °C		
Ponto de Ebulição	-10 °C (1,013 hPa)		
Temperatura crítica	157,5 °C		
Pressão crítica	78,8 bar		
Densidade crítica	0,525 g/cm ³		
Pressão de vapor	20 °C	3,305 bar	
	30 °C	4,6 bar	
	50 °C	8,4 bar	
Solubilidade na água	Totalmente solúvel em água	0°C	Concentração 228,3 g/l
		20°C	Concentração 112,7 g/l
Viscosidade dinâmica	0,012 mPa.s (18 °C)		
Estabilidade Química	Estável em condições normais		
Volatilidade	Elevada		
Reatividade	Devem ser cumpridas as condições adequadas de armazenagem para que não subsistam reações perigosas		
Outros dados	Sendo um gás mais pesado que o ar, pode acumular-se em espaços confinados.		

	<p>Ao reagir com a água formar ácidos corrosivos.</p> <p>Reage violentamente com bases.</p> <p>Em presença de humidade, reage com metais libertando hidrogénio (gás inflamável) provocando uma corrosão rápida destes.</p>
--	--

1.2.1. Toxicocinética

A absorção do SO₂ pelas membranas mucosas do nariz e pelo trato respiratório superior ocorre como resultado da sua solubilidade em meios aquosos (1 volume de água dissolve 45 volumes de SO₂ a 15°C) e dependente da sua concentração (85% de absorção para concentrações entre 4-6 µg/m³ e 99% se a concentração for 46 µg/m³) [13].

Os sulfitos e os bisulfitos são os principais iões formados na absorção do SO₂ quando em contato com moléculas de água (H₂O), como é possível ver nas reações de hidrólise abaixo evidenciadas na figura 4 [13,14].

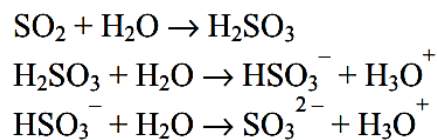


Figura 4 - Formação de iões sulfito e bisulfitos a partir de hidrólises [13].

Os sulfitos são absorvidos pelo sangue e prontamente distribuídos por todo o corpo. Estes, podem reagir com proteínas plasmáticas para formar S-Sulfonato. Os níveis de S-Sulfonato no plasma humano têm uma correlação positiva com concentrações de SO₂ [13,14]. No entanto, mais estudos terão de ser realizados quanto à eliminação do S-Sulfonato, pois este poderá dissociar-se formando novamente sulfitos a partir da ação da glutatona. Estudos em ratos demonstraram que a exposição ao SO₂ poderá diminuir os níveis de glutatona, por esta estar envolvida no processo de desintoxicação [14].

É principalmente no fígado que, os sulfitos podem ser convertidos em sulfatos, uma reação catalisada pela enzima sulfito-oxidase e pelo cofator molibdeno (coMo) por oxidação. Os sulfatos são posteriormente excretados na urina [13,14].

Estas reações são evidenciadas na figura 5.

Existe uma baixa atividade de sulfito-oxidase a nível pulmonar e, por isso pode-se justificar os resultados obtidos em estudos feitos a nível da distribuição de sulfitos após exposição ao SO₂. A distribuição nestes casos, restringiu-se em grande parte às principais vias respiratórias do pulmão [14].

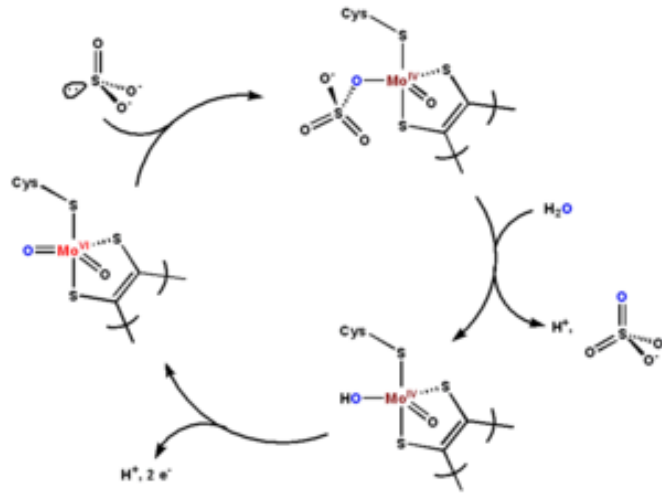


Figura 5 - Reações que envolvem a enzima sulfito-oxidase e o cofator molibdeno [15].

1.2.2. Informações toxicológicas e danos para a saúde

Ao ser facilmente solúvel em água, o SO₂ por inalação e em exposição com as membranas mucosas do trato respiratório superior pode provocar efeitos na saúde [11,13]. No caso da inalação, os principais efeitos da exposição a curto prazo são semelhantes à asma, espasmos da laringe e paragem respiratória [16]. No caso de exposição a longo prazo pode causar doenças respiratórias como asma e o agravamento de doenças pulmonares e cardiovasculares. Neste sentido, os indivíduos com este tipo de patologias, são mais sensíveis à exposição de SO₂ [17]. Em contato com os olhos poderá criar irritações, lesões oculares graves e danos irreversíveis a nível ocular dependente da concentração de exposição [12]. Mais se acrescenta que, quando em contato com a pele, também poderá causar danos como queimaduras por congelação [12,16].

O dióxido de enxofre além de ser um poluente atmosférico é também responsável pelo aumento da mortalidade por doenças respiratórias na população em geral. Foi reportado em vários estudos como o de Band et al. em 2001, Langseth and Andersen em 2000, Szadkowska-Stanczyk and Szymczak em 2001 e Toren et al. em 1991 o aumento da mortalidade por cancro do pulmão em trabalhadores da indústria da celulose e do papel expostos ao químico. Estes estudos foram mencionados nos estudos de Lee et al. [18].

1.2.3. Avaliação da exposição e valores-limite de exposição ocupacional

A avaliação da exposição a um agente químico é pertinente para caracterizar o risco dessa exposição nos trabalhadores de uma organização e, determinar se este pode comprometer a segurança e saúde dos trabalhadores expostos. É relevante ainda, para possibilitar a determinação e implementação de medidas adequadas de forma a minimizar ou eliminar o risco [19,20].

Os valores-limite de exposição (VLE) são valores que indicam níveis de exposição máximos a que um trabalhador poderá estar exposto sem acarretar danos à sua saúde. Estes valores são definidos pelas autoridades reguladoras tanto a nível nacional como a nível da União Europeia ajudando os empregadores e as organizações a protegerem a saúde dos seus trabalhadores contra riscos químicos [21]. Para o SO₂, várias fontes legais mencionam dois valores-limite de exposição determinados com base nos efeitos adversos que o químico poderá causar. No caso do dióxido de enxofre, estes foram baseados na alteração da função pulmonar e na irritação do trato respiratório inferior, efeitos esses originários por exposição aguda ou crónica [22]. São eles:

- I. Valor-limite de exposição – média ponderada (VLE-MP): sendo considerado o valor limite de exposição ao químico para 8h00 diárias e 40h00 semanais trabalhadas sem haver danos para a saúde do trabalhador [22].
- II. Valor-limite de exposição – curta duração (VLE-CD): sendo considerado o valor limite de exposição ao químico para curtos períodos de tempo (15 minutos) e desde que o valor VLE-MP não seja excedido [22].

A tabela 3 evidencia os valores-limite de exposição aplicados ao químico em questão, evidenciando diferentes fontes legais.

Tabela 3 - Valores-limite exposição aplicados ao Dióxido de Enxofre

Valor-Limite	ppm	mg/m3	Fonte
VLE-MP	0,5	1,3	Diretiva EU 2017/164 de 31 de Janeiro de 2017 transposta pelo 12º Art. do DL n.º 41/2018, de 11 de Junho [23]
VLE-CD	1	2,7	
VLE-CD	0,25	0,66 ¹	Norma Portuguesa 1796:2014 [22]

¹ Calculado por conversão utilizando o peso molecular do SO₂ (64,06 g/mol) e o ppm definido pela NP1796:2014 (0,25ppm) na calculadora de conversão disponibilizada pelo CDC em <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2004-101/calc.html>

1.2.4. Medidas de controlo do risco

Já identificada e mencionada acima a importância da avaliação da exposição ocupacional, esta serve de suporte à decisão para a necessidade de implementação de medidas preventivas ou de controlo do risco [24].

Uma adequada avaliação dos riscos ocupacionais é uma ferramenta fulcral e serve de suporte a uma eficaz gestão em segurança e saúde no trabalho com vista à redução das doenças profissionais e acidentes de trabalho. Este processo é evidenciado na figura 6 e envolve três principais vertentes interdependentes e relacionadas entre si: análise do risco, avaliação do risco e gestão do risco [24].

Na vertente da gestão do risco poderão ser implementadas ações de controlo de forma a reduzir ou eliminar o risco, com vista à promoção da saúde e segurança dos trabalhadores [24].

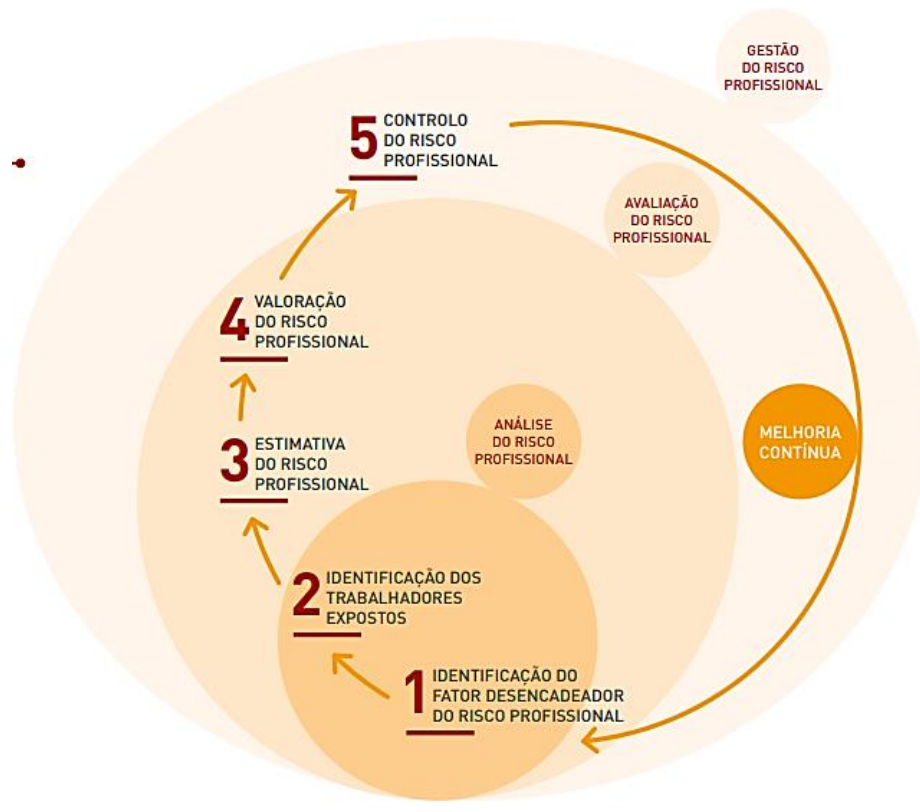


Figura 6 - Esquema da gestão de riscos ocupacionais [24].

Na indústria vinícola, várias são as medidas gerais de controlo do risco que poderão ser aplicadas, denote-se algumas medidas construtivas, organizacionais e de proteção: modernização de espaços e locais de trabalho, melhoria da ventilação geral; formação e informação dos trabalhadores; utilização de EPI como luvas e máscaras quando justificável; delimitação de zonas de passagem e locais de trabalho; sinalização adequada nas zonas de

trabalho incluindo sinalização de perigo quando justificável; verificação periódica da conformidade das máquinas e equipamentos em termos de SST; elaboração e implementação do Plano de Emergência Interno (PEI); e verificação periódica da arrumação e limpeza de espaços [7].

Como medidas de controlo para reduzir o risco de exposição ao químico SO₂, nomeadamente de ordem técnica e organizacional, é evidenciada a ventilação adequada dos locais e utilização de um bom sistema de extração, bem como a utilização de detetores de gases com alarme, quando existe a possibilidade de libertação de gases potencialmente tóxicos. Devem ainda ser medidos os valores-limite de exposição aos trabalhadores e verificada a possibilidade de eliminação ou substituição de produtos por outros que possam apresentar menor risco na sua utilização [12]. São ainda referidas outras medidas de controlo de risco, nomeadamente a necessidade de utilização de equipamentos de proteção individual (EPI) dependente da avaliação de riscos feita aos trabalhadores expostos ao químico. De entre os diversos EPI existentes, destacam-se a sua utilização em conjunto com as seguintes recomendações [12]:

- I. Utilização de óculos de segurança com proteção lateral para proteção dos olhos e face;
- II. Utilização de luvas de proteção química para proteção das mãos e pele;
- III. Utilização de sapatos de segurança e vestuário resistente a químicos;
- IV. Se o VLE-CD for ultrapassado deve ser utilizada máscara facial completa.

2. Materiais e Métodos

2.1. Metodologia PRISMA

A metodologia selecionada para revisão sistemática da literatura de forma precisa e confiável foi a metodologia PRISMA (Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analyses). As recomendações da metodologia PRISMA passam pela formulação de um fluxograma de quatro etapas, de modo a que os autores melhorem as suas revisões sistemáticas e meta-análises [25].

A revisão sistemática desenvolvida foi organizada em várias etapas descritas em infra com o objetivo de reunir informações pertinentes acerca do dióxido de enxofre, danos para a saúde em caso de exposição ocupacional e ainda quais os métodos possíveis de utilização para medição dessa mesma exposição.

✓ **Etapas 1 - Elaboração da pergunta orientadora**

Com base no objetivo da revisão sistemática acima mencionado, a pergunta orientadora foi “Qual o impacto na Segurança e Saúde dos trabalhadores expostos ao dióxido de enxofre e como avaliar a exposição a esse químico?”.

Neste sentido, as palavras-chave para pesquisa foram na língua inglesa de forma a obter maior número de resultados compreendendo as expressões: “sulphur dioxide” AND “occupational exposure”.

✓ **Etapas 2 - Definição e pesquisa em várias plataformas**

Foram selecionadas as bases de dados Scopus, Pubmed e Web of Science (WoS) para o desenvolvimento da revisão sistemática tendo sido obtidos artigos a partir da pesquisa com as expressões selecionadas na primeira etapa, incluindo todos os anos permitidos pelas plataformas (Scopus de 1960 a 2021; PubMed de 1988 a 2021; WoS de 1900 a 2021).

A pesquisa na base de dados Scopus foi direcionada para “Article title, abstracts, keywords” tendo sido obtidos 623 artigos. Na plataforma PubMed, a pesquisa foi direcionada a “title/abstract” tendo sido obtidos 21 artigos. Na plataforma Web of Science foram obtidos 7 artigos sendo a pesquisa direcionada a “títulos”.

✓ **Etapas 3 - Definição dos critérios de inclusão e exclusão**

Nesta etapa, foram definidos e aplicados os critérios de inclusão e exclusão evidenciados na tabela 4 tendo sido estes, definidos com base na pretensão de obtenção de artigos atuais e que passem por processos de avaliação de pares rigorosos de forma a possuírem robustez

científica. Após aplicação dos critérios de inclusão nas pesquisas nas três bases de dados foram elegíveis 216 artigos da Scopus, 15 artigos do PubMed e 2 da Web of Science, totalizando 233 artigos. Posteriormente, foi realizado o cruzamento entre as bases de dados e retirados os artigos duplicados obtendo-se 218 artigos.

Tabela 4 – Critérios de Inclusão e Exclusão a aplicar na revisão sistemática

Critérios de Inclusão	Critérios de Exclusão
Artigos em inglês	Artigos em outras línguas
Artigos publicados entre Janeiro de 2000 e Abril de 2021	Artigos anteriores ao ano 2000
Artigos relacionados a exposição ocupacional ao dióxido de enxofre	Artigos relacionados a exposição ambiental
Artigos relacionados com os efeitos na saúde humana decorrentes da exposição ao dióxido de enxofre	Artigos relacionados com os efeitos na saúde de outras espécies decorrentes da exposição ao dióxido de enxofre
Artigos científicos originais	Outros formatos de texto como livros, resumo de congressos, entre outros

✓ **Etapa 4 - Verificação da qualidade dos artigos elegíveis**

Nesta fase do processo de revisão sistemática, os artigos científicos obtidos sofreram um processo de seleção e triagem através da leitura e análise dos títulos e resumos, de forma a ser verificada a sua qualidade e enquadramento nos objetivos pretendidos para a revisão sistemática.

Todos os artigos que não se incluíram nas pretensões da revisão sistemática foram excluídos. Os critérios de elegibilidade estão mencionados na tabela 5.

Após aplicação dos critérios de elegibilidade definidos foram obtidos 12 artigos elegíveis.

✓ **Etapa 5 - Análise dos artigos incluídos**

Foram analisados os artigos a incluir, encontrando-se identificados e brevemente resumidos na tabela 6.

Tabela 5 – Critérios de Elegibilidade

Critérios de Elegibilidade
População em estudo – incluir artigos cuja população em estudo sejam constituídas por trabalhadores adultos

Critérios de Elegibilidade
Tipologia dos estudos – Incluir artigos que avaliem a exposição ocupacional ao dióxido de enxofre.
Tipologia dos estudos – Incluir artigos que avaliem consequências da exposição ao dióxido de enxofre.
Texto integral disponível

✓ **Etapa 6 - Verificação das recomendações PRISMA**

Foram verificados se foram cumpridas todas as recomendações PRISMA e foi construído o fluxograma de quatro partes evidenciado na figura 7.

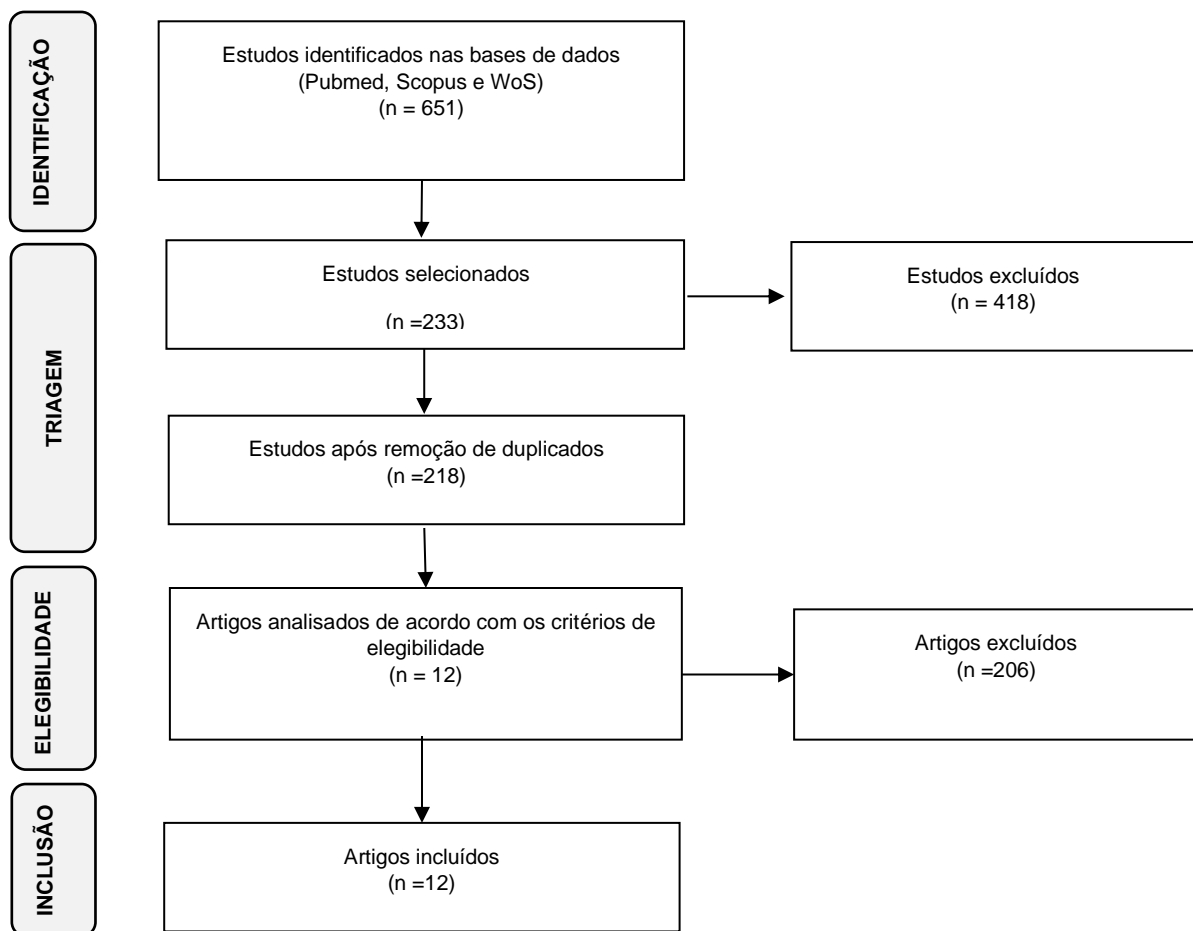


Figura 7 – Fases da revisão sistemática PRISMA

3. Resultados

Foram obtidos e analisados doze artigos evidenciados na tabela 6 e 7, dos quais sete estudos foram direcionados exclusivamente ao químico dióxido de enxofre [18,26–31] e cinco consideravam no estudo também outros gases e contaminantes [32–36] designadamente fibras, sílica cristalina e carboneto de silício [32], monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogénio (NO₂), e compostos orgânicos voláteis (VOCs) [33], entre outros gases irritantes presentes nos locais de trabalho [34–36].

Todos os estudos foram desenvolvidos em países distintos compreendendo países da União Europeia [27,29,32,34], Ásia [30,31,35], América do Norte [26,33,36], África do Norte [28] e um estudo transversal com autores de diversos países [18].

As amostras de dois estudos foram selecionadas a partir de um estudo de coorte [18,34], de um estudo utilizando a amostra de outro já existente e de outro autor [36], de cinco estudos selecionadas consoante a tarefa ou atividade e consequente exposição ao contaminante dos participantes [28–30,32,33] e de quatro estudos selecionadas dependendo de características individuais e hábitos tabágicos dos participantes [27,28,31,35].

Dos doze artigos, dois pretendiam avaliar a exposição ao químico [32,33], um pretendia comparar metodologias para avaliação da exposição ocupacional [26] e nove pretendiam estudar consequências da exposição ao dióxido de enxofre [18,27–31,34–36].

De forma a avaliar a exposição ao dióxido de enxofre foram utilizadas várias metodologias tais como utilização de limiares de odor [27], utilização de uma matriz de exposição ocupacional com informação da probabilidade e níveis de exposição [36], estratificação pelo tempo de exposição dos trabalhadores ao químico [16] e ainda, a medição da concentração dos contaminantes com recurso a equipamentos de leitura direta [32,33] ou utilização da metodologia por cromatografia iónica [26].

Verificou-se que nos estudos cujo objetivo era estudar as consequências de exposição ao químico [18,27–31,34–36] todos incidiam em problemas respiratórios à exceção de dois artigos que pretendiam estudar o efeito cancerígeno do dióxido de enxofre [18,36].

Como metodologias para avaliação da função respiratória, foram usados a pletismografia respiratória indutiva [27], questionários [18,28,29,34,36] e testes de função pulmonar como a Espirometria [28–30,35], bem como a avaliação por biomarcadores como o MDA no soro [30,35], nitritos no condensado do ar exalado (EBC) [31] e outros no sangue e urina [28].

Não foram encontrados artigos direcionados a trabalhadores da indústria vinícola.

Tabela 6 – Resumo dos artigos incluídos na Análise Sistemática e referentes a monitorização ambiental

Base de dados	Título	País	Amostra	Metodologia	Principais conclusões	Conclusões relacionadas ao SO ₂	Referência
PubMed	“Exposure to Fibres, Crystalline Silica, Silicon Carbide and Sulphur Dioxide in the Norwegian Silicon Carbide Industry”	Noruega	3 fábricas no departamento de forno, processamento e manutenção: ✓ 720 amostras de fibras ✓ 720 amostras de pó respirável <ul style="list-style-type: none"> • Teor de Quartzo • Cristobalita • SiC não Fibroso ✓ 1400 amostras de pó total ✓ 240 amostras recolhidas de dióxido de enxofre em trabalhadores do departamento do forno.	✓ Fibras: Filtros de Acetato de Celulose de 25 mm ✓ Amostras totais de pó: Filtros instalados em aerosol filter cassettes (Millipore Corporation) - Turnos completos: Filtros de Acetato de Celulose de 37 mm; em curtos prazos: Filtros de Teflon 37 mm. ✓ Amostras de Pó respirável: Filtros de Acetato de Celulose de 37 mm utilizando um ciclone – quartzo, Cristobalita e SiC não fibrosa determinada por difractometria de pó Raio-X. ✓ Dióxido de Enxofre: Leitura direta por sensores eletroquímicos com sistema de registo de dados.	Os trabalhadores do SiC são expostos a vários contaminantes. Os níveis de exposição encontrados neste estudo foram comparáveis ou inferiores aos níveis reportados em estudos anteriores. Os níveis de exposição foram geralmente inferiores aos valores limite de exposição noruegueses. No entanto, 53% das amostras de fibra e 26% das amostras de pó respirável do departamento do forno excedeu os valores limite de exposição, o que sugere uma necessidade de melhor controlo da exposição nesta atividade ocupacional.	A exposição média ao dióxido de enxofre durante um turno completo foi baixa nas 3 fábricas. O valor mais alto medido foi de 0,37 ppm, valor inferior ao valor limite de exposição norueguês.	Føreland et al (2008) [32]
Scopus	“Exposure assessment of non-electric ice resurfacers operators in indoor ice rinks: a pilot study”	Canadá	6 áreas de trabalho	✓ Questionário padronizado sobre características técnicas e operacionais laborais. ✓ Medição de concentrações de CO, CO ₂ , NO, NO ₂ , SO ₂ , VOCs – instrumento de leitura direta	Trabalhadores expostos a baixas concentrações dos químicos.	Os valores de concentração médios de dióxido de enxofre medidos são inferiores a 0,1ppm com picos inferiores a 0,5ppm nos seis locais de trabalho.	McLennon et al (2017) [33]

Base de dados	Título	País	Amostra	Metodologia	Principais conclusões	Conclusões relacionadas ao SO ₂	Referência
Scopus	"Effects of Relative Humidity on Impregnated Filters Used in Measurement of Airborne Sulfur Dioxide"	EUA	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Recolha de SO₂ 100 l, 10 ppm em 1 l por minuto: • Com filtro de Glicerol 2% (G2) • Com filtro de Glicerol 10% G10) ✓ Humidade relativa: baixa, média e alta. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ NIOSH Method 6004 versão 1 e versão 2 – Cromatografia iónica ✓ Design e Setup – Workplace Air— General Requirements for the Performance of Procedures for the Measurement of Chemical Agents (ISO 20581, 2016), 	Para 100 l de SO ₂ de 10 ppm, é recomendado que a solução de fixação seja composta por 10% de glicerol e 2,5% de Na ₂ CO ₃ , em vez de 2% de glicerol como indicado no Método NIOSH 6004 versão 2, de forma a prevenir falsos negativos e subnotificação de exposição ao dióxido de enxofre em ambientes com humidade relativa baixa.	O método 6004 edição 2 da NIOSH é uma metodologia que poderá reunir vantagens para a avaliação da exposição ocupacional ao dióxido de enxofre.	Chien et al (2019) [26]

Tabela 7 – Resumo dos artigos incluídos na Análise Sistemática e referentes a efeitos na saúde resultantes de exposição ao dióxido de enxofre

Base de dados	Título	País	Amostra	Metodologia	Principais conclusões	Conclusões relacionadas ao SO ₂	Referência
Scopus	"Mortality from Lung Cancer in Workers Exposed to Sulfur Dioxide in the Pulp and Paper Industry"	Brasil, Dinamarca, Finlândia, França, Japão, Nova Zelândia, Noruega, Polónia, África do Sul, Espanha,	✓ 57613 trabalhadores empregados há pelo menos 1 ano na indústria da pasta e do papel em 12 países. (51240 homens e 6373 mulheres), obtido por estudo de coorteReconstruída a estimativa de exposição para cada fábrica e departamento	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Questionários ✓ Variáveis de exposição ao SO₂ categorizadas em quartis: • Duração da exposição (< 4, 4-12, 13-24, a 25 anos). • Tempo desde a primeira exposição (< 18, 18-28, 29-38, ≥ 39 anos) • Exposição cumulativa: \sumnível (valor médio) x duração (< 23, 23-61,62-127, ≥ 128 ppm-ano). 	Ocorreram 7613 mortes de trabalhadores expostos ao SO ₂ incluindo 488 por morte de cancro no pulmão. Houve um aumento da mortalidade nos trabalhadores classificados nos quartis de exposição mais elevada ao SO ₂ por cancro do pulmão. Os resultados obtidos sugerem que a exposição profissional ao SO ₂ na indústria da pasta e do papel está	Aumento da mortalidade por cancro do pulmão dos trabalhadores expostos ao dióxido de enxofre,	Lee et al (2002)[18]

		Suécia, Estados Unidos		<ul style="list-style-type: none"> Exposição cumulativa ponderada: \sumprevalência (código) x nível x duração (< 14, 14-38, 39-90, \geq 91 ppm-ano) Standardized mortality ratios (SMRs) foram calculados como o rácio de mortes observadas em relação ao esperado 	associado a um aumento do risco de cancro do pulmão.		
Web of Science	"The role of oxidative stress in bronchoconstriction due to occupational sulfur dioxide exposure"	Turquia	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 40 trabalhadores expostos ao SO₂ ✓ 20 sujeitos saudáveis (controlo) 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Atividade das enzimas antioxidantes séricas ✓ Concentrações de malondialdeído (MDA) no soro ✓ Testes de Função Pulmonar (TFP) - Espirometria 	Existe um aumento de stress oxidativo e peroxidação lipídica devido à exposição ocupacional a altas concentrações de SO ₂ .	Os trabalhadores expostos ao SO ₂ tinham mais concentrações de MDA e actividades mais baixas de enzimas antioxidantes em comparação com os sujeitos saudáveis, desencadeando por isso uma síndrome semelhante à asma durante o processo de sulfurização do damasco.	Gokirmaka et al (2003) [30]
PubMed	"Lung epithelium injury biomarkers in workers exposed to sulphur dioxide in a non-ferrous smelter"	Argélia	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 161 trabalhadores do sexo masculino aparentemente saudáveis • Grupo I: 42 trabalhadores - Baixa exposição ao SO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Questionário ✓ Espirometria ✓ Recolha de Urina e Sangue para análise: <ul style="list-style-type: none"> • CC16 - Método latex immunoassay • SP-D - Método SPD ELISA KIT 	As alterações nos níveis séricos de CC16 e SP-D são muito provavelmente o reflexo dos danos no epitélio respiratório causados pelo tabaco, exposição a SO ₂ e outros contaminantes presentes na atmosfera da fundição. É possível evidenciar o potencial	O estudo confirma que o SO ₂ pode causar danos nas vias respiratórias a níveis de exposição inferiores aos atuais limites de exposição ocupacional em	Haddam et al (2009) [28]

			(0,2-0,3 ppm) – 42 trabalhadores <ul style="list-style-type: none"> Grupo II: 119 trabalhadores - Alta exposição ao SO₂ (0,7-2,2 ppm) – 119 trabalhadores ✓ 70 trabalhadores de sexo masculino de uma fábrica de acrílico – Grupo controlo.	<ul style="list-style-type: none"> Cádmio e Zinco urinário – Método ICP-MS Creatinina – Beckman Coulter. 	de marcadores pulmonares não invasivos para detetar os efeitos precoces de contaminantes nos locais de trabalho.	vigor em alguns países (2 ppm)	
PubMed,	“Odor Thresholds and Breathing Changes of Human Volunteers as Consequences of Sulphur Dioxide Exposure Considering Individual Factors”	Alemanha	✓ 22 homens e 22 mulheres <ul style="list-style-type: none"> Não fumadores Estratificação por idades: <ul style="list-style-type: none"> 20-44 anos 45-65 anos 	✓ Limiares de odor: procedimento padrão do método ascendente de limites ✓ Procedimento de classificação dos estímulos subjetivos: escala visual analógica apresentada no formato de uma escala de magnitude rotulada – PocketPC ✓ Movimentos respiratórios: pletismografia respiratória indutiva (RIP)	O estudo sugere uma nova abordagem para a avaliação de riscos com sujeitos humanos utilizando respostas respiratórias. O volume respiratório pode ser regulado através de reflexos provocados pela ativação do trigémeo e por conseguinte reduzir o volume respiratório.	Não existiram diferenças na idade e no género no limiar de odor ao SO ₂ e nas percepções olfativas. A profundidade respiratória poderá ser um indicador adequado para os efeitos agudos de exposição ao SO ₂	Kleinbeck et al (2011) [27]
Web of Science	“Increased nitrite levels in exhaled breath condensate in asthma-like syndrome induced by occupational sulfur dioxide exposure”	Turquia	✓ 48 trabalhadores saudáveis <ul style="list-style-type: none"> 25 fumadores <ul style="list-style-type: none"> Antes de exposição ao SO₂ Após exposição ao SO₂ 	✓ Medição dos níveis de nitrito no condensado no ar exalado (EBC) - condensador portátil	Não houve qualquer diferença significativa nos níveis de nitrito entre o fumador e o não fumador. Esta é uma das primeira abordagens do método EBC, que pode ser adequado para outros estudos no âmbito da Segurança e Saúde no Trabalho.	Os níveis de nitratos no EBC estão aumentados na síndrome tipo asma induzida pela exposição ocupacional ao SO ₂ nos trabalhadores agrícolas, sugerindo	Yildirim et al (2012)[31]

			<ul style="list-style-type: none"> ✓ 44 trabalhadores controlo • 23 fumadores ✓ Valores de concentração de SO₂ obtidos de estudos anteriores realizados pelos autores nas mesmas quintas. 			ao papel da inflamação na asma.	
PubMed	"Incidence of chronic bronchitis in a cohort of pulp mill workers with repeated gassings to sulphur dioxide and other irritant gases"	Suécia	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 3060 trabalhadores suecos da fábrica de celulose – obtidos por estudo de coorte. • 84% homens 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Estudo de coorte de trabalhadores de sulfito. ✓ Questionário de exposição 	As exposições repetidas a gases irritantes aumentaram a incidência de bronquite crónica durante e após o trabalho em fábricas de pasta de papel. Estes resultados sublinham a importância da aplicação de medidas de controlo do risco.	Os picos repetidos de exposição ao SO ₂ deu origem a sintomas respiratórios e incidência de bronquite crónica nos trabalhadores.	Andersson et al (2013) [34]
PubMed,	"INTEROCC case-control study: lack of association between glioma tumors and occupational exposure to selected combustion products, dusts and other chemical agents"	Canadá	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Amostra de 13 países: • 1800 trabalhadores com glioma • 5160 trabalhadores controlos 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Entrevista para recolha de informações: Questões socioeconómicas; Estilo de vida; História clínica; História Laboral; ✓ Matriz de exposição ocupacional: informação da probabilidade (P) e nível de exposição para cada agente: <ul style="list-style-type: none"> • P>25% - Trabalhador exposto ✓ Associação entre glioma nos dez agentes – Regressão logística condicional 	Nenhum dos dez agentes apresentou uma razão de probabilidade significativamente aumentada nem qualquer indicação de relações dose-resposta, não existindo evidências de que estas exposições influenciem o risco de glioma.	Não existiram investigações prévias acerca da exposição ao dióxido de enxofre e consequente desenvolvimento de glioma	Lacourt, et al (2013) [36]

PubMed	“Occupational Health Hazards among Sewage Workers: Oxidative Stress and Deranged Lung Functions”	Índia	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 62 trabalhadores de esgotos expostos há mais de 5 anos. <ul style="list-style-type: none"> • 32 não fumadores • 30 fumadores) ✓ 60 sujeitos controlo <ul style="list-style-type: none"> • 30 fumadores • 30 não fumadores 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Avaliação pulmonar – MIR (Medical International Lab) Spiro Lab II Spirometer ✓ Medição do Malondialdeído (MDA) no soro 	A exposição ocupacional a contaminantes em trabalhadores dos esgotos contribuem para o stress oxidativo responsável pelo desenvolvimento de perturbações obstrutivas da função pulmonar.	As conclusões dos autores foram transversais a todos os contaminantes a que os trabalhadores estão expostos.	Shadab et al (2014) [35]
Scopus	“Respiratory health among professionals exposed to extreme SO ₂ levels from a volcanic eruption”	Islândia	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 41 Trabalhadores <ul style="list-style-type: none"> • Com máscara de proteção • Exposição de 4-5 dias 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Questionário sobre sintomatologia durante o tempo de exposição e após o tempo ≥ 4 dias ✓ Função pulmonar medida com Espirómetro <ul style="list-style-type: none"> • FeNO medido com analisador eletroquímico. 	Relatos de sintomas respiratórios durante a exposição ao SO ₂ mas sem relevância clínica após 4-6 dias em indivíduos. Foram relatados sintomas oculares e nasais no local da erupção bem como odor, levando a concluir que os trabalhadores nem sempre utilizavam as máscaras de proteção individual.	Não encontradas quaisquer alterações na função pulmonar, restrição das vias respiratórias ou inflamação após exposição ao químico possivelmente por os indivíduos serem saudáveis e a amostra ser auto-selecionada.	Carlsen et al (2019) [29]

4. Discussão

Observando os títulos dos artigos elegíveis e detalhados na tabela 6 e 7 é possível concluir que não foi encontrado nenhum artigo aplicado ao setor vinícola, sendo os estudos direcionados a trabalhadores com outras atividades laborais designadamente das indústrias de carboneto de silício [32], operadores de equipamentos niveladores de gelo [33], de indústria da pasta e do papel [18,34], do setor agrícola especificamente trabalhadores da sulfatização do damasco [30,31], trabalhadores de uma fundição [28], trabalhadores de esgotos [35], e ainda, trabalhadores sujeitos a ambientes vulcânicos [29]. Na apresentação da discussão e conclusão da presente revisão sistemática foram incluídas ainda outras fontes bibliográficas além dos artigos mencionados na tabela 6 e 7, de forma a complementar a informação.

Os artigos obtidos foram desenvolvidos em países situados na América do Norte [26,33,36] em 2013, 2017 e 2019, na Ásia [30,31,35] em 2003, 2012 e 2014, na União Europeia [27,29,32,34] em 2008, 2011, 2013 e 2019, e na Argélia em 2009, país pertencente à África do Norte [28] e um deles foi transversal a vários países [18]. Face ao exposto, deveria ter sido possível a obtenção de artigos de estudos direcionados ao setor vinícola, principalmente em países da Europa, responsáveis pelo aumento tanto da produção como do consumo de vinho nos últimos anos. Este facto poderá estar relacionado com a falta de visibilidade do setor vinícola e conseqüente falta de conhecimento deste mercado em expansão por parte dos investigadores e, ainda, pelo facto de neste último ano ter sido despoletada a crise sanitária COVID-19 e os estudos desenvolvidos terem sido mais direcionados a essa temática.

As vias de entrada e possíveis de exposição estão divididas em três categorias: exposição por inalação, ingestão ou exposição dérmica. A exposição por inalação ocorre em gases, fumos e vapores pelas vias respiratórias dependendo do tamanho e concentração dessas substâncias e da sua capacidade de atravessar as barreiras celulares. A exposição por ingestão ocorre quando o contaminante segue a via digestiva e a exposição dérmica ocorre quando existe contacto entre o químico e a pele, existindo assim absorção por esta via [37]. No caso do dióxido de enxofre a exposição ocorre essencialmente por via inalatória. Tal é sustentado pelo facto das metodologias descritas e utilizadas por vários investigadores apenas considerarem a recolha de amostras de ar para medição da concentração do químico e conseqüente avaliação da exposição ocupacional [18,32,33] e avaliarem efeitos causados na função respiratória [27–31,34,35].

A estimativa da exposição pode ser quantificada por três abordagens diferentes: medida no ponto de contato na altura da sua ocorrência; estimada a partir da dose e reconstruída a

partir de biomarcadores após exposição; ou estimada a partir da concentração e tempo de exposição. Esta última abordagem é a mais utilizada, por apresentar vantagens como: o custo associado ser mais baixo; existência de técnicas simples de medição; e ser adequado para caracterização do risco nos locais de trabalho [19].

Como técnicas de medição da concentração do dióxido de enxofre é adequado a utilização de equipamentos de leitura direta [32,33] ou outros métodos como a utilização da metodologia por cromatografia Iónica [26].

No estudo de Føreland et al [32] foi verificada a sobreexposição a alguns contaminantes químicos como as fibras e poeira respirável, no entanto não foi possível evidenciar uma sobreexposição ocupacional ao dióxido de enxofre, bem pelo contrário, os valores de concentração medidos foram inferiores (o mais alto valor verificado foi 0,37ppm) aos limites de exposição ocupacional Norueguês aplicável em 2008 (2ppm). Os autores obtiveram os resultados após medição dos níveis de exposição ao químico durante 6h-8h horas de amostragem com recurso a equipamentos de leitura direta [32]. Atualmente os valores de VLE-MP Europeus ditados pela Diretiva EU 2017/164 de 31 de Janeiro de 2017 [23] são de 0,5ppm, e não os 2ppm referidos no estudo Norueguês em 2008, no entanto, as medições de concentrações obtidas ainda assim estariam abaixo dos limites de exposição ocupacional atuais [23]. Outros autores [33] avaliaram ainda a exposição a gases produzidos por niveladores de gelo em operadores de seis locais de trabalho com recurso também a equipamentos de leitura direta. Os autores obtiveram valores de concentração médios de dióxido de enxofre inferiores a 0,1ppm com picos inferiores a 0,5ppm nos seis locais de trabalho distintos e justificam o facto aos niveladores de gelo não elétricos utilizarem como combustível o gás natural ao qual os seus subprodutos estão limitados a dióxido de carbono, monóxido de carbono, vapor de água, e quantidades reduzidas de óxidos de azoto [33]. Referem ainda, que outros estudos desenvolvidos nestes trabalhadores apresentavam valores de concentrações superiores do químico devido à utilização do combustível gasolina e propano [33]. As conclusões dos autores justificam a importância da implementação de medidas com base na hierarquia de gestão de riscos profissionais e na evidência da necessidade de substituição de produtos por outros que comportem menos riscos aos trabalhadores [38]. O estudo de Smith e outros investigadores em 1984 [39] utilizaram como método de medição do SO₂ a extração de ar através de dois impingers em série, cada um contendo peróxido de hidrogénio em que o dióxido de enxofre seria medido por titulação de solução resultante de ácido sulfúrico. Segundo outros autores [32] o método utilizado no estudo de Smith et al. [39] apresenta muitas limitações comparativamente à medição por equipamentos de leitura direta visto que o dióxido de enxofre libertado está dependente do teor de enxofre do coque (combustível) utilizado, variável consoante o fornecedor. Neste sentido, e comparativamente à metodologia descrita, a utilização de equipamentos de leitura

direta não sofrem este tipo de influências e torna-se mais adequada e vantajosa para medição da exposição ao dióxido de enxofre [32,33].

Para avaliação da exposição ao dióxido de enxofre, Chien e outros investigadores [26], compararam a utilização de filtros alcalinos impregnados e humedecidos e a sua influência com a humidade relativa do ar (RH) na colheita de dióxido de enxofre visto que o método NIOSH 6004 edição 1 e 2 não tem em consideração a RH. Para tal, investigaram a quantidade de glicerol em filtros impregnados com 2% e 10% com diversas RH - baixa (20-25%), média (38-45%) e alta (54-63%). Neste sentido, os autores aplicaram a metodologia por cromatografia iónica para medição da exposição ao químico e concluíram que os filtros G10 (com 10% de glicerol) possuem quase 100% de recuperação nas várias RHs, reconhecendo as suas vantagens em prevenir falsos negativos e subavaliação da exposição ocupacional em ambientes de humidades relativas inferiores e, por isso, sugeriram a utilização do método NIOSH 6004 edição 2 para avaliação de exposição ocupacional ao dióxido de enxofre [26]. O estudo de Chien e colegas é de 2019 e por isso recente evidenciando que o método 6004 edição 2 da NIOSH é uma metodologia que poderá reunir vantagens para a avaliação da exposição ocupacional ao químico [26].

Nos estudos mencionados e referidos haveria interesse na aplicação de uma metodologia alternativa de medição de forma a comparar e confirmar as medições obtidas. Neste sentido poderia ser utilizada a metodologia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) em conjunto com a medição por equipamentos de leitura direta por comportar diversas vantagens na sua utilização para os investigadores [40-43]. A metodologia FTIR é uma metodologia que já foi utilizada em outros estudos aplicados a medições de contaminantes químicos nos locais de trabalho. É exemplo o estudo de Hart et al. [40] que utilizou a metodologia FTIR para determinar a concentração de sílica cristalina respirável (RCS). Neste mesmo estudo, os autores pretenderam verificar se existiam diferenças significativas entre as medições realizadas pela FTIR relativamente à metodologia tradicional por difração de Raio X. Segundo os autores a metodologia FTIR é capaz de medir as concentrações de RCS de forma mais rápida que a metodologia tradicional, sendo por isso considerada uma metodologia adequada para avaliar a exposição ocupacional [40]. O estudo de Coleman et al. [41] foi também bastante oportuno neste tema, e pretendeu comparar a FTIR com os métodos de referência dos vários contaminantes do ar, incluindo o dióxido de enxofre. Embora direcionado para monitorização contínua de emissões para a atmosfera, os autores conseguiram concluir que é possível a utilização de um FTIR portátil proporcionando vantagens de calibração em tempo real e medição de vários contaminantes simultaneamente numa única técnica, podendo ser relevante e vantajoso na medida a que nos locais de trabalho os trabalhadores poderão estar expostos a mais que um contaminante [41]. Outras vantagens

prendem-se com o facto de ser prático para o utilizador, com a utilização de reagentes simples e com boa relação desempenho-preço [42,43].

A biomonitorização é uma biotecnologia cada vez mais utilizada para avaliar a exposição a contaminantes nos locais de trabalho [44], comportando vantagens pelo facto de alguns organismos biológicos possuírem a capacidade de acumulação de contaminantes e possibilitando a avaliação da exposição ocupacional nos casos em que as concentrações dos contaminantes não são detetadas por avaliação ambiental por estas serem inferiores aos limites de deteção das técnicas utilizadas [45]. Outra vantagem prende-se com o facto de a monitorização por biomarcadores refletir a totalidade da exposição por todas as fontes existentes e a absorção do contaminante por todas as vias, avaliando a exposição ocupacional não só de exposição recente, mas também acumulada [44,45]. São ainda apresentadas pelos autores outras vantagens como a quantificação ser mais prática, rápida e económica para os investigadores comparativamente à utilização de técnicas de monitorização ambiental [44,45]. Embora a utilização de marcadores biológicos reúna diversas vantagens, não foi obtido nenhum artigo que evidenciasse medições ao SO₂ por biomonitorização. Tal evidência poderá ser explicada com o facto de não ser recomendado que a exposição ao dióxido de enxofre possa ser monitorizada por indicadores biológicos na urina e no sangue pois, mesmo que seja considerado um gás muito reativos e seja absorvido imediatamente nas mucosas dos locais de contato, a presença dos seus produtos de degradação, nomeadamente o sulfato, não traduz necessariamente que o trabalhador tenha sido exposto ao químico [14]. Os sulfatos também são metabolitos de aminoácidos que contêm enxofre e por isso, são constituintes normais de fluidos intracelulares e da urina. Desta forma, é possível concluir que não existe um indicador biológico de exposição específico e por isso, é recomendado que as metodologias de medição da exposição ocupacional ao químico passem pela monitorização ambiental e recolha de amostras de ar do local de trabalho [14].

Os restantes artigos analisados pretenderam avaliar os efeitos decorrentes da exposição ao dióxido de enxofre e conseqüente impacto na saúde. Direcionado aos trabalhadores e com o intuito de avaliar danos nos mesmos, Lee et al. [18], pretenderam demonstrar que existia uma associação entre a exposição ao SO₂ e a mortalidade por todas as doenças neoplásicas e cancro do pulmão. Os autores, à semelhança de Anderson et al. [34] desenvolveram um estudo de coorte, com o objetivo de obter uma amostra de grandes dimensões, mas a reconstrução de estimativas de exposição poderá não ter sido adequado visto poder conduzir a possíveis erros de classificação e ainda a uma tendência em subestimar o risco. Os autores evidenciaram um aumento da mortalidade por cancro do pulmão dos trabalhadores expostos ao dióxido de enxofre, face aos não expostos e, ainda referem estudos adicionais que evidenciam o efeito genotóxico do químico, na medida em que trabalhadores expostos

aumentaram a frequência de aberrações cromossomais [18]. Destaca-se estudos realizados por Beesn et al. [46] cujas conclusões são a evidência de uma genotoxicidade adicional para exercer efeitos cancerígenos sobre o pulmão tal como a redução da eficácia do sistema de depuração mucociliar, deficiência da função macrofágica alveolar e ainda outros efeitos sobre a resposta imunitária como o aumento da facilidade de absorção de componentes cancerígenos de material particulado devido ao aumento da permeabilidade epitelial.

De forma a avaliar se o stress oxidativo desempenha um papel na patogénese da síndrome semelhante à asma devido à exposição a altas concentrações de SO₂, Gokirmak e outros investigadores [30] desenvolveram os seus estudos utilizando amostras colhidas de 40 trabalhadores expostos ao químico e de 20 indivíduos não expostos (voluntários considerando como grupo controlo) e ainda, realizaram medições das concentrações presentes no local de trabalho, sendo esta considerada uma vantagem ao estudo comparativamente a outros [31]. Os autores concluíram que a exposição ocupacional a altas concentrações do químico provoca um aumento do stress oxidativo manifestado pelo aumento de malondialdeído (MDA) e diminuição de Glutathiona peroxidase plasmática (GSH-Px), conduzindo ao desenvolvimento de síndromes semelhantes à asma e consequente indução da broncoconstrição, em trabalhadores agrícolas [30]. Em comparação, outros investigadores [31] selecionaram a sua amostra de forma a incluir apenas indivíduos saudáveis no estudo comprovados com a análise de informação clínica e processo médico e a amostra foi constituída por indivíduos fumadores e não fumadores de forma a ser possível verificar se o tabagismo teria alguma influência. O grupo controlo também foi constituído por indivíduos que não tivessem sido expostos ao SO₂ ou outro gás irritante. Como crítica à seleção da amostra, o estudo [31] utiliza dados anteriores referentes às concentrações de SO₂ aos quais os indivíduos estariam expostos podendo não se verificar no momento da realização do estudo, ao contrário do estudo de Gokirmak et al [30] que incluiu medições das concentrações de SO₂. Yildirim e outros investigadores [31] evidenciaram também um aumento de níveis séricos de nitritos e de malondialdeído (MDA) que contribui para a diminuição da atividade de enzimas específicas e consequente desenvolvimento de sintomatologia semelhante à asma durante a sulfuração do damasco. Tal, é sugestivo do possível papel oxidativo e nitrosativo induzido pela exposição ao químico, verificando que os níveis de nitritos no EBC estavam aumentados na asma induzida por exposições ocupacionais ao SO₂ em ambientes agrícolas de sulfatização do damasco [31].

O estudo de Shadab e outros investigadores [35] embora um estudo transversal e aplicado a trabalhadores de esgotos que estão expostos a diversos contaminantes como poeiras, fumos, gases e bio aerossóis, teve como principal objetivo a avaliação da presença de stress oxidativo podendo estar relacionado aos estudos anteriormente apresentados [30,31]. Embora os autores pudessem concluir que o comprometimento obstrutivo das funções pulmonares destes trabalhadores possam dever-se a estes contaminantes, não foi

possível obter uma relação causal entre um químico e o seu possível efeito, visto também não existirem medições de nenhum contaminante [35].

O estudo de Haddam e outros investigadores [28] teve como objetivo demonstrar se existiam alterações dos níveis séricos de marcadores pulmonares como o CC16 e SP-D como possível reflexo de danos causados no epitélio respiratório por exposição ao SO₂ bem como a outros tóxicos presentes na atmosfera de uma fundição levando os autores a concluir que a exposição ao dióxido de enxofre pode causar danos nas vias respiratórias a níveis de exposição inferiores aos atuais limites de exposição ocupacional em vigor em alguns países [28]. Os autores utilizaram uma amostra significativa, constituída por 161 trabalhadores, estratificado por 42 trabalhadores expostos a concentrações baixas de SO₂ (entre 0,2 e 0,3 ppm) e 119 trabalhadores expostos a altas concentrações de SO₂ (entre 0,7 e 2,2 ppm) e ainda, um grupo de controlo constituído por 70 trabalhadores de outra fábrica situada a 60km da fundição de forma a excluir nos resultados do grupo controlo possíveis influências do ar no local por variáveis de confundimento [28,47].

Outros investigadores [27] pretenderam avaliar limiares de odor em relação a fatores individuais como o sexo e a idade e ainda, sugerir uma nova abordagem para a avaliação do risco de exposição ao químico usando reflexos respiratórios possivelmente desencadeados por recetores do trigémio na parte superior das vias aéreas. Utilizaram como amostra o mesmo número de mulheres e homens (22 trabalhadores), a estratificação por idade (20-44anos e 45-65 anos), e selecionaram apenas trabalhadores não fumadores para o desenvolvimento do estudo. A estratificação por idades não difere substancialmente, mas a escolha da amostra foi bem direcionada ao serem selecionados apenas trabalhadores não fumadores, eliminando a possível influência do tabagismo, variável que poderá ser considerada de confundimento e/ou interferente modificadora de efeito [47]. Kleinback e colegas [27] utilizaram uma metodologia ascendente de concentrações de dióxido de enxofre de forma a verificar o limiar de odor individual e ainda a classificação subjetiva de estímulos olfativos e sensações trigeminais. A metodologia utilizada poderá ser alvo de várias críticas, nomeadamente o facto, de o limiar de odor ao ser subjetivo não deve ser utilizado como indicador de sobreexposição [11,12], à semelhança da classificação dos estímulos, que ao ser também subjetiva poderá comprometer os resultados. A metodologia para avaliação da função pulmonar no estudo de Kleinback et al. [27] foi bem selecionada, visto ter sido escolhido um teste que permite avaliar o volume pulmonar na altura de exposição ao dióxido de enxofre avaliando possíveis consequências pulmonares imediatas. À semelhança do estudo mencionado, também estudos de Haddam et al. [28], Carlsen et al. [29], Gokirmak et al. [30] e Shadab et al. [35] evidenciaram a utilização de metodologias de avaliação pulmonar com recurso à Espirometria, sendo esta considerada uma metodologia adequada e um exame bastante utilizado na

deteção de alterações obstrutivas medindo o ar inspirado e expirado e os fluxos respiratórios resultantes do mesmo [48].

A amostra utilizada no estudo de Andersson et al. [34] realizado em 2013 foi constituída por 3060 trabalhadores, seleccionados a partir um coorte de trabalhadores de fábricas de sulfito e sulfato. Os estudos de coorte apresentam diversas desvantagens como o facto de serem observacionais, não existir grupo controlo e poder existir viés de memória e relatos erróneos por parte dos participantes, bem como serem estudos com custos elevados [49]. É preferencial ainda, a utilização de testes de função pulmonar ou outros meios complementares de diagnóstico e terapêutica em conjunto com questionários e não apenas estes isoladamente por se tornarem subjetivos em determinados assuntos, como é o caso de apresentação de sintomatologia respiratória, sendo desta forma uma das críticas à metodologia desenvolvida pelo estudo de Andersson et al. [34] e Lee et al. [18].

A amostra seleccionada para desenvolvimento do estudo de Lacourt et al. [36] em 2013 foi obtida com o objetivo estudar possíveis associações entre glioma e a exposição ocupacional a alguns contaminantes incluindo o dióxido de enxofre. Trata-se de um estudo caso-controlo e por isso apresenta algumas desvantagens como os dados dependerem da memória dos participantes e o facto de apresentar dificuldade entre o estabelecimento de uma sequência temporal entre a exposição e a doença [49]. Não existem medições das exposições aos químicos e ainda, o facto de apresentar dados de vários países, tornando-se contraditório tentar retirar conclusões, visto poder existir variabilidades nas medições das concentrações dos químicos nos diversos países devido a diferenças de metodologias que poderão ser utilizadas, grau de inovação e tecnologias utilizadas nas empresas e cultura de segurança. Embora com o objetivo de evidenciar o efeito carcinogénico do químico, os autores não conseguiram demonstrar uma associação causal da exposição ocupacional do dióxido de enxofre com o glioma (tumores primários originados no parênquima cerebral), apesar da grande dimensão da amostra no estudo [36]. Também, segundo os autores, não existiu nenhuma investigação prévia sobre o dióxido de enxofre para o desenvolvimento do glioma e tem existido poucos estudos sobre fatores de risco ocupacionais para este tumor [36].

Com o objetivo de determinar se a exposição a níveis extremos de SO₂ afetou a saúde dos trabalhadores na erupção de Holuhraun entre 2014 e 2015 na Islândia, Carlsen e outros investigadores [29] seleccionaram como amostra 41 trabalhadores que desempenharam funções nesse local nos anos mencionados e que foram instruídos a usar máscara de proteção individual com filtros apropriados e expostos ao químico entre quatro a cinco dias. Os autores demonstraram que em baixas concentrações, o SO₂ provoca irritação ocular e respiratória e que em níveis elevados, desencadeia sintomas agudos de asma, edema pulmonar e problemas respiratórios em indivíduos e foi possível evidenciar a presença de sintomas oculares e nasais em trabalhadores presentes no local da erupção mesmo com a

utilização de máscaras de proteção individual [29]. Estes sintomas desapareceram após um a dois dias levando os autores a concluir que os riscos e efeitos consequentes da exposição a gases vulcânicos são mínimos em trabalhadores que utilizam a máscara de proteção individual [29].

Os estudos apresentados, possibilitaram a conclusão de que a exposição ocupacional ao dióxido de enxofre poderá comprometer a saúde e segurança dos trabalhadores. A exposição ao químico poderá provocar doenças respiratórias como o caso da asma e agravamento de outras patologias pulmonares e cardiovasculares, aumento de sintomas respiratórios e incidência de bronquite crónica [28–31,34,35], sendo os asmáticos particularmente mais sensíveis ao SO₂ ao demonstrarem uma diminuição significativa do Volume de ar expirado (FEV1) mesmo com concentrações de exposição a rondar os 0,5ppm [28]. Adicionalmente, conclui-se que a exposição ao dióxido de enxofre aumenta o risco de desenvolvimento de cancro do pulmão [18] no entanto, não foi possível obter dados suficientes para associação com o glioma [36].

Mais se acrescenta, que é essencial a aplicação de medidas de proteção coletiva e individual nos locais de trabalho, de forma a proteger os trabalhadores e reduzir ou eliminar a exposição a agentes químicos, medidas essas como a verificação e medição regular do ar de trabalho e a implementação de rotinas de medicina de trabalho e check-up quando necessário [50].

A presente revisão sistemática apresenta algumas limitações, tal como a obtenção de apenas doze artigos relevantes. Tal pode estar relacionado com a utilização de apenas três bases de dados de pesquisa (Pubmed, Scopus e Web of Science) e definição dos critérios de inclusão e de elegibilidade. Outra limitação é a reduzida obtenção de informação relevante relativamente ao setor vinícola e à sua relação com a exposição ao dióxido de enxofre, ao qual poderá ser justificado pelos reduzidos estudos realizados a estes trabalhadores. Acrescenta-se ainda a ausência de notificações de acidentes de trabalho e doenças profissionais por exposição ao dióxido de enxofre em Portugal.

Com o objetivo de colmatar a lacuna de investigação científica neste contexto ocupacional, é descrita em apêndice 1 uma proposta de projeto com o título “Exposição ao dióxido de enxofre (SO₂) em trabalhadores vinícolas” tendo como objetivos gerais o estudo da exposição ao dióxido de enxofre (SO₂) no setor vinícola e consequente impacto na saúde e segurança dos trabalhadores e a consciencialização dos riscos inerentes à exposição ao SO₂ nas atividades vinícolas. Esta proposta é constituída pela principal legislação aplicada, instituições ou parceiros potencialmente envolvidos, objetivos gerais e específicos, descrição pormenorizada das tarefas necessárias a serem desenvolvidas incluindo um plano de comunicação para divulgação de resultados, apresentação do cronograma do projeto e o orçamento total previsto para o seu desenvolvimento, exposição do grau de inovação do

projeto e o impacto esperado descrevendo quais os indicadores que se poderão usar para medir esse mesmo impacto. Na proposta evidenciada, sugere-se utilizar como amostra, o envolvimento de um grupo de trabalhadores ao qual as suas atividades laborais nesta indústria passem pela exposição ao SO₂, comparativamente a indivíduos não expostos ao químico de uma outra empresa distanciada da indústria vinícola, excluindo assim outras possíveis variáveis. É sugerida a utilização de grupo controlo pois pretende-se não só a avaliação ambiental, mas também o estudo dos efeitos para a saúde dos trabalhadores expostos ao dióxido de enxofre. As metodologias sugeridas passam pela aplicação de um questionário, o questionário validado European Community Respiratory Health Survey I (ECRHS I) para verificação de presença de sintomatologia associada em ambos os grupos e ainda, a medição das concentrações de dióxido de enxofre a que os trabalhadores estão expostos por utilização de equipamento de leitura direta e ainda pela aplicação do método NIOSH 3800 por Espectroscopia de Infravermelhos com transformadas de Fourier (FTIR).

5. Bibliografia

- [1] OIV. State of the world vitivinicultural sector in 2020. 2021.
- [2] OIV. Recherche et statistiques OIV 2020. <http://www.oiv.int/fr/statistiques/> (accessed October 2, 2021).
- [3] Comissão Europeia. Vinho - Panorâmica n.d. https://ec.europa.eu/info/food-farming-fisheries/plants-and-plant-products/plant-products/wine_pt (accessed December 12, 2020).
- [4] Cardoso C, Quelhas V. Vinhos portugueses crescem no mercado internacional. Portugal Global 2018;109:1–72.
- [5] Lourenço M. Caracterização do setor do vinho em Portugal. Banco de Portugal, 2017, p. 2–21.
- [6] Instituto da Vinha e do Vinho. Dados estatísticos do sector vitivinícola 2018. <https://www.ivv.gov.pt/np4/estatistica/> (accessed January 10, 2021).
- [7] Fortunato LTN. Segurança e saúde no trabalho em adegas: a prevenção de riscos profissionais. Enovitis 2013:20–9.
- [8] Fortunato LTN. Segurança, higiene e saúde no trabalho em adegas: avaliação de riscos na Adegas Casal Branco – Sociedade de Vinhos SA 2011.
- [9] Safemed. Espaços Confinados na Agricultura - Adegas e Destilarias. Segurança No Trabalho 2019. <https://blog.safemed.pt/espacos-confinados-na-agricultura-adegas-e-destilarias/> (accessed March 20, 2021).
- [10] ACT. Espaços Confinados - Adegas e Destilarias n.d. [https://www.act.gov.pt/\(pt-PT\)/crc/PublicacoesElectronicas/Documents/EspacosConfinados_Adegas.pdf](https://www.act.gov.pt/(pt-PT)/crc/PublicacoesElectronicas/Documents/EspacosConfinados_Adegas.pdf) (accessed February 11, 2021).
- [11] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA). Sulfur Dioxide. GESTIS Substance Database n.d. <https://gestis-database.dguv.de/data?name=001020> (accessed November 13, 2020).
- [12] Agrovin. Ficha de Dados de Segurança -MP001 - Dióxido de enxofre 2021. www.agrovin.com (accessed February 6, 2021).
- [13] WHO Regional Office for Europe Copenhagen Denmark. Chapter 7.4 Sulfur dioxide. Air Quality Guidelines – Second Edition 2000:12.
- [14] ATSDR. (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) Toxicological Profile for Sulfur Dioxide U.S. Department Of Health And Human Service Public Health Service. Division of Toxicology/Toxicology Information Branch 1998:223. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp116.pdf> (accessed February 23, 2021).

- [15] Scientomas. File:Sulfite-oxidase-mechanism.png. Wikimedia Commons 2006. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Sulfite-oxidase-mechanism.png&oldid=477336829> (accessed September 13, 2020).
- [16] International Labour Organization. SULPHUR DIOXIDE 2006. https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=en&p_card_id=0074&p_version=2 (accessed November 14, 2020).
- [17] MINISTRY OF THE ENVIRONMENT CONSERVATION AND PARKS. Sulphur Dioxide 2010. <http://www.airqualityontario.com/science/pollutants/sulphur.php> (accessed September 25, 2020).
- [18] Lee WJ, Teschke K, Kauppinen T, Andersen A, Jäppinen P, Szadkowska-Stanczyk I, et al. Mortality from lung cancer in workers exposed to sulfur dioxide in the pulp and paper industry. *Environmental Health Perspectives* 2002;110:991–5. <https://doi.org/10.1289/ehp.02110991>.
- [19] US EPA. Guidelines for Exposure Assessment. *Risk Assessment Forum* 1992;57:22888–938. <https://doi.org/EPA/600/Z-92/001>.
- [20] Viegas S. Occupational exposure assessment to chemical agents – What is important to consider for the risk assessment process? 2016. https://www.researchgate.net/publication/310622016_Viegas_S_Avaliacao_da_exposicao_profissional_a_agentes_quimicos_-_O_que_importa_considerar_para_o_processo_de_avaliacao_do_risco_Occupational_exposure_assessment_to_chemical_agents_-_What_is_important (accessed April 13, 2021).
- [21] ECHA. Limites de exposição profissional n.d. <https://echa.europa.eu/pt/oel> (accessed December 20, 2020).
- [22] Instituto Português da Qualidade. NP 1796:2014. 2014.
- [23] Comissão Europeia. DIRETIVA (UE) 2017/164 DA COMISSÃO de 31 de janeiro de 2017. *Jornal Oficial Da União Europeia* 2017:115–20.
- [24] Fernandes A, Almeida T, Marques E, Carneiro L, Carvalho M, Xavier V, et al. Guia Geral Para o Controlo da Exposição a Agentes Químicos- Obrigações Legais na Cadeia de Abastecimento e a Utilização de Epi. 2016.
- [25] Moher D, Liberati A, Tetzlaff J, Altman DG. Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analyses: The PRISMA Statement. *PLoS Medicine* 2009;6:e1000097. <https://doi.org/10.1371/journal.pmed.1000097>.
- [26] Chien C-H, Zhou C, Sing SY, Lopez B, Theodore A, Wu C-Y, et al. Effects of Relative Humidity on Impregnated Filters Used in Measurement of Airborne Sulfur Dioxide. *Annals of Work Exposures and Health* 2019;63:806–13. <https://doi.org/10.1093/annweh/wxz053>.

- [27] Kleinbeck S, Schäper M, Juran SA, Kiesswetter E, Blaszkewicz M, Golka K, et al. Odor Thresholds and Breathing Changes of Human Volunteers as Consequences of Sulphur Dioxide Exposure Considering Individual Factors. *Safety and Health at Work* 2011;2:355–64. <https://doi.org/10.5491/SHAW.2011.2.4.355>.
- [28] Haddam N, Samira S, Dumont X, Taleb A, Haufroid V, Lison D, et al. Lung epithelium injury biomarkers in workers exposed to sulphur dioxide in a non-ferrous smelter. *Biomarkers* 2009;14:292–8. <https://doi.org/10.1080/13547500902989088>.
- [29] Carlsen HK, Aspelund T, Briem H, Gislason T, Jóhannsson T, Valdimarsdóttir U, et al. Respiratory health among professionals exposed to extreme SO₂ levels from a volcanic eruption. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health* 2019;45:312–5. <https://doi.org/10.5271/sjweh.3783>.
- [30] Gokirmak M, Yildirim Z, Canan Hasanoglu H, Koksall N, Mehmet N. The role of oxidative stress in bronchoconstriction due to occupational sulfur dioxide exposure. *Clinica Chimica Acta* 2003;331:119–26. [https://doi.org/10.1016/S0009-8981\(03\)00117-7](https://doi.org/10.1016/S0009-8981(03)00117-7).
- [31] Yildirim Z, Söğüt S, Köksall N, Kiliç T. Increased nitrite levels in exhaled breath condensate in asthmalike syndrome induced by occupational sulfur dioxide exposure. *Turkish Journal of Medical Sciences* 2012;42:425–31. <https://doi.org/10.3906/sag-1102-1404>.
- [32] Føreland S, Bye E, Bakke B, Eduard W. Exposure to fibres, crystalline silica, silicon carbide and sulphur dioxide in the norwegian silicon carbide industry. *The Annals of Occupational Hygiene* 2008;52:317–36. <https://doi.org/10.1093/ANNHYG/MEN029>.
- [33] McLennon T, Hon C-Y. Exposure assessment of non-electric ice resurfacers operators in indoor ice rinks: a pilot study. *International Journal of Occupational and Environmental Health* 2017;23:228–33. <https://doi.org/10.1080/10773525.2018.1468130>.
- [34] Andersson E, Murgia N, Nilsson T, Karlsson B, Torén K. Incidence of chronic bronchitis in a cohort of pulp mill workers with repeated gassings to sulphur dioxide and other irritant gases. *Environmental Health: A Global Access Science Source* 2013;12. <https://doi.org/10.1186/1476-069X-12-113>.
- [35] Shadab M. Occupational Health Hazards among Sewage Workers: Oxidative Stress and Deranged Lung Functions. *JOURNAL OF CLINICAL AND DIAGNOSTIC RESEARCH* 2014. <https://doi.org/10.7860/JCDR/2014/5925.4291>.
- [36] Lacourt A, Cardis E, Pintos J, Richardson L, Kincl L, Benke G, et al. INTEROCC case–control study: lack of association between glioma tumors and occupational exposure to selected combustion products, dusts and other chemical agents. *BMC Public Health* 2013;13:340. <https://doi.org/10.1186/1471-2458-13-340>.
- [37] Herber RFM, Duffus JH, Christensen JM, Olsen E, Park M v. Risk assessment for occupational exposure to chemicals. A review of current methodology (IUPAC Technical

- Report). *Pure and Applied Chemistry* 2001;73:993–1031. <https://doi.org/10.1351/pac200173060993>.
- [38] BFA. Hierarquia no controle de riscos 2018. <https://www.bfamedicinadotrabalho.com.br/novo/hierarquia-no-controle-de-riscos/> (accessed February 11, 2021).
- [39] Smith TJ, Hammond SK, Laidlaw F, Fine S. Respiratory exposures associated with silicon carbide production: estimation of cumulative exposures for an epidemiological study. *Occupational and Environmental Medicine* 1984;41:100–8. <https://doi.org/10.1136/oem.41.1.100>.
- [40] Hart JF, Autenrieth DA, Cauda E, Chubb L, Spear TM, Wock S, et al. A comparison of respirable crystalline silica concentration measurements using a direct-on-filter Fourier transform infrared (FT-IR) transmission method vs. a traditional laboratory X-ray diffraction method. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 2018;15:743–54. <https://doi.org/10.1080/15459624.2018.1495334>.
- [41] Coleman MD, Render S, Dimopoulos C, Lilley A, Robinson RA, Smith TOM, et al. Testing equivalency of an alternative method based on portable FTIR to the European Standard Reference Methods for monitoring emissions to air of CO, NO_x, SO₂, HCl, and H₂O. *Journal of the Air & Waste Management Association* 2015;65:1011–9. <https://doi.org/10.1080/10962247.2015.1058868>.
- [42] Pereira E. Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para quantificação de urânio em compostos do ciclo do combustível nuclear por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). 2016. <https://doi.org/10.11606/T.85.2016.tde-04032016-112713>.
- [43] Brandão A. Aplicação de Metodologia FTIR para controlo de Qualidade em Vinhos e Aguardentes. Mestrado Em Ciência e Tecnologia Alimentar- Departamento de Química 2019:60. <https://core.ac.uk/download/pdf/286575009.pdf> (accessed February 11, 2021).
- [44] Prista J, Uva A de S. A utilização de indicadores biológicos em saúde ocupacional. *Revista Portuguesa de Saúde Pública* 2006;Vol. Temát:45–56.
- [45] Augusto ASPM. Development of a technology for biomonitoring atmospheric deposition of toxic organic compounds and evaluation of their impact on ecosystem and human health 2012.
- [46] Beeson WL, Abbey DE, Knutsen SF. Long-term concentrations of ambient air pollutants and incident lung cancer in California adults: results from the AHSMOG study. *Adventist Health Study on Smog. Environmental Health Perspectives* 1998;106:813–23. <https://doi.org/10.1289/ehp.106-1533247>.

- [47] Pina A. Anexo 2 – Introdução ao Controlo de Variáveis Interferentes 2006. <http://portal.anmsp.pt/03-Investigacao/031-EpiInfoInvestiga/confundimento.htm> (accessed August 3, 2021).
- [48] Sardinha CA. A importância da espirometria na deteção precoce de alterações ventilatórias obstrutivas em adultos. Mestrado Em Gestão e Avaliação de Tecnologias Em Saúde 2014:1–75.
- [49] Mota M. Estudos de Coorte e Estudos de Casos e Controlos. Monografia Realizada No Âmbito Da Unidade Estágio Curricular Do Mestrado Integrado Em Ciências Farmacêuticas, Orientada Pelo Professor Doutor Francisco Jorge Batel Marques e Apresentada à Faculdade de Farmácia Da Universidade 2014:1–19. https://estudogeral.uc.pt/bitstream/10316/79665/1/M_Melina%20Mota.pdf (accessed August 3, 2021).
- [50] Jelinić J, Lasić I, Nola I, Žuškin E, Ramić S. Hazardous Agents in Anode Manufacture. Archives of Industrial Hygiene and Toxicology 2008;59. <https://doi.org/10.2478/10004-1254-59-2008-1852>.
- [51] ACT. A exposição ocupacional a agentes químicos e as condições de SST. Seminário: Exposição Ocupacional a Agentes Químicos – Meios de Proteção Individual 2017. http://www1.ipq.pt/PT/IPQ/historico_eventos/Documents/2017/Exposicao-ocupacional-agentes-quimicos/5_A_exp_ocup_agentes_quimicos_e_as_condicoes_de_SST_Teresa_A_ACT.pdf (accessed December 12, 2020).
- [52] ACT. Legislação Nacional. Legislação de Segurança e Saúde No Trabalho (SST) n.d. [https://www.act.gov.pt/\(pt-PT\)/Legislacao/LegislacaoNacional/Paginas/default.aspx](https://www.act.gov.pt/(pt-PT)/Legislacao/LegislacaoNacional/Paginas/default.aspx) (accessed December 2, 2020).
- [53] Andrade E de O. Validação do questionário de triagem de asma do inquérito de saúde respiratória da Comunidade Européia (ECRHS) na cidade de Manaus-AM. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação Em Ciências Pneumológicas Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul 2007:72. <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/25118> (accessed January 12, 2021).
- [54] Aguiar Filho AS, Lopes Neto EPA, Sarinho ESC, Vasconcelos MM, Lima DST, Wirtsbiki PM. Prevalência de asma em funcionários de hospital universitário avaliada por meio de questionário de saúde respiratória da Comunidade Européia. Jornal Brasileiro de Pneumologia 2005;31:390–7. <https://doi.org/10.1590/S1806-37132005000500006>.
- [55] European Community Respiratory Health Survey. About the ECRHS 2018. <https://www.ecrhs.org/> (accessed February 20, 2021).
- [56] Instituto Português da Qualidade. EN 689:2018+AC:2019 - Exposição nos locais de trabalho - Medição da exposição por inalação de agentes químicos - Estratégia para verificar a conformidade com valores-limite de exposição ocupacional. 2019.

- [57] Plummer G, Reagen W, Logan P. Organic and inorganic gases by Extractive FTIR Spectrometry. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition 2018:44.
- [58] Costa C. Caracterização de alguns parâmetros de qualidade da polpa de fruta por FTIR-ATR. Dissertação Para Obtenção Do Grau de Mestre Em Biotecnologia 2016:90.
- [59] Souza AKR, Lima DMV, Oliveira SLA. Técnica FTIR e suas aplicações em amostras orgânicas. Enepex 2014 2014;0:1–5.
- [60] Azevedo J. Aplicação do processamento de sinal à análise e síntese de agrupamentos. Tese de Doutoramento Em Engenharia Electrotécnica 2013:260. <http://hdl.handle.net/10400.13/468> (accessed December 12, 2020).
- [61] Grillet JP, Adjémian A, Bernadac G, Bernon J, Brunner F, Garnier R. Arsenic exposure in the wine growing industry in ten French departments. International Archives of Occupational and Environmental Health 2004;77:130–5. <https://doi.org/10.1007/s00420-003-0490-1>.
- [62] Spinak E, Packer AL, Traducción: Manuel Loyola. 350 años de publicación científica: desde Journal des Sçavans y Philosophical Transactions hasta SciELO. Scielo Em Perspectivas 2015;3.
- [63] CLOUDPYME. Plano de Comunicação n.d. http://www.cloudpyme.eu/wp-content/uploads/2014/04/PLANO-DE-COMUNICACAO-CLOUDPYME-2.0_FINAL.pdf (accessed January 11, 2021).

6. Apêndices

6.1. Quadro resumo dos apêndices

É apresentado na tabela 8 um quadro resumo referente aos documentos desenvolvidos e evidenciados nos apêndices.

Tabela 8 - Quadro resumo dos apêndices

Apêndice	Nome	Breve descrição
Apêndice 1	Proposta de projeto	Título da proposta: Exposição ao Dióxido de Enxofre (SO ₂) em trabalhadores vinícolas
Apêndice 2	Questionário proposto como indicador do projeto.	Questionário desenvolvido como indicador do projeto. Deverá ser aplicado antes do início do estudo e após o seu desenvolvimento.

6.2. Apêndice 1

Proposta de Projeto - Exposição ao Dióxido de Enxofre (SO₂) em trabalhadores vinícolas

1. Enquadramento legal

O enquadramento legal da presente proposta considera a legislação geral em matéria de Segurança e Saúde no Trabalho e a legislação específica em agentes químicos bem com a normalização aplicável [51,52]:

- ✓ Lei n.º 7/2009, de 12 de Fevereiro – Estabelece os princípios gerais em Segurança e Saúde no Trabalho.
- ✓ Lei n.º 102/2009, de 10 de Setembro – Regulamenta o Regime jurídico da promoção e prevenção da segurança e saúde no trabalho, de acordo com o previsto no art.º 284º da Lei n.º 7/2009, de 12 de fevereiro (o acima mencionado). Alterada pela Lei n.º 42/2012, de 28 de Agosto, pela Lei n.º 3/2014, de 28 de Janeiro (retificada pela Declaração de Retificação n.º 20/2014, de 27 de Março), pelo Decreto-Lei n.º 88/2015, de 28 de Maio, pela Lei n.º 146/2015, de 9 de Setembro, pela Lei n.º 28/2016, de 23 de Agosto.
- ✓ Decreto-Lei n.º 347/93, de 1 de Outubro – Prescrições mínimas de segurança e de saúde para os locais de trabalho.
- ✓ Portaria n.º 987/93, de 6 de Outubro – Regulamentação das normas técnicas respeitantes às prescrições mínimas de segurança e de saúde para os locais de trabalho.
- ✓ Decreto-Lei n.º 479/85, de 13 de Novembro e Decreto-Retificativo DR n.º 26/86, de 31 de Janeiro – Fixa as substâncias, os agentes e os processos industriais que comportam risco cancerígeno, efetivo ou potencial, para os trabalhadores profissionalmente expostos.
- ✓ Decreto-Lei n.º 301/2000, de 18 de Novembro alterado pelo Decreto-Lei n.º 88/2015, de 28 de Maio – Regula a proteção dos trabalhadores contra os riscos ligados à exposição a agentes cancerígenos ou mutagénicos durante o trabalho.
- ✓ Decreto-Lei n.º 24/2012, de 6 de Fevereiro alterado pelo Decreto-Lei n.º 88/2015, de 28 de Maio (Transpõe Diretiva n.º 2009/161/UE, da Comissão, de 17 de dezembro de 2009) e pelo Decreto-Lei n.º 41/2018, de 11 de Junho – Consolida as prescrições mínimas em matéria de proteção dos trabalhadores contra os riscos para a segurança e a saúde devido à exposição a agentes químicos no trabalho.

- ✓ Decreto-Lei nº35/2020, de 13 de julho – Altera a proteção dos trabalhadores contra os riscos ligados à exposição durante o trabalho a agentes cancerígenos ou mutagénicos, transpondo as Diretivas (UE) 2017/2398, 2019/130 e 2019/983)
- ✓ Despacho nº 27707/2007, de 10 de Dezembro – Implementação do Regulamento REACH.
- ✓ Decreto-Lei nº 293/2009, de 13 de Outubro – Assegura a execução, na ordem jurídica nacional, das obrigações decorrentes do Regulamento (CE) nº 1907/2006, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de dezembro, relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição dos produtos químicos (REACH) e que procede à criação da Agência Europeia dos Produtos Químicos.
- ✓ NP 1796:2014 - Estabelece uma lista de valores limite de exposição profissional
- ✓ NP EN 689:2018 - Norma Europeia para os métodos de avaliação da exposição por inalação de agentes químicos.

2. Instituições/Parceiros potencialmente envolvidos

A presente proposta de projeto poderá ser aplicada a trabalhadores vinícolas de qualquer empresa do setor do comércio e produção de vinho desde que nas suas tarefas laborais incluam a manipulação ou contato com o químico e/ou haja risco de exposição ao mesmo.

Os riscos respiratórios associados à exposição ao SO₂ são muitas vezes subestimados pelos empregadores e, por isso, existe necessidade de desenvolver estudos mais detalhados nesta área, de forma a proteger os colaboradores vinícolas e manter um ambiente de trabalho mais saudável e seguro neste setor.

As organizações vinícolas, adegas cooperativas e outros parceiros, terão todo o interesse no envolvimento do presente estudo com vista ao aumento da sua imagem e reputação nacional e internacional bem como, na proteção dos seus colaboradores ou colaboradores dos seus parceiros de negócios. O envolvimento neste projeto, ainda trará vantagens de visibilidade do setor vinícola a nível nacional e internacional em matéria de segurança e saúde no trabalho.

3. Objetivos gerais do projeto

A presente proposta de projeto tem como objetivos gerais:

- ✓ O estudo da exposição ao dióxido de enxofre (SO₂) no setor vinícola e consequente impacto na saúde dos trabalhadores;
- ✓ A consciencialização dos riscos inerentes à exposição ao SO₂ nas atividades vinícolas.

4. Objetivos específicos do projeto

A presente proposta de projeto tem como objetivos específicos:

- ✓ Fornecer dados relevantes e caracterizar o químico Dióxido de Enxofre (SO₂);
- ✓ Caracterizar o processo de produção vinícola e identificar atividades em que existe exposição ao SO₂;
- ✓ Determinação dos valores de exposição ao SO₂ em trabalhadores vinícolas;
- ✓ Caracterização do risco de exposição ao químico nesses trabalhadores ao abrigo de legislação europeia e específica em matéria de segurança e saúde no trabalho;
- ✓ Verificação da existência de sintomas respiratórios associados à exposição ao SO₂ em trabalhadores;

5. Descrição de tarefas

5.1. Tarefa 1 – Caracterização da amostra e aplicação do questionário ECRHS

5.1.1. European Community Respiratory Health Survey (ECRHS)

O European Community Respiratory Health Survey (ECRHS) foi desenvolvido com o objetivo de estudar a prevalência de asma na Europa e em outros países do Mundo, visto o aumento significativo da prevalência nos anos 80. Prende-se com um reflexo do esforço internacional para a padronização dos levantamentos epidemiológicos, nomeadamente da asma [53,54]. O questionário ECRHS tem sido utilizado para pesquisas epidemiológicas da asma em indivíduos entre 20 e 44 anos de idade. Têm sido aplicados em estudos da população em geral, mas também em estudos de exposição ocupacional no âmbito de categorias profissionais expostas a maiores riscos como os trabalhadores das Minas de carvão, operários da Construção Civil e trabalhadores da Agricultura [54].

O ECRHS I foi o primeiro estudo realizado de forma a avaliar a prevalência da asma e doenças alérgicas devido ao aumento mundial da prevalência de asma na década de 1980. Como estudo de acompanhamento foi realizado o ECRHS II, entre o ano de 1998 e 2002. Embora com outros objetivos definidos, os participantes do estudo foram acompanhados novamente, desenvolvendo-se o ECRHS III estudando novas variáveis como a menopausa, estilos de vida e fatores ambientais [55].

5.1.2. Aplicação do questionário e obtenção de resultados

O projeto sugerido e apresentado pretende estudar a possibilidade da existência de problemas respiratórios em trabalhadores vinícolas e a sua correlação com o exercício das suas atividades laborais com o dióxido de enxofre. Para tal, é sugerido a aplicação do questionário validado European Community Respiratory Health Survey (ECRHS) versão I. Este encontra-se na sua íntegra evidenciado no anexo 2 Em concordância com estudos anteriormente realizados na aplicação do questionário ECRHS, sugere-se os seguintes critérios de inclusão dos participantes [54]:

- ✓ Ser trabalhador da empresa parceira selecionada para o estudo
- ✓ Faixa etária compreendida entre 20 e 44 anos;
- ✓ Estar no exercício das suas funções laborais durante pelo menos 1 ano;

- ✓ Concordar com a pesquisa e assinar o consentimento informado de participação que deve ser redigido pelos investigadores.

Relativamente às questões a incluir na investigação, é proposto a seleção de alguns itens da versão oficial ECRHS I, originando uma versão simplificada e adequada aos objetivos do projeto proposto. Neste sentido sugere-se que o questionário apresente a seguinte estrutura e que contenha os itens evidenciados na tabela 9.

Tabela 9 - Estrutura e Organização do Questionário proposto

Categoria do ECRHS I	Item do ECRHS I	Categoria proposta	Objetivo
More about yourself	20,21,22,31, 32.3, 32.5, 32.6, 32.7	Informações sobre si	Caracterizar a amostra e identificar possível influência laboral em problemas respiratórios presentes
Wheeze and tightness in the chest	1 e 2	Sintomatologia Respiratória e Dérmica	Verificar presença de sintomatologia respiratória e dérmica.
Shortness of breath	3,4,5		
Cough and phlegm from the chest	6, 7, 8, 9, 10		
Breathing	11, 12		
Asthma	13		
Other conditions	14, 15, 16 e 17		
Your Home	46	Outras condições	Verificar a existência de outras condições provocantes de alterações respiratórias.
Animals, dust and feathers	52		
Trees, grass, plants, flowers and pollen	53		
Smoking	58,59,		
Medicines and inhalers	60, 68, 69, 70	Medicação e bombas inaladoras	Verificar se trabalhador está a ser medicado para alterações respiratórias influenciando a existência de sintomatologia.

Para a sua utilização é sugerido o seguimento das etapas abaixo mencionadas e esclarecidas:

✓ **Etapas 1 – Tradução do questionário ECRHS**

É recomendado a utilização da técnica “back translation” por parte dos investigadores, ou seja, tradução para português, seguido de uma nova tradução para inglês. Posteriormente, sugere-se a revisão por um profissional, tradutor bilingue, resultando uma retroversão para aprovação pelos investigadores [53].

✓ **Etapas 2 – Aplicação do questionário como Pré-teste:**

Utilizado como pré-teste para testar a compreensão do mesmo em alguns dos trabalhadores. Se necessário deve adaptar-se a versão traduzida para que não gere dúvidas no seu preenchimento.

✓ **Etapas 3 – Aplicação do questionário ECRHS em dois grupos em estudo**

É sugerido o estudo e a aplicação do questionário em dois grupos de trabalhadores distintos:

- Grupo 1 – Grupo teste:
 - Trabalhadores vinícolas ao qual as suas atividades laborais incluam exposição ao SO₂ (exemplo: trabalhadores responsáveis pelos processos de sulfitação)
- Grupo 2 – Grupo Controlo:
 - Trabalhadores de outra empresa, com distância considerável (sugere-se >50km) e que as suas atividades laborais não incluam exposição de SO₂ (Exemplo: setor comercial ou administrativo)

✓ **Etapas 4 - Análise estatística dos resultados obtidos**

É sugerido a utilização de softwares estatísticos simples. É recomendado o software IBM SPSS.

5.2. Tarefa 2 – Medição da Exposição ao SO₂

Segundo a norma NP EN 689:2018 as medições de exposição realizadas nos locais de trabalho devem ter em consideração a caracterização dos fatores determinantes da exposição e por isso, deve realizar-se em três etapas distintas [56]:

I. Identificação dos agentes químicos presentes no local de trabalho

Para a concretização deste passo é proposto construir uma lista de todos os agentes químicos presentes e informações relevantes de cada um (Exemplo: fichas de dados de segurança).

II. Verificação das características do local de trabalho

Deve-se avaliar os procedimentos e instruções de trabalho de forma a ser possível analisar diversas características tais como a organização do trabalho, processos e técnicas, configuração do espaço de trabalho, medidas e procedimentos de segurança implementados, limpeza e arrumação dos espaços, ventilação adequada e meios de prevenção, duração da possível exposição e comportamento dos trabalhadores.

III. Estimativa da exposição

Devem ser recolhidas informações de forma a serem obtidas estimativas fiáveis da exposição dos trabalhadores e por isso deve ser incluído:

- ✓ Medição no caso mais desfavorável
- ✓ Devem também, sempre que possível, serem medidos outros parâmetros técnicos como por exemplo a velocidade ou taxa de renovação do ar
- ✓ Cálculo da exposição
- ✓ Comparação com outros locais de trabalho na mesma ou empresas
- ✓ Medidas de controlo baseado no nível da exposição
- ✓ Definição ou orientações de boas práticas para o ramo da atividade.

É apresentado na tabela 10 um quadro resumo presente na norma NP EN 689:2018 que resume diferentes situações nos locais de trabalho. No entanto, deverá ser consultado o anexo A da norma enunciada que fornece informações de possíveis metodologias de avaliação da exposição e de adoção de medidas de proteção adequadas.

Tabela 10 - Visão geral de abordagens para avaliação da exposição em diferentes situações de exposição [56].

Local de trabalho	Condições constantes	Exposição de curta duração com condições constantes	Exposição ocasional	Fixo, com exposições irregulares	Móvel, com exposições irregulares	Imprevisível, exposição constantemente em alteração	Exterior	Subterrâneo
Medição da exposição	X	X	X	X	X	X	X	X
Medição do pior caso razoável	X	X	X	X	X		X	X
Medição de parâmetros técnicos	X	X	X	X	X		X	X
Cálculo da exposição	X	X	X	X	X		X	X
Comparação com outros locais	X	X	X	X	X	X	X	X
Abordagens controlo baseado no nível de exposição	X	X	X	X	X			
Orientação de boas práticas	X	X	X	X	X	X	X	X

É relevante referir que as estimativas de exposição são utilizadas para demonstrar se a metodologia selecionada é adequada para a realização das medições e por isso é importante a utilização de fontes de informação comparativa tal como resultados de medições anteriores com instrumentos de leitura direta e outras medições recolhidas em bases de dados e literatura. As estimativas de exposição devem ser utilizadas também como suporte para se tomar uma decisão [56].

5.2.1. Estratégia de amostragem

Devem ser observadas as condições de trabalho e selecionado um grupo de trabalhadores, denominado grupo de exposição similar (GES), tendo em consideração fatores como as atividades e tarefas desenvolvidas, duração e localização da exposição durante uma

jornada de trabalho, experiência dos trabalhadores e medidas de gestão de risco. Este GES vai ser utilizado como amostra de forma a simplificar a avaliação de exposição nos trabalhadores que têm o mesmo perfil de exposição [56].

Neste sentido, pretende-se efetuar medições de exposição ao SO₂ dos trabalhadores participantes da tarefa 1:

- ✓ Grupo 1 – Grupo teste:
 - Trabalhadores Vinícolas ao qual as suas atividades laborais incluam exposição ao SO₂ (exemplo: trabalhadores responsáveis pelos processos de sulfitagem)
- ✓ Grupo 2 – Grupo Controlo:
 - Trabalhadores de outra empresa, com distância considerável (sugere-se >50km) e que as suas atividades laborais não incluam exposição de SO₂ (Exemplo: setor comercial ou administrativo)

5.2.2. Metodologia a aplicar

De forma a obter dados e estimativas reais de exposição nos trabalhadores é recomendado a utilização de equipamentos de leitura direta para medição de exposição diretamente na respiração dos trabalhadores e ainda, é sugerido outro método de referência selecionado e validado pela NIOSH, nomeadamente o método NIOSH 3800 para gases orgânicos e inorgânicos por espectroscopia de Infravermelhos com transformadas de Fourier (FTIR)[56,57]. O uso do método NIOSH 3800 trará vantagens como a redução do tempo de análise, diminuição substancial da quantidade de amostra, utilização de reagentes simples, método com boa relação desempenho-preço e o facto de ser um método prático para o utilizador [42,43].

As durações de medição recomendadas deverão ser de 15 minutos no caso de utilização do VLE-CD, superior a 2h e o mais próximo possível da duração do turno no caso de as tarefas não serem constantes e, inferior a 2h no caso de as tarefas serem constantes ao longo do turno [56].

No início dos anos 40 a espectroscopia de infravermelhos ainda estava em desenvolvimento, sendo ainda rudimentar naquela época. Desta forma, e ao longo dos anos houve uma preocupação no desenvolvimento de estudos no setor para o desenvolvimento de equipamentos FTIR. Foi nos anos 60 que foram comercializados os primeiros microcomputadores com transformada de Fourier e desenvolvidos os primeiros espectrómetros FTIR. O desenvolvimento do algoritmo Cooley-Tukey que determina a Fast Fourier Transform (FFT) foi o primeiro passo para o desenvolvimento da tecnologia FTIR [43].

5.2.2.1. Princípio da Espetroscopia FTIR

A radiação infravermelha emitida pela fonte infravermelha (IV) contém energia em todos os comprimentos de onda entre 2 µm e 20 µm, correspondendo à região espectral do infravermelho médio entre os 5000 cm⁻¹ e 500 cm⁻¹ [42,57,58].

Os espectrómetros FTIR são constituídos por uma fonte de radiação IV, um interferómetro (geralmente de Michelson) com dois espelhos (um fixo e um móvel) e um divisor de feixe [43,59]. A radiação IV passa pelo interferómetro, onde um espelho modula o seu feixe e interage com gases de interesse numa célula de absorção. A distância entre a superfície da amostra em que a radiação é incidente e o elemento ao qual esta emerge é denominado absorption path length. Geralmente, valores maiores de absorption path length indicam maior sensibilidade. Posteriormente, o feixe IV sai da célula onde está a amostra e através de uma segunda janela e é reorientado para um detetor [57].

O aparelho FTIR produz um padrão denominado interferograma, que contém todas as frequências que constituem o espectro de infravermelho. Este é um gráfico de intensidade versus tempo que pode ser transformado em intensidade versus frequência por uma operação matemática denominada Transformada de Fourier [42,43,57,59].

A figura 8 evidencia o esquema dos componentes de um espectrómetro FTIR.

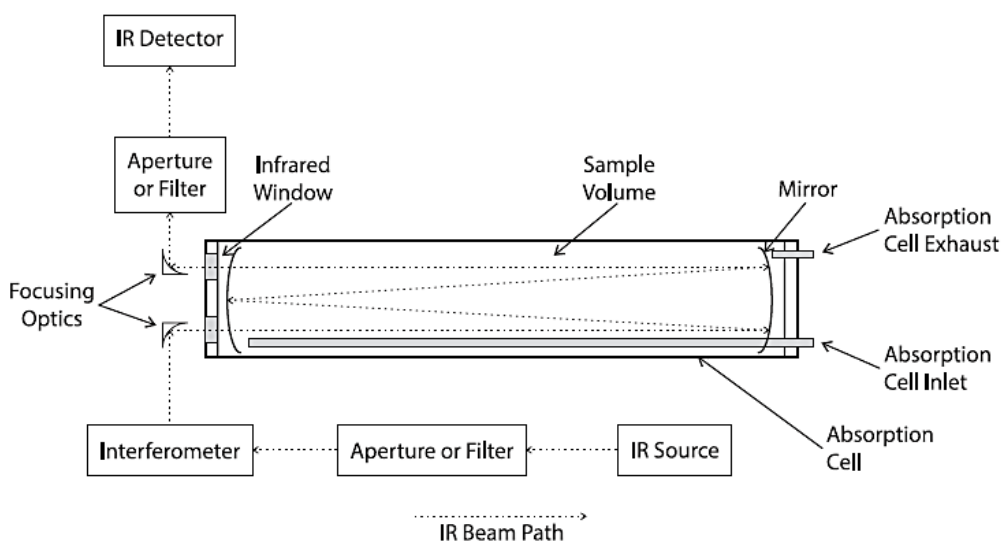


Figura 8 - Esquema dos componentes de um espectrómetro FTIR [57]

Existem várias possíveis configurações para o sistema de amostragem por FTIR, no entanto, na sua maioria, um computador controla as ações do interferómetro e regista os resultados do detetor IV durante toda a medição em função do elemento móvel do interferómetro. Idealmente a voltagem do detetor deve ser proporcional à potência do feixe de

radiação IV. Deve ainda existir um sistema de laser ótico secundário que mede a posição do elemento móvel do interferómetro para que seja possível reduzir as possíveis interferências e ruídos existentes na zona espectral. Estes ruídos são denominados *residual squared area* (RSA). O interferograma resultante é resultado de 64 scans apenas com Azoto e vapor de água (níveis baixos) que estão presentes na célula de absorção. É utilizado o Azoto, por este não reagir com radiação infravermelha. Este interferograma representa o FTIR fundamental, ou seja, o FTIR em ausência de amostra [57].

O princípio da Transformada de Fourier é dado pelas seguintes integrais [57]:

$$S(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x)e^{+i2\pi vx} dx = F^{-1}[I(x)] \quad \text{e} \quad I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(v)e^{-i2\pi vx} dv = F[S(v)]$$

Os equipamentos FTIR vêm acompanhados com um sistema de cálculo computacional aplicado ao método de transformada de Fourier denominado Fast Fourier Transform (FFT), bem como outras funções importantes e essenciais como a *apodization function* e a alteração da resolução do instrumento sendo possível especificar a largura total a meia altura (*full-width-at-half-maximum – FWHM*) em cm⁻¹ de qualquer pico espectral [57,60].

Cada equipamento FTIR tem um FWHM mínimo determinado pela distância máxima percorrida pelo elemento do interferómetro em movimento num único scan. Neste ponto, entende-se equipamentos com alto poder de resolução, aqueles que fornecem características espectrais com baixo FWHM. Desta forma, unidades de FWHM inferiores a cm⁻¹ correspondem a uma maior resolução. O equipamento FTIR a ser utilizado para a determinação do SO₂ e para qualquer uso em investigação deve fornecer valor FWHM maiores ou igual a 0,5 cm⁻¹[57].

A largura mínima da linha instrumental (MIL – *minimum instrumental linewidth*) é o FWHM mínimo medido para qualquer banda de absorção e é dependente da escolha da função de apodização. Pode ser determinada utilizando as faixas de absorção de água presentes nas amostras de ar de locais de trabalho com baixa pressão [57].

Após a transformação FFT aplicado a um interferograma IV apodizado é gerado um espectro de feixe único (*single-beam*) que representa a potência relativa IV transmitida através do espectrómetro FTIR em função do número de ondulações, denominado *wavenumber* (w em cm⁻¹). O *wavenumber* é uma medida de frequência que pode ser calculada pela seguinte

equação: $v = \frac{c}{\lambda}$ e $w = \frac{1}{\lambda} = \frac{v}{c}$ em que:

v = frequência em s⁻¹ ou Hz

c = velocidade da luz em cm/s (2.99792954 × 10¹⁰ no vazio)

λ = comprimento de onda em cm

A combinação de pares de *single-beam* da amostra e do branco, formam os *double-beam spectra*, ou seja, espectros de feixe duplo, sendo estes a base do sistema FTIR. Um exemplo destes é a transmitância que pode ser calculada pela seguinte equação: $T (\%) = \frac{100 \times I_1}{I_2}$ em que: I_1 = Intensidade transmitida pelo espectro da amostra; I_2 = Intensidade transmitida pelo espectro do branco (amostra transparente. Também absorvância poderá ser calculada a partir dos *double-beam spectra*, pela seguinte expressão: $A = -\log \frac{I_1}{I_2}$ [54]

O espectro de absorção de determinado gás, é obtido a partir do espectro IV *single-beam* do próprio e de uma amostra transparente como evidenciado acima. A relação que liga um determinado composto de uma amostra de gás e as suas concentrações respetivas é referida como a Beer's law ou Lei de Lambert-Beer e apresentada pela seguinte equação [57]:

$$A_i = \sum_{j=1}^{j=M} L_s a_{ij} C_j, \text{ em que:}$$

i = índice de frequências de valores de absorvâncias observados na amostra

A_i = Absorvância de uma amostra no i -ésimo *wavenumber*

L_s = *absorption path length* da amostra (m)

j = índice dos compostos absorventes que a amostra contém

a_{ij} = absorvância do composto no j -ésimo composto no i -ésimo *wavenumber* (ppm/m)

C_j = Concentração volumétrica do j -ésimo composto (ppm)

M = número de compostos absorventes da amostra

Segundo a Lei de Lambert-Beer, a concentração de cada composto é diretamente proporcional à sua absorvância num determinado comprimento de onda. No entanto, tal pode não ser verdade quando na presença de interferentes, outros compostos que absorvem no mesmo comprimento de onda [43]. Muitas vezes, os padrões de absorção dos vários compostos sobrepõem-se, e por isso, não é possível encontrar uma região analítica isolada de apenas um componente. Desta forma, o método mais simples para determinar as concentrações é utilizar um algoritmo denominado *LSF algorithm*. O *LSF (least squares fitting) algorithm* é um cálculo pelo qual uma ou mais concentrações são estimadas a partir de um espectro de amostra, minimizando o erro quadrático da Beer's law, dentro de uma região analítica definida. Esta região definida, deve conter um número suficiente de valores de absorvância (data points) [57].

Sendo então D_j as concentrações estimadas, pode ser estimado um erro e_i em cada valor de i , tornando a equação anterior na equação seguinte apresentada:

$$A_i = e_i + \sum_{j=1}^{j=M} L_s a_{ij} D_j$$

O erro quadrático estimado E^2 da Beer's law usando as concentrações estimadas é dado por:

$$E^2 = \sum_{i=1}^{i=N} e^2_j = \sum_{i=1}^{i=N} \left[\sum_{i=1}^{i=N} L_s a_{ij} D_j - A_i \right]^2 \text{ em que:}$$

N = número de valores de absorvância na região analítica

O erro LSF estimado em cada ponto da região analítica pode ser determinado pela seguinte equação:

$$e_i = A_i - \sum_{j=1}^{j=M} L_s a_{ij} D_j$$

Este, é armazenado após análise como um espectro residual que pode fornecer uma estimativa de LODs (*limit of detection*), sendo este a menor concentração detetável de um analito numa região analítica selecionada [57].

É importante a determinação do *absorption path length* da amostra e da absorvância do comporta na espectrometria FTIR visto serem fundamentais para a possibilidade da utilização das chamadas bibliotecas de referência (*reference libraries*), nomeadamente na obtenção de espectros CTS (*Calibration transfer standard*) e transferências de calibrações existentes para esse composto. Estas biblioteca são utilizadas para medições quantitativas das concentrações de um analito e para a sua identificação [57].

5.2.3. Procedimento analítico

O procedimento analítico poderá ser consultado na sua íntegra em Anexo 1 – Método de medição de SO₂ por FTIR [57].

I. Amostragem

Equipamento: Instrumento portátil de leitura direta (com filtro, se necessário)

Taxa de fluxo: ≈0,1 L/min a ≈20 L/min

Pressão: Gases extraídos entre 96,6 kPa e 103kPa (725 mmHg e 795 mmHg)

Temperatura: Gases extraídos entre 10°C e 30°C

Branco: Azoto ou ar de alta pureza

II. Medição

Técnica: Transformação extrativa de Fourier

Analito: SO₂

Frequências analíticas:

As frequências analíticas são evidenciadas na tabela 11.

Tabela 11 - Frequências analíticas SO₂

Região analítica (cm ⁻¹)	1290 to 1410
--------------------------------------	--------------

Nome do ficheiro do espectro de referência	so2.spc
LOD em 10m (ppm)	0.35
Concentração máxima em 10 m (ppm)	≈200
RSA máximo	0.1394
Fonte do Espectro de Referência	NIST

Calibração: Gás padrão de calibração

Identificação: Interpretação de espectros de IV e pesquisas na biblioteca de referência informatizada.

Aplicabilidade: Caracterização do ar do espaço de trabalho

Interferências: Pode haver sobreposição de características de absorção de IV e por isso pode afetar a quantificação do composto. Devem ser utilizadas as análises multivariadas de mínimos quadrados para obtenção de concentrações compostas precisas para compostos sobrepostos.

III. Materiais e Reagentes

- ✓ Branco: Azoto ou ar de alta pureza
- ✓ Gás CTS com precisão de pelo menos 2%
- ✓ Azoto líquido, para o arrefecimento do detetor de infravermelho, se necessário
- ✓ Equipamento com sistema FTIR (fonte, interferómetro, célula de absorção de amostras e detetor) configurado para absorção com:
 - Sistema informático com hardware e software adequados e com espectros de referência para a medição e análise do dióxido de enxofre. Deve ter backup.
 - Bomba de amostragem (0,1 a 1 L/min) com filtro de partículas apropriado.
 - Reguladores de gás não reativos e tubagem para amostras
 - Rotâmetro ou outro dispositivo com pelo menos 5% de precisão (para medir as taxas de fluxo da amostra e gases de calibração)
 - Medição de temperatura e/ou controlo de todos os elementos do equipamento;
 - Medidor de pressão para medição da pressão de gás absoluto na célula de absorção com 5% de precisão para pressão absoluta de 101,3 kPa (1 atm, 760 mmHg).

IV. Procedimentos de Pré-Teste

1. Verificar se o sistema FTIR foi testado quanto à *absorption path length*, área quadrada residual (RSA), *minimum instrumental linewidth* (MIL), reprodutividade de wavenumber, tempo de resposta do sistema e linearidade do detetor.

No caso de o equipamento ser novo ou ter sido mudado recentemente alguns dos seus componentes, devem ser seguidos os passos descritos no procedimento ou indicados no fornecedor do equipamento.

2. Preparar um plano de teste incluindo as configurações do sistema FTIR mencionadas na tabela 11 e 12.

Tabela 12 - Parâmetros de configuração do Sistema FTIR

Parâmetros de configuração
MIL: $0,5 \text{ cm}^{-1}$
Temperatura: 293 K
Pressão: 101,3 kPa
Função apodização: <i>Triangular</i>
Zero filling factor: <i>Nenhum (None)</i>
Wavenumbers of water bands: 1918 cm^{-1} e 2779 cm^{-1}
Tempo de Integração: <i>70s (64 scans)</i>
Tipo de detetor e serial number: <i>referente ao equipamento utilizado</i>

3. Ativar o sistema de acordo com as indicações do fabricante e aguardar a sua estabilização.
4. Verificar o estado do sistema FTIR e se este, está preparado para guardar interferogramas. Verificar ainda, o desempenho do sistema e de backup de dados.
5. Fluir o azoto diretamente na célula de absorção IV até existir uma resposta estável do sistema. Deve ser registado um espectro de absorção de fundo usando um tempo de integração igual ou superior ao que se irá utilizar para medir a amostra de ar laboral.
6. Utilizar todos os componentes do sistema FTIR e registar um espectro de absorção do azoto denominado espectro de "system zero (SZ)". Deve ser verificada a ausência de possíveis contaminantes no sistema de amostragem. Se existir contaminantes, limpar os componentes envolvidos e registar um novo SZ.

V. Calibração

7. Adquirir dois ou mais espectros CTS de pré-teste de forma a calcular o absorption path length (L_S). Deve ser utilizado o tempo de integração planeado que se irá utilizar nas amostras seguintes. Verificar se o L_S está dentro dos 5% do valor cotado do plano de teste. Verificar se a temperatura da amostra está

entre 10°C a 30°C e pressão entre 96,6 kPa a 103 kPa (725 mmHg a 795 mmHg).

- Realizar as etapas 14,15,16 e 17.

VI. Amostragem

- Usando o tempo de integração do plano de teste, devem ser registados os espectros dos gases presentes no local de trabalho, usando todo o sistema de amostragem.
- Repetir a etapa 6 para registar um novo espectro SZ pós-teste para confirmação de ausência de contaminantes.
- Registar um espectro CTS pós-teste de forma a confirmar se a configuração do sistema e o L_S está dentro dos 5% do valor cotado do plano de teste.
- Registe um espectro de fundo pós-teste.

VII. Análise da amostra

- Utilizando as regiões analíticas do plano de teste, empregue uma análise matemática apropriada para determinar as concentrações do analito. Deve ser utilizada a biblioteca de referência. Deve ser verificado o anexo 1.

VIII. Controlo de qualidade

- Usar um dos espectros SZ e calcular os valores RSA e LOD das regiões analíticas pertencentes aos analitos de teste. Verificar se o L_S , RSA e LODs estão consistentes com o controlo de qualidade utilizado. Usando o espectro obtido do ar do local de trabalho, verificar a reprodutibilidade wavenumber. Deve ser verificado o anexo 1.
- Realizar análises qualitativas e quantitativas pré-teste e pós-teste de forma a confirmar a ausência de contaminantes e ao espectro CTS confirmando que o absorption path length está dentro dos 5% do valor citado no plano de teste. No caso de haver contaminantes deve ser verificado o anexo 1 para ações corretivas.
- Verificar se os espectros de referência e os resultados estão dentro dos valores do controlo de qualidade. Deve ser verificado o anexo 1.
- Devem ser executados ações corretivas se necessário. Deve ser verificado o anexo 1.

IX. Avaliação do método

A avaliação do método FTIR foi realizada para muitos compostos de acordo com o método EPA method 301.

5.3. Tarefa 3 – Tratamento de dados, resultados e discussão

É sugerida a utilização do programa estatístico SPSS (*Statistical Package for the Social Sciences*) para análise de dados obtidos [53,61].

No caso dos resultados obtidos dos questionários aplicados mencionado na tarefa 1, devem ser obtidas estatísticas descritivas consoante os dados qualitativos ou quantitativos tais como: tabelas de frequência, gráficos, histogramas e outras medidas descritivas necessárias [53]. Relativamente aos dados obtidos das concentrações de dióxido de enxofre medidas nos dois locais de trabalho (dos dois grupos em estudo), é sugerido também o seu tratamento no mesmo programa estatístico. Pretendendo a determinação da existência de diferenças significativas nas concentrações do químico nos dois locais de trabalho e nos dois métodos distintos (leitura direta e FTIR), deve ser verificado se estes apresentam uma distribuição normal e posteriormente escolhido qual o teste estatístico a aplicar [61].

Segundo a NP EN 689:2018, se os resultados das medições forem excepcionalmente altos é necessário considerar se existiu interferências e erros nas medições. Deve ser tido em consideração, que as medições de exposição seguem normalmente uma distribuição log-normal e por isso, o anexo E da norma NP 689:2018 poderá ser utilizado como orientador para o tratamento dos dados [56]. A verificação preliminar utilizando o VLE deve ser realizada, e por isso, a conformidade é verificada se os resultados forem inferiores a:

- ✓ 0,1 VLE para um conjunto de três medições da exposição
- ✓ 0,15 VLE para um conjunto de quatro medições da exposição
- ✓ 0,2 VLE para um conjunto de cinco medições da exposição

Mesmo que todos os resultados sejam inferiores ao VLE mas se estes forem superiores a uma das condições acima evidenciadas, não é possível tomar uma decisão e por isso é recomendado medições de exposição suplementares. Se um dos resultados for imediatamente superior ao VLE, é considerado que o VLE é excedido [56].

Para finalizar, pretende-se determinar se existe uma associação entre a existência de sintomas respiratórios em trabalhadores por consequente exposição ao SO₂ e para isso terá de ser utilizados testes paramétricos ou não paramétricos consoante se os dados têm uma distribuição normal ou não [61].

Após a obtenção de resultados, os mesmos, devem ser analisados e, face à legislação em vigor e aos limites de exposição em vigor, deve ser caracterizado o risco inerente destes profissionais à exposição ao dióxido de enxofre (SO₂). Consoante os resultados obtidos e se, se verificar uma exposição significativa ao químico em estudo, a proposta pode ser enriquecida com a sugestão de possíveis medidas coletivas e individuais exequíveis de serem implementadas, com vista à redução do risco nestes profissionais.

5.4. Tarefa 4 - Divulgação de Resultados

5.4.1. Plano de Comunicação

I. Objetivos

O plano de comunicação desenvolvido tem como principais objetivos:

- ✓ Utilizar o plano de comunicação como estratégia direcionada ao projeto evidenciado.
- ✓ Garantir uma maior visibilidade do projeto proposto
- ✓ Permitir a divulgação do projeto de forma contínua e permanente.

II. População - alvo

O presente plano de comunicação visa atingir o nível máximo de divulgação do projeto com a seguinte população alvo:

- ✓ trabalhadores vinícolas
- ✓ empregadores
- ✓ investidores
- ✓ outros stakeholders de interesse.

III. Estratégia de comunicação e divulgação

Todas as propostas de ações apresentadas acompanharão o desenvolvimento do projeto proposto e pretendem ser abrangentes de forma a conseguirem alcançar o maior número de indivíduos. Desta forma, são utilizados vários meios de comunicação relevantes.

O avanço da tecnologia e da ciência a partir do século XX desencadeou um avanço notório no fluxo de informação científica disponível para os investigadores a partir de meios informatizados. O surgimento da Web e a sua utilização como principal meio de troca de informação, faz com que as publicações online se tenham tornado uma forma de comunicação científica [62]. Desta forma, é proposta a divulgação de resultados para a população em geral a partir da criação de uma página na Internet com a descrição total do projeto, objetivos gerais e específicos, tarefas desenvolvidas e resultados obtidos. Para tal é necessário a compra de um domínio (exemplo: <http://sulfurdioxideviniculture.com>, <http://vinicultureandsulfurdioxide.pt>). É ainda proposta como forma de comunicação aos pares, a divulgação de resultados da investigação por publicação científica em jornal com acesso livre (Open Access) bem como a criação de um poster. Relativamente à divulgação de resultados na Organização ao qual irá ser desenvolvido o projeto, são propostas palestras ou conferências de acompanhamento durante o desenvolvimento do mesmo, ao qual todos os participantes e público-alvo envolvido serão convidados a participar e interagir de forma a

expor e discutir os resultados obtidos e acompanhar o avanço do desenvolvimento do projeto. Os meios de divulgação estão mencionados e esquematizados na figura 10 e pretendem criar valor à proposta apresentada com o objetivo de mudar a visão dos stakeholders e consequente comportamento dos mesmos [63]. As fases de mudança de comportamento estão evidenciadas na figura 9.



Figura 9 - Fases dos Stakeholders durante o processo de implementação do projeto [63]

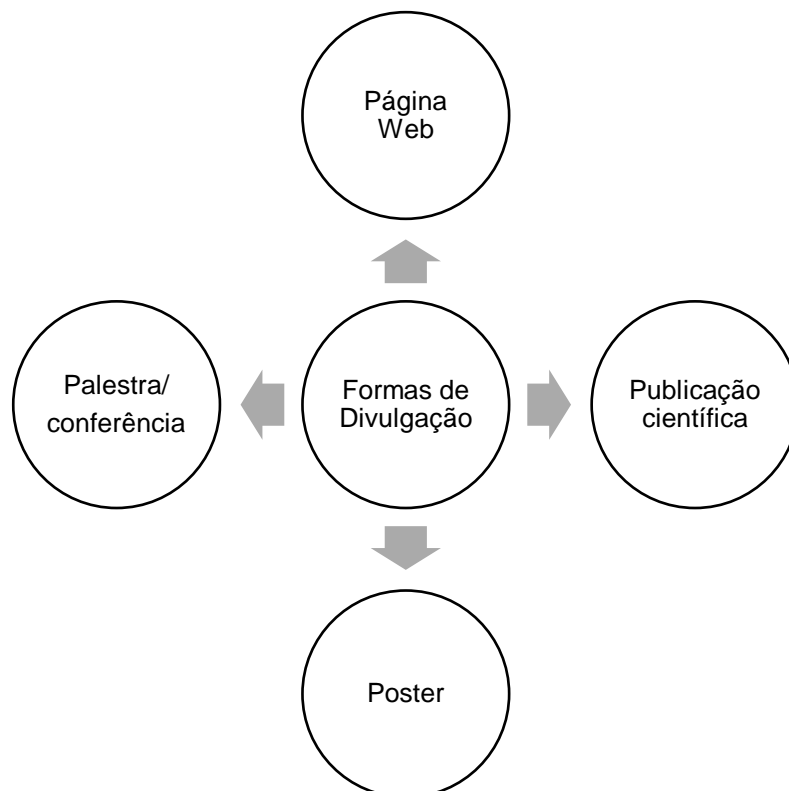


Figura 10 - Meios de Comunicação propostos.

6. Cronograma

É evidenciado na figura 11 o cronograma do projeto.

Cronograma de Projeto

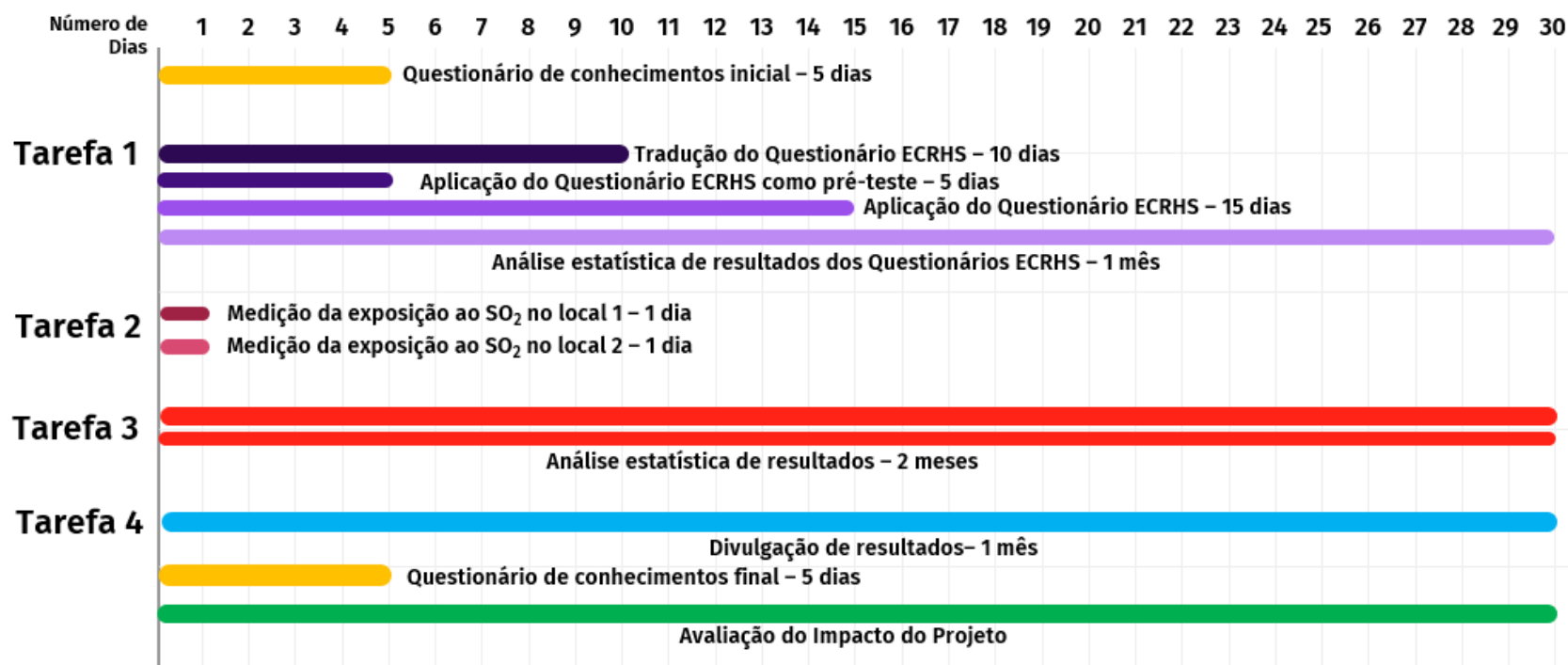


Figura 11- Cronograma do Projeto

7. Orçamento total previsto para o Projeto

O orçamento total para o desenvolvimento do projeto exposto é evidenciado na tabela 13.

Tabela 13 - Orçamento total previsto do projeto

Tipologia da Despesa	Tarefa	Descrição da despesa	Valor
Subcontratação	Tarefa 1 Etapa 1	Profissional para tradução do questionário ECRHS	500,00 €
Deslocações	Tarefa 1 Etapa 2	Deslocações para aplicação do questionário como pré-teste.	50,00 €
Deslocações	Tarefa 1 Etapa 3	Deslocações para aplicação do questionário nos dois grupos.	100,00 €
Subcontratação	Tarefa 1 Etapa 4 e Tarefa 3	Profissional para tratamento de dados estatísticos.	6000,00 €
Aquisição de materiais, equipamentos ou serviços	Tarefa 1 Etapa 4 e Tarefa 3	Aquisição da licença software IBM SPSS durante um ano	1146,36 € ²
Aquisição de materiais, equipamentos ou serviços	Tarefa 2	Aquisição de Espectrofotómetro de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	27990,00 € ³
Aquisição de materiais, equipamentos ou serviços	Tarefa 2	Aquisição de materiais e reagentes de para aplicação nas medições por Espectrofotometria de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	1000,00 € ⁴
Deslocações	Tarefa 2	Deslocação para realização das medições. Tempo estimado: 5 dias	250,00 €
Divulgação de resultados	Tarefa 4	Publicação científica em jornal com arbitragem de acesso aberto e compra do domínio.	900,00€
Total			37936,36 €

² atualizado o valor em Março de 2021 pelo site oficial IBM

³ valor do equipamento estimado por um contrato celebrado entre a Bruker Portugal e a Fundação da faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa em 2016

⁴ valor estimado

8. Grau de inovação do projeto

O projeto apresentado assume um papel de destaque no âmbito da Segurança e Saúde no Trabalho numa atividade laboral em que ainda existem poucos estudos desenvolvidos.

Os objetivos foram estrategicamente definidos e são claros para a determinação do risco de exposição ao dióxido de enxofre e estudo dos potenciais impactos a nível respiratório desses mesmos trabalhadores. Desta forma, pretende-se, portanto, sensibilizar as entidades patronais vinícolas e os próprios trabalhadores do risco químico de exposição ao químico nas suas atividades laborais, de forma a permitir a garantia da segurança e saúde dos mesmos.

A inovação deste projeto passa pela criação de uma equipa multidisciplinar com o envolvimento de vários parceiros estratégicos. O envolvimento destes parceiros irá criar maior valor e visibilidade ao setor vinícola, bem como à preocupação estratégica das empresas para o contexto de sustentabilidade alinhada com uma hierarquia de gestão adequada de riscos profissionais. A priorização baseada na hierarquia para gestão de riscos é evidenciada na figura 12.



Figura 12 - Hierarquia para gestão de riscos [38].

As organizações estão cada vez mais focadas no desenvolvimento de padrões de sustentabilidade e preocupadas com os perigos dos produtos que utilizam e produzem diariamente, nomeadamente os seus impactos ambientais e consequências para os seus trabalhadores. Tal preocupação prende-se também com os padrões de qualidade que hoje são exigidos às empresas pelos stakeholders. [7,8,38] Neste sentido, este projeto pretende alinhar a sustentabilidade com a segurança e saúde no trabalho.

9. Impacto esperado do projeto

O impacto esperado do projeto prende-se com alguns dos objetivos definidos e evidenciados bem como na:

1. Consciencialização dos riscos inerentes à exposição ao SO₂ nas atividades vinícolas. E neste ponto pretende-se consciencializar não só os próprios trabalhadores, mas também as entidades patronais envolvidas.
2. Promover a ligação entre a equipa multidisciplinar criada durante o desenvolvimento do projeto e as equipas de Segurança e Saúde no Trabalho do setor. Pretende-se criar novos padrões e culturas de SST dentro das organizações promovendo a sustentabilidade das mesmas.
3. Exposição de evidências científicas da necessidade de existência de sistemas de gestão em SST e aplicação dos mesmos dentro das organizações.
4. Evidenciar a necessidade de medições de exposição ocupacionais aos químicos de forma regular e contínua com base em avaliações de risco dos locais de trabalho.

10. Indicadores de medição do impacto do projeto

Como indicador do impacto do projeto é sugerido a utilização de um questionário para ser aplicado antes e depois do desenvolvimento do mesmo. O questionário sugerido é evidenciado em apêndice 2.

Este questionário pretende avaliar não só o nível de conhecimento dos riscos inerentes à exposição ao SO₂ nos trabalhadores da atividade vinícola, bem como a sua sensibilização e consciencialização à problemática do projeto.

Propõem-se a aplicação deste questionário nos seguintes público-alvo:

- ✓ Aos colaboradores que estão diretamente envolvidos nas atividades vinícolas com exposição ao SO₂ – São aqueles que estão diretamente expostos ao risco e que necessitam de consciencialização e conhecimento dos riscos ao qual estão expostos de forma a ser possível uma mudança de comportamentos.
- ✓ A gestão de topo – Importante a sua consciencialização e o aumento do conhecimento dos riscos da exposição ao SO₂ dos seus colaboradores, pois são os principais envolvidos nas tomadas de decisão e implementação de sistemas de gestão em SST.
- ✓ Pelo menos 30 trabalhadores de outros departamentos – servirá como amostra da restante população.

Outro indicador proposto do impacto do projeto será o número crescente de visualizações na página criada para divulgação de resultados, bem como o número de download do poster realizado e do artigo científico (como mencionado na tarefa 4 do presente trabalho) no espaço de 1 ano. As métricas dos indicadores devem ser definidas pelos investigadores. Os indicadores estão evidenciados e esquematizados na figura 13.

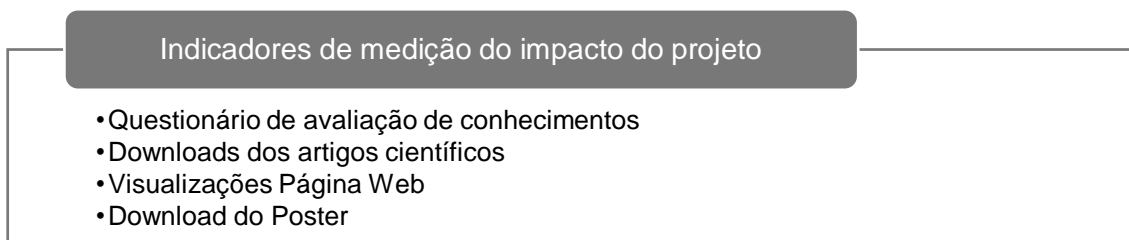


Figura 13 - Indicadores do impacto do projeto

6.3. Apêndice 2 – Questionário proposto como indicador do projeto

Projeto: Exposição ao Dióxido de Enxofre (SO₂) em trabalhadores Vinícolas

Local de desenvolvimento do Projeto: _____

Data: ____/____/____

Objetivo da aplicação do questionário: Este questionário pretende avaliar não só o nível de conhecimento dos riscos inerentes à exposição ao SO₂ nos trabalhadores da atividade vinícola, bem como a sensibilização e consciencialização à problemática do projeto. Este questionário servirá de indicador de medição do impacto do mesmo.

ITEM	PERGUNTA	V	F	NÃO SEI
1	Um dos perigos associados à atividade vinícola é a exposição ao SO ₂ .			
2	Um dos acidentes decorrentes da utilização do SO ₂ nas diversas atividades vinícolas são a sua diluição em água e conseqüente libertação de ácidos corrosivos.			
3	Um dos acidentes decorrentes da utilização do SO ₂ nas diversas atividades vinícolas são devido a válvulas e bombas danificadas.			
4	Um dos acidentes decorrentes da utilização do SO ₂ nas diversas atividades vinícolas são devido a fugas nas garrafas de armazenamento.			
5	Um dos acidentes decorrentes da utilização do SO ₂ nas diversas atividades vinícolas é a inalação de SO ₂ em operações de limpeza das borras do vinho nos depósitos subterrâneos.			
6	O limiar de deteção do odor é subjetivo e totalmente inadequado para alarme em caso de sobre-exposição.			

ITEM	PERGUNTA	V	F	NÃO SEI
7	Não devem ser cumpridas as condições adequadas de armazenagem para que não subsistam reações perigosas.			
8	O SO ₂ sendo um gás mais pesado que o ar, pode acumular-se em espaços confinados e que ao reagir com a água formar ácidos corrosivos.			
9	O SO ₂ em contato com os olhos não poderá criar irritações, lesões oculares graves e danos irreversíveis a nível ocular dependente da concentração de exposição.			
10	No caso de exposição a longo prazo por inalação, pode causar doenças respiratórias como asma e o agravamento de doenças pulmonares e cardiovasculares.			
11	Em contato com a pele, o dióxido de enxofre também poderá causar danos como queimaduras por congelação.			
12	Não é necessário aplicar nenhuma medida de controlo do risco, no caso de possível exposição ao SO ₂ .			
13	A ventilação adequada dos espaços é uma medida de controlo organizacional para reduzir o risco de exposição ao SO ₂ .			
14	É importante se utilizar equipamentos de proteção individual (EPI) quando se trabalha diretamente com o dióxido de enxofre.			
15	São exemplos de EPI os detetores de gases com alarme			
16	São exemplos de EPI a utilização de óculos de segurança com proteção lateral para proteção dos olhos e face.			
17	Não se deve utilizar luvas quando se vai manusear produtos químicos, sendo um exemplo o SO ₂ .			

ITEM	PERGUNTA	V	F	NÃO SEI
18	Não é necessário utilizar vestuário adequado para trabalhar com o dióxido de enxofre.			
19	É importante os trabalhadores estarem informados dos riscos que correm ao estarem expostos ao dióxido de enxofre.			
20	A entidade patronal deve disponibilizar EPI adequados à atividades laborais de forma a proteger o colaborador.			

OBRIGADA PELA SUA PARTICIPAÇÃO NESTE PROJETO!

7. Anexos

7.1. Quadro resumo de anexos

É apresentado na tabela 14 um quadro resumo referente aos documentos desenvolvidos e evidenciados nos apêndices.

Tabela 14 - Quadro resumo de anexos

Anexo	Nome	Breve descrição
Anexo 1	Método de medição de SO ₂ por FTIR – NIOSH 3800 [57]	Descrição da metodologia para medição da exposição ao SO ₂ pela NIOSH. Utilizado para medição no local 1 e 2 descritos no projeto.
Anexo 2	Questionário European Community Respiratory Health Survey (ECRHS) [55]	Questionário ECRHS I na versão oficial em inglês. A ser aplicado ao Grupo 1 e 2 descritos no projeto.

7.2. Anexo 1 – Método de medição de SO₂ por FTIR – NIOSH 3800 [57]



ORGANIC AND INORGANIC GASES by Extractive FTIR Spectrometry

3800

FORMULA: Table 1 MW: Table 1 CAS: Table 1 RTECS: Table 1

METHOD: 3800, Issue 2 EVALUATION: FULL Issue 1: 15 March 2003
 Issue 2: 13 January 2016

OSHA: Table 1 PROPERTIES: Table 1
 NIOSH: Table 1

SYNONYMS: See example compounds in Table 1

SAMPLING		MEASUREMENT	
SAMPLER:	PORTABLE DIRECT-READING INSTRUMENT (with filter, if required)	TECHNIQUE:	EXTRACTIVE FOURIER TRANSFORM INFRARED (FTIR) SPECTROMETRY
FLOW RATE:	-0.1 L/min to -20 L/min (system-dependent)	ANALYTE:	See Table 1 (additional compounds may be identified/quantified according to data quality objectives and QA/QC requirements)
VOL-MIN:	Instrument dependent	ANALYTICAL FREQUENCIES:	See Table 2 for example compounds
-MAX:	None	CALIBRATION:	Calibration gas standards
PRESSURE:	Extracted gases between 96.6 kPa and 103 kPa (725 mmHg and 795 mmHg) absolute	IDENTIFICATION:	Infrared spectra interpretation and computerized reference library searches
TEMPERATURE:	Extracted gases between 10 °C and 30 °C	RANGE:	See Table 2 (dependent on compound and absorption path length)
BLANKS:	Nitrogen gas, or zero air	ESTIMATED LOD:	See Table 2 for example values at 10 m absorption path length
ACCURACY		PRECISION (\bar{S}_j):	See APPENDIX E
RANGE STUDIED:	See APPENDIX E		
BIAS:	See APPENDIX E		
OVERALL PRECISION (\bar{S}_r):	See APPENDIX E		
ACCURACY:	See APPENDIX E		

APPLICABILITY: The usefulness of FTIR techniques has been demonstrated in ambient air and combustion gas mixtures [1,2]. With the participation of an experienced analyst (see APPENDIX A), the method can be used for the characterization of workspace air containing mixtures of volatile organic and inorganic compounds. See Table 1 for examples.

INTERFERENCES: Overlap of infrared absorption features may affect the quantification of each compound. By appropriate use of multivariable least squares analyses, the analyst may be able to obtain accurate compound concentrations for overlapping compounds.

OTHER METHODS: This method is based on portions of EPA method 320 and its addendum [3], which describe the determination of gaseous compound concentrations by extractive FTIR spectrometry. Several compatible ASTM standards describing infrared techniques and terminology are also available [4,5,6,7].

REAGENTS:

1. Nitrogen gas or zero air, high purity or better.
2. Calibration transfer standard (CTS) gas, 2% accuracy or better. The proper concentration depends on both the compound used and the system absorption path length. For ethylene in nitrogen, a standard concentration leading to a concentration-path length product (CPP) of 100 ppm · m to 400 ppm · m is recommended. (For example, a standard of 10 ppm to 40 ppm ethylene in nitrogen is recommended for a 10 m absorption cell).
3. Liquid nitrogen* for cooling the infrared detector, if required.

*See SPECIAL PRECAUTIONS.

EQUIPMENT:

1. FTIR spectrometer system (source, interferometer, sample absorption cell, and detector) configured for absorption. A minimum instrumental linewidth (MIL) of 2 **cm⁻¹** or lower is recommended.
NOTE: A lower or higher MIL may be required or suitable for specific gas matrices. Choose internal absorption cell materials to minimize surface/analyte interactions.
2. Computer system with hardware, software, and required reference spectra for acquisition, storage, and analysis of sample spectra. (A data backup system is recommended.)
3. Sampling pump, 0.1 to 10 L/min, with appropriate particulate filters.
4. Non-reactive gas regulators and sample tubing.
5. Rotameters or other devices, 5% precision or better, for measuring flow rates of sample and calibration gases.
6. Temperature measurement and/or control equipment for all sampling system elements and IR absorption cell.
NOTE: Temperature control equipment required if ambient temperature <10 °C or >30 °C.
7. Pressure gauge for measuring absolute gas pressure in absorption cell, 5% accuracy at 101.3 kPa (1 atm, 760 mmHg) absolute pressure.
8. For system tests (but not for normal operation): Vacuum pump and gauge capable of 13.3 kPa (100 mmHg) absolute pressure; mid-infrared attenuating filters (50% and 25%); impinger.

SPECIAL PRECAUTIONS: This method requires the use of compressed gases and/or cryogenic liquids and/or toxic chemicals. These materials are dangerous and should be handled only by experienced personnel and according to relevant safety standards. This method does not address all of the safety concerns associated with its use. It is the responsibility of the user to establish appropriate safety and health practices and to determine the applicability of regulatory limitations.

NOTE: Please refer to the appendices for explanations of the terminology used in this document (APPENDIX A) and several FTIR system tests, which must be completed before any testing is performed (APPENDIX B). Appendices C, D, and E provide (respectively) a general description of FTIR spectrometry, considerations for preparing reference libraries, and examples of calculations required for performance of this method.

PRETEST PROCEDURES:

The following procedures (steps 1 and 2) may be performed only by an experienced “analyst” (see APPENDIX A).

1. Verify that the FTIR system has been tested for wavenumber reproducibility, MIL, absorption path length, system response time, residual squared area (RSA), and detector linearity as described in APPENDIX B. If the system is new and/or has been recently assembled and/or has been recently serviced, perform and document results of the tests described in APPENDIX B before proceeding.
2. Prepare a test plan. The plan must include the following:
 - a. The proposed system configuration, including the absorption path length and integration time for sample spectra.
 - b. The data quality objectives, analytical regions, and expected LOD values for each analyte. See Table 2 and APPENDIX E for example values and calculations.
 - c. The names of all “operators” and “analysts” to be involved in the test. Analysts must be experienced in all aspects of the test procedures listed below and may perform any or all of the test procedures. Operators must be experienced in the performance of steps 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, and 13 listed below and may perform *only* those portions of the test procedures.
 - d. Verification that the system configuration, existing RSA values, and related LOD values are consistent with the test’s data quality objectives. (See APPENDIX E.)

The following procedures (steps 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, and 13) may be performed by an experienced operator or analyst.

3. Activate the FTIR system according to the manufacturer’s instructions. Allow sufficient time for the infrared source, the infrared detector, and (if required) the temperature control systems to stabilize.
4. Verify that the computer system is programmed to store interferograms; if the available data storage capacity is insufficient for storage of all interferograms, store single-beam spectra instead. Verify adequacy and performance of the (recommended) data backup system.
5. Bypassing the sampling system, flow nitrogen or zero air directly into the infrared absorption cell until a stable infrared response and moisture levels are reached. Record a background spectrum using an integration time equal to or greater than that planned for subsequent sample spectra.
6. Use the entire FTIR system (including all sampling components) to record an absorbance spectrum of a sample stream of nitrogen or zero air. Use the integration time planned for subsequent sample spectra. Verify that the sample flow rate meets or exceeds that specified in the system response time documentation. Examine the resulting “system zero” (SZ) spectrum and verify the absence of contaminants in the sampling system and infrared absorption cell. If contaminants are detected, clean or replace the appropriate sampling system components and/or infrared absorption cell and record a new SZ spectrum. If contaminants cannot be eliminated, the test results and LOD values may require revision/correction during the quality control procedures (see steps 14, 15, 16, and 17).

CALIBRATION:

7. Using the entire sampling system, acquire two or more pretest CTS spectra and use them to calculate the system absorption path length L_s (see APPENDIX B, section B1). Use the integration time planned for subsequent sample spectra. Verify that L_s is within 5% of the value quoted in the test plan. Verify that the sample temperature and pressure are within 10 °C to 30 °C and 96.6 kPa to 103 kPa (725 mmHg to 795 mmHg), respectively.
8. When possible, perform the following system checks before sampling. If necessary, they may be delayed until performance of the (post-testing) quality control procedures (see steps 14, 15, 16, and 17). If performed after sampling, the results of these procedures may require revision of the test results and LODs.

- a. LOD check. Using one of the SZ spectra, calculate the RSA values (see APPENDIX B, section B2) and LOD values (see Appendix E, section E1) in the analytical regions pertaining to the test analytes. Verify that the system path length (see APPENDIX B, section B1), current RSA values, and current LODs are consistent with the test's data quality objectives (see Appendix E, section E1).
- b. Wavenumber reproducibility check. Record a preliminary workspace air sample spectrum and perform the calculations described in Appendix B, section B4.

SAMPLING:

9. Using the integration time specified in the test plan, obtain samples and record infrared spectra of the desired workplace gases using the entire sampling system. The sampling location may be changed as desired. For tests of duration greater than 2 h, or if the FTIR system is moved during sampling, monitor the system's single-beam response level. If changes greater than 5% in non-absorbing regions of the single-beam spectrum occur, suspend sampling and record a new background spectrum (see step 5). Sample spectra must be acquired at each sampling location for a time period no less than the system response time (see the system test documentation).
10. Repeat step 6; acquire at least one posttest SZ spectrum of nitrogen or zero air; confirm the absence of sampling system contaminants.
11. Record at least one posttest CTS spectrum (see step 7); confirm that the system configuration and the system absorption path length (to within 5%) match those of the test plan.
12. (Optional.) Acquire a posttest background spectrum (see step 5).

SAMPLE ANALYSIS:

13. Using the analytical regions specified in the test plan, employ an appropriate mathematical analysis (see APPENDIX E) to determine preliminary analyte concentrations and their 3 σ uncertainties from the sample spectra, reference spectra, absorption path length, and gas pressure.
NOTE: Reference spectra for all analytes must meet or exceed the QA/QC requirements of APPENDIX D. The reference library must include at least one wavenumber standard spectrum and at least one CTS spectrum. The sample absorption due to any analyte may not exceed the maximum CPP represented in the reference library for that compound.

QUALITY CONTROL:

The following procedures (steps 14, 15, 16, 17, and 18) may be performed only by an experienced analyst.

14. Using one of the SZ spectra, calculate the RSA and LOD values (see APPENDIX E) in the analytical regions pertaining to the test analytes. Verify that the system path length, current RSA values, and current LODs are consistent with the test's data quality objectives. Using a suitable workspace air spectrum, perform the wavenumber reproducibility and resolution tests described in APPENDIX B, sections B3 and B4. If either the wavenumber reproducibility or resolution results fail to meet the specifications, corrective actions are necessary (see step 17).
15. Perform qualitative and/or quantitative analyses of the pretest and posttest SZ spectra and confirm the absence of sampling system contaminants. If contaminants are found that possess significant absorbance in any analytical region, corrective actions may be necessary (see step 17). Perform qualitative and/or quantitative analyses of the pretest and posttest CTS spectra and confirm that the system absorption path length is within 5% of the value quoted in the test plan.
16. Verify that the reference spectra and results meet the data quality objectives of the test plan (see APPENDIX D). If they do not, corrective actions may be necessary (see step 17). Examine the results of the quantitative sample analysis (step 13) and verify some subset of them (including those with relatively high and relatively low concentrations) manually to ensure proper operation of analytical

program. (Techniques for generating spectra representing the analytes at the concentration indicated by the analysis — “scaled spectra,” as defined in APPENDIX A — are described in APPENDIX E. The analyst should generate such spectra and compare them, either visually or mathematically, to the indicated sample spectra.)

17. Corrective actions: If the results of steps 14, 15, and 16 indicate that the data quality objectives of the test plan have not been achieved, the analyst may perform one or more of the following actions:
- Averaging of sequential sample spectra to reduce the RSA.
 - Inclusion of contaminant reference spectra in the mathematical analysis.
 - Development of more accurate analyte or interferant reference spectra.
 - Inclusion of reference spectra for additional compounds in the mathematical analysis.
 - Exclusion from the mathematical analysis of analyte and/or interferant compounds that are clearly absent in the samples.
 - Deresolution or wavenumber adjustment of the reference spectral library to match that of the sample spectra (or vice versa).
 - Revision of the original data quality objectives (those included in the test plan) to levels supported by the test data.

NOTE: After performing any such corrective actions, the analyst must repeat steps 13, 14, 15, and 16 and reevaluate the LOD value for each analyte compound.

REPORTING:

18. Reporting requirements include the analyte and interferant concentrations, the concentration uncertainties, the FTIR spectrometer configuration, the sampling locations and conditions, the source(s) of the reference spectra, the CTS spectral analysis results, the results of QA/QC procedures, and certificates of analysis for all standard gases. Any variations of the test procedures and original data quality objectives from those included in the test plan should also be documented and reported. (Several of the terms used here are defined in APPENDIX A and described in the following appendices. In particular, see Table D1 for a description of the FTIR spectrometer configuration parameters.)

EVALUATION OF METHOD:

Field evaluations of extractive FTIR methods have been performed for many compounds (see, for example, references 1 and 2) according to EPA method 301 [8].

REFERENCES:

- [1] EPA [1993]. Fourier transform infrared (FTIR) method validation at a coal fired boiler [www3.epa.gov/ttnemc01/ftir/reports/r03.html].
- [2] Reagen WK, Wright BD, Krueger DJ, Plummer GM [1999]. Fourier transform infrared method validation at a carbon bed solvent recovery unit for four gaseous hydrocarbons. *Environ Sci Technol* 33(10):1752–1759.
- [3] EPA [2014]. Method 320 — Measurement of vapor phase organic and inorganic emissions by extractive FTIR spectroscopy [www3.epa.gov/ttn/emc/methods/method320.html].
- [4] ASTM [2012]. D6348-12e1: Standard test method for determination of gaseous compounds by extractive direct interface fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. West Conshohocken, PA: ASTM International [www.astm.org].
- [5] ASTM [2015]. D1356-15b: Standard terminology relating to sampling and analysis of atmospheres. West Conshohocken, PA: ASTM International [www.astm.org].
- [6] ASTM [2006]. E168-06: Standard practices for general techniques of infrared quantitative analysis (withdrawn 2015). West Conshohocken, PA: ASTM International [www.astm.org].

ORGANIC & INORGANIC GASES by Extractive FTIR Spectrometry: METHOD 3800, Issue 2, dated 13 January 2016 - Page 6 of 44

- [7] ASTM [2013]. E1252-98(2013)e1: Standard practice for general techniques for obtaining infrared spectra for qualitative analysis. West Conshohocken, PA: ASTM International [www.astm.org].
- [8] EPA [2014]. Method 301 — Field validation of pollutant measurement methods from various waste media [www3.epa.gov/ttn/emc/methods/method301.html].
- [9] EPA [1993]. EPA reference absorbance spectra; EPA reference spectra interferograms [www3.epa.gov/ttn/emc/ftir/data.html].
- [10] NIST [2016]. Quantitative infrared database [webbook.nist.gov/chemistry/quant-ir/].
- [11] EPA [2016]. Software tools and viewers [www3.epa.gov/ttn/emc/ftir/tools.html].
- [12] Griffiths PR, De Haseth JA [1986]. Fourier transform infrared spectrometry. New York: Wiley.
- [13] Hamilton WC [1964]. Method of least squares and theory of linear hypotheses. In: Statistics in physical science; estimation, hypothesis testing, and least squares. New York: Ronald Press Co., pp. 124–145.
- [14] Plummer GM, Reagen WK [1996]. An examination of a least squares fit FTIR spectral analysis method. Unpublished paper (No. 96-WA65.03) presented at the 89th Annual Meeting of the Air and Waste Management Association, Nashville, TN, June 23–28.
- [15] EPA [2012]. EPA traceability protocol for assay and certification of gaseous calibration standards. Research Triangle Park, NC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, EPA/600/R-12/531 [cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?dirEntryId=245292].

METHOD WRITTEN BY:

Grant M. Plummer, Ph.D. (Rho Squared), William K. Reagen, Ph.D. (3M), and Perry W. Logan (3M).

DISCLAIMER: Mention of any company or product does not constitute endorsement by NIOSH. In addition, citations to websites external to NIOSH do not constitute NIOSH endorsement of the sponsoring organizations or their programs or products. Furthermore, NIOSH is not responsible for the content of these websites. All web addresses referenced in this document were accessible as of the publication date.

Table 1. Representative volatile compounds and chemical data

Name	Synonyms*	Formula	MW†	CAS No.	RTECS No.	BP (°C)†	VP at 20 °C (kPa)†	Exposure Limits (OELs)*	
								NIOSH	OSHA
Acetone	Dimethyl ketone, Ketone propane, 2-Propanone	<chem>(CH3)2CO</chem>	58.1	67-64-1	AL3150000	56	24	TWA 250 ppm (590 mg/m ³)	TWA 1000 ppm (2400 mg/m ³)
Ammonia	Anhydrous ammonia, Aqua ammonia, Aqueous ammonia	<chem>NH3</chem>	17.0	7664-41-7	BO0875000	-33	1.01 × 10 ³ (26 °C)	TWA 25 ppm (18 mg/m ³) ST 35 ppm (27 mg/m ³)	TWA 50 ppm (35 mg/m ³)
Benzene	Benzol, Phenyl hydride	<chem>C6H6</chem>	78.1	71-43-2	CY1400000	80	10	Ca TWA 0.1 ppm ST 1 ppm	[1910.1028] TWA 1 ppm ST 5 ppm
2-Butanone	Ethyl methyl ketone, MEK, Methyl acetone, Methyl ethyl ketone	<chem>CH3COCH2CH3</chem>	72.1	78-93-3	EL6475000	80	10.5	TWA 200 ppm (590 mg/m ³) ST 300 ppm (885 mg/m ³)	TWA 200 ppm (590 mg/m ³)
Carbon disulfide	Carbon bisulfide	<chem>CS2</chem>	76.1	75-15-0	FF6650000	46	48 (25 °C)	TWA 1 ppm (3 mg/m ³) ST 10 ppm (30 mg/m ³) [skin]	TWA 20 ppm C 30 ppm 100 ppm (30 min maximum peak)
Ethylene oxide	Dimethylene oxide; 1,2-Epoxyethane; Oxirane	<chem>C2H4O</chem>	44.1	75-21-8	KX2450000	11	146	Ca TWA <0.1 ppm (0.18 mg/m ³) C 5 ppm (9 mg/m ³) [10 min per day]	[1910.1047] TWA 1 ppm 5 ppm [15 min excursion]
Formaldehyde	Methanal, Methyl aldehyde, Methylene oxide	<chem>H2CO</chem>	30.0	50-00-0	LP8925000	-19.5 [‡]	519 [‡] (3890 mmHg, 25 °C)	Ca TWA 0.016 ppm C 0.1 ppm [15 min]	[1910.1048] TWA 0.75 ppm ST 2 ppm
n-Hexane	Hexane, Hexyl hydride, normal-Hexane	<chem>CH3(CH2)4CH3</chem>	86.2	110-54-3	MN9275000	69	17	TWA 50 ppm (180 mg/m ³)	TWA 500 ppm (1800 mg/m ³)
Hydrogen fluoride	Anhydrous hydrogen fluoride; Aqueous hydrogen fluoride (i.e., Hydrofluoric acid); HF-A	<chem>HF</chem>	20.0	7664-39-3	MW7875000	20	122 (25 °C)	TWA 3 ppm (2.5 mg/m ³) C 6 ppm (5 mg/m ³) [15 min]	TWA 3 ppm

See footnotes at end of table.

(Continued)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition

ORGANIC & INORGANIC GASES by Extractive FTIR Spectrometry: METHOD 3800, Issue 2, dated 13 January 2016 - Page 7 of 44

Table 1 (Continued). Representative volatile compounds and chemical data

Name	Synonyms*	Formula	MW†	CAS No.	RTECS No.	BP (°C)†	VP at 20 °C (kPa)†	Exposure Limits (OELs)*	
								NIOSH	OSHA
Methanol	Carbinol, Columbian spirits, Methanol, Pyroligneous spirit, Wood alcohol, Wood naphtha, Wood spirit	<chem>CH3OH</chem>	32.0	67-56-1	PC1400000	65	12.3	TWA 200 ppm (260 mg/m ³) ST 250 ppm (325 mg/m ³) [skin]	TWA 200 ppm (260 mg/m ³)
Methylene chloride	Dichloromethane, Methylene dichloride	<chem>CH2Cl2</chem>	84.9	75-09-2	PA8050000	40	47.4	Ca	TWA 25 ppm ST 125 ppm
Nitrous oxide	Dinitrogen monoxide, Hyponitrous acid anhydride, Laughing gas	<chem>N2O</chem>	44.0	10024-97-2	QX1350000	-88.5	5.06 × 10 ³	TWA 25 ppm (46 mg/m ³) (TWA over the time exposed) [Note: REL for exposure to waste anesthetic gas.]	
Styrene	Ethenyl benzene, Phenylethylene, Styrene monomer, Styrol, Vinyl benzene	<chem>C6H5CH=CH2</chem>	104.1 [‡]	100-42-5	WL3675000	145	0.67	TWA 50 ppm (215 mg/m ³) ST 100 ppm (425 mg/m ³)	TWA 100 ppm C 200 ppm 600 ppm (5 min maximum peak in any 3 h)
Sulfur dioxide	Sulfurous acid anhydride, Sulfurous oxide, Sulfur oxide	<chem>SO2</chem>	64.1	7446-09-5	WS4550000	-10	330	TWA 2 ppm (5 mg/m ³) ST 5 ppm (13 mg/m ³)	TWA 5 ppm (13 mg/m ³)
Tetrafluoroethylene	Tetrafluoroethene; Perfluoroethylene; Perfluoroethene; TFE [‡]	<chem>F2C=CF2</chem>	100.0 [‡]	116-14-3	KX4000000	-75.9 [‡]	3.27 × 10 ^{3‡} (24500 mmHg, 25 °C)		
Tetrahydrofuran	Diethylene oxide; 1,4-Epoxybutane; Tetramethylene oxide; THF	<chem>C4H8O</chem>	72.1	109-99-9	LU5950000	66	19.3	TWA 200 ppm (590 mg/m ³) ST 250 ppm (735 mg/m ³)	TWA 200 ppm (590 mg/m ³)

See footnotes at end of table.

(Continued)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition

ORGANIC & INORGANIC GASES by Extractive FTIR Spectrometry: METHOD 3800, Issue 2, dated 13 January 2016 - Page 8 of 44

Table 1 (Continued). Representative volatile compounds and chemical data

Name	Synonyms*	Formula	MW†	CAS No.	RTECS No.	BP (°C)‡	VP at 20 °C (kPa)‡	Exposure Limits (OELs)*	
								NIOSH	OSHA
Toluene	Methyl benzene, Methyl benzol, Phenyl methane, Toluol	<chem>Cc1ccccc1</chem>	92.1	108-88-3	XS5250000	111	3.8 (25 °C)	TWA 100 ppm (375 mg/m ³) ST 150 ppm (560 mg/m ³)	TWA 200 ppm C 300 ppm 500 ppm (10 min maximum peak)
Trichloroethylene	Ethylene trichloride, TCE, Trichloroethene, Trilene	<chem>ClC=CCl</chem>	131.4	79-01-6	KX4550000	87	7.8	Ca	TWA 100 ppm C 200 ppm 300 ppm (5 min maximum peak in any 2 h)
Vinylidene fluoride	Difluoro-1,1-ethylene; 1,1-Difluoroethene; 1,1-Difluoroethylene; Halocarbon 1132A; VDF; Vinylidene difluoride	<chem>F2C=CH2</chem>	64.0	75-38-7	KW0560000	-83	3.57 ×10 ^{3*} (35.2 atm)	TWA 1 ppm C 5 ppm [use 1910.1017]	
<i>m</i> -Xylene	1,3-Dimethylbenzene; meta-Xylene; <i>m</i> -Xylol	<chem>Cc1cc(C)ccc1</chem>	106.2	108-38-3	ZE2275000	139	0.8	TWA 100 ppm (435 mg/m ³) ST 150 ppm (655 mg/m ³)	TWA 100 ppm (435 mg/m ³)
<i>o</i> -Xylene	1,2-Dimethylbenzene; ortho-Xylene; <i>o</i> -Xylol	<chem>Cc1ccccc1C</chem>	106.2	95-47-6	ZE2450000	144	0.7	TWA 100 ppm (435 mg/m ³) ST 150 ppm (655 mg/m ³)	TWA 100 ppm (435 mg/m ³)
<i>p</i> -Xylene	1,4-Dimethylbenzene; para-Xylene; <i>p</i> -Xylol	<chem>Cc1ccc(C)cc1</chem>	106.2	106-42-3	ZE2625000	138.4	0.9	TWA 100 ppm (435 mg/m ³) ST 150 ppm (655 mg/m ³)	TWA 100 ppm (435 mg/m ³)

*Source: NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards [www.cdc.gov/niosh/npg/]. Date accessed: February 2016.

†Source: International Chemical Safety Cards (ICSC) [www.cdc.gov/niosh/ipcs/]. Date accessed: February 2016.

‡Source: PubChem [pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/]. Date accessed: February 2016.

§Source: Haynes WM, Lide DR, Bruno TJ [2013]. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. 94th ed. Boca Raton, FL: CRC Press.

Table 2. Representative Infrared data for the compounds of Table 1

Compound	Analytical Region (cm ⁻¹)	Reference Spectrum Filename*	LOD at 10 m [†] (ppm)	Maximum concentration at 10 m [†] (ppm)	Maximum RSA [‡] (cm ⁻¹)	Reference Spectrum Source
Acetone	1163 to 1265	192mav01.spc	0.95	148	0.0211	EPA**
Ammonia	998 to 1131	nh3mav01.spc	0.77	470	0.0363	3M ^{††}
Benzene	3000 to 3150	015mav01.spc	0.32	149	0.036	EPA**
2-Butanone	1127 to 1235	mekmav01.spc	0.27	463	0.0233	3M ^{††}
Carbon disulfide	2109 to 2200	028mav01.spc	0.13	151	0.0123	EPA**
Ethylene oxide	3059 to 3070	084mav01.spc	0.11	138	0.0025	EPA**
Formaldehyde	2727 to 2844	087bbspt	0.4	1125	0.0267	EPA ^{***}
n-Hexane	2778 to 3051	095mav01.spc	0.1	150	0.0639	EPA**
Hydrogen fluoride	4034 to 4206	21hfrav	0.93	15.8	0.15	3M ^{††}
Methanol	941 to 1100	104mav01.spc	0.28	151	0.0447	EPA**
Methylene chloride	701 to 789	117mav01.spc	0.31	150	0.062	EPA**
Nitrous oxide	1226 to 1333	n2omav01.spc	0.36	904	0.0301	3M ^{††}
Styrene	738 to 944	147mav01.spc	1.84	150	0.0363	EPA**
Sulfur dioxide	1290 to 1410	so2.spc	0.35	~200 ^{§§}	0.1394	NIST ^{§§}
Tetrafluoroethylene	1080 to 1215	tfemav05.spc	0.17	25.7	0.093	3M ^{††}
Tetrahydrofuran	2750 to 3085	thf405.spc	0.18	41	0.0782	3M ^{††}
Toluene	701 to 768	tolmav01.spc	1.16	463	0.0499	EPA**
Trichloroethylene	762 to 966	tcemav01.spc	0.43	464	0.1071	3M ^{††}
Vinylidene fluoride	1080 to 1215	dfemav05.spc	0.21	25.7	0.093	3M ^{††}
m-Xylene	782 to 805	172mav01.spc	1.36	146	0.0377	EPA**
o-Xylene	709 to 781	171mav01.spc	0.65	150	0.0444	EPA**
p-Xylene	749 to 840	173mav01.spc	1.17	151	0.0561	EPA**

*Used in LOD calculations; averaged spectra from the quoted libraries; data available from the authors.

[†]Approximate LOD for a 10 m absorption path length. Typical values of the RSA, quoted analytical regions, and quoted reference spectral data were used to calculate the LOD as described in Equation E1. Note: The LOD may vary from laboratory to laboratory, analyst to analyst, instrument to instrument, and day to day. Therefore, any determination of this value should be performed under the same conditions used for sample analysis and reported only with those analyses. It is stressed that the values below are only conservative estimates of the expected performance of this method.

[‡]The maximum ppm · m value available for the compound in the quoted reference spectrum source.

[§]Maximum RSA in the specified analytical regions consistent with the quoted LOD values. See APPENDIX E, section E1.

**See reference 9. Average absorbance and accepted standard concentration values for the low-concentration pairs of spectra were used. Interferograms were truncated to 0.5 cm⁻¹ resolution and triangular apodization was employed.

^{††}Data available from the authors.

^{§§}From EPA reference spectra recorded at 100 °C [9].

^{§§}NIST quantitative infrared database [10]. The quoted maximum concentration for sulfur dioxide is based on linearity studies of 0.5 cm⁻¹ resolution spectra with triangular apodization. Nonlinear absorbance leads to errors of less than 10% at 1000 ppm · m.

APPENDIX A. TERMINOLOGY

absorbance — in terms of the incident intensity I_0 and transmitted intensity I , the absorbance A is given by $A = -\log(I/I_0)$. From a pair of FTIR single-beam spectra B (the background spectrum) and S (the sample spectrum), the sample absorbance for each wavenumber value (with index i) in the spectra is approximated by $A_i = -\log(I_{iS}/I_{iB})$.

absorbance linearity — a characteristic of (ideal) absorbance spectrum; for such a spectrum, the measured absorbance is described by Beer's law (Equation C1).

absorption band — a contiguous wavenumber region of a spectrum (equivalently, a contiguous set of absorbance spectrum data points) in which the absorbance passes through a maximum or a series of maxima.

absorption cell — a structure that contains a fluid sample, but allows light to pass through a sample at known temperature, pressure, and absorption path length.

absorption path length — the distance, measured in the direction of propagation of the beam of radiant energy, between the surface of the specimen on which the radiant energy is incident and the surface of the specimen from which it is emergent.

absorptivity — a measure of the fraction of the incident infrared radiation that is absorbed by a particular compound per molecule and per absorption path length; see Equation C1.

analyst — a person familiar with and experienced in performance of all aspects of this FTIR-based method. Analysts may perform any portion(s) of the method and must perform certain portions of the method (see also "operator").

analyte — a compound whose concentrations in a sample is of interest and is to be accurately quantified (see also "interferant").

analytical region — a contiguous wavenumber region (equivalently, a contiguous set of absorbance spectrum data points) used in the quantitative analysis for one or more analytes.

NOTE: The quantitative result for a single analyte may be based on data from more than one analytical region.

aperture — an optical device that physically restricts the diameter of the optical beam.

apodization — modification of the interferogram through its multiplication by a weighing function whose magnitude varies with the position of the interferometer's moving element.

background spectrum — the single-beam spectrum obtained with all system components and without sample present (or in the presence of a non-absorbing gas replacing the sample).

baseline — any line (or smooth function of wavenumber) drawn on an absorption spectrum to establish a reference point that represents a function of the radiant power incident on a sample at a given wavelength.

Beer's law — the direct proportionality of the absorbance of a compound in a homogeneous sample to its concentration. See Equation C1, which also describes the more general case of gas mixtures.

calibration transfer standard (CTS) gas — a gas standard of a compound used to measure the sample absorption path length; see step 7, step 11, APPENDIX B (section B1), and APPENDIX D (section D5).

cm⁻¹ — see "wavenumber."

compound — a substance possessing a distinct, unique molecular structure.

concentration — the quantity of a compound contained in a unit quantity of sample. The unit "ppm" (number, or mole, basis) is recommended and is equivalent to the volume basis for ideal gases.

concentration-path length product (CPP) — the mathematical product of concentration of the species and the absorption path length. For reference spectra, this is a known quantity; for sample spectra, it is the quantity directly determined from Beer's law. The unit "parts per million · meters" (ppm · m) is recommended.

data quality objectives — parameters pertaining to a certain application of this method, including the estimated LOD values for each compound.

deresolve — to form spectra of lower resolution (higher full-width-at-half-maximum) from spectra of higher resolution (lower full-width-at-half-maximum); see reference 11 for a deresolution program.

ORGANIC & INORGANIC GASES by Extractive FTIR Spectrometry: METHOD 3800, Issue 2, dated 13 January 2016 - Page 12 of 44

- detector linearity — a characteristic of an (ideal) IR detector; for such a detector, the measured detector output voltage, when plotted against the total IR in a broadband IR signal incident on the detector, would form a straight line.
- double-beam spectrum — a transmittance or absorbance spectrum derived by dividing the sample single-beam spectrum by the background spectrum.
- NOTE: The term “double-beam” is used elsewhere to denote a spectrum in which the sample and background interferograms are collected simultaneously along physically distinct absorption paths. Here, the term denotes a spectrum in which the sample and background interferograms are collected at different times along the same absorption path.
- extractive — the type of spectroscopy that includes extracting and transporting a sample stream from gases at a certain location to an absorption cell and isolating the sample in the absorption cell for analysis. Other types of spectroscopy in which the sample is not isolated in an absorption cell include “remote”, “open path”, and “local open path” techniques.
- FFT (fast Fourier transform) — a discrete (digital) approximation to an FT (Fourier transform; see below) involving the factoring of the original data into sparse matrices containing mostly zeros.
- filter — (1) A device, made of inert materials, that physically removes solid and liquid phase particles from a gas stream. (2) An optical device that transmits some fraction of the radiation incident on it; “neutral density” and “mesh” filters transmit an approximately constant fraction of the incident radiation at all wavelengths over a specified wavelength range.
- frequency, ν — the number of cycles per unit time; for light, $\nu = c/\lambda$, where c is the speed of light and λ is the light’s wavelength. Unlike the speed and wavelength, which are medium-dependent, the frequency of light is independent of the medium through which the light travels. The term “frequency” is often used to denote the wavenumber (w , cm^{-1}) in FTIR spectroscopy because (in a given medium) the wavenumber is proportional to the frequency. (See APPENDIX C, section C4, and “wavenumber” in this appendix.)
- FT (Fourier transform) — the mathematical process for converting an analytical (non-discrete) amplitude-time function to an amplitude-frequency function, or vice versa.
- FTIR (Fourier transform infrared) spectrometer — an analytical system that employs a source of mid-infrared radiation, an interferometer, an enclosed sample cell of known absorption path length, an infrared detector, optical elements that transfer infrared radiation between components, and a computer system. The time-domain detector response (interferogram) is processed by a Fourier transform to yield a representation of the infrared power vs. infrared frequency. See Figures C1 and C2.
- FTIR spectrometry — use of an FTIR system to perform quantitative measurements.
- FTIR system — the combination of an FTIR spectrometer and a sample interface.
- FTIR system configuration — the set of parameters required to reproduce, as closely as possible, results from a particular FTIR system at a later time. This set includes (at least) the nominal MIL, the absorption path length, the apodization function, the gas temperature, the gas pressure, the zero filling factor, the measured wavenumbers of specific water absorption bands, the sources of the reference library spectra, the integration time, the detector type and serial number, the detector gain (including hardware and software settings).
- FTIR system response time — the minimum time required for the output of an FTIR system to accurately reflect a sudden change in the sample gas composition; see APPENDIX B, section B5.
- full-width-at-half-maximum (FWHM) — for a single, symmetric absorption band, the full width of the band in wavenumbers (cm^{-1}) between its 50% relative maximum absorption levels.
- impinger — a sample collection device, constructed of inert materials, that passes a gas stream through a liquid phase.
- infrared detector — a device that (ideally) produces a voltage proportional to the total infrared power incident on it. Examples are 1) the mercury-cadmium-telluride (MCT) detector, which requires cooling (and is often cooled to liquid nitrogen temperature) and 2) the deuterated triglycine sulfate (DTGS) detector, often operated at ambient temperature.

- infrared source** — a device that emits a pattern, stable in intensity and wavelength profile, of infrared radiation over a wide range of infrared wavelengths. High temperature filaments or ceramic elements, in conjunction with appropriate focusing optics, are often employed.
- integration time** — the total time over which the interferometric results of single scans are averaged to produce an interferogram (and its subsequent single- and double-beam spectra). Most software packages allow selection of the number of scans rather than the integration time. The integration time is approximately equal to (but is always less than) the time interval over which the selected number of scans is actually executed.
- interferant** — a compound whose presence in a sample spectrum must be taken into account to accurately determine one or more analyte concentrations, but whose concentration need not be accurately determined.
- interferogram** — record of the IR detector's response to the modulated component of the interference signal measured as a function of retardation.
- interferometer** — device that divides a beam of radiant energy into two or more paths, generates an optical path difference between the beams, and recombines them in order to produce repetitive interference maxima and minima as the optical retardation is varied.
- least squares fitting (LSF) algorithm** — a calculation whereby one or more compound concentrations are estimated from a sample spectrum by minimizing the squared error in Beer's law within a defined analytical region (see Equations C1, C2, C3, C4, C5, and C6).
- limit of detection (LOD, ppm)** — for a defined FTIR system configuration and sample matrix, an estimate of the lowest detectable concentration of a specific analyte based on the FTIR system's RSA and the analyte's integrated absorbance for a selected analytical region.
- line** — see "absorption band."
- linewidth** — see "full-width-at-half-maximum" and "minimum instrumental linewidth."
- metering valve** — a gas valve allowing reproducible adjustments of a gas stream flow rate on the order of 2% of the valves full flow rate.
- mid-infrared** — the region of the electromagnetic spectrum from approximately 400 cm^{-1} to 5000 cm^{-1} .
- minimum instrumental linewidth (MIL)** — for a given FTIR spectrometer and FTIR system configuration, the minimum measured FWHM for any absorption band. In wavenumbers, the MIL is often estimated as the reciprocal of the retardation expressed in cm. The MIL depends on the choice of apodization function and is often larger than the MIL estimated from the retardation.
- multi-pass cell** — an absorption cell that uses mirrors to pass the infrared radiation through the gas sample more than once; this leads to an absorption path length larger than the physical length of the cell (see also "White cell").
- operator** — a person familiar with and experienced in performance of only some aspects of this FTIR-based method. Operators may perform many portions of this method, but specific portions of the method must be performed by an "analyst."
- peak** — see "absorption band."
- qualitative analysis** — examination of sample spectra to determine the presence or absence of particular compounds in a sample.
- quantitative analysis** — estimation of the actual concentrations of a specific set of compounds using a specific set of analytical regions.
- reference spectra** — absorption spectra of gases with known chemical compositions, recorded at a known absorption path length, which are used in the quantitative analysis of gas samples.
- residual squared area (RSA)** — a measure of the noise (random and systematic) and/or spectral artifacts for an absorbance spectrum in some analytical region; see APPENDIX B, section B2 for a mathematical definition. The RSA can be used to estimate the LOD for a given compound measured with a given FTIR system configuration.
- retardation** — optical path difference between two beams in an interferometer; also known as "optical path difference" or "optical retardation." In the case of a standard Michelson interferometer, the retardation is simply twice the distance moved by a mirror in the interferometer during a scan.

ORGANIC & INORGANIC GASES by Extractive FTIR Spectrometry: METHOD 3800, Issue 2, dated 13 January 2016 - Page 14 of 44

- rotameter — a device indicating the volumetric flow rate of a gas by the vertical displacement of an object suspended by the gas stream.
- sample interface — that part of the FTIR system that comes in contact with the sample and/or calibration gases. It includes the sample probe, sample filter, sample line, sample pump, gas valves, internal surfaces of the absorption cell, pressure gauge, sample rotameter, the vent lines, and the calibration components (gas cylinders, regulators, and rotameters).
- sampling location — the point in space at which sample gases enter the sample interface.
- scaling — application of a multiplicative factor to the absorbance values in a spectrum.
- scan — digital representation of the detector output obtained during one complete motion of the interferometer's moving assembly or assemblies.
- single-beam spectrum — Fourier-transformed interferogram, representing the relative detector response vs. wavenumber.
- NOTE: The term "single-beam" is used elsewhere to denote any spectrum in which the sample and background interferograms are recorded on the same physical absorption path; such usage differentiates such spectra from those generated using interferograms recorded along two physically distinct absorption paths (see "double-beam spectrum" above). Here, the term applies (for example) to the two spectra used directly in the calculation of transmittance and absorbance spectra of a sample.
- system zero (SZ) spectrum — the absorbance spectrum of a non-absorbing gas (nitrogen or zero air) acquired using those portions of the sampling interface used to acquire actual sample gases.
- transmittance, T — the ratio of radiant power transmitted by the sample to the radiant power incident on the sample. Estimated in FTIR spectroscopy by forming the ratio of the single-beam sample and background spectra; often presented as % T ($100 \times T$) in spectral representations.
- uncertainty — a mathematical quantity determined in an LSF procedure, used to estimate the likely error in the determination of the sample concentration in a procedure; see Equations C1, C2, C3, C4, C5, and C6.
- wavelength λ , — the physical distance between successive maxima in the electromagnetic waves that comprise light. The wavelength and speed of light depend on the medium through which the light travels.
- wavenumber, w — the reciprocal of the wavelength, also the number of wavelengths of light per unit length, usually expressed in the units cm^{-1} . As is true of both the speed and wavelength of light, the wavenumber is dependent on the medium through which the light travels. (See APPENDIX C, section C4 and "frequency" in this appendix.)
- wavenumber adjustment — reassignment of the cm^{-1} values associated with single- and/or double-beam spectra. Adjustments may be made locally by shifting or stretching the wavenumber scale, or globally stretched by changing the laser wavenumber during the FFT.
- White cell — alternate name for a multi-pass absorption cell (see "multi-pass" above) indicating its inventor.
- zero filling — the addition of zero-valued points to the end of a measured interferogram. In most computer programs, specification of a zero filling "factor" of N results in an interferogram with N times as many points as the original interferogram.

APPENDIX B. SYSTEM TESTS

These procedures must be conducted at least once on new or significantly altered (by replacement of components, dis- and reassembly, etc.) systems. The tests described in sections B2 and B4 must also be repeated during either the pretest preparations or quality assurance procedures. In all cases, activate the FTIR system and allow sufficient time for the infrared source, the infrared detector, and (if required) the temperature control systems to stabilize before proceeding.

B1. Absorption Path Length

Obtain one or more absorbance spectra of a CTS gas (ethylene at 200 ppm · m to 300 ppm · m is recommended) at the gas temperature and pressure of a reference CTS spectrum of the same compound. For each spectrum, calculate the indicated absorption path length as

$$L_s = \frac{L_r P_s A_r}{P_r A_s} \quad \text{(Equation B1)}$$

where: L_s = path length indicated by the sample CTS spectrum (m),
 L_r = path length of the reference CTS spectrum (m),
 A_s = area of the sample CTS spectrum (cm⁻¹),
 A_r = area of the reference CTS spectrum (cm⁻¹),
 P_s = pressure of the sample CTS spectrum (kPa), and
 P_r = pressure of the reference CTS spectrum (kPa).

When multiple CTS spectra are available, assign to L_s the mean of the single-spectrum L_s results. The reference CTS spectrum path length and concentration used must be based on multiple, high-quality gas standards and physical length measurements (see APPENDIX D, section D5). The analyst must document criteria for the selection of the analytical region and any baseline correction procedures employed.

B2. Residual Squared Area

NOTE: If the following calculations are performed during testing or as part of the QC procedures (steps 14, 15, 16, and 17), perform them using a workspace air spectrum instead of the “water vapor (absorbance) spectrum” described in the two paragraphs below.

Use the integration time selected for field testing in recording the spectra described below. Record a background spectrum of dry nitrogen gas or zero air. Using a suitable impinger, humidify the nitrogen or zero air stream and record a single-beam spectrum at an absolute pressure between 96.6 kPa and 103 kPa (725 mmHg and 795 mmHg). Form the absorbance spectrum of this water vapor sample from the single-beam spectra. Assign the spectrum a unique filename and save it for the calculations described below.

From this water vapor spectrum, subtract a scaled spectrum (see APPENDIX A) formed from the water vapor reference spectrum to be used in subsequent quantitative analyses. The scaling factor may be varied to minimize the absorbance in the resulting difference spectrum in the various analytical regions to be used in the analyses. Subtract a constant offset, a linear function, or a quadratic function from the difference spectrum in each analytical region to form a residual spectrum R for each region. For each residual spectrum R with discrete absorbance value R_i for wavenumber $i = p$ to q , in the wavenumber range w_p to w_q , the RSA, A_w , is defined as:

$$A_w = \frac{w_q - w_p}{q - p + 1} \sqrt{\frac{\sum_{i=p}^{q-1} R_i^2}{q - p}} \quad \text{(Equation B2)}$$

The RSA has the dimensions (cm⁻¹) and serves as a measure of the integrated absorbance of spectral noise and water subtraction artifacts over the analytical region. The RSA is compared to the total absorbance of a compound in the same region to estimate the LOD for the compound in that region (see APPENDIX D, section D9 and APPENDIX E, section E1).

The calculation described above assumes that water is the only significant infrared absorber in the samples besides the analytes and that only one analyte absorbs in any analytical region. If other analytes or interferants are present, a more conservative RSA may be estimated by adding the absorbance of the additional compounds to the difference spectrum using a set of suitable reference spectra, then subtracting their absorbance using a *different* set of reference spectra.

B3. Minimum Instrumental Linewidth

Evacuate the absorption cell to a pressure below 13.3 kPa (100 mmHg) and record a background spectrum. Obtain a workspace air sample at an absolute pressure of approximately 40 kPa (300 mmHg). Record the absorbance spectrum of this low-pressure sample. Measure at the FWHM linewidth, in cm⁻¹, of at least two isolated water vapor lines (for example, the lines near 1918 cm⁻¹ and 2779 cm⁻¹). The MIL is the mean of these FWHM measurements.

B4. Wavenumber Reproducibility

NOTE: If this calculation is performed during testing or as part of the QC procedures (see steps 6 and 10), perform these determinations using a workspace air spectrum instead of the water vapor absorbance spectrum described in section B2.

Using a water vapor spectrum recorded as described in section B2, determine the center wavenumber values w_{n1} and w_{n2} of two isolated water vapor absorption features; the peaks near 1918 cm⁻¹ and 2779 cm⁻¹ are suggested, though any other pair of isolated lines separated by 500 cm⁻¹ or more is suitable. Compare these results to those center wavenumber values w_{r1} and w_{r2} and for the same absorbance features in the water vapor wavenumber standard associated with the reference library to be used in quantitative analyses as follows: Calculate the wavenumber reproducibility, R_{wi} , in cm⁻¹ for each of the two absorption bands as

$$R_{wi} = |w_{ni} - w_{ri}| \quad (\text{Equation B3})$$

for $i = 1, 2$.

Compare the maximum of these two values to the MIL for the FTIR system (see section B3). If the wavenumber reproducibility to MIL ratio exceeds 2%, adjustment of the wavenumber scale for the sample spectra may be required.

Mathematical wavenumber adjustments may be made locally by shifting or stretching the wavenumber scale, or globally stretched by changing the laser wavenumber during the FFT. However, large shifts (on the order of 5% or more of the MIL) indicate that the system requires physical adjustments, such as realignment of the laser system responsible for control of the interferometer's moving element. In addition, mathematical wavenumber adjustments require some sort of interpolation procedure in conjunction with the quantitative spectral analysis, and those procedures may result in spectral mismatches whose effects on the accuracy of the analysis are not easily quantified.

The necessity of such wavenumber adjustments depends, in part, on the widths of the absorption peaks of the compounds involved in the spectral analysis. Because many of the absorption bands of water — a nearly ubiquitous interferant in workspace air IR analysis — are very narrow, an accurate analysis usually requires the relatively stringent limits placed above on the wavenumber reproducibility to MIL ratio. However, it is possible to obtain accurate results when this ratio exceeds the recommended limit, especially when only broad absorbance features are actually employed. The analyst may choose to approve analytical results obtained when this ratio exceeds the recommended limit.

B5. System Response Time

Direct nitrogen or zero air through the entire sample interface and record spectra at approximately 30 s intervals. Abruptly replace the nitrogen or zero air gas flow with CTS gas and continue to record spectra. The system response time is the subsequent time required for the FTIR system to generate an absorbance spectrum in which the CTS compound's calculated concentration reaches 95% of the final (stable) concentration value indicated in later spectra.

B6. Detector Linearity

For the chosen optical configuration, attenuate the power incident on the detector by either 1) modifying the aperture setting or 2) placing filters (neutral density or mesh) in the infrared beam path (see Figure C1). At approximately 100%, 50%, and 25% of the system full IR power level, collect pairs of background and CTS spectra. Compare the areas of the CTS bands for the three spectra and verify that they are equal to within 5% of their mean value. If they are not, apply software linearization corrections to the interferometric data according to the manufacturer's instructions. If this option is unavailable, it is necessary to either 1) characterize the system non-linearity and/or apply appropriate concentration corrections or 2) operate the system with attenuation sufficient to ensure linear detector response.

APPENDIX C. GENERAL DESCRIPTION OF FTIR SPECTROMETRY

C1. FTIR Spectrometer Components

Figure C1 illustrates the basic FTIR spectrometer configuration required for gas phase analyses. The infrared radiation emitted by the infrared (IR) source contains energy at all wavelengths between 2.0 μm and 20 μm; this is the portion of the electromagnetic spectrum usually referred to as the "mid-infrared." In the units typically employed in FTIR spectroscopy (wavenumbers, or cm^{-1}), this is the wavenumber range 5000 cm^{-1} to 500 cm^{-1} . The IR radiation passes through an interferometer, where the motion of an optical element, usually a mirror, optically modulates the infrared beam. The modulated IR beam then enters an absorption cell through a window (typically made of potassium bromide or zinc selenide) and interacts with the gases of interest. The physical length over which this interaction takes place is the "absorption path length." In "multi-pass" (or "White") absorption cells, mirrors within the cell direct the IR beam through the sample gas many times; in such cells, the absorption path length can be from 4 to 50 (or more) times the cell's physical length. (A larger absorption path length generally leads to greater sensitivity.) The IR beam then exits the sample cell via a second window and is refocused onto an IR detector. Because this extractive technique requires the transport of gas samples through the FTIR absorption cell, the design and integrity of the sampling system is of great importance. It is also important that the sampling system allow the operator to perform all the necessary calibration and sampling procedures without compromising the speed and flexibility of the analytical system.

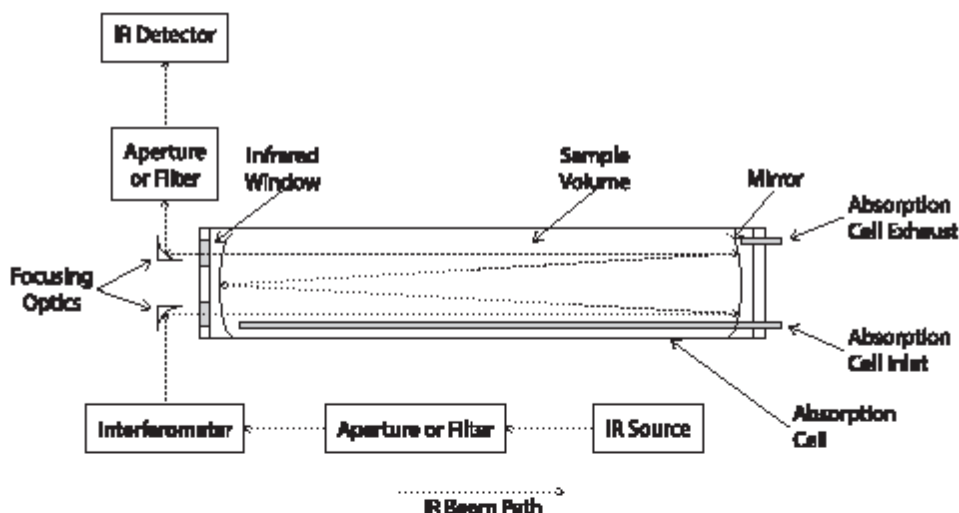


Figure C1. FTIR spectrometer components and beam path.

Figure C2 illustrates a sampling system configuration that meets these requirements, though other configurations are possible. A computer controls the actions of the interferometer and records the voltage output of the IR detector throughout the motion of the interferometer's optical element. Ideally, the detector voltage is proportional to the total power in the IR beam. The computer must accurately record the detector voltage as a function of the position of the moving element in the interferometer, so a secondary, laser-based optical system is usually used to measure the moving element's position very precisely. In most circumstances, the motion of the mirror or other optical element is repeated many times and the resulting individual "scans" are "co-added" (averaged) to reduce the system's RSA.

ORGANIC & INORGANIC GASES by Extractive FTIR Spectrometry: METHOD 3800, Issue 2, dated 13 January 2016 - Page 19 of 44

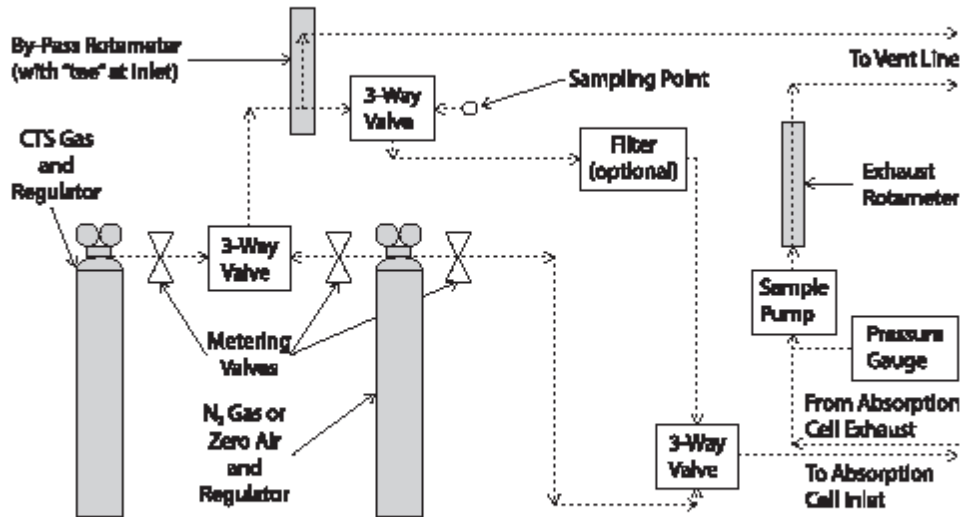


Figure C2. Sampling components and sample paths.

A plot of the resulting IR power-vs.-position signal, referred to as an interferogram, is shown in Figure C3. This interferogram is the co-added result of 64 scans with only nitrogen gas (and some low level of water vapor) present in the absorption cell. Nitrogen is one of the few compounds that does not interact with infrared radiation, so this interferogram very closely represents the fundamental FTIR system response in the absence of a sample. Note that the signal is relatively large near the beginning of the interferogram, where the "zero phase difference (ZPD) burst" is located. The ZPD is often used to rapidly obtain an estimate of the IR signal strength during alignment of the optical system.

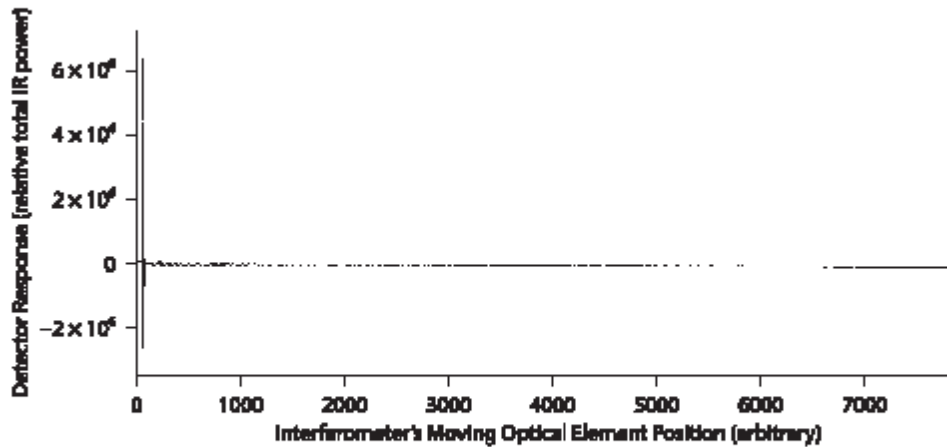


Figure C3. Mid-infrared interferogram.

C2. The FFT

Every data point in the interferogram contains intensity information about every infrared wavelength transmitted from the source to the detector. It is possible to recover the intensity information as a function of wavelength through application of an FFT, from which the FTIR technique's name is derived. This digital transformation of the interferogram can be thought of as the mathematical inverse of the optical modulation applied to the infrared beam as it passes through the interferometer. Its function is similar to that of the human brain and ear, which provide intensity information (loudness) versus wavelength (pitch) for complex signals (sound waves) incident on the eardrum. (Note that, as for an interferogram, each point in a complex sound wave contains intensity information about every pitch contained in the wave. Yet the ear and brain allow a symphony audience to immediately perceive, for instance, that the piccolo is playing very loudly while the tuba is playing very quietly.) Reference 12 (chapter 3) provides a complete mathematical description of the FFT.

C3. Instrument Resolution, Apodization Function, and MIL

Most software packages supplied with FTIR systems provide several options associated with the collection of data and application of the FFT. These typically include - at least - the nominal "instrument resolution" (specified in cm^{-1}) and the "apodization function" (e.g., "boxcar" and "triangular"). These parameters are very important in quantitative spectroscopy and are addressed in turn below.

The instrument resolution is the most fundamental and important instrument parameter. It specifies the nominal minimum FWHM, in cm^{-1} , of any spectral "peak" (or "line") in the final instrument output. Every FTIR instrument has a minimum FWHM determined by the maximum distance traversed by the interferometer's moving element during a single scan. (For the basic Michelson interferometer, the FWHM in cm^{-1} is equal to $(2d)^{-1}$, where d is the distance in cm traversed by a moving mirror during a scan.) Clearly, instruments with low FWHM provide more spectral information than instruments with higher FWHM capability. However, this additional information comes at high costs associated with the design, construction, size, mechanical stability, portability, speed, and RSA of the instruments.

It is important to recognize the two uses of the word "resolution" in the nomenclature used to describe FTIR spectrometers: Instruments of high resolving power, or "high resolution," provide spectral features of low FWHM; when the nominal resolution is specified in units of cm^{-1} , a lower cm^{-1} specification corresponds to higher resolving power, or "higher resolution". Most commercially available FTIR spectrometers suitable for field use provide FWHM values greater than or equal to 0.5 cm^{-1} , that is, they are systems whose nominal spectral resolution is specified as a number higher than 0.5 cm^{-1} . Most of the instruments capable of higher resolution (lower FWHM) are suitable for use only in very stable laboratory environments.

Standard FTIR operating software always provides options for recording spectra with FWHM values higher than the instrument's actual lower FWHM limit. These options simply move the mirror (or other optical element) through only some fraction of its maximum possible travel. Operating the instrument in this manner results in larger FWHM values ("lower" resolution, and shorter interferograms) than the instrument is mechanically capable of providing. Spectra of lower resolution (higher FWHM) provide less information, but can be generated more quickly and, in most cases, with lower RSA than spectra of higher resolution.

The instrument operator can also choose the apodization function to be used in the generation of FTIR spectra. Apodization is a mathematical alteration of the interferogram that can be performed before application of the FFT. Several standard alteration functions have been devised and each affects the final absorption spectrum of the sample gas in a different way. As with the selection of instrument resolution, each choice has its advantages and drawbacks. The simplest choice, known as the "boxcar apodization" function, results in the lowest FWHM but also in relatively low signal to noise (S/N) ratio. (Spectra generated with the boxcar function are often referred to as "unapodized" spectra.) Other choices (triangular, Norton-Beer, and several other apodization functions) provide higher S/N ratio

at the cost of higher FWHM values and other trade-offs in quantitative spectroscopy. Reference 12 provides a more thorough description of the characteristics of various apodization functions.

For a given instrument configuration — which includes the nominal spectral resolution and the choice of apodization function — every FTIR system is capable of generating absorption bands with an MIL. Unlike the actual spectral resolution (which has several accepted physical definitions — see reference 12, chapter 1, section IV) and nominal spectral resolution parameters, the MIL is a parameter that is readily measured to the accuracy required for practical applications of FTIR spectrometry. It can be measured using the water absorption bands present in low-pressure workspace air samples (see APPENDIX B, section B3).

C4. Single-Beam Spectra

The mathematical result of the FFT (applied to an apodized IR interferogram) is called a single-beam spectrum. Single-beam spectra represent the infrared power transmitted through the FTIR spectrometer as a function of the infrared “wavenumber” w , which is usually expressed in the units of reciprocal centimeters (cm^{-1}). The wavenumber is actually a measure of the frequency, rather than the wavelength, of the infrared radiation. In a vacuum, the wavelength and frequency are related through the equation $v = c/\lambda$, where λ is the wavelength (cm), v is the frequency (s^{-1} , or Hz), and c (cm/s) is the speed of light, equal to $2.99792954 \times 10^{10}$ in a vacuum. In these units, the wavenumber in cm^{-1} is given by the equation $w = 1/\lambda = v/c$. Figure C4 presents the single-beam spectra for two samples consisting mainly of nitrogen gas ($\geq 99\%$) but with different concentrations ($\leq 1\%$) of water vapor. The vertical scales of the two spectra are nearly identical, but they have been offset for clarity. The detected infrared power in certain wavenumber regions is clearly lower in the high moisture sample, indicating both the qualitative nature and strength of water’s absorption of infrared radiation.

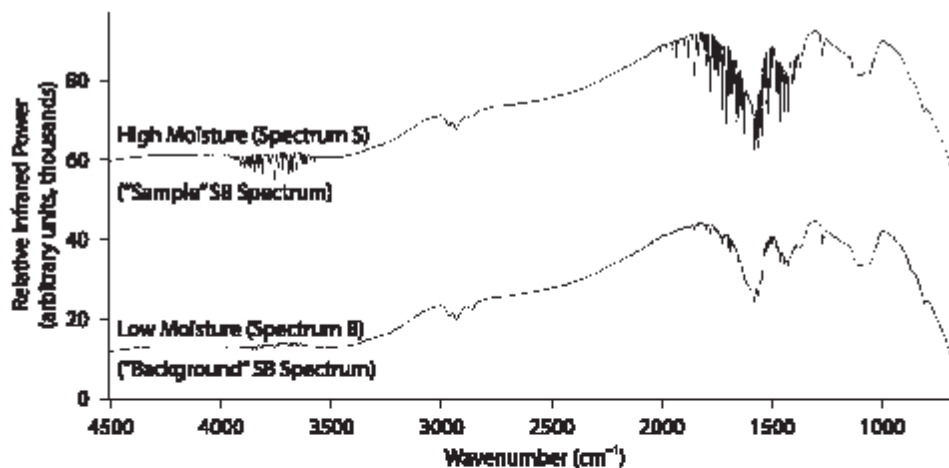


Figure C4. Single-beam spectra of nitrogen at different moisture levels.

C5. Double-Beam Spectra — Transmittance and Absorbance

Combinations of pairs of single-beam, such as the pair of spectra S and B shown in Figure C4, are referred to as double-beam spectra; they provide the quantitative basis for FTIR spectroscopy. One type of double-beam spectrum is the transmittance. The percent transmittance of a sample gas possessing the single-beam spectrum S — with respect to the background single-beam spectrum B — is defined as $T = 100 \times I_s / I_b$ (%), where I_s and I_b are the respective transmitted intensities; a transmittance value is

ORGANIC & INORGANIC GASES by Extractive FTIR Spectrometry: METHOD 3800, Issue 2, dated 13 January 2016 - Page 22 of 44

defined for each wavenumber value of the two spectra. If the background spectrum B closely represents the response of the FTIR system to a transparent sample, then the percent transmittance closely approximates the percentage of the infrared radiation transmitted by the sample (represented by the spectrum S). Because water is the only absorbing compound present in the single-beam spectrum B, the spectrum transmittance (shown in Figure C5) closely approximates the percent transmittance spectrum of water.

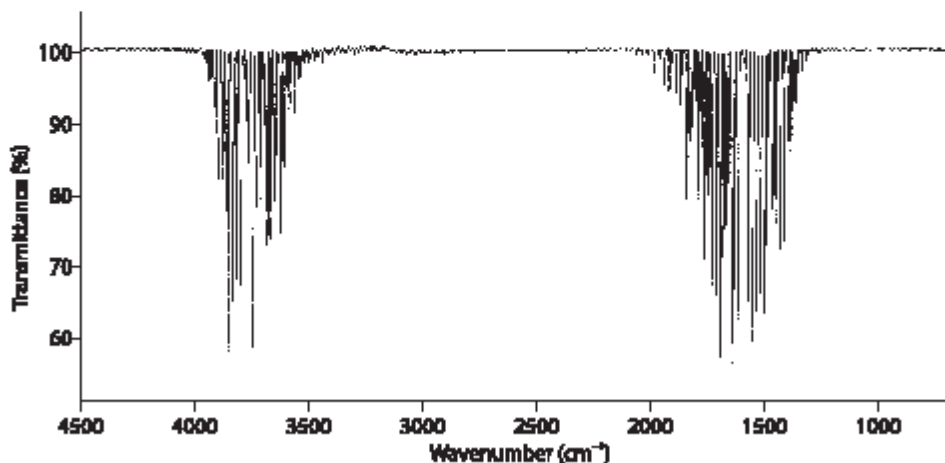


Figure C5. Double-beam transmittance spectrum of water.

The same pair of spectra define the (double-beam) absorbance A of the sample through the equation $A = -\log(I_s / I_b)$. The absorbance spectrum of water, as approximated by the two single-beam spectra S and B, is shown in Figure C6. The absorbance is the desired quantity because it appears in the general linear absorption model known as Beer's law (see below).

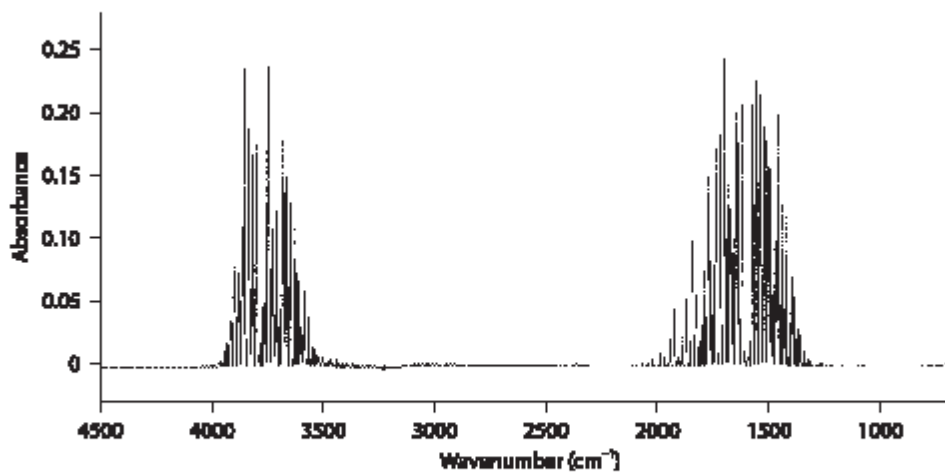


Figure C6. Double-beam absorbance spectrum of water.

C6. Beer's Law

The absorbance spectrum of a sample gas is determined from single-beam spectra of an infrared-transparent gas (the background spectrum) and the sample gas (see section C5). The fundamental relationship connecting the absorbance spectrum of a sample gas to the concentrations of the compounds comprising the sample is referred to as Beer's law. This relationship can be written as

$$A_i = \sum_{j=1}^M L_j a_j C_j \quad (\text{Equation C1})$$

where: i = an index labeling the frequencies of the observed absorbance values in the sample's absorbance spectrum,

A_i = the observed absorbance of a sample at the i^{th} wavenumber,

L_j = the sample absorption path length (m),

j = an index labeling the absorbing compounds comprising the sample,

a_j = the absorptivity of the j^{th} compound at the i^{th} wavenumber (ppm/m),

C_j = the volumetric concentration of the j^{th} compound (ppm), and

M = the number of absorbing compounds in the sample.

The procedures described in this method are all related to the parameters that comprise Beer's law.

The following list describes these procedures and relationships in a general context:

1. Record a reference absorbance spectrum for each interesting compound of a nitrogen-diluted sample of the pure compound, at a known concentration and path length, then divide the absorbance at each point in that spectrum by the CPP. This process yields the absorptivity spectrum (a_j), or reference spectrum, for each compound.
2. Measure the absorbance A_i for the mixture of compounds (see steps 5 and 9 above).
3. Determine the path length L_j for the current measurement of A_i (see steps 5 and 7 above).
4. Select the analytical region — that is a set of frequencies, corresponding to the possible values of the index i — that are to be used to determine the concentration of each compound, and then mathematically invert Equation C1 to determine the desired concentrations C_j . (APPENDIX E addresses the topic of spectral analysis in detail.)

NOTE: The true absorptivity for a single gaseous compound is a characteristic only of the compound's structure. However, details of the FTIR system performance and operation affect the observed absorptivity and its accuracy. Similarly, FTIR measurements provide only an approximation of the true absorbance spectrum of a mixture of gaseous compounds, though it is, under many circumstances, a sufficiently accurate approximation. It is the responsibility of the analyst to verify and ensure that the reference and sample spectra provide a sufficiently accurate quantitative analysis according to Beer's law. The following sections of this appendix describe the mathematics of such an analysis. APPENDIX D addresses the topics of developing and using reference spectral libraries. APPENDIX E provides an illustrative example of the design and evaluation of the quantitative analytical process.

C7. Determining Concentrations with LSF Algorithms

When a sample gas contains only one absorbing compound, Equation C1 simplifies to

$$A_i = L_j a_j C_j \quad (\text{Equation C2})$$

This means that in any analytical region where only one gas absorbs, any one (of the usually many) absorbance spectrum values A_i can be used to yield the concentration C_j .

The absorbance area A_j for a single-component spectrum in an analytical region (from $i = p$ to $i = q$) can be written as

$$A_j = \sum_{i=p}^q A_i = \sum_{i=p}^q L_j a_j C_j = L_j C_j \sum_{i=p}^q a_i = L_j C_j A_j \quad (\text{Equation C3})$$

where A_i is the area in the reference spectrum for that compound in the same analytical region. (This is the basis of the absorption path length L_p calculation described in step 7 and APPENDIX B, section B1.) Because calculation of the absorbance area involves many points in the sample spectrum, Equation C3 leads to much more accurate results than the single-point calculation represented by Equation C2.

However, when many absorbing compounds are present in a sample, the absorption patterns of the various compounds often overlap. In this case, there is usually not an isolated analytical region for each compound in which only that compound absorbs infrared radiation; no single absorbance point and no simple absorbance area is suitable for determining any of the component concentrations. In this case, the simplest method for determining concentrations is to use an LSF algorithm.

LSF algorithms use the fact that there is some set of estimated concentrations D_j that minimizes the "squared error" in Beer's law for any given analytical region, for any set of compounds. The only requirement on the chosen analytical region is that it must contain a sufficient number of data points; since each FTIR spectrum contains many thousands of absorbance values, this requirement is nearly always fulfilled.

If we use the estimated concentrations D_j (rather than the true concentrations C_j) in Beer's law, they will lead to some estimated error e_i at each value of i (that is, at each point in the analytical region we choose). Equation C1 becomes:

$$A_i = e_i + \sum_{j=1}^M L_p a_j D_j \quad (\text{Equation C4})$$

The estimated squared error E^2 (or "variance") in Beer's law using the estimated concentrations is:

$$E^2 = \sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum_{i=1}^N \left[\sum_{j=1}^M L_p a_j D_j - A_i \right]^2 \quad (\text{Equation C5})$$

where N represents the number of absorbance values in the analytical region. Reference 13 demonstrates that 1) for $N > M$ there is a unique set of estimated concentrations D_j that minimizes the estimated squared error; 2) this set of values is calculable from the known quantities in Equations C1, C2, C3, C4, and C5; and 3) estimates σ_j of the uncertainties in the quantities D_j are also calculable from the same quantities. The value $3\sigma_j$ is generally accepted as a conservative estimate of the statistical uncertainty in the related estimated LSF concentration (see reference 4).

The estimated LSF error at each point in the analytical region,

$$e_i = A_i - \sum_{j=1}^M L_p a_j D_j \quad (\text{Equation C6})$$

is usually stored following the analysis as a "residual spectrum," which can provide an estimate of the LODs for other compounds. In addition, the residual spectrum and the concentration uncertainties can allow the analyst to detect and identify compounds that are actually present in the sample gas but which were not included in the mathematical analysis. APPENDIX E provides an example illustrative of these procedures.

The above description illustrates a simple and easily interpreted LSF analysis. More sophisticated LSF analytical techniques, possibly more accurate for particular types of samples, are described in the literature (see, for example, reference 14 and references therein).

C8. Calibration Transfer and Reference Libraries

Equations C1, C2, C3, C4, C5, and C6 demonstrate the importance of quantities L_p (the absorption path length) and a_j (the absorptivity) in FTIR spectrometry. Accurate determinations of these quantities allow the use of reference libraries for quantitative analyses without the necessity of compound-specific field calibrations. The system tests described in the procedures and in APPENDIX B are intended to ensure suitability of the system configuration for such calibration transfers, as are the requirements

of obtaining CTS spectra in field. APPENDIX D describes procedures for recording and processing reference library spectra.

C9. Corrections to Deviations from Beer's Law Exhibited by FTIR Spectra

Beer's law is based on fundamental, well-established physical principles. It holds absolutely for gas samples that are at thermal equilibrium and dominated by induced (rather than spontaneous) emission and absorption processes. (See Note below.) However, *this is not to say that the absorbance, as measured by an FTIR spectrometer, follows Beer's law under all conditions.* Deviations from Beer's law in FTIR spectra are often observed; however, they indicate inaccuracies in the FTIR spectra, not "violations" of Beer's law. For example, deviation from Beer's law is commonly exhibited by sets of single-component reference spectra recorded over a range of absorbance levels. At large enough values of the absorbance, the points A_{ν} of stronger absorption bands of such spectra no longer increase linearly with the CPP $L_{\nu} \cdot C_{\nu}$; this is why Table 2 specifies a maximum ppm · m value for the listed reference spectra. If the assumption of detector linearity does not hold (see APPENDIX B), similar effects are often present in reference and sample spectra; this is the basis for the system test described in APPENDIX B, section B6.

Mathematical correction of the concentration estimates D_{ν} derived from Beer's law can often reduce the error in sample analyses when either type of non-linear effect occurs. Figure C7 provides an example of such a correction. The actual and calculated ppm · m values for a set of reference spectra are plotted against each other, a "piece-wise linear" approximation to the pattern is shown by the solid line, and the dashed line indicates the ideal linear behavior based on the spectrum of lowest absorbance. At any ppm · m value indicated in a Beer's law sample analysis (that is, for any y-axis value up to approximately 900 ppm · m in the example), reasonably accurate values are available from the corresponding x-axis position of the solid line. If the analyst employs such corrections, he or she should also calculate the residual (Equation C6) using the reference spectrum that minimizes the squared error (Equation C5). FTIR analysts and manufacturers have devised other correction procedures to improve the sample analysis accuracy in such circumstances, and these are included in some commercially available software packages.

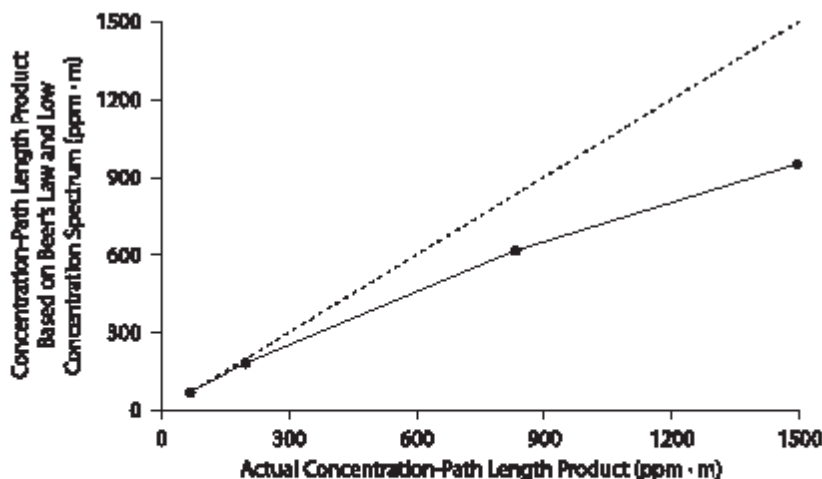


Figure C7. Example absorbance non-linearity for a set of single-component reference spectra.

NOTE: Intense infrared radiation, such as that produced by some lasers, can induce non-equilibrium populations of a molecule's rotation-vibration energy states. However, the thermal infrared sources

ORGANIC & INORGANIC GASES by Extractive FTIR Spectrometry: METHOD 3800, Issue 2, dated 13 January 2016 - Page 26 of 44

used in commercially available FTIR spectrometers are much weaker than such lasers. In gases at atmospheric pressure, the commercially available thermal sources induce transition rates between quantum energy states that are small, compared to those of the competing collisional relaxation processes, and cannot induce non-equilibrium energy state populations. In addition, the induced transition rates related to absorption and emission at mid-infrared frequencies are much larger than the corresponding spontaneous (natural) emission rate. As a result, all *accurate* FTIR measurements at mid-infrared frequencies obey Beer's law to within the uncertainty related *only* to the S/N ratio of the measured spectra.

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition

APPENDIX D. PURPOSES, PREPARATION, AND USE OF REFERENCE SPECTRAL LIBRARIES

D1. Purposes of Reference Spectral Libraries

FTIR analyses rely on the availability of libraries of spectral information on the compounds of interest. For gases, the measured absorbance of a single component is often completely independent of the concentrations of other gases comprising the sample, and single-component reference spectra are usually employed. (For condensed phases, there are often strong interactions between components, and reference spectral libraries of mixtures are usually required.) Reference libraries may be used for quantitative measurements of analyte concentrations, for the mathematical removal of spectral features of interferants in a mixture, or simply for the identification of compounds in a mixture. Clearly, the required level of quantitative accuracy of the library is different for these three tasks; the highest quality is required for analyte concentration determinations, while no quantitative information is required for interferant removal and compound identification.

A useful characteristic of extractive FTIR spectrometry is that it provides accurate field measurements for many compounds, but requires field calibration procedures involving only two compounds. The water vapor available in every ambient air sample serves to calibrate the wavenumber (x) axes of FTIR absorbance spectra; a single CTS gas serves to calibrate their concentration-related (y) axes. When these two field calibrations are combined with an appropriate reference spectral library describing additional compounds, the measurement capability of the technique is practically limited only by the quality and scope of the reference library. If the reference library is carefully prepared and properly employed, this characteristic can lead to greatly lowered field test costs, since the calibration materials need be handled only once and only in the laboratory.

D2. Reference and Field FTIR System Configurations

In the ideal case, the reference library can be prepared on the field instrument, but this is often impractical; the reference library is usually prepared on specific laboratory systems and employed in measurements made with many field systems. Reference libraries recorded on a specific instrument provide accurate quantitative analyses for spectra recorded on other instruments only when the configurations of the various systems are compatible. Table D1 lists compatibility considerations for the reference system configuration parameters.

D3. Wavenumber Standard Spectra

Except in extremely dry conditions, the IR absorption by water vapor in workspace air is detectable at even very short absorption path lengths. The wavenumber positions of water vapor indicated by the reference system allow the analyst to confirm the wavenumber accuracy of sample spectra recorded on a different FTIR system in the field. Reference spectra used for this purpose are referred to here as the wavenumber standard spectra.

Every spectrum in a reference library should be associated with a wavenumber standard spectrum collected under the identical system configuration; even when the reference FTIR system is in a stable environment, it is recommended that a wavenumber standard spectrum be recorded daily with the system.

Before recording reference spectra, the analyst should check the most recent wavenumber standard spectrum against previous wavenumber standard spectra in the library; see APPENDIX B, section B4 for recommended calculations. If the wavenumber reproducibility of the system is poor, the resulting reference spectra may not be suitable for quantitative use on other field systems.

Table D1. Reference and field system configuration parameters

Parameter	Requirements for Reference and Field Systems
Minimum instrumental linewidth	Reference MIL must be less than or equal to field MIL. See APPENDIX B, section B3 for MIL measurement technique.
Gas temperature	Reference temperature within 20 °C of field temperature. Density corrections based on ideal gas law are accurate over only this narrow temperature range and their exact accuracy is compound-dependent.
Gas pressure	Reference pressure within 20% of absolute field pressure. Pressure corrections based on ideal gas law are accurate over at least this range, but their accuracy is compound-dependent. Atmospheric pressure is recommended for all measurements.
Apodization function	Reference and field apodization functions must be the same. A single set of reference interferograms (background and sample) can be used to generate a multiple sets of absorbance spectra using different apodization functions.
Zero filling factor	Reference and field zero filling factors must be the same. A single set of reference interferograms (background and sample) recorded with no zero filling can be used to generate a multiple set of absorbance spectra using different zero filling factors.
Wavenumber accuracy	Characterized by the position of water absorption bands in a wavenumber standard spectrum (see below); if additions to an existing library are being made, care must be taken to match the x-axes of all spectra as closely as possible.
Integration time	Reference integration times (for both background and sample interferograms) should be greater than or equal to expected field integration times. For reference libraries, the longest practical integration time is recommended.
Detector type and serial number	If an MCT or other potentially non-linear detector is employed in the reference system, IR attenuation may be required to ensure linearity; see APPENDIX B, section B6; because each detector may exhibit linearity to a specific degree, the serial number of the detector should be included in any specification of the system configuration.

D4. Obtaining and Preparing Standard Reference Gases

The accuracy of any FTIR quantitative analysis is limited by the accuracy of the concentrations of the gas standards used in preparing the reference library. It is therefore important to use gas standards of the highest available quality. NIST-traceable gravimetric standards are available from many commercial sources and are quoted to 2% accuracy in many circumstances; EPA has also published guidance on the preparation of "EPA Protocol Gases" (see reference 15), though these are available for only a limited number of compounds. Users should obtain documentation from the gas vendors regarding the analytical techniques applied and the stability limits (concentration and time) of the compounds in the cylinders. When possible, an alternative analytical method should be used to verify the quoted cylinder concentrations, especially for compounds that are reactive, corrosive, or have relatively high boiling points.

If cylinder standards are not available for a compound, the analyst may prepare reference gases based on gravimetric, barometric, or dynamic methods. In any case, the related mass, pressure, and flow measurements should be made with NIST-traceable equipment whenever possible. In general, methods that provide a stream of standard gas (dynamic methods) provide more reliable results than static methods, since the concentrations of static gases are more prone to change when reactions between the standards and the sampling system or absorption cell surface can occur.

D5. Determining the Reference Absorption Path Length

The accuracy of any FTIR quantitative analysis is limited by the accuracy to which the path length of the absorption cell used in preparing the reference library is known. For single-pass absorption cells through which a collimated IR beam is passed, the path length can be physically measured to high accuracy. For multi-pass cells, the nominal path length can be estimated from the base path length and the number of passes. However, because focused beams and curved mirrors are required in multi-pass cells, the path length estimated in this fashion can differ significantly from the actual path length. Because of this, combinations of physical and spectroscopic measurements with multiple CTS gas standards (see below) and single-pass absorption cells should be employed to determine the actual path length of multi-pass absorption cells.

D6. Recording CTS Spectra

The CTS gas is used to characterize the absorption path lengths of the reference and field FTIR systems. Ethylene in nitrogen, at concentrations leading to between 100 ppm · m and 300 ppm · m CPP values for the systems, is recommended; for ethylene, spectra with ppm · m values greater than 300 begin to exhibit non-linear absorbance and must be carefully analyzed (see sections D8 and D9 below). Standards of this gas with 2% accuracy are readily available and both the EPA and NIST libraries contain ethylene spectra that can be used to link those libraries to measurements performed with field instruments. However, almost any other stable compound with appropriate IR absorption characteristics can be used in developing an independent reference library and for accurate field measurements.

In the field, CTS spectra must be recorded both before and after sample spectra are acquired using the same system configuration employed in recording the sample spectra (see steps 7 and 11 above).

When developing reference spectra, the analyst must record CTS spectra at least daily; each reference spectrum should be associated with at least one CTS spectrum. The analyst must use the same system configuration employed in recording the reference spectra, with one exception: The integration time used for the CTS spectra may be less than that used for the reference spectra, if the quality of the resulting CTS spectra is still sufficient for an accurate determination of the absorption path length. It is highly recommended that the analyst store all the interferograms from which the CTS absorbance spectra are generated, including all background interferograms. The interferometric data provide the most direct method of verifying the FFT calculations and/or adding reference absorbance spectra for other apodization function choices.

D7. Recording Reference Spectra

Before recording reference spectra, verify that the requirements specified for system checks, system configuration parameters, gas standards, absorbance path length determinations, and CTS spectra described in the pertinent sections of this appendix and Appendix B have been met. Additional checks of the sample gas pressure and temperature should also be made periodically as the spectra are recorded.

It is highly recommended that the analyst store all the interferograms from which the reference absorbance spectra are generated, including all background interferograms. The interferometric data provide the most direct method of verifying the FFT calculations and/or adding reference absorbance spectra for other apodization function choices.

Beer's law (Equation C1) describes the fundamental linearity of the infrared absorbance versus concentration. However, the resolution (and other) limitations of instruments typically used to generate field FTIR spectra often lead to non-linear behavior for many compounds, even at low absorbance levels. The expected accuracy of FTIR-based measurements results for a particular compound can be

ORGANIC & INORGANIC GASES by Extractive FTIR Spectrometry: METHOD 3800, Issue 2, dated 13 January 2016 - Page 30 of 44

achieved only when 1) the reference absorbance is characterized at a sufficient number of CPP values, up to some maximum value and 2) the sample absorbance associated with any compound represents a value lower than that of the maximum CCP value represented in the reference library for that compound.

For each analyte, the analyst should record two reference spectra at each of two concentration values (that is, at least four spectra) at a single absorption path length; the two concentrations should be separated by no more than a factor of 10, and a maximum factor of 5 is recommended. After recording these spectra, the analyst must 1) permanently record the system parameters and the maximum measured CPP and 2) characterize the linearity of the absorbance across the measured CPP range (see section D8). It may be necessary to record additional reference spectra for the analyte if either the absorbance linearity or maximum CPP value proves unsuitable for later field measurements.

D8. Linearity Checks

The performance of linearity checks on a set of reference spectra is an important aspect of FTIR spectrometry and is best illustrated by a practical example. The following example is based on a series of reference measurements performed on the compound tetrafluoroethylene, hereafter referred to as TFE.

Five absorbance spectra for TFE are shown in Figure D1. These spectra were recorded over the entire mid-IR wavenumber range, but only that portion of the spectra showing the most intense TFE absorption bands is included in the figure. Each of the spectra was calculated by mathematically averaging a number of TFE absorbance spectra recorded with the system configuration parameters given in Table D2, and a linear baseline correction was applied to each of these spectra over the range illustrated in Figure D1.

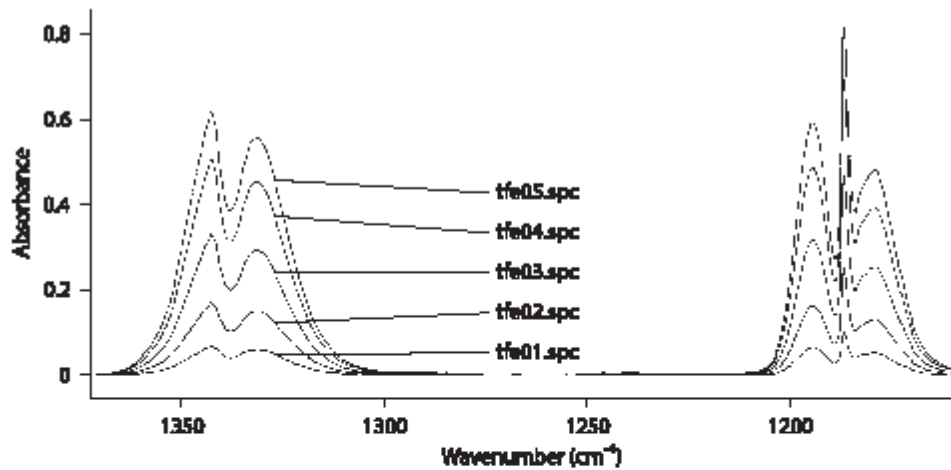


Figure D1. Reference absorbance spectra of TFE (x-axis truncated).

Table D2. System configuration parameters for TFE reference spectra (see Figure D1)

System Configuration Parameters	Values/Notes
MIL (cm ⁻¹)	0.5
Integration time (s)	1080 (120 s per spectrum × 9 spectra)
Absorption path length (m)	10.23
Gas temperature (°C)	15
Gas pressure (kPa)	101.3 ± 1.3 (760 mmHg ± 10 mmHg)
Apodization function	Triangular
Zero filling factor	Zero
Detector type	MCT
Detector gain (hardware)	Jumpers B, C, and D
Detector gain (software)	1
Reference CTS spectra	j2kety.spc
Wavenumber standard spectrum	j2kety.spc

The reference gas samples were generated by diluting with nitrogen the output of a single standard gas cylinder of TFE. The TFE concentration of the standard cylinder was determined (by the gas vendor) according to NIST-traceable gravimetric measurements and the flow rates of the cylinder gas were measured with a NIST-traceable volumetric device.

One technique to check for the linearity of this set is to form a normalized average of these five spectra and then use it in a linear analysis of the five original spectra. The normalization consists of dividing each spectrum by its CPP; these values, based on the CTS-derived path length of 10.23 m, are given with the actual gas concentrations and new spectral filenames in Table D3. Figure D2 illustrates the normalized spectra, all of which represent spectra of CPP values 1.00 ppm · m. These spectra are nearly equal to one another, as predicted by Beer's law. Only the spectrum tfe01n.spc, based on the original 25.53 ppm spectrum, is easily discernible from the other spectra in the figure.

Table D3. Normalization factors for TFE spectra

Original Spectrum	Concentration (ppm)	Concentration-Path Length Product (ppm · m)	Normalized Spectrum
tfe01.spc	2.50	25.5	tfe01n.spc
tfe02.spc	6.63	67.8	tfe02n.spc
tfe03.spc	13.3	133	tfe03n.spc
tfe04.spc	20.4	208	tfe04n.spc
tfe05.spc	25.1	257	tfe05n.spc

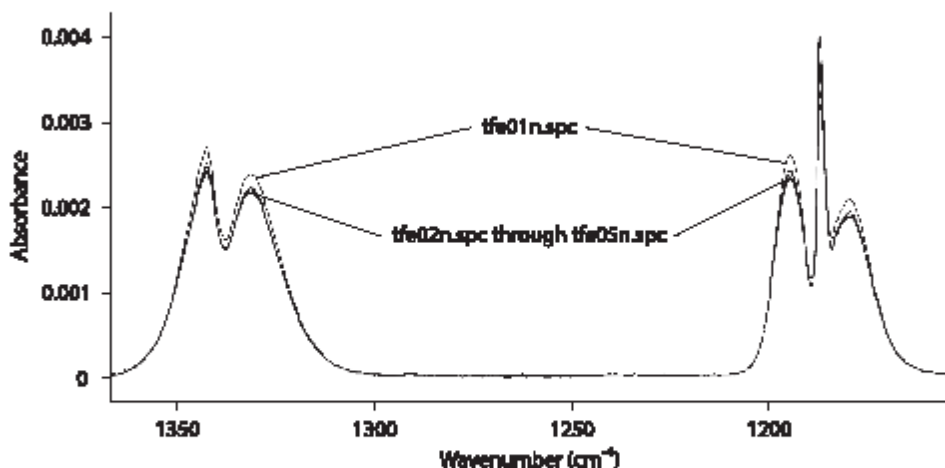


Figure D2. Normalized reference absorbance spectra for TFE.

Table D4 shows the results of a linear least-squares analysis using the *average* normalized spectrum as a single reference spectrum (with CPP 1.00 ppm · m) over the analytical range 1050 cm^{-1} to 1400 cm^{-1} . The bias in the linear method is clearly evident in the fourth column of the table, which indicates that the analysis yields concentrations that are slightly too high at the lowest concentration and slightly too low at the highest concentration. The average of the last column in the table, which represents the absolute percent difference between the actual and calculated concentrations, the “fractional calibration uncertainty” (FCU; see reference 3), is 3.2%. This value represents the average error over the concentration range for these reference spectra to be expected from the linear analysis up to the maximum CPP value used in the analysis (257 ppm · m). If additional accuracy is required, non-linear analyses or corrections such as those discussed above (Appendix B, section B6) can be employed.

Table D4. Results of linear least squares analysis for TFE reference spectra

TFE Reference Spectrum	Calculated Concentration (ppm)	Actual Concentration (ppm)	Actual – Calculated Concentration (ppm)	Absolute Percent Difference
tfe01.spc	2.69	2.50	0.19	7.7
tfe02.spc	6.64	6.63	0.01	0.2
tfe03.spc	12.8	13.0	-0.2	1.4
tfe04.spc	19.8	20.4	-0.6	2.9
tfe05.spc	24.2	25.1	-0.9	3.7

D9. Calculating the LOD

The estimated LODs are the concentrations — for the given system configuration, reference spectra, and analytical region — at which each compound’s absorbance area is equal to the RSA. For a specified system configuration and analytical region, an estimate of the LOD (L_p) for a compound can be made

ORGANIC & INORGANIC GASES by Extractive FTIR Spectrometry: METHOD 3800, Issue 2, dated 13 January 2016 - Page 33 of 44

from the absorbance area of a reference spectrum in that region (A_R , cm^{-1}), the reference spectrum CPP (P_C , ppm · m), the sample absorption path length (L , m), and the RSA values (A_S , cm^{-1}) as

$$L_D = \frac{P_C \times A_R}{L \times A_S} \quad (\text{Equation D1})$$

A simple trapezoidal approximation of A_R over the analytical region of interest, including baseline corrections when necessary, is suitable for the LOD estimate. The RSA is formed from the product of the FTIR system's typical root-mean-square noise level in absorbance and the width of the analytical region in cm^{-1} (see APPENDIX B, section B2); the RSA estimate should reflect the error incurred in subtracting known spectral interferences. APPENDIX E, section E1 presents detailed examples of RSA and LOD calculations.

D10. Using Existing Reference Libraries

The analyst may use any of the publicly available reference libraries for quantitative analyses, but it is strongly recommended that quantitative results for analytes be based only on spectra from libraries that meet the requirements discussed in this appendix. If the reference library consists of spectra recorded at a spectral resolution different from that of the field system, the analyst must 1) deresolve the spectra mathematically to that of the field data and 2) ensure that the library data are suitably linear over the desired measurement range *at the spectral resolution of the field system*.

APPENDIX E. EXAMPLE CALCULATIONS

This appendix uses an analysis of TFE and 1,1-difluoroethylene (DFE) in workplace air to illustrate the calculations of RSA and LODs. The topics of designing, applying and verifying, and correcting a spectral analysis are also addressed below.

The FTIR system configuration assumed for this set of calculations is given below. These parameters are consistent with the LOD values presented in Table 2.

System Configuration Parameters	Values/Notes
MIL:	0.5 cm^{-1}
Absorption path length:	10 m
Apodization function:	Triangular
Gas temperature:	293 K
Gas pressure:	101.3 kPa
Zero filling factor:	None
Wavenumbers of water bands:	1918 cm^{-1} and 2779 cm^{-1}
Reference library sources:	NIST, EPA
Integration time:	70 s (64 scans)
Detector type:	MCT
Detector gain - hardware:	Gain jumpers A, D, and H
Detector gain - software:	1.0

E1. RSA, Analysis Design, and LODs

The analysis is to be carried out in workspace air, so the only potential spectral interferences are due to water and carbon dioxide. Figure E1 illustrates example reference spectra of TFE, DFE, and water. (The water spectrum shown is typical of workspace air samples; carbon dioxide does not absorb in any of the spectrum. As a result, the limited spectral region shown in Figure E2 is actually of the greatest interest for an analysis of DFE and TFE in workspace air.

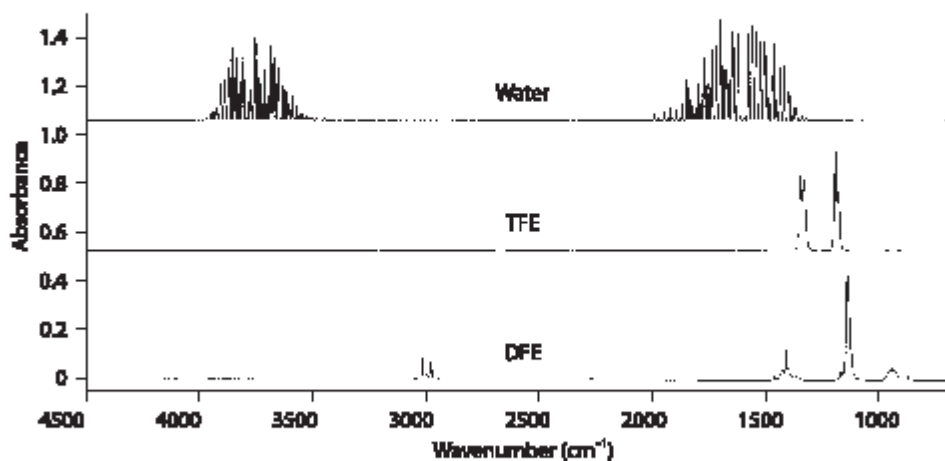


Figure E1. Absorbance reference spectra of TFE, DFE, and water.

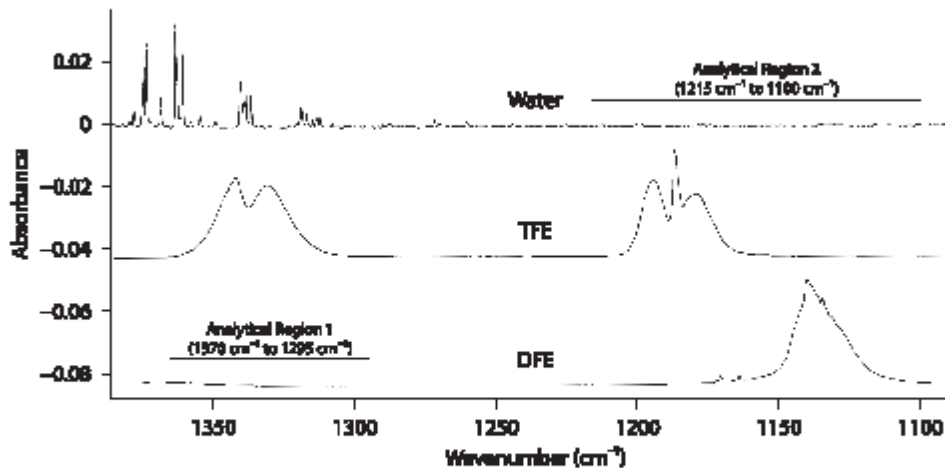


Figure E2. Possible analytical regions.

Shown in greater detail in Figure E2 are the three reference spectra and two possible analytical regions. Analytical region 1, from 1370 cm^{-1} to 1295 cm^{-1} , includes water bands that interfere with the TFE absorbance in the sample spectra. Analytical Region 2 (1215 cm^{-1} to 1100 cm^{-1}) may be the best choice for analyzing samples for both TFE and DFE (though the weaker features near 3000 cm^{-1} remain an option for DFE); it avoids the TFE interference with water, but necessarily includes some spectral overlap between the two analytes. Until the relative TFE, DFE, and water concentrations in the samples are known, it is unclear which of the two regions will provide better concentration estimates for TFE, so calculations for both regions are described below.

Estimation of the LODs for TFE and DFE requires a calculation of the RSA in the actual sample spectra over the selected analytical regions. The RSA represents an estimate, based on the assumed sample matrix and available reference spectra, of the residual absorbance (see Equation C6) that will be used to calculate the concentration uncertainties from the actual sample spectra.

The reader should note that the RSA and derived LOD are only estimates. If the actual sample matrix differs substantially from that of the sample matrix assumed in the performance of these estimates, the actual concentration uncertainties and LODs may differ substantially from the RSA and LOD values obtained in the calculations described below. For workplace air samples, water is the only interfering compound that is certain to appear in any of the analytical regions considered below. A realistic estimate of the RSA is therefore available by forming the mathematical difference of two water spectra — of substantially different water concentrations — recorded using the same FTIR system configuration. For each analyte, this estimate assumes that only water and that analyte will absorb substantially in the actual sample spectra. Later analyses based on the actual sample matrix could lead to either lower or higher concentration, uncertainty, and LOD estimates; examples of such analyses are detailed below.

Figures E3 and E4 illustrate two absorbance spectra recorded using the system configuration described above. They represent spectra of workspace air at approximately 20% and 40% relative humidity. The upper trace in each figure is slightly offset for clarity.

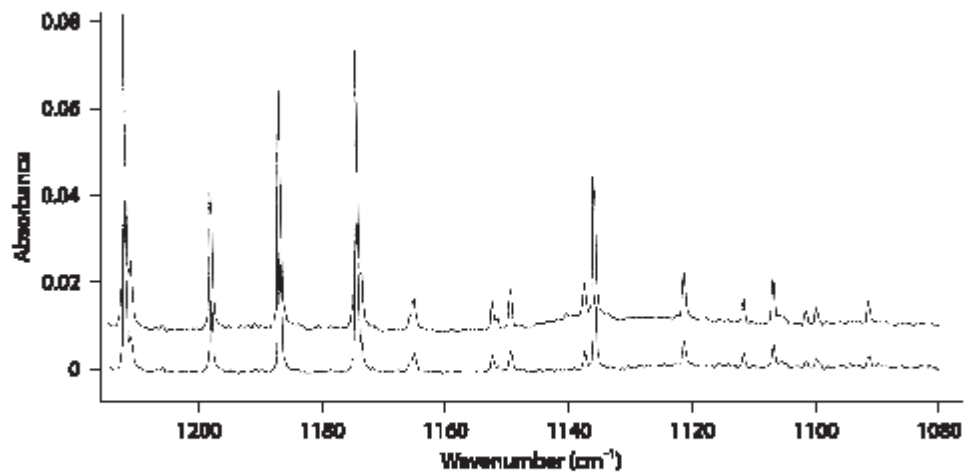


Figure E3. Water spectra 1215 cm^{-1} to 1080 cm^{-1} .

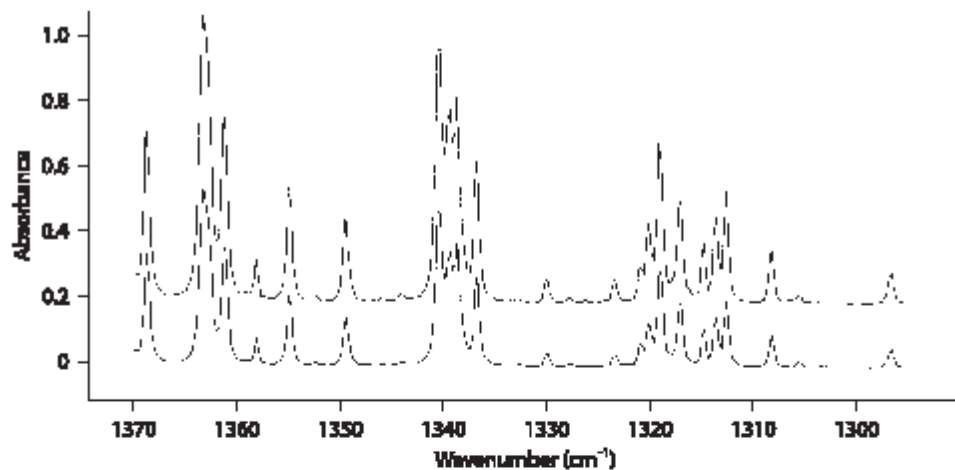


Figure E4. Water spectra 1370 cm^{-1} to 1295 cm^{-1} .

Figure E5 shows two residual spectra formed by subtracting scaled versions of the lower-absorbance spectrum from the higher-absorbance spectrum. The scaling factors were determined in independent LSF analyses over the two analytical regions. Linear baseline corrections (offset and slope) were also determined during the analyses, so the mean value of each residual spectrum is zero. (These calculations were performed by using the ANOVA data analysis tool in Microsoft Excel 97). The RSA values for the residual spectra are defined in Equation C2 and the related calculations are presented in Table E1. (The calculations also were performed in the program Excel by applying the function STDEV to the regression residuals.)

ORGANIC & INORGANIC GASES by Extractive FTIR Spectrometry: METHOD 3800, Issue 2, dated 13 January 2016 - Page 37 of 44

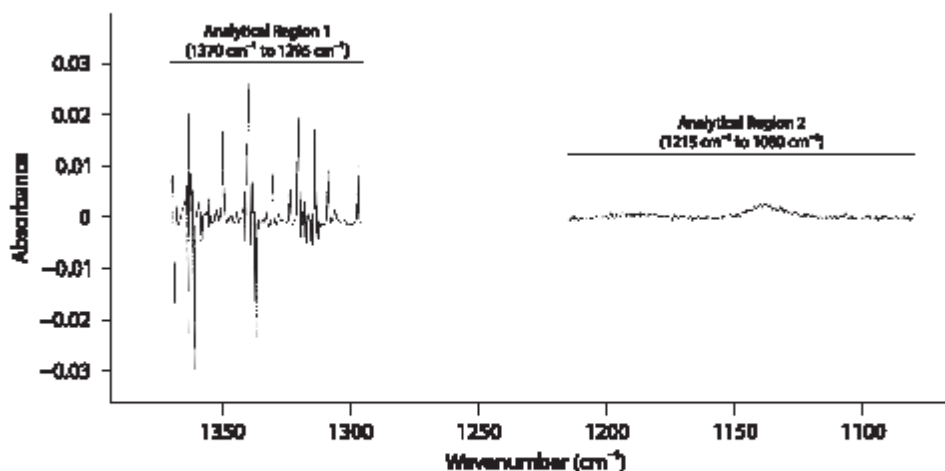


Figure E5. Water residual spectra.

Table E1. Results of RSA analysis from water reference spectra

Analytical Region (cm ⁻¹)	Calculated Scaling Factor	Scaling Factor Uncertainty (1σ)	Residual RMS Standard Deviation (Absorbance)	RSA; Equation B2 (cm ⁻¹)
1370 to 1295	1.636	0.003	0.00575	0.431
1215 to 1080	1.870	0.008	0.00069	0.093

An estimate of the LODs (L_D , ppm) for the two compounds — for the specified system configuration — can be made from the absorbance areas of the reference spectra over these analytical ranges (A_R , cm⁻¹), the reference spectra CPPs (P_{CP} , ppm · m), the sample absorption path length L (m), and the RSA values (A_{RS} , cm⁻¹) derived above.

The absorbance areas were determined using a standard trapezoidal approximation without baseline correction. (For these spectra, baseline corrections lead to values that differ from those quoted by less than 3% and have been neglected below.) Figure E6 shows the spectral features of TFE and DFE used to calculate the A_R for the reference spectra tfeav05.spc (CPP = 256.7 ppm · m) and dfeav05.spc (CPP = 197.8 ppm · m).

The estimated LODs are the concentrations — for the given system configuration, reference spectra, and analytical region — at which each compound's absorbance area is equal to the RSA. Mathematically, the LOD estimates are given by

$$L_D = \frac{P_{CP} \times A_{RS}}{L \times A_R} \quad \text{(Equation E1)}$$

Table E2 lists the pertinent quantities and resulting LODs for DFE and TFE in the two analytical regions considered. The results indicate that the analytical region from 1215 cm⁻¹ to 1080 cm⁻¹ is likely to provide the most reliable TFE concentrations.

ORGANIC & INORGANIC GASES by Extractive FTIR Spectrometry: METHOD 3800, Issue 2, dated 13 January 2016 - Page 38 of 44

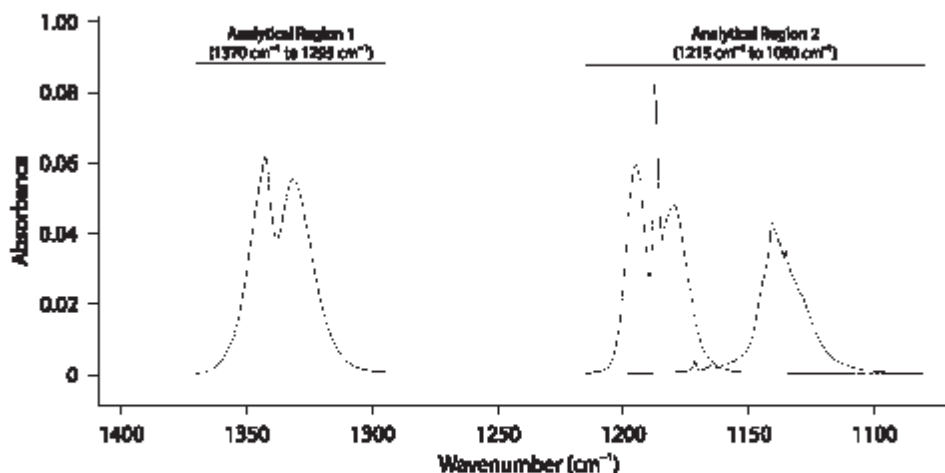


Figure E6. TFE and DFE spectra for absorbance area calculations.

Table E2. LODs for TFE and DFE from RSA analysis of water reference spectra

Analytical Region (cm ⁻¹)	Compound	Reference Spectra			System Configuration		
		File Name	CPP (ppm · m)	Absorbance Area (cm ⁻¹)	RSA (cm ⁻¹)	L (m)	Estimated LOD (ppm)
1370 to 1295	TFE	tfe05.spc	256.7	16.03	0.431	10.0	0.69
1215 to 1080	TFE	tfe05.spc	256.7	13.97	0.093	10.0	0.17
1215 to 1080	DFE	dfe05.spc	197.8	8.72	0.093	10.0	0.21

E2. LSF Determinations of TFE and DFE Concentrations

Presented in this section is a description of an LSF analysis for the two compounds TFE and DFE in ambient air samples. As is always the case before actual measurements are taken, no actual sample data for mixtures of the compounds in the assumed matrix (ambient air) were available as these analyses were performed. Accordingly, the following description is based on synthetic spectra generated from available reference spectra for TFE, DFE, and water.

In order to *not* overestimate the effectiveness of the FTIR technique, the noise levels in the synthetic sample spectra were artificially raised and the reference spectra used are not those most likely to provide an optimal analysis. This is the most prudent course available to an analyst attempting to predict the performance of the FTIR method under essentially unknown conditions and it is the course recommended by the authors to analysts who find themselves in this common situation.

Estimates of the LOD for this sample matrix (see section E1) indicate that the analytical region from 1215 cm⁻¹ to 1080 cm⁻¹ will likely provide the most reliable TFE and DFE concentrations. The system configuration parameters used in those estimates are assumed to hold in the following description.

E2A. Generation and Analysis of Synthetic Sample Spectra of TFE and DFE

Table E3 describes the mathematical generation of synthetic samples for the following LSF analysis description. Each sample spectrum consists of the sum of scaled reference spectra for TFE (tfe4.spc, CPP = 208.3 ppm · m), DFE (dfeav05.spc, CPP = 197.8 ppm · m) and water (wat02bl.spc). The scaling factors indicated in Table E3 were used to generate synthetic sample spectra at the listed concentrations and the assumed absorption path length of 10.0 m.

Table E3. Parameters used to generate synthetic sample spectra containing TFE, DFE, and water

TFE Scaling Factor	TFE Synthetic Concentration (ppm)	DFE Scaling Factor	DFE Synthetic Concentration (ppm)	Water Scaling Factor	Synthetic Sample Spectrum File Name
0	0	0	0	0.6	S001.spc
0	0	0	0	1.2	S002.spc
1.200	25.0	1.264	25.0	0.6	S551.spc
1.200	25.0	0.253	5.00	0.6	S511.spc
0.240	5.00	1.264	25.0	0.6	S151.spc
1.200	25.0	1.264	25.0	1.2	S552.spc
1.200	25.0	0.253	5.00	1.2	S512.spc
0.240	5.00	1.264	25.0	1.2	S152.spc

A spectrum representing random absorbance noise was added to each synthetic spectrum. The noise spectrum was generated using the function RANDOM within the program GRAMS/32 V4.11 (Galactic, Inc.; see the Array Basic User's Guide, V4.1, page 316); similar functions are also available in other spreadsheet software programs. For the noise spectrum R, with discrete absorbance values R_i for wavenumbers $i = p$ to q , the root mean square (RMS) absorbance noise N_{rms} (see also Equation B2, which defines the RSA), calculated over the appropriate analytical region(s) according to

$$N_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=p}^q R_i^2}{q-p}}, \quad \text{(Equation E2)}$$

was 0.00034 in the region 1438 cm^{-1} to 1282 cm^{-1} ; this is very close to the value obtained from actual absorbance spectra (provided by MIDAC Corporation) recorded with the quoted system configuration in the region 1005 cm^{-1} to 932 cm^{-1} . The synthetic spectra represent four different mixtures of TFE and DFE (including one "mixture" that contains neither compound), each at two different moisture levels.

Table E4 lists the results of a LSF analysis (program 4FTIMD V15, Rho Squared; see reference 14) for TFE, DFE, and water in the analytical region 1215 cm^{-1} to 1080 cm^{-1} using the reference spectral files TFE3.spc (CPP = 133.2 ppm · m), dfeav04.spc (CPP = 133.3 ppm · m), and wat01bl.spc. Note that these are not the same reference spectra that were used in the generation of the synthetic sample spectra and that the results for water are in arbitrary units. The analysis included the determination of two baseline correction parameters along with the compound concentrations.

Table E4. Original LSF results for original synthetic sample spectra containing TFE, DFE, and water

Synthetic Sample Spectrum File Name	TFE*			DFE [†]			Water [‡]	
	Synthetic Concentration (ppm)	LSF Result (ppm)	LSF 3σ Uncertainty (%)	Synthetic Concentration (ppm)	LSF Result (ppm)	LSF 3σ Uncertainty (%)	LSF Result (arbitrary)	LSF 3σ Uncertainty (%)
S001.spc	0	0.02	52.5	0	0.07	13.7	1.12	1.23
S002.spc	0	0.03	32.2	0	0.14	8.95	2.24	0.80
S551.spc	25.0	24.41	0.26	25.0	24.30	0.29	0.87	11.8
S511.spc	25.0	24.43	0.25	5.00	4.88	1.43	0.87	11.5
S151.spc	5.00	4.88	0.41	25.0	24.33	0.09	1.07	3.04
S552.spc	25.0	24.43	0.26	25.0	24.35	0.29	1.99	5.20
S512.spc	25.0	24.45	0.26	5.00	4.95	1.43	1.99	5.11
S152.spc	5.00	4.90	0.43	25.0	24.39	0.10	2.19	1.56

*For TFE, excluding samples S001 and S002, the average difference between the synthetic concentration and the LSF result was 2.24%. The average 3σ uncertainty was 0.31%.

†For DFE, excluding samples S001 and S002, the average difference between the synthetic concentration and the LSF result was 2.34%. The average 3σ uncertainty was 0.61%.

‡For water, excluding samples S001 and S002, the average 3σ uncertainty was 6.38%.

The LSF results for the non-zero TFE and DFE spectra are consistently good, being different from the synthetic concentrations less than 3% in every case. The concentration uncertainties listed in Table E4 are the statistically determined 3σ values from the LSF analyses. These percent uncertainty parameters and the visual appearance of the LSF residual spectra are important indicators of the quality of the least squares analysis and are discussed further in the following section.

The TFE and DFE results for the two synthetic spectra that contain no absorption features of TFE and DFE (S001 and S002) are of interest and importance. The LSF concentration results are small. (Their maximum is 0.14 ppm). They are smaller in each case than the LOD estimates of Table E2 and their corresponding 3σ uncertainties from this LSF analysis are smaller still. Unfortunately, no consensus exists on the exact mathematical relationship between the LODs calculated as described in this document and the 3σ concentration uncertainties. This statement is supported by the contents of section A2 in reference 4 — a consensus document — that prescribes three different methods for calculating LODs (or, in the terminology of reference 4, "minimum detectable concentrations"). These three prescriptions include one similar to the LOD method prescribed in this document and one that is based on the concentration uncertainties derived from spectra similar to S001 and S002. In this limited example, two of the three prescriptions included in reference 4 provide very different results and they indicate that the LOD calculation described in this document provides the most conservative estimate — that is, the highest estimate — of the three LOD prescriptions of reference 4.

E2B. Analyses of Synthetic Sample Spectra with an Interfering Compound

Every compound-specific quantitative analytical technique, including FTIR spectrometry, can fail to provide accurate results when interfering compounds appear in a sample. However, the results of a mathematical FTIR spectral analysis designed for a particular set of compounds provides clues to its failure in the presence of interferants. An experienced analyst can often adjust the analysis to accommodate the interferants and provide accurate results.

To illustrate this important aspect of FTIR spectrometry, a synthetic interference was introduced to the spectra described in Table E3. Scaled versions of a reference spectrum (hfpav06.spc, 256.6 ppm · m) of the compound hexafluoropropylene (HFP), representing the compound at two concentrations (5.00 and 10.0 ppm), were added to the original synthetic spectra. The resulting final synthetic sample spectra

ORGANIC & INORGANIC GASES by Extractive FTIR Spectrometry: METHOD 3800, Issue 2, dated 13 January 2016 - Page 41 of 44

are described in Table E5 below. The least squares analysis described above for TFE and DFE only, when applied to these spectra containing spectral features of HFP, gives the results shown in Table E6 below.

Table E5. Parameters used to generate synthetic sample spectra containing TFE, DFE, water, and HFP

Original Synthetic Sample Spectrum File Name	HFP Scaling Factor	HFP Synthetic Concentration (ppm)	Final Synthetic Sample Spectrum File Name
S001.spc	0.195	5.00	S0011.spc
S002.spc	0.390	10.0	S0022.spc
S551.spc	0.195	5.00	S5511.spc
S151.spc	0.195	5.00	S1511.spc
S512.spc	0.195	5.00	S5121.spc
S511.spc	0.390	10.0	S5112.spc
S552.spc	0.390	10.0	S5522.spc
S152.spc	0.390	10.0	S1522.spc

Table E6. Original LSF results for final synthetic sample spectra containing TFE, DFE, water, and HFP

Synthetic Sample Spectrum File Name	TFE*			DFE [†]			Water [‡]	
	Synthetic Concentration (ppm)	LSF Result (ppm)	LSF 3σ Uncertainty (%)	Synthetic Concentration (ppm)	LSF Result (ppm)	LSF 3σ Uncertainty (%)	LSF Result (arbitrary)	LSF 3σ Uncertainty (%)
S0011.spc	0	1.00	39.6	0	-1.58	26.5	1.65	0.89
S0022.spc	0	2.01	39.5	0	-3.16	26.4	3.29	1.78
S5511.spc	25.0	25.06	1.51	25.0	22.65	1.89	1.43	43.3
S5112.spc	25.0	25.73	2.90	5.00	1.57	53.8	1.99	61.4
S1511.spc	5.00	5.53	6.64	25.0	22.67	1.84	1.63	37.0
S5522.spc	25.0	25.73	2.90	25.0	21.05	4.01	3.10	39.2
S5121.spc	25.0	25.09	1.52	5.00	3.29	13.1	2.55	24.4
S1522.spc	5.00	6.20	11.87	25.0	21.09	3.96	3.30	36.4

*For TFE, excluding samples S001 and S002, the average 3σ uncertainty was 4.56%.

†For DFE, excluding samples S001 and S002, the average 3σ uncertainty was 13.1%.

‡For water, excluding samples S001 and S002, the average 3σ uncertainty was 40.3%.

The average 3σ uncertainties shown in Table E4 (those of the original LSF analysis *without* HFP interference) and Table E6 (those of the original LSF analysis *with* HFP interference) are clearly quite different. Averaged over the six synthetic spectra containing TFE and DFE in each case, the (absolute) percent concentration uncertainties for TFE, DFE, and water are greater for the spectra with HFP interference. For TFE and DFE, the average percent uncertainties of Table E6 are over ten times greater than those of Table E4. This exercise shows that:

- For sample spectra containing substantial TFE and DFE concentrations, the HFP interference causes large increases in the TFE and DFE relative absolute concentration uncertainties.
- For sample spectra containing low or zero concentrations TFE and DFE, the relative absolute uncertainties are NOT a reliable indicator of the HFP interference. However, for such spectra, the concentration results themselves are often clearly unreliable; note that the DFE concentration

results are negative *and* large compared to the LOD estimate for this compound. (Note also that negative concentration results that are *small* compared to the LOD are statistically valid and do not necessarily indicate a failure of the analysis.)

If the concentration results show anomalies such as those noted above, the residual spectra from the analyses will also exhibit anomalous behavior. This is illustrated in Figure E7, which shows the residual spectra for four analyses. Compared to the residual spectra resulting from analyses of spectra without the HFP interference, those with HFP interference show large absorbance features that cannot be modeled by the three reference spectra employed. The analyst needs to identify the interfering compound before proceeding. This can often be done by visually comparing the suspect residual spectra to reference spectra of a number of likely interferants, as illustrated in Figure E8.

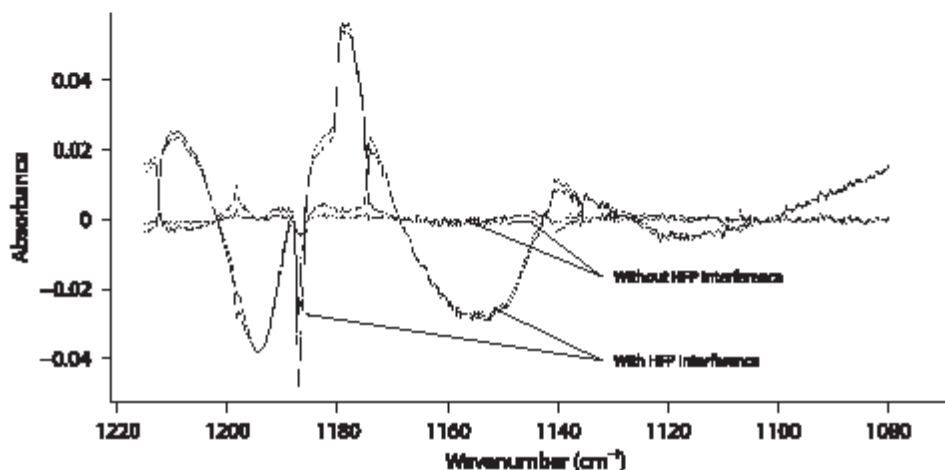


Figure E7. Residual spectra with and without HFP Interference.

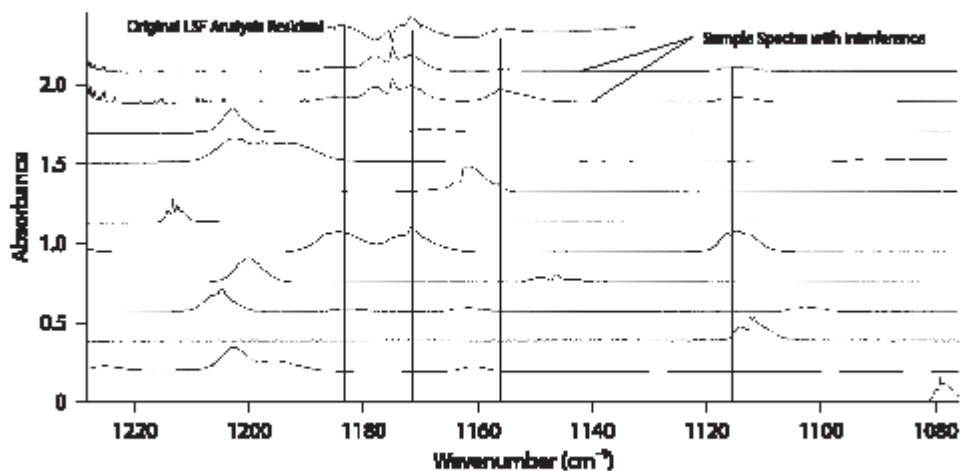


Figure E8. Comparisons of residual, sample, and reference spectra.

ORGANIC & INORGANIC GASES by Extractive FTIR Spectrometry: METHOD 3800, Issue 2, dated 13 January 2016 - Page 43 of 44

Figure E8 shows that the positions of three major relative maxima in the residual spectrum (top trace) correspond well to only one of the nine candidate reference spectra in the lower traces of the figure. (The nine spectra shown are all of light, partially or fully fluorinated hydrocarbons.) An additional absorbance band from this single reference spectrum also corresponds to a large peak in both of the sample spectra (second and third traces from top of the figure).

A closer examination of this reference spectrum — that of HFP, of course — is illustrated in Figure E9. It clearly shows a close relationship between the shape of the residual spectrum and the absorption features of HFP. The relationship is not exact because the sample spectrum has had incorrect amounts of the compounds TFE and DFE subtracted and this distorts the residual spectrum.

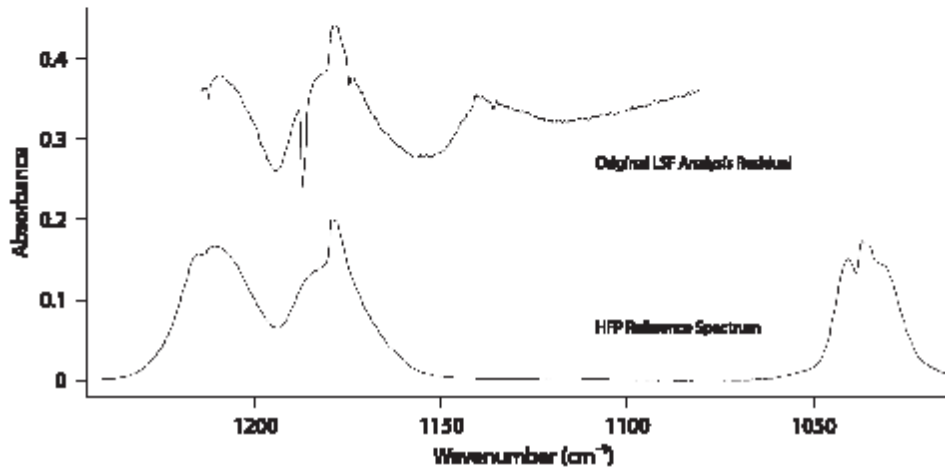


Figure E9. Original LSF residual and HFP reference spectra.

Though this identification is tentative, it can be tested by including HFP in the LSF analysis. Table E7 shows the TFE, DFE, and water concentrations resulting from an analysis identical to those described above except for the addition of HFP as a fourth compound. (As usual, an HFP reference spectrum different from the one used to add the synthetic interference was employed in the analysis.) To facilitate comparisons with the preceding tables, the HFP results have been excluded from Table E7; they were in all cases similar in quality to those obtained for the other compounds.

Table E7. Final LSF results for final synthetic sample spectra containing TFE, DFE, water, and HFP

Synthetic Sample Spectrum File Name	TFE*			DFE [†]			Water [‡]	
	Synthetic Concentration (ppm)	LSF Result (ppm)	LSF 3 σ Uncertainty (%)	Synthetic Concentration (ppm)	LSF Result (ppm)	LSF 3 σ Uncertainty (%)	LSF Result (arbitrary)	LSF 3 σ Uncertainty (%)
S0011.spc	0	1.00	39.6	0	-1.58	26.5	1.65	0.89
S0022.spc	0	2.01	39.5	0	-3.16	26.4	3.29	1.78
S5511.spc	25.0	24.43	0.27	25.0	24.27	0.33	0.87	12.1
S5112.spc	25.0	24.45	0.27	5.00	4.81	1.72	0.88	12.34
S1511.spc	5.00	4.91	0.44	25.0	24.27	0.11	1.08	3.23
S5522.spc	25.0	24.46	0.28	25.0	24.27	0.35	1.99	5.51
S5121.spc	25.0	24.45	0.27	5.00	4.92	1.63	1.99	5.25
S1522.spc	5.00	4.94	0.57	25.0	24.29	0.14	2.20	2.05

*For TFE, excluding samples S0011 and S0022, the average 3 σ uncertainty was 0.35%.

†For DFE, excluding samples S0011 and S0022, the average 3 σ uncertainty was 0.71%.

‡For water, excluding samples S0011 and S0022, the average 3 σ uncertainty was 6.74%.

The results show that inclusion of HFP in the analysis yields results of the original (high) quality shown in Table E3 for TFE, DFE, and water. The percent relative uncertainties are slightly higher in the final analysis than in the original analysis; this is to be expected because the same amount of spectral information is being used to determine an additional parameter in the final analysis. The quality of the analysis could probably be further improved by extending the analytical region to include the entire HFP absorbance band shown in Figure E9.

7.3. Anexo 2 – Questionário European Community Respiratory Health Survey I [55]

ECRHS APPENDIX B 1 Main Questionnaire

Area number	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	1-3
Personal number	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	4-8
Sample	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	9
Date	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	10-15
	DAY	MONTH	YEAR	

I AM GOING TO ASK YOU SOME QUESTIONS. AT FIRST THESE WILL BE MOSTLY ABOUT YOUR BREATHING. WHEREVER POSSIBLE, I WOULD LIKE YOU TO ANSWER 'YES' OR 'NO'.

Wheeze and tightness in the chest

CARD 2

1. Have you had wheezing or whistling in your chest at any time in the last 12 months? NO YES 16

IF 'NO' GO TO QUESTION 2, IF 'YES':

1.1 Have you been at all breathless when the wheezing noise was present? NO YES 17

1.2. Have you had this wheezing or whistling when you did *not* have a cold? NO YES 18

2. Have you woken up with a feeling of tightness in your chest at any time in the last 12 months? NO YES 19

Shortness of breath

3. Have you had an attack of shortness of breath that came on during the day when you were at rest at any time in the last 12 months? NO YES 20

4. Have you had an attack of shortness of breath that came on *following* strenuous activity at any time in the last 12 months? NO YES 21

5. Have you been woken by an attack of shortness of breath at any time in the last 12 months? NO YES 22

Cough and phlegm from the chest

6. Have you been woken by an attack of coughing at any time in the last 12 months? NO YES 23

7. Do you *usually* cough first thing in the morning in the winter? NO YES 24
 [IF DOUBTFUL, USE QUESTION 8.1 TO CONFIRM]

8. Do you *usually* cough during the day, or at night, in the winter? NO YES 25

IF 'NO' GO TO QUESTION 9, IF 'YES':

8.1 Do you cough like this on most days for as much as three months each year? NO YES 26

ECRHS APPENDIX B 1 Main Questionnaire

9. Do you *usually* bring up any phlegm from your chest first thing in the morning in the winter? [IF DOUBTFUL, USE QUESTION 10.1 TO CONFIRM] NO YES
 27

10. Do you *usually* bring up any phlegm from your chest during the day, or at night, in the winter? NO YES
 28

IF 'NO' GO TO QUESTION 11, IF 'YES':

10.1 Do you bring up phlegm like this on most days for as much as three months each year? NO YES
 29

Breathing

11. Do you ever have trouble with your breathing? NO YES
 30

IF 'NO' GO TO QUESTION 12, IF 'YES':

11.1 Do you have this trouble

- | | | |
|--|----------------------------|----|
| | TICK ONE BOX ONLY | |
| a) continuously so that your breathing is never quite right? | 1 <input type="checkbox"/> | |
| b) repeatedly, but it always gets completely better? | 2 <input type="checkbox"/> | |
| c) only rarely? | 3 <input type="checkbox"/> | 31 |

12. Are you disabled from walking by a condition *other than* heart or lung disease? NO YES
 32

IF 'YES' STATE CONDITION _____ AND GO TO QUESTION 13, IF 'NO':

12.1 Are you troubled by shortness of breath when hurrying on level ground or walking up a slight hill? NO YES
 33

IF 'NO' GO TO QUESTION 13, IF 'YES':

12.1.1 Do you get short of breath walking with other people of your own age on level ground? NO YES
 34

IF 'NO' GO TO QUESTION 13, IF 'YES':

12.1.1.1 Do you have to stop for breath when walking at your own pace on level ground? NO YES
 35

Asthma

13. Have you ever had asthma? NO YES
 36

IF 'NO' GO TO QUESTION 14, IF 'YES':

13.1 Was this confirmed by a doctor? NO YES
 37

ECRHS APPENDIX B 1 Main Questionnaire

13.2 How old were you when you had your first attack of asthma? YEARS
 38-39

13.3 How old were you when you had your most recent attack of asthma? YEARS
 40-41

13.4.1-6 Which months of the year do you usually have attacks of asthma?

	NO	YES	
13.4.1 January / February	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	42
13.4.2 March / April	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	43
13.4.3 May / June	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	44
13.4.4 July / August	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	45
13.4.5 September / October	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	46
13.4.6 November / December	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	47

13.5 Have you had an attack of asthma in the last 12 months? NO YES
 48

IF 'NO' GO TO QUESTION 13.6, IF 'YES':

13.5.1 How many attacks of asthma have you had in the last 12 months? NUMBER
 49-50

13.6 Are you currently taking any medicines, including inhalers, aerosols or tablets, for asthma? NO YES
 51

Other conditions

14. Do you have any nasal allergies, including hay fever? NO YES
 52

15. Have you ever had eczema or any kind of skin allergy? NO YES
 53

16. Are you allergic to any insect stings or bites? NO YES
 54

IF 'NO' GO TO QUESTION 17, IF 'YES':

16.1 Which insect? _____ 55-56

16.2.1-3 What kind of reaction do you have?

	NO	YES	
16.2.1 breathing difficulty, feeling faint, nausea or fever	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	57
16.2.2 redness, itching or swelling at the site of the sting	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	58
16.2.3 other: _____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	59

17. Have you ever had any difficulty with your breathing after taking medicines? NO YES
 60

IF 'NO' GO TO QUESTION 18, IF 'YES':

ECRHS APPENDIX B 1 Main Questionnaire

17.1 Which medicines? _____ 1 61
 2 62

Your parents' smoking

18. Did your father ever smoke regularly during your childhood? NO YES DONT KNOW 63

19. Did your mother ever smoke regularly during your childhood, or before you were born? NO YES DONT KNOW 64

IF 'NO' OR 'DONT KNOW' GO TO QUESTION 20, IF 'YES':

19.1 When your mother was pregnant, in particular with you, did she
 a) stop smoking before pregnancy? TICK ONE BOX ONLY 1
 b) cut down or stop during pregnancy? 2
 c) smoke as usual during pregnancy? 3
 d) don't know 4 65

More about yourself

20. When were you born? DAY MONTH YEAR 66-71

21. What country were you born in? _____ 72-74

22. Are you male or female? MALE FEMALE 75

23. How many brothers do or did you have? NUMBER 76-77

INTERVIEW TYPE?

At centre face to face TICK ONE BOX ONLY 1
 At home face to face 2
 By telephone 3 78

23. continued... CARD NUMBER 79-80

IF 'NONE' GO TO QUESTION 24, IF 'YES':

23.1 How many *older* brothers? CARD 3 DUPLICATE 1-9 NUMBER 10-11
 23.2 How many *younger* brothers? 12-13
 23.3 How many of your brothers ever had asthma? 14-15
 23.4 How many of your *other* brothers ever had eczema, skin or nasal allergy or hay fever? NUMBER 16-17
 NUMBER

ECRHS APPENDIX B 1 Main Questionnaire

24. How many sisters do or did you have? 18-19
 IF 'NONE' GO TO QUESTION 25, IF 'YES':

24.1 How many *older* sisters? 20-21
 24.2 How many *younger* sisters? 22-23
 24.3 How many of your sisters ever had asthma? 24-25
 24.4 How many of your *other* sisters ever had eczema, skin or nasal allergy or hay fever? 26-27

25. Did your mother ever have asthma? NO YES DONT KNOW 28

26. Did your mother ever have eczema, skin or nasal allergy or hay fever? NO YES DONT KNOW 29

27. Did your father ever have asthma? NO YES DONT KNOW 30

28. Did your father ever have eczema, skin or nasal allergy or hay fever? NO YES DONT KNOW 31

29. Did you regularly share your bedroom with any *older* children before the age of five years? NO YES DONT KNOW 32

30. Did you go to a school, play-school or nursery with *older* children before the age of five years? NO YES DONT KNOW 33

31. Did you have a serious respiratory infection before the age of five years? NO YES DONT KNOW 34

32. Are you a full time student? NO YES 35

IF 'YES' GO TO QUESTION 32.7, IF 'NO':

32.1 At what age did you complete full time education? YEARS 36-37

32.2 Are you currently employed or self-employed? NO YES 38

IF 'YES' GO TO QUESTION 32.3, IF 'NO':

32.2.1 Are you currently looking for a job? NO YES 39

32.3 What is your current or most recent job? [Be as precise as possible]
 _____ 40-42

32.4 Are you or were you 40-42
 TICK ONE BOX ONLY

ECRHS APPENDIX B 1 Main Questionnaire

- a) a manager working for an employer? 1
- b) a foreman or supervisor working for an employer? 2
- c) working for an employer, but neither a manager, supervisor or foreman? 3
- d) self-employed? 4 43

32.5 Does being at work ever make your chest tight or wheezy? NO YES 44

32.6 Have you ever had to change or leave your job because it affected your breathing? NO YES 45

IF 'NO' GO TO QUESTION 32.7 IF 'YES':

32.6.1 What was this job? [Be as precise as possible]

_____ 46-48

32.7 Have you ever worked in a job which exposed you to vapours, gas, dust or fumes? NO YES 49

IF 'NO' GO TO QUESTION 33, IF 'YES':

32.7.1 What was or is this job? [Be as precise as possible]
 If current job write 'current job'

_____ 50-52

Your home

33. How many years have you lived in your present home? YEARS 53-54

34. How many years have you lived in _____? [Insert area name] YEARS 55-56

35. When was your present home built?

a) before 1960? 1

b) 1961-1970? 2

c) 1971-1980? 3

d) 1981 or later? 4

e) don't know 5 57

36. Which best describes the building in which you live?

a) a mobile home or trailer? 1

b) a one family house detached from any other house? 2

c) a one family house attached to one or more houses? 3

d) a building for two families? 4

ECRHS APPENDIX B 1 Main Questionnaire

- e) a building for three or four families? 5
- f) a building for five or more families? 6
- g) a boat, tent or van 7
- e) other: _____ 8 58

37.1-3 Does your home have any of the following?

- | | NO | YES | |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|----|
| 37.1 central heating | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 59 |
| 37.2 ducted air heating | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 60 |
| 37.3 air conditioning | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 61 |

38.1-7 Which of the following fuels do you use for heating or for hot water?

- | | NO | YES | |
|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|----|
| 38.1 open coal, coke or wood fire | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 62 |
| 38.2 open gas fire | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 63 |
| 38.3 electric heater | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 64 |
| 38.4 paraffin heater | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 65 |
| 38.5 gas-fired boiler | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 66 |
| 38.6 oil-fired boiler | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 67 |
| 38.7 other: _____ | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 68 |

39. What kind of stove do you *mostly* use for cooking?

- | | TICK ONE BOX ONLY | | |
|-------------------------------------|-------------------|--------------------------|----|
| a) coal, coke or wood (solid fuel)? | 1 | <input type="checkbox"/> | 69 |
| b) gas? | 2 | <input type="checkbox"/> | |
| c) electric? | 3 | <input type="checkbox"/> | |
| d) paraffin? | 4 | <input type="checkbox"/> | |
| e) other: _____ | 5 | <input type="checkbox"/> | |

40. Do you have an extractor fan over the cooker?

- | NO | YES | DON'T KNOW | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 70 |

IF 'NO' OR 'DON'T KNOW' GO TO QUESTION 41, IF 'YES':

40.1 When cooking, do you use the fan

- | | TICK ONE BOX ONLY | | |
|----------------------|-------------------|--------------------------|----|
| a) all of the time? | 1 | <input type="checkbox"/> | 71 |
| b) some of the time? | 2 | <input type="checkbox"/> | |
| c) none of the time? | 3 | <input type="checkbox"/> | |

40.2 Does the fan take the fumes outside the house?

- | NO | YES | DON'T KNOW | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 72 |

41.1-5 Does the room which you use most at home during the day

- | | NO | YES | |
|--|--------------------------|--------------------------|----|
| 41.1 have fitted carpets covering the whole floor? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 73 |

ECRHS APPENDIX B 1 Main Questionnaire

41.2 contain rugs?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	74
41.3 have double glazing?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	75
41.4 have curtains?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	76
41.5 have upholstered or soft furnishings?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	77
		BLANK	78
	CARD NUMBER	<input type="checkbox"/>	79-80
42.1-5 Does your bedroom		CARD 4	
		DUPLICATE 1-9	
42.1 have fitted carpets covering the whole floor?	<input type="checkbox"/>	NO	10
42.2 contain rugs?	<input type="checkbox"/>	YES	11
42.3 have double glazing?	<input type="checkbox"/>		12
42. continued...			
42.4 have curtains?	<input type="checkbox"/>	NO	13
42.5 have upholstered or soft furnishings?	<input type="checkbox"/>	YES	14
if 'NO' ask: Do you have a conventional mattress?			
if 'YES': code 'YES'			
43. Do you sleep with the windows open at night during winter?	<input type="checkbox"/>	NO	15
	<input type="checkbox"/>	YES	
IF 'NO' GO TO QUESTION 44, IF 'YES':			
43.1 Do you sleep with the windows open		TICK ONE	
a) all of the time?		BOX ONLY	
b) sometimes?		1	<input type="checkbox"/>
c) only occasionally?		2	<input type="checkbox"/>
		3	<input type="checkbox"/>
		DONT	16
44. Has there ever been any water damage to the building or its contents, for example, from broken pipes, leaks or floods?	<input type="checkbox"/>	NO	17
	<input type="checkbox"/>	YES	
	<input type="checkbox"/>	KNOW	
IF 'NO' OR 'DON'T KNOW' GO TO QUESTION 45, IF 'YES':			
44.1 Has there been any water damage in the last 12 months?	<input type="checkbox"/>	NO	18
	<input type="checkbox"/>	YES	
	<input type="checkbox"/>	DONT KNOW	
45. Do you have a basement or cellar?	<input type="checkbox"/>	NO	19
	<input type="checkbox"/>	YES	
IF 'NO' GO TO QUESTION 46, IF 'YES':			
45.1 Does water ever collect on the basement floor?	<input type="checkbox"/>	NO	20
	<input type="checkbox"/>	YES	
	<input type="checkbox"/>	DONT KNOW	
IF 'NO' OR 'DON'T KNOW' GO TO QUESTION 46, IF 'YES':			
45.1.1 Has this happened in the last 12 months?	<input type="checkbox"/>	NO	21
	<input type="checkbox"/>	YES	
	<input type="checkbox"/>	DONT	
46. Has there ever been any mould or mildew on any surface, other than	<input type="checkbox"/>	NO	
	<input type="checkbox"/>	YES	
	<input type="checkbox"/>	KNOW	

ECRHS APPENDIX B 1 Main Questionnaire

food, inside the home? 22

IF 'NO' OR 'DON'T KNOW' GO TO QUESTION 47, IF 'YES':

46.1.1-6 Which rooms have been affected?

	NO	YES	
46.1.1 bathroom(s)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	23
46.1.2 bedroom(s)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	24
46.1.3 living area(s)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	25
46.1.4 kitchen	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	26
46.1.5 basement or attic	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	27
46.1.6 other: _____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	28

46.2 Has there been mould or mildew on any surfaces inside the home in the last 12 months? NO YES 29

47. Do you use a humidifier, including any humidifier built into your heating system? NO YES DONT KNOW 30

IF 'NO' OR 'DON'T KNOW' GO TO QUESTION 48, IF 'YES':

47.1 What kind of humidifier do you use?

	TICK ONE BOX ONLY	
a) humidifier built into heating system	<input type="checkbox"/>	31
b) portable cold mist (ultrasonic or spinning disc)	<input type="checkbox"/>	
c) portable hot mist vaporiser	<input type="checkbox"/>	
d) other: _____	<input type="checkbox"/>	

47.2 Under what circumstances do you use your humidifier?
 ONE

	TICK ONE BOX ONLY	
a) only when someone is ill - in their room	<input type="checkbox"/>	32
b) to humidify the house	<input type="checkbox"/>	
d) other: _____	<input type="checkbox"/>	

Animals, dust and feathers

48. Do you keep a cat? NO YES 33

IF 'NO' GO TO QUESTION 49, IF 'YES':

48.1 Is your cat ever allowed into your bedroom? NO YES 34

48.2 Do all your cats stay outside the house? NO YES 35

49. Do you keep a dog? NO YES 36

IF 'NO' GO TO QUESTION 50, IF 'YES':

NO YES

ECRHS APPENDIX B 1 Main Questionnaire

49.1 Is your dog ever allowed into your bedroom?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	37
49.2 Do all your dogs stay outside the house?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	38
	NO	YES	
50. Do you keep any birds?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	39
IF 'NO' GO TO QUESTION 51, IF 'YES':			
	NO	YES	
50.1 Are any of these birds kept inside the house?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	40
51.1-12 When you were a child did anyone in your household keep any of the following pets?			
	NO	YES	
51.1 cats	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	41
51.2 dogs	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	42
51.3 horses	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	43
51.4 birds	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	44
51.5 guinea pigs	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	45
51.6 hamsters	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	46
51. continued...			
	NO	YES	
51.7 mice	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	47
51.8 rats	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	48
51.9 rabbits	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	49
51.10 gerbils	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	50
51.11 ferrets	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	51
51.12 other: _____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	52
52.1-6 When you are near animals, such as cats, dogs or horses, near feathers, including pillows, quilts or duvets, or in a dusty part of the house, do you <i>ever</i>			
	NO	YES	
52.1 start to cough?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	53
52.2 start to wheeze?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	54
52.3 get a feeling of tightness in your chest?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	55
52.4 start to feel short of breath?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	56
52.5 get a runny or stuffy nose or start to sneeze?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	57
52.6 get itchy or watering eyes?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	58
<u>Trees, grass, plants, flowers and pollen</u>			
53.1-6 When you are near trees, grass or flowers, or when there is a lot of pollen about, do you <i>ever</i>			
	NO	YES	
53.1 start to cough?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	59
53.2 start to wheeze?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	60
53.3 get a feeling of tightness in your chest?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	61

ECRHS APPENDIX B 1 Main Questionnaire

- 53.4 start to feel short of breath? 62
 53.5 get a runny or stuffy nose or start to sneeze? 63
 53.6 get itchy or watering eyes? 64

IF 'YES' TO ANY OF THE ABOVE:

- 53.1.1-4 Which time of year does this happen?
- | | NO | YES | |
|---------------|--------------------------|--------------------------|----|
| 53.1.1 winter | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 65 |
| 53.1.2 spring | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 66 |
| 53.1.3 summer | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 67 |
| 53.1.4 autumn | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 68 |

Diet

54. How often do you eat pre-packaged food, such as tinned food or pre-prepared frozen meals?
- | | TICK ONE BOX ONLY | | |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------|----|
| a) every day or most days | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | |
| b) at least once a week | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | |
| c) less than once a week | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 69 |

55. How often do you drink sweet fizzy drinks?
- | | TICK ONE BOX ONLY | | |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------|----|
| a) every day or most days | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | |
| b) at least once a week | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | |
| c) less than once a week | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 70 |

56. Do you take snacks between meals?
- | | NO | YES | |
|--|--------------------------|--------------------------|----|
| | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 71 |

IF 'NO' GO TO QUESTION 57, IF 'YES':

- 56.1-3 Which of the following would you have as a snack at least once a week?
- | | NO | YES | |
|---|--------------------------|--------------------------|----|
| 56.1 savoury biscuits or crisps | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 72 |
| 56.2 sweets, chocolates or sweet biscuits | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 73 |
| 56.3 fruit or vegetables | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 74 |

57. Have you ever had an illness or trouble caused by eating a *particular* food or foods?
- | | NO | YES | |
|--|--------------------------|--------------------------|----|
| | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 75 |

IF 'NO' GO TO QUESTION 58, IF 'YES':

- 57.1 Have you nearly always had the same illness or trouble after eating this type of food?
- | | NO | YES | |
|--|--------------------------|--------------------------|----|
| | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 76 |

BLANK 77-78

ECRHS APPENDIX B 1 Main Questionnaire

CARD NUMBER

--	--

 79-80

IF 'NO' GO TO QUESTION 58, IF 'YES':

57.1.1 What type of food was this? [List up to 3]

CARD 5
DUPLICATE 1-9

10-11
12-13
14-15

57.1.2.1-6 Did this illness or trouble include

57.1.2.1 a rash or itchy skin?	NO	YES	
57.1.2.2 diarrhoea or vomiting?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	16
57.1.2.3 runny or stuffy nose?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	17
57.1.2.4 severe headaches?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	18
57.1.2.5 breathlessness?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	19
57.1.2.6 other: _____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	20
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	21

Smoking

58. Have you ever smoked for as long as a year?

	NO	YES	
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	22

[‘YES’ means at least 20 packs of cigarettes or 12 oz (360 grams) of tobacco in a lifetime, or at least one cigarette per day or one cigar a week for one year]

ECRHS APPENDIX B 1 Main Questionnaire

IF 'NO' GO TO QUESTION 59, IF 'YES':

58.1 How old were you when you started smoking? YEARS
 23-24

58.2 Do you **now** smoke, as of *one month ago*? NO YES
 25

IF 'NO' GO TO QUESTION 58.3.1, IF 'YES':

58.2.1-4 How much do you **now** smoke on average

58.2.1 number of cigarettes per day NUMBER
 26-27

58.2.2 number of cigarillos per day 28-29

58.2.3 number of cigars a week 30-31

58.2.4 pipe tobacco in a) ounces / week 32-33

b) grams / week 34-36

58.3 Have you stopped or cut down smoking? NO YES
 37

IF 'NO' GO TO QUESTION 58.4, IF 'YES':

58.3.1 How old were you when you stopped or cut down smoking? YEARS
 38-39

58.3.2.1-4 *On average* of the entire time you smoked, before you stopped or cut down, how much did you smoke?

58.3.2.1 number of cigarettes per day NUMBER
 40-41

58.3.2.2 number of cigarillos per day 42-43

58.3.2.3 number of cigars a week 44-45

58.3.2.4 pipe tobacco in a) ounces / week 46-47

b) grams / week 48-50

58.4 Do you or did you inhale the smoke? NO YES
 51

59. Have you been **regularly** exposed to tobacco smoke in the last *12 months*? [*Regularly* means on most days or nights] NO YES
 52

IF 'NO' GO TO QUESTION 60, IF 'YES':

59.1 Not counting yourself, how many people in your household smoke regularly? NUMBER
 53-54

59.2 Do people smoke regularly in the room where you work? NO YES
 55

59.3 How many hours per day are you exposed to *other people's* tobacco smoke? HOURS
 56-57

Medicines and inhalers

ECRHS APPENDIX B 1 Main Questionnaire

60. Have you used any **inhaled** medicines to help your breathing at any time in the last *12 months*? NO YES 58

IF 'NO' GO TO QUESTION 61, IF 'YES':

60.1-6 Which of the following have you used in the last *12 months*? NO YES 59

60.1 **beta-2-agonist inhalers** 59

60.1.1 If used, which one? _____ 60-61

60.2 **non-specific adrenoreceptor agonist inhalers** 62

60.2.1 If used, which one? _____ 63

60.3 **anti-muscarinic inhalers** 64

60.3.1 If used, which one? _____ 65

60.4 **inhaled steroids** 66

60.4.1 If used, which one? _____ 67

60.5 **other inhalers (non-steroid, single drug)** 68

60.5.1 If used, which one? _____ 69

60.6 **inhaled compound inhalers** 70

60.6.1 If used, which one? _____ 71

61. Have you used any **pills, capsules, tablets or medicines, other than inhaled** medicines, to help your breathing at any time in the last *12 months*? NO YES 72

IF 'NO' GO TO QUESTION 62, IF 'YES':

61.1-6 Which of the following have you used in the last *12 months*? NO YES 73

61.1 **oral specific beta-2-agonists** 73

61.1.1 If used, which one? _____ 74

61.2 **oral non-specific adrenoreceptor agonists** 75

61.2.1 If used, which one? _____ 76

61.3 **oral anti-muscarinic drugs** 77

61.3.1 If used, which one? _____ 78

ECRHS APPENDIX B 1 Main Questionnaire

	CARD NUMBER	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	79-80
		CARD 8	
		DUPLICATE 1-9	
61.4 oral methylxanthines		NO <input type="checkbox"/> YES <input type="checkbox"/>	10
60.4.1 If used, which one? _____		<input type="checkbox"/>	11
61.5 oral steroids		NO <input type="checkbox"/> YES <input type="checkbox"/>	12
61.5.1 If used, which one? _____		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	13-14
61.6 oral antihistamines		NO <input type="checkbox"/> YES <input type="checkbox"/>	15
61.6.1 If used, which one? _____		<input type="checkbox"/>	16
61.7 oral compound bronchodilators (no sedatives)		NO <input type="checkbox"/> YES <input type="checkbox"/>	17
61.7.1 If used, which one? _____		<input type="checkbox"/>	18
61.8 oral compound bronchodilators with sedatives		NO <input type="checkbox"/> YES <input type="checkbox"/>	19
61.8.1 If used, which one? _____		<input type="checkbox"/>	20
61.9 other oral medications		NO <input type="checkbox"/> YES <input type="checkbox"/>	21
61.9.1 If used, which one? _____		<input type="checkbox"/>	22
62. Have you ever been vaccinated for allergy at any time in your life?		NO <input type="checkbox"/> YES <input type="checkbox"/> DONT KNOW <input type="checkbox"/>	23
IF 'NO' OR 'DONT KNOW' GO TO QUESTION 63, IF 'YES':			
62.1 Have you been vaccinated for allergy in the last 12 months?		NO <input type="checkbox"/> YES <input type="checkbox"/>	24
63. Have you had any other injections to help your breathing at any time in the last 12 months?		NO <input type="checkbox"/> YES <input type="checkbox"/>	25
IF 'NO' GO TO QUESTION 64, IF 'YES':			
63.1 What injections? _____		<input type="checkbox"/>	26
_____		<input type="checkbox"/>	27
64. Have you had any suppositories to help your breathing at any time in the last 12 months?		NO <input type="checkbox"/> YES <input type="checkbox"/>	28
IF 'NO' GO TO QUESTION 65, IF 'YES':			

ECRHS APPENDIX B 1 Main Questionnaire

64.1 What suppositories? _____ 29
 _____ 30

65. Have you used any other remedies to help your breathing at any time in the last 12 months? NO YES 31
 IF 'NO' GO TO QUESTION 66, IF 'YES':

65.1 What remedies? _____ 32
 _____ 33
 _____ 34

66. Do you take drugs every day to help your breathing even if you don't feel short of breath? NO YES 35
 IF 'NO' GO TO QUESTION 67, IF 'YES':

66.1 Which drugs? _____ 36-37
 _____ 38-39
 _____ 40-41
 _____ 42-43
 _____ 44-45
 _____ 46-47
 _____ 48-49
 _____ 50-51
 NO YES 52

67. Do you take any drugs *only* for attacks of breathlessness? NO YES 52
 IF 'NO' GO TO QUESTION 68, IF 'YES':

67.1 Which drugs? _____ 53-54
 _____ 55-56
 _____ 57-58
 _____ 59-60
 _____ 61-62
 _____ 63-64

67.2 Do you take these drugs TICK ONE BOX ONLY
 a) at the onset of the attack? 1 65
 b) only when the attack becomes more severe? 2 65

68. Has your doctor ever prescribed medicines, including inhalers, for your breathing? NO YES 66
 IF 'NO' GO TO QUESTION 69, IF 'YES':

ECRHS APPENDIX B 1 Main Questionnaire

68.1 If you are prescribed medicines for your breathing, do you *normally* take

- a) all of the medicine?
- b) most of the medicine?
- c) some of the medicine?
- d) none of the medicine?

TICK ONE BOX ONLY

1	<input type="checkbox"/>
2	<input type="checkbox"/>
3	<input type="checkbox"/>
4	<input type="checkbox"/>

67

68.2 *When your breathing gets worse*, and you are prescribed medicines for your breathing, do you normally take

- a) all of the medicine?
- b) most of the medicine?
- c) some of the medicine?
- d) none of the medicine?

TICK ONE BOX ONLY

1	<input type="checkbox"/>
2	<input type="checkbox"/>
3	<input type="checkbox"/>
4	<input type="checkbox"/>

68

68.3 Do you think it is bad for you to take medicines all the time to help your breathing?

NO	YES
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

69

68.4 Do you think you should take as much medicine as you need to get rid of *all* your breathing problems?

NO	YES
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

70

69. Have you ever visited a hospital casualty department or emergency room because of breathing problems?

NO	YES
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

71

70. Have you ever spent a night in hospital because of breathing problems?

NO	YES
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

72

IF 'NO' GO TO QUESTION 71, IF 'YES':

70.1 How many times in the last 12 months?

NUMBER

<input type="text"/>	<input type="text"/>
----------------------	----------------------

73-74

71. Have you ever been seen by a doctor because of breathing problems or because of shortness of breath?

NO	YES
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

75

IF 'NO' GO TO END, IF 'YES':

71.1 When was the last time you were seen by a doctor because of breathing problems or because of shortness of breath?

- a) within the last seven days
- b) more than seven days ago but within the last four weeks
- c) more than four weeks ago but within the last 12 months
- d) more than a year ago

TICK ONE BOX ONLY

1	<input type="checkbox"/>
2	<input type="checkbox"/>
3	<input type="checkbox"/>
4	<input type="checkbox"/>

76

71.2 *Where* were you seen?

TICK ONE BOX ONLY

ECRHS APPENDIX B 1 Main Questionnaire

a) by a GP at home	1	<input type="checkbox"/>	
b) by a GP in his office or surgery	2	<input type="checkbox"/>	
c) by a specialist at home	3	<input type="checkbox"/>	
d) by a specialist in his office or hospital outpatients department	4	<input type="checkbox"/>	
e) in a casualty department or emergency room	5	<input type="checkbox"/>	
f) admitted to a hospital ward	6	<input type="checkbox"/>	77
END			
	FIELDWORKER NUMBER	<input type="checkbox"/>	78
	CARD NUMBER	<input type="checkbox"/>	79-80