

La componente "silice" nel PM10 di un ambiente urbano

BARBARA DE BERARDIS, EMMA INCOCCIATI*, S. MASSERA*, G. GARGARO*, L. PAOLETTI

ISS – Dipartimento di Tecnologie e Salute, Roma

* INAIL Direzione Generale – CONTARP Consulenza Tecnica Accertamento Rischi e Prevenzione, Roma

KEY WORDS

Silica; PM10; electron microscopy

SUMMARY

«The "silica" component in the PM10 of an urban site». **Background:** In vivo and in vitro toxicological studies have shown that the aged fractured crystalline silica, which is a component of airborne particulate, exerts an important inflammatory action on airways. The evaluation of the concentration level of airborne crystalline silica in an urban area is an important research subject in order to determine the exposure levels of the general population. **Objectives:** The aim was to study the seasonal trend of the quartz (the most common form of crystalline silica) concentration levels in the particulate inhalable fraction (PM10) in the urban area of Rome. **Methods:** PM10, sampled by a cascade impactor, was analysed by scanning electron microscopy, equipped with a thin-window system for X-ray microanalysis (SEM/EDX) for qualitative analysis. Parallely the concentration levels of quartz in the particulate were determined by X-ray diffractometry (XRD) for quantitative analysis, using the NIOSH 7500 method (NIOSH, 1994). **Results:** From September 2004 to October 2005 the abundance of silica particles, evaluated by SEM/EDX was in the range 1.6÷10.4%, with a concentration level of free crystalline silica in the range 0.25÷2.87 µg/m³. The equivalent diameter of silica particles ranged from 0.3 to 10.5 µm, moreover, more than 87% of particles showed a diameter less than 2.5 µm. **Conclusions:** The correlations between SEM/EDX and XRD data seem to suggest that the airborne silica particles in the urban location studied consisted mostly of crystalline silica. Moreover, the data suggest the existence of a significant contribution of silica particles due to south-west wind carrying a fine dust from the Sahara desert to Mediterranean Europe.

RIASSUNTO

Studi di tossicologia hanno mostrato che la "aged fractured silica", ovvero la silice che può essere presente nel particolato ambientale, presenta una rilevante azione infiammatoria a livello dell'apparato respiratorio. Risulta quindi importante conoscerne la concentrazione in un ambiente urbano per valutare il possibile rischio connesso. In questo studio viene determinato l'andamento stagionale della concentrazione delle particelle di silice nella frazione inalabile del particolato (PM10), campionato in un'area urbana della città di Roma al fine di valutare l'esposizione a tale inquinante. Il PM10, campionato mediante un impattore a cascata, è analizzato mediante diffrattometria a raggi X (XRD) e microscopia elettronica a scansione munita di microanalisi a raggi X (SEM/EDX) per determinare la concentrazione e lo spettro granulometrico delle particelle di silice. Nel periodo settembre 2004÷ottobre 2005 la frequenza delle particelle di silice nel PM10, valutata mediante SEM/EDX, è risultata compresa fra l'1,6 e il 10,4% del totale del particolato a fronte di una concentrazione ponderale di silice

Pervenuto il 23.6.2006 - Accettato il 6.11.2006

Corrispondenza: Dottoressa Barbara De Berardis, Ultrastrutture dei Contaminanti e dei Materiali, Dipartimento di Tecnologie e Salute, Istituto Superiore di Sanità, Viale Regina Elena 299, 00161 Roma - Tel. e Fax 06 4990 2236 - E-mail: barbara.deberardis@iss.it

libera cristallina, valutata mediante XRD, che cade tra $0,25 \pm 2,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Le dimensioni delle particelle di silice sono risultate comprese tra $0,3 \pm 10,5 \mu\text{m}$ ed oltre l'87% delle particelle possiedono un diametro inferiore a $2,5 \mu\text{m}$. La correlazione tra i dati SEM/EDX e XRD sembra suggerire che la silice aerodispersa nell'ambiente urbano sia presente prevalentemente sotto forma di silice cristallina. I dati inoltre mostrano una stretta relazione tra le condizioni meteo-climatiche e la concentrazione di silice libera cristallina e suggeriscono l'esistenza di un importante apporto di particelle di silice dovuto a venti da sud-ovest che trasportano sull'Europa mediterranea sabbia finissima delle zone aride dell'Africa.

INTRODUZIONE

Il rischio correlato all'inalazione della silice libera cristallina (SLC) è stato a lungo considerato limitato all'esposizione professionale (16), in cui sostanzialmente si verifica l'inalazione di *freshly fractured silica* considerevolmente citotossica per la presenza di radicali altamente reattivi sulla superficie delle particelle (4, 8). A fronte di ciò, risultati ottenuti negli ultimi anni in studi di tossicologia, sia *in vitro* che *in vivo*, hanno evidenziato che anche la *aged fractured silica*, quella cioè che può essere presente nel particolato inalabile ambientale, mostra una rilevante azione infiammatoria a livello dell'apparato respiratorio (2, 20).

Gli effetti nocivi del rischio professionale rispetto a tale agente sono noti da anni, ma solo recentemente la ricerca scientifica è stata in grado di valutare la correlazione esistente tra la probabilità di contrarre silicosi e i livelli di esposizione al quarzo. Alla luce di dati epidemiologici e di studi su modelli animali, l'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) nel 1997 (14) ha inoltre stabilito che esiste un'evidenza sufficiente tale da classificare cancerogena la silice cristallina inalata, sotto forma di quarzo o cristobalite in alcune attività occupazionali. Allo stesso tempo, il problema dell'esposizione ambientale a questo inquinante per la popolazione generale assume rilevanza anche dal punto di vista dell'igiene occupazionale in considerazione del fatto che numerose attività professionali vengono svolte all'aperto (vigili urbani, autisti ecc.) o in ambienti assimilabili a quelli di vita (terziario, servizi ecc.). D'altra parte questa considerazione è valida per una vasta gamma di inquinanti ubiquitari presenti negli ambienti di vita.

La controversia scientifica in merito al potenziale cancerogeno della silice è, tuttavia, tuttora in atto: studi epidemiologici vengono frequentemente prodotti e citati tanto per sostenere quanto per smentire la cancerogenicità dell'esposizione, e ricerche di tipo tossicologico propongono approfondimenti sui possibili meccanismi biologici attraverso i quali la silice può contribuire al processo di cancerogenesi. Nella risoluzione della controversia, di fondamentale importanza sembra essere la circostanza, peraltro segnalata nella stessa monografia IARC, che la cancerogenicità non è associabile a tutti i contesti industriali studiati. Essa, infatti, può dipendere dalle caratteristiche intrinseche della silice cristallina (in particolare, lo stato della superficie: margini, imperfezioni, funzionalità chimiche) o da fattori esterni (contatto, associazione, contaminazione con altre sostanze attivanti) che influiscono sulla sua attività biologica (12, 13, 19).

Anche se le particelle di silice cristallina e amorfa sono presenti costantemente nella frazione toracica (PM10) del particolato aerodisperso, in letteratura sono rintracciabili pochissimi dati sulla concentrazione di questo inquinante in ambienti urbani. In una ricerca approfondita condotta in 25 città degli Stati Uniti Davis et al. (9) hanno rilevato concentrazioni di quarzo aerodisperso comprese tra $0,9$ e $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nella frazione coarse del particolato e concentrazioni tra 0 e $1,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nella frazione fine. Chow et al. (5) in un periodo limitato, inverno 1989-1990 hanno misurato una percentuale di silice cristallina compresa nell'intervallo 3,3-6,4% del PM10 in uno studio condotto a Phoenix. Gli stessi autori (6) in uno studio in San Joaquin Valley hanno stimato una percentuale di silice cristallina compresa tra 2,0 e 7,8% del PM10 sia in siti urbani che

rurali. Misure indirette di silice cristallina negli Stati Uniti indicano livelli medi ambientali di tale inquinante compresi tra 1 e 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (23). Infine Puledda et al. (21), in uno studio in un'area urbana di Roma, hanno rilevato una concentrazione di silice cristallina compresa tra 0,6 e 1,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Questi valori sono molto ridotti e risultano essere circa 50 volte inferiori al TLV (*Threshold Limit Value*) proposto dall'*American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH) per gli ambienti di lavoro (1). A fronte di questa ridotta mole di dati, non risulta che siano stati ancora dettati concentrazioni ambientali di riferimento (CRA) per la silice cristallina in ambiente di vita. L'unico valore di riferimento rintracciabile in letteratura è quello adottato nel 2005 dall'OEHHA (*Office of Environmental Health Hazard Assessment*) della California che fissa un livello di esposizione cronica di riferimento (*chronic REL*) per la silice cristallina pari a 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Nonostante la concentrazione di quarzo aerodisperso in ambiente urbano sia così bassa, le particelle di silice cristallina si ritrovano costantemente nel parenchima polmonare (17) e nei *bronchoalveolar lavage fluids* (BALF) (11) di soggetti non professionalmente esposti alla silice, rappresentando una delle tipologie di particolato caratterizzate da maggior biopersistenza nell'apparato respiratorio (7, 3). Il loro contributo alla tossicità del particolato aerodisperso non è stato ancora ben chiarito, tuttavia uno studio sull'attività biologica delle particelle carboniose e delle particelle di silice, valutata in termini di potenziale emolitico ed alterazioni morfologiche indotte sugli eritrociti, ha evidenziato che le particelle di silice sono le più attive (10).

L'obiettivo di questo lavoro è stato quello di studiare l'andamento stagionale della concentrazione di particelle di silice nella frazione toracica (PM10) del particolato aerodisperso in un'area urbana. La frazione PM10, prelevata mediante un impattore a cascata, è stata caratterizzata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) e spettroscopia a raggi X per l'analisi qualitativa. Parallelamente è stato portato avanti lo studio della concentrazione ponderale di quarzo nel particolato adattando alle esigenze del campionamento effettuato il metodo NIOSH 7500 (15).

MATERIALI E METODI

Campionamenti e preparazione dei campioni

Lo studio descritto nel presente lavoro ha previsto l'effettuazione di undici campionamenti nel periodo compreso tra settembre 2004 - ottobre 2005. Il particolato è stato campionato in un sito centrale dell'area urbana della città di Roma caratterizzato da un elevato traffico veicolare.

In questo tipo di determinazioni è necessario campionare elevati quantitativi di PM10 in ragione del fatto che si rischia di raccogliere meno quarzo rispetto al limite di rilevabilità della tecnica analitica adottata (22). Per questo motivo per i prelievi di PM10 è stato utilizzato un impattore in cascata a 8 stadi (Andersen 1 CFM Ambient Sampler), dotato di preseparatore per particolato con diametro aerodinamico $>10 \mu\text{m}$, operante a 28,3 l/min (corrispondente al flusso di funzionamento del campionatore Andersen). Il campionatore permette di separare il particolato in otto frazioni granulometriche nell'intervallo $0.4\pm 10.0 \mu\text{m}$ di diametro aerodinamico. I campionamenti effettuati hanno avuto una durata di 24 h ciascuno. Dischi di alluminio sono stati utilizzati come superficie di raccolta delle particelle; al termine del campionamento i dischi sono stati "lavati" in un bagno ad ultrasuoni con alcool isopropilico ultrapuro (CAS 67-63-0) per rimuovere le particelle stesse. Per ogni campionamento si è ottenuta un'unica sospensione di tutto il PM10 raccolto dai dischi. Questa è stata successivamente filtrata in modo da ottenere campioni da destinare alle analisi SEM e XRD.

Diffrazione a raggi X con il metodo del filtro d'argento

Il particolato, in sospensione nell'alcool isopropilico impiegato nel "lavaggio" dei dischi del campionatore, è stato filtrato su membrana d'Ag (diametro 25 mm; porosità $0.45 \mu\text{m}$), pesato mediante bilancia di precisione Sartorius (sensibilità 1 μg) e quindi sottoposto ad analisi DRX. Le modalità d'analisi hanno fatto riferimento al metodo NIOSH 7500. In particolare, la calibrazione per il dosaggio dell' α -quarzo (fase della SLC di cui si so-

spetta la presenza nel PM10) è stata effettuata in accordo alla sezione *calibration and quality control* del metodo sopra richiamato impiegando lo standard certificato NIST SRM1878a. È stato usato un diffrattometro Philips PW 3710 (anticatodo $\text{CuK}\alpha$; tensione di acquisizione 40 KV; intensità di acquisizione 40 mA) indagando l'intervallo angolare $2\theta=26.3^\circ\div 27.3^\circ$ in corrispondenza del riflesso 101 di maggior intensità dell' α -quarzo. Dopo alcuni preliminari campionamenti, la durata degli stessi è stata ottimizzata in modo da garantire che la quantità di particolato depositata su filtro non eccedesse la massa di 2 mg al fine di approssimare le condizioni del "monostrato" (22).

Analisi al SEM del particolato

Poiché l'analisi al SEM necessita che le particelle di silice si presentino all'osservazione separate ed uniformemente distribuite su di un supporto adeguatamente liscio e regolare, successivamente all'analisi XRD, il PM10 è stato recuperato dalle membrane di Ag mediante un secondo lavaggio in alcool isopropilico ed una aliquota della sospensione ottenuta è stata filtrata su membrane in policarbonato (diametro 47 mm, porosità 0,2 μm), ideali per tale tipo di indagine analitica. Seguendo tale procedura è stato possibile esaminare lo stesso campione analizzato mediante XRD e realizzare un campione più idoneo per l'analisi mediante microscopia elettronica. Porzioni dei filtri sono state montate su portacampioni per il SEM e rivestite di un sottile film di carbonio mediante scarica ad arco in alto vuoto.

L'analisi dei campioni è stata eseguita mediante un microscopio elettronico a scansione munito di un sistema a finestra sottile per la spettrometria a raggi X a dispersione di energia (EDX).

Le particelle sono state automaticamente rivelate mediante un aumento del segnale degli elettroni secondari (SE) e retrodiffusi (BSE) rispetto ad un segnale di soglia fissato dall'operatore corrispondente al substrato del filtro. Per ciascun campionamento sono state analizzate almeno 1500 particelle. Per ciascuna di esse sono stati determinati una serie di parametri morfologici, (diametro medio, perimetro, area) ed è stato acquisito uno spettro EDX. Nello spettro di emissione dei raggi X sono

state selezionate le regioni di interesse (ROI) per rivelare la presenza di C, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Zn ed individuare le particelle di silice (SiO_2). Le intensità delle righe X caratteristiche sono state convertite in concentrazioni atomiche mediante il metodo di correzione ZAF.

I dati della microanalisi a raggi X sono stati elaborati mediante *hierarchical cluster analysis* al fine di determinare le componenti principali del PM10 (18). È stato scelto il quadrato della distanza euclidea come criterio di somiglianza ed il *Ward's error sum method* per agglomerare i cluster.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Particelle di silice nel PM10

La *hierarchical cluster analysis* ha consentito di individuare, nel PM10 campionato, 7 componenti principali, le cui abbondanze relative (frequenza del tipo di particelle sul particolato totale) nell'arco dell'anno di campionamenti sono riportati in tabella 1.

In base ai dati raccolti nell'arco 2004-2005, l'abbondanza della silice, amorfa e cristallina (l'analisi al SEM delle singole particelle del PM10 non consente di distinguere tra le due diverse strutture del particolato), è risultata compresa tra $1,6\%\pm 0,6\%$ e $10,4\%\pm 1,3\%$.

Le dimensioni delle particelle di silice campionate nell'arco 2004-2005 sono risultate comprese nell'intervallo $0,3\div 10,5 \mu\text{m}$, inoltre in tutti i campionamenti effettuati, più dell'87% delle particelle è risultata avere un diametro inferiore a $2,5 \mu\text{m}$, cioè un diametro per il quale le particelle inalate possono raggiungere direttamente gli alveoli polmonari.

Concentrazione della silice cristallina in atmosfera

I dati ottenuti, mediante la XRD, in corrispondenza dei prelievi giornalieri indicano concentrazioni in atmosfera di quarzo aerodisperso comprese tra $0,56$ e $2,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con un valore medio di $1,31 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabella 1 - *Abbondanza relativa (%) delle componenti principali del PM10***Table 1** - *Relative abundance (%) of the PM10 principal components*

Componenti del PM10	Date									
	13/9/04	22/11/04	15/12/04	17/1/05	15/3/05	21/4/05	11/5/05	1/7/05	1/9/05	6/10/05
Particelle carboniose	56,5±2,4	67,2±3,4	62,5±2,4	90,5±1,8	64,3±2,0	64,7±2,3	66,6±2,1	57,8±2,1	65,6±2,1	72,5±2,0
Carbonati di calcio	0,8±0,4	0,4±0,2	2,5±0,8	0,9±0,3	2,7±0,7	2,9±0,8	0,6±0,3	4,2±0,8	3,2±0,8	2,1±0,7
Solfati di calcio	10,5±1,5	7,2±1,0	3,5±0,9	0,6±0,2	5,5±0,9	2,2±0,7	4,0±0,9	7,6±1,1	8,7±1,2	8,0±1,2
Silice	3,8±1,0	3,4±0,7	8,8±1,4	1,6±0,6	8,3±0,6	10,4±1,4	8,6±1,2	4,1±0,6	3,8±0,8	3,2±0,8
Silicati	24,7±2,2	20,2±1,5	16,8±1,9	4,8±0,9	14,4±1,2	14,4±1,7	18,3±1,7	22,3±1,7	12,5±1,4	8,9±1,3
Ossidi di ferro	1,0±0,5	0,7±0,4	1,0±0,5	1,0±0,3	2,2±0,6	2,0±0,7	0,4±0,3	0,5±0,3	0,9±0,4	0,4±0,3
Composti metallici	2,6±0,7	0,9±0,3	4,9±1,1	0,6±0,1	2,6±0,7	3,8±0,9	1,5±0,5	3,5±0,8	5,3±1,0	4,9±1,0

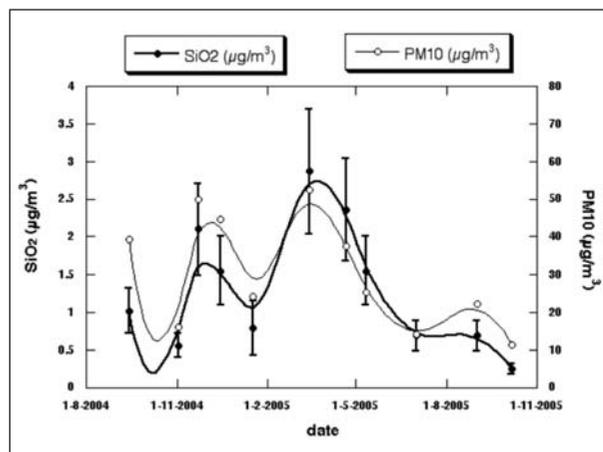
In tabella 2, per gli undici campioni, sono riportati i valori delle concentrazioni in atmosfera della silice ed i corrispondenti valori delle concentrazioni del PM10, inoltre sono mostrate le abbondanze (frequenze) delle particelle di silice misurate mediante il SEM.

Tabella 2 - *Date dei campionamenti, concentrazioni del PM10 e concentrazioni della silice cristallina in atmosfera osservate nel periodo 2004/2005***Table 2** - *Sampling dates, PM10 and crystalline silica levels determined during autumn 2004 – autumn 2005*

Date campionamenti	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Silice cristallina ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Silice (frequenza nel particolato totale)
13/9/04	39,40±0,01	1,02±0,30	3,8±1,0%
02/11/04	16,14±0,01	0,56±0,16	
22/11/04	49,77±0,01	2,10±0,61	3,4±0,7%
15/12/04	44,74±0,02	1,55±0,45	8,8±1,4%
17/01/05	24,11±0,01	0,79±0,36	1,6±0,6%
15/03/05	52,30±0,02	2,87±0,83	8,3±0,6%
21/04/05	37,60±0,02	2,36±0,68	10,4±1,4%
11/05/05	25,36±0,01	1,55±0,45	8,6±1,2%
01/07/05	14,24±0,01	0,69±0,20	4,1±0,8%
01/09/05	22,26±0,01	0,69±0,20	3,8±0,8%
06/10/05	11,22±0,01	0,25±0,07	3,2±0,8%

In figura 1 sono riportate le concentrazioni ponderali della silice cristallina insieme alle concentrazioni ponderali totali di PM10.

I risultati evidenziano una buona correlazione, ottenuta per dati appaiati, ($R=0,86$) fra le concentrazioni del PM10 e quelle della silice aerodispersa. Ancora buona è risultata la correlazione ($R=0,72$) fra le concentrazioni ponderali della silice e la frequenza delle particelle misurata al SEM; dato, que-

**Figura 1** - *Concentrazioni ponderali della silice cristallina e concentrazioni ponderali totali di PM10***Figure 1** - *Crystalline silica and PM10 concentration levels determined during autumn 2004–autumn 2005*

sto, che supporta l'ipotesi che la silice aerodispersa nell'ambiente urbano studiato sia presente prevalentemente sotto forma di silice cristallina.

Effetti stagionali sulla concentrazione di silice

Sulla base dei risultati ottenuti mediante XDR e SEM si è cercato di comprendere quanto l'andamento delle concentrazioni della silice nell'arco dell'anno di campionamento sia stato determinato da fattori stagionali e dalle condizioni meteo-climatiche esistenti nei giorni dei campionamenti (quali intensità e direzione del vento, umidità, pioggia nel giorno del campionamento).

L'associazione osservata fra le concentrazioni della silice aerodispersa e le concentrazioni totali del PM10 nello stesso sito nei giorni di campionamento induce a ritenere che le variazioni della concentrazione della silice cristallina nell'ambiente siano sostanzialmente dovute a fattori generali che hanno determinato l'andamento di tutto il particolato aerodisperso, quali possono essere i fattori meteorologici.

La relazione fra le condizioni meteo-climatiche e la concentrazione di silice cristallina nell'ambiente risulta evidente anche sulla base dell'andamento della percentuale, ponderale, di silice sul totale del PM10 campionato.

Mediamente, nell'anno di campionamento 2004/05, la percentuale ponderale della silice cristallina è risultata pari al 4,4% della concentrazione totale di PM10 con valori compresi fra il 2,35% ed il 6,25%. In figura 2 è riportata questa percentuale in funzione delle date di campionamento.

La percentuale di silice presenta un massimo in corrispondenza dei mesi fra aprile ed agosto quando, sul medio tirreno, sono dominanti i venti da sud ed in particolare da sud-est (scirocco) ed un massimo secondario in corrispondenza della seconda parte di novembre e l'inizio di dicembre 2004, quando le cronache meteo fecero registrare un anomalo periodo di caldo dovuto all'arrivo sull'Italia di correnti di aria calda da sud.

I venti meridionali portano sull'Europa mediterranea sabbia finissima delle zone aride dell'Africa e pertanto arricchiscono il particolato aerodisperso sulle nostre regioni di silice e di argilla.

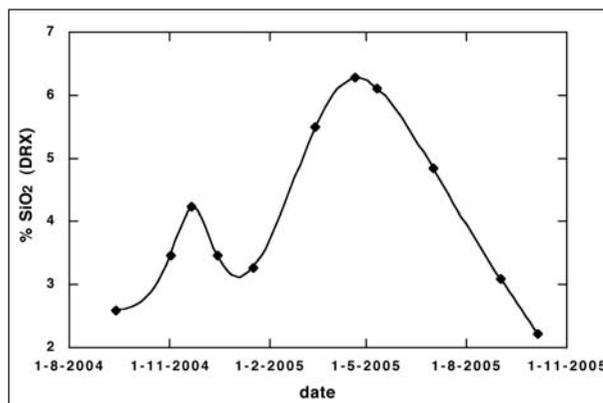


Figura 2 - Percentuale ponderale della silice cristallina in funzione delle date di campionamento

Figure 2 - Weight percentage of crystalline silica vs sampling date

Nella figura 3, in cui sono riportate le percentuali delle particelle di argilla sul particolato totale, valutate al SEM, nei campioni di PM10 raccolti nel 2004/2005, è di nuovo evidente l'effetto di arricchimento della componente delle argille causata dai fattori meteorologici.

Nelle figure 4 e 5 sono mostrati gli spettri granulometrici delle particelle di silice campionate rispettivamente nei mesi invernali (esclusi i mesi di novembre e dicembre 2004) e nei mesi estivi; la granulometria della silice campionata durante l'episodio di caldo anomalo del novembre/dicembre 2004 è mostrata in figura 6.

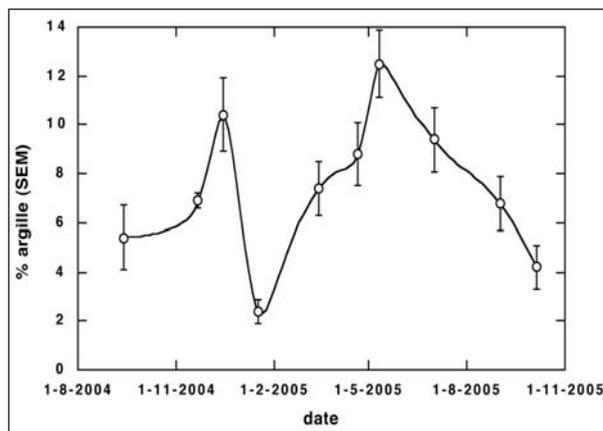


Figura 3 - Percentuale delle particelle di argilla sul particolato totale (PM10) in funzione delle date di campionamento.

Figure 3 - Percentage of clay particles on the whole PM10 vs sampling date

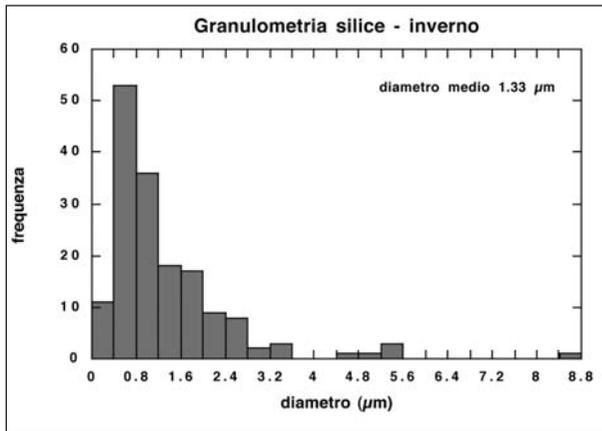


Figura 4 - Spettro granulometrico delle particelle di silice campionate nel periodo invernale

Figure 4 - Granulometric spectrum of silica particles collected in the winter sampling campaign

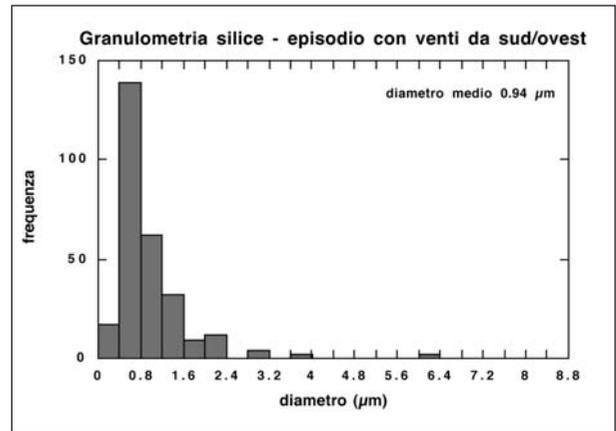


Figura 6 - Spettro granulometrico delle particelle di silice campionate nel periodo novembre dicembre 2004

Figure 6 - Granulometric spectrum of silica particles collected in the November-December sampling campaigns

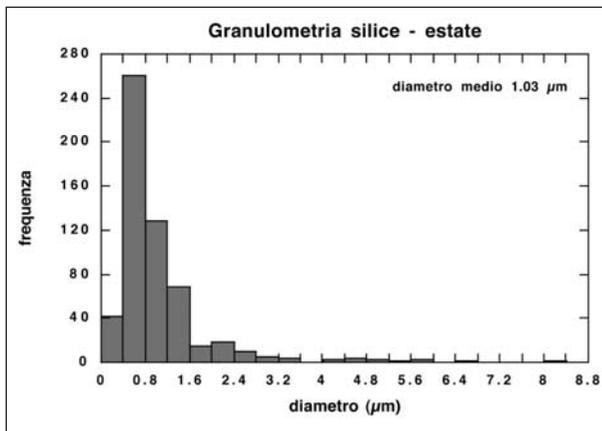


Figura 5 - Spettro granulometrico delle particelle di silice campionate nel periodo estivo

Figure 5 - Granulometric spectrum of silica particles collected in the summer sampling campaign

Il diametro medio delle particelle di silice osservate è risultato rispettivamente pari a 1.33 µm nei mesi invernali, a 1.03 µm nei mesi estivi e a 0.94 µm nell'episodio meteo dell'inverno 2004 con venti da sud.

La dipendenza degli spettri granulometrici delle particelle di silice dalle date di campionamento, già evidenziata anche per la loro percentuale nel PM10 totale, suggerisce che alla abbondanza delle particelle di silice ed alla loro granulometria contribuiscano, sicuramente con un peso rilevante, quelle si-

tuazioni meteo-climatiche, sia stagionali che occasionali, in corrispondenza delle quali si verificano trasporti di particelle di silice sul Mediterraneo dalle zone aride dell'Africa. È coerente pertanto attendersi, in queste situazioni, che le frazioni granulometriche più fini si arricchiscano rispetto alle frazioni più grossolane a causa degli apporti del particolato submicrometrico trasportato dai venti meridionali. Questo effetto è di notevole peso giacché determina una diminuzione di circa il 30% del diametro medio delle particelle di silice (da 1,33 µm a 1,03 µm). È interessante osservare che un effetto della stessa entità è stato osservato durante l'episodio di caldo anomalo con venti da sud dell'inverno 2004 quando il diametro medio delle particelle di silice risultò pari a 0,94 µm.

CONCLUSIONI

Le concentrazioni ponderali di silice aerodispersa osservate nell'ambiente urbano in questa serie di campionamenti sembrano non discostarsi dai valori rilevati nello stesso sito negli anni '90 (21). Questi dati indicherebbero una sostanziale stabilità delle sorgenti di silice nell'ambiente urbano preso in considerazione, ambiente nel quale gli apporti di particelle di silice dovuti al trasporto da parte dei venti meridionali risultano rilevanti. Questi

apporti, nel periodo preso in esame, appaiono in grado di incrementare la percentuale della componente "silice" del PM10 da valori di circa il 2÷3% nei mesi invernali fino al 5÷6% nel periodo estivo (figura 2).

Si pone il problema di stabilire criteri per valutare i dati rilevati dal punto di vista della sanità pubblica. Non risulta che, ad oggi, siano stati dettati standard di riferimento per la silice cristallina in ambiente di vita. Come presumibile, le concentrazioni rilevate sono molto più basse dei limiti stabiliti per l'esposizione professionale a questo agente di rischio (TLV-TWA del quarzo 25 µg/m³, ACGIH 2006). Tuttavia, si deve osservare che la dose giornaliera di silice che potrebbe essere inalata da un soggetto esposto a queste situazioni ambientali (da 10 a 30 µg a fronte di una popolazione di macrofagi alveolari stimabile mediamente in circa 20x10⁶ cellule) risulta confrontabile (2) con quella utilizzata nei citati lavori di tossicologia *in vitro* e che ha dimostrato di essere in grado di determinare una rilevante azione infiammatoria nei test sulle colture macrofagiche.

NO POTENTIAL CONFLICT OF INTEREST RELEVANT TO THIS ARTICLE WAS REPORTED

BIBLIOGRAFIA

1. AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS: *TLV's and BEI's 2006*, Cincinnati: ACGIH, 2006
2. BALDUZZI M, DIOCIAIUTI M, DE BERARDIS B, et al: In vitro effects on macrophages induced by noncytotoxic doses of silica particles possibly relevant to ambient exposure. *Environ Res* 2004; 96: 62-71
3. BRAUER M, AVILA-CASADO C, FOTOU TI, et al: Air pollution and retained particles in the lung. *Environ Health Perspect* 2001; 109: 1039-1043
4. CASTRANOVA V, PAILES WH, MA JY, et al: Enhanced pulmonary response to inhalation of freshly fractured silica compared with aged dust exposure. *Appl Occup Environ Hyg* 1996; 11: 937-941
5. CHOW JC, WATSON JG, RICHARDS LW, et al: The 1989-1990 Phoenix PM10 study, v. II: source apportionment. Phoenix, AZ, Arizona Department of Environmental Quality, report no 8931.6F1
6. CHOW JC, WATSON JG, LOWENTHAL DH, et al: PM10 source apportionment in California's San Joaquin Valley. *Atmos Environ* 1992; 26: 3335-3354
7. CHURG A, BRAUER M: Ambient atmospheric particles in the airways of human lungs. *Ultrastruct Pathol* 2000; 24: 353-361
8. CLOUTER A, BROWN D, HOHR D, et al: Inflammation effects of respirable quartz collected in workplaces versus standard DQ12 quartz: particle surface correlates. *Toxicol Sci* 2001; 63: 90-98
9. DAVIS BL, JOHNSON LR, STEVENS RK, et al: The quartz content and elemental composition of aerosols from selected sites of the EPA inhalable particulate network. *Atmos Environ* 1984; 18: 771-782
10. DE BERARDIS B, BALDUZZI M, DIOCIAIUTI M, et al: Differences in the biological activity of two PM3.3 components: carbonaceous and silica particles. *Ann Ist Super Sanità* 2003; 39: 419-423
11. FALCHI M, BIONDO L, CONTI C, et al: Inorganic Particles in Bal Fluids from Non-Occupationally Exposed Subjects. *Archiv Environ Health* 1996; 51: 157-161
12. FORASTIERE F: Effetti sulla salute dell'esposizione lavorativa a silice cristallina. In INAIL Direzione Regionale Trentino, atti del seminario di studio: *Patologie da silice: silicosi, cancro ed altre malattie*. Trento, 8 maggio 2001. Edizioni INAIL, 2001: 1-6.
13. FUBINI B, FENOGLIO I: Questioni aperte sulla cancerogenesi da quarzo dopo il giudizio della IARC: ruolo della chimica di superficie nella variabilità del rischio da silice cristallina. In INAIL Direzione Regionale Trentino, atti del seminario di studio: *Patologie da silice: silicosi, cancro ed altre malattie*. Trento, 8 maggio 2001. Edizioni INAIL, 2001: 7-25.
14. INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER: *Silica, Some Silicates Coal Dust and Para-Aramid Fibrils*, Geneva: IARC, 1997 (IARC Monograph on the evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: n° 68).
15. NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH: *Method 7500: Silica, crystalline by XRD*. In Cassinelli ME, O'Connor PF (eds): *NIOSH Manual of Analytical Methods* 4th Edn. USA 1994
16. NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH: *NIOSH Hazard Review: Health effects of occupational exposure to respirable crystalline silica*. NIOSH Publication n. 2002-129. Cincinnati, OHIO 2002
17. PAOLETTI L, FALCHI M, BATISTI D, et al: Mineral lung burden of an urban population. *Atmos Environ* 1991; 25B: 381-385
18. PAOLETTI L, DE BERARDIS B, ARRIZZA L, et al: Seasonal effects on the physico-chemical characteristics of Pm2.1 in Rome: a study by SEM and XPS. *Atmos Environ* 2003; 37: 4869-4879

19. PAVAN I, ROSSI F, BILEI T, et al: Misure di esposizione ambientale di SiO₂ e formaldeide. In atti del convegno: *Identificazione e misura delle esposizioni e degli effetti dei "nuovi" cancerogeni ambientali*. Torino, 5 dicembre 2005: Regione Piemonte
20. PORTER DW, BARGER M, ROBINSON VA, et al: Comparison of low doses of aged and freshly fractured silica on pulmonary inflammation and damage in the rat. *Toxicol.* 2002; *175*: 63-71
21. PULEDDA S, PAOLETTI L, FERDINANDI M: Airborne quartz concentration in an urban site. *Environ Pollut* 1999; *104*: 441-448
22. SMITH DK: Evaluation of the detectability and quantification of respirable crystalline silica by X ray powder diffraction methods. *Powder Diffr* 1997; *12*: 200-227
23. US Environmental Protection Agency: *Ambient Levels and Noncancer Health Effects of Inhaled Crystalline and Amorphous silica: Health Issue Assessment*. USEPA 1996. Office of Research and Development. EPA/600/R-95/115.