

L'ERRORE NELLA DETERMINAZIONE DELLA MASSA DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO AL 50% DI UMIDITÀ RELATIVA

Ludovica Giovanazzi^{1*}, Irene Gini¹, Andrea Doldi¹, Sofia Cerri¹, Manuel Cefalì¹, Niccolò Losi¹, Pietro Maroni¹, Ezio Bolzacchini¹, Luca Ferrero¹

¹ *Università degli studi di Milano-Bicocca, Dip. Scienze dell'Ambiente e della Terra*

** Corresponding author. E-mail: ludovica.giovanazzi@unimib.it*

Aerosol atmosferico e normativa europea

Poiché il particolato atmosferico può creare gravi danni alla salute umana e alla sicurezza ambientale, negli ultimi anni sia lo stato italiano che l'Unione Europea si sono attivati per fornire delle linee guida sui limiti da mantenere e sulle metodologie di raccolta e analisi dei campioni



L'Organizzazione mondiale della sanità (OMS) ha aggiornato le sue linee guida globali sulla qualità dell'aria (AQG) nel settembre 2021. Le nuove linee guida (WHO AQG) raccomandano di mirare a concentrazioni medie annuali, rispetto ai valori del 2005, di [1]:

- **PM_{2,5} non superiori a 5 µg/m³ (2005: 10 µg/m³); 15 µg/m³ su 24h**
- **PM₁₀ non superiori a 15 µg/m³ (2005: 20 µg/m³); 45 µg/m³ su 24h**
 - **NO₂ non superiori a 10 µg/m³ (2005: 40 µg/m³)**

Nonostante queste linee guida le grandi città, come ad esempio Milano, hanno grandi difficoltà a mantenersi al di sotto dei limiti di concentrazione suggeriti.

1. Hoffmann, B., Boogaard, A., et al. "WHO Air Quality Guidelines 2021– Aiming for Healthier Air for all: A Joint Statement by Medical, Public Health, Scientific Societies and Patient Representative Organisations" Int J Public Health (2021)

Normativa europea: metodologia

Le norme europee (metodo gravimetrico UNI EN 12341:2014) uno standard da mantenere sulla raccolta di misure di aerosol atmosferico:

- ❖ Prima del campionamento, tutti i filtri devono essere identificati in modo univoco e condizionati nella sala di pesatura a una temperatura tra i 19 °C e i 21 °C nonché a un'umidità relativa che vada dal 45 % al 55 %.
- ❖ **Le condizioni di condizionamento dei suddetti filtri devono essere a una temperatura di 20 ± 1 °C e un'umidità relativa di 50 ± 5 % prima della pesatura [3, 4].**

Nessun riferimento all'umidità durante il campionamento e il trasporto

- ❖ L'umidità alla quale il filtro viene campionato può variare enormemente e quindi il valore finale della concentrazione può riscontrare una differenza significativa in base al posizionamento nel ciclo di isteresi [3].
- ❖ Ciò può avere implicazioni per i risultati prodotti dai sistemi di misurazione automatizzati, modelli di source apportionment e misure ottiche offline [2].

2. UNI EN 12341 "Metodo gravimetrico di riferimento per la determinazione della concentrazione in massa di particolato PM10 o PM2.5", classificazione ICS 13.040.20, norma europea (luglio 2014)

3. UNI EN 12341 "Determinazione del particolato in sospensione PM10 Metodo di riferimento e procedimento per prove in campo atte a dimostrare l'equivalenza dei metodi di misurazione rispetto al metodo di riferimento", classificazione ICS 13.040.20, norma italiana (aprile 2001)

4. UNI EN 14907 "Metodo normalizzato di misurazione gravimetrico per la determinazione della frazione massica PM 2,5 del particolato in sospensione", classificazione ICS 13.040.20, norma europea (novembre 2005)

Ciclo di isteresi

Il particolato si trova in forma cristallina (stato solido) a valori di RH bassi (dry, RH 20%)

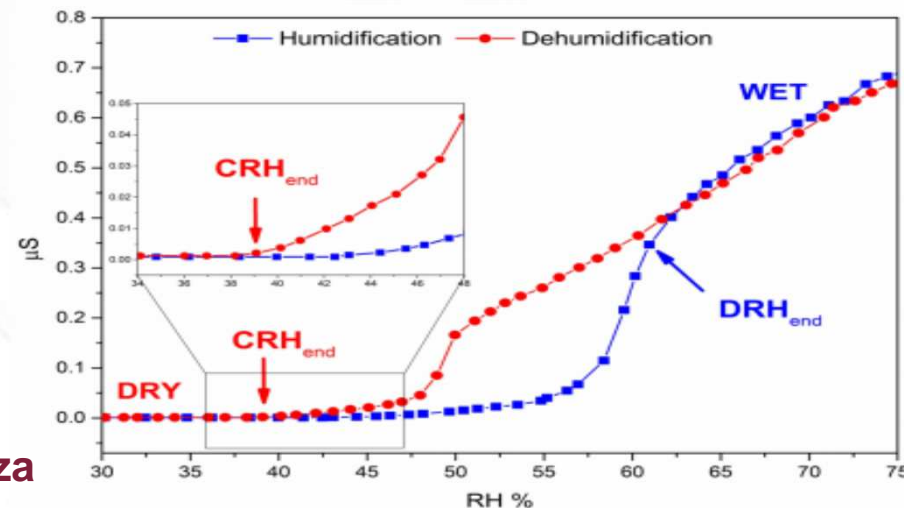
Si osservano variazioni nella dimensione delle particelle al raggiungimento del valore soglia di umidità (**DRH, Deliquescence Relative Humidity**)

Superato il DRH e aumentando ulteriormente l'RH si osserva una crescita igroscopica

Questo passaggio di fase solido-liquido è detto deliquescenza

Se l'umidità cresce ulteriormente, la soluzione risulta avere la minima energia libera e verrà così favorita una continua condensazione di acqua, fino alla formazione di una soluzione salina satura.

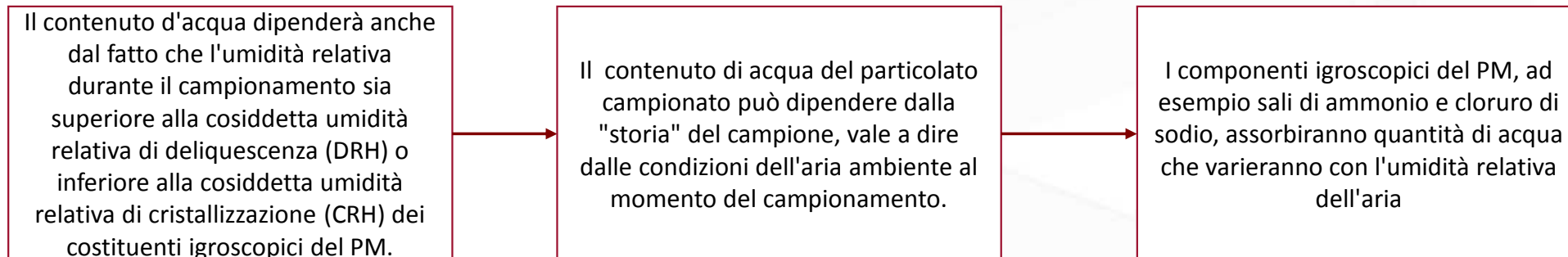
DRH e CRH non coincidono dando origine ad un ciclo di isteresi:



Richiede condizioni di forte sovra-saturazione

Una diminuzione dell'indice di RH induce il processo opposto al raggiungimento della supersaturazione, un determinato valore critico di umidità relativa di cristallizzazione (**CRH, Crystallization Relative Humidity**)

Normativa europea: igroscopicità del particolato



L'esposizione dei filtri a umidità relative variabili, come indagato dalla norma, rivela [2]:

- ❖ La capacità del particolato raccolto sul filtro di adsorbire grandi quantità di acqua (fino a diversi mg) se esposto a un'umidità relativa di circa il 90 % RH
 - ❖ Una netta differenza nella massa di acqua assorbita; l'isteresi si trova prevalentemente nella regione dal 50 % RH all'80 % RH
- ❖ Che una riduzione dell'intervallo di umidità relativa consentito per il condizionamento e la pesatura dal 45 al 55% di RH al 45 al 50% di RH ridurrebbe l'incertezza media dovuta a possibili variazioni di umidità relativa da 2,8 pg/ms a 1,1 pg/ms per i filtri esaminati.

Le metodologie che devono essere utilizzate nella raccolta ed elaborazione dei campioni, generano un errore che a concentrazioni basse non è trascurabile.

Tale incertezza sulla misura ottenuta verrà analizzata in questo lavoro ed attribuita a come il ciclo di isteresi possa giocare un ruolo fondamentale nella variazione del peso campionato.

DRH in letteratura

	DRH _{lett}		DRH _{lett}
NaCl	75% ^{5, 6, 7}	KCl	84% ^{5, 7}
NaNO₃	74% ^{5, 7}	MgSO₄	>90% ¹¹
Na₂SO₄	84% ⁵	Mg(NO₃)₂	54% ¹²
CaSO₄	>99.9% ⁸	MgCl₂	33% ¹³
Ca(NO₃)₂*	11.4 ⁹ -11.8% ¹⁰	(NH₄)₂SO₄	80% ^{5, 7}
CaCl₂	32% ^{5, 7}	NH₄NO₃	60% ^{5, 7}
K₂SO₄	>90% ⁶	NH₄Cl	77% ⁵
KNO₃	>90% ⁶		

Nella tabella sono riportati i valori di DRH da letteratura per ciascun sale

*Per il nitrato di calcio è riportato in tabella il valore di DRH della forma anidra, la forma tetraidrata presenta un DRH > 50%^{56,57}

5. Martin T.S., "Phase Transitions of Aqueous Atmospheric Particles". *Chem. Rev.* 2000, 100, 9, 3403–3454 Publication Date: August 30, 2000

6. Evelyn J. Freney, Scot T. Martin & Peter R. Buseck (2009), "Deliquescence and Efflorescence of Potassium Salts Relevant to Biomass-Burning Aerosol Particles", *Aerosol Science and Technology*, 43:8, 799-807,

7. Christodoulos Pilinis, John H. Seinfeld, Daniel Grosjean, "Water content of atmospheric aerosols", *Atmospheric Environment* (1967), Volume 23, Issue 7, 1989, Pages 1601-1606, ISSN 0004-6981

8. Charola, A.E., Pühringer, J. & Steiger, M. "Gypsum: a review of its role in the deterioration of building materials". *Environ Geol* 52, 339–352 (2007)

9. Perrone MG, Gualtieri M, Ferrero L, Lo Porto C, Uditi R, Bolzacchini E, Camatini M. Seasonal variations in chemical composition and in vitro biological effects of fine PM from Milan. *Chemosphere*. 2010

10. Bates DV, Fish BR, Hatch TF, Mercer TT, Morrow PE. Deposition and retention models for internal dosimetry of the human respiratory tract. Task group on lung dynamics. *Health Physics*. 1966

11. Sato, M., Hattajji, T. "A laboratory experiment on salt weathering by humidity change: salt damage induced by deliquescence and hydration". *Prog Earth Planet Sci* 5, 84 (2018)

12. Hind A. Al-Abadleh and V. H. Grassian, "Phase Transitions in Magnesium Nitrate Thin Films: A Transmission FT-IR Study of the Deliquescence and Efflorescence of Nitric Acid Reacted Magnesium Oxide Interfaces" *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 39, 10829–10839 Publication Date: September 6, 2003

13. Heinz, J., Schulze-Makuch, D., and Kounaves, S. P. (2016), "Deliquescence-induced wetting and RSL-like darkening of a Mars analogue soil containing various perchlorate and chloride salts", *Geophys.*

CRH in letteratura

	CRH _{lett}		CRH _{lett}
NaCl	40-50% ¹³⁻¹⁴	KCl	53-59% ¹³
NaNO₃	40% ¹³	MgSO₄	non osservata
Na₂SO₄	55% ¹³⁻¹⁴	Mg(NO₃)₂	non osservata
CaSO₄	non osservata	MgCl₂	<1.5 ¹⁴
Ca(NO₃)₂	non osservata	(NH₄)₂SO₄	30-48% ¹³⁻¹⁴
CaCl₂	non osservata	NH₄NO₃	25-36% ¹⁴
K₂SO₄	58-62% ¹³	NH₄Cl	45% ¹³⁻¹⁴
KNO₃	non osservata		

Nella tabella sono riportati i valori di CRH da letteratura per ciascun sale

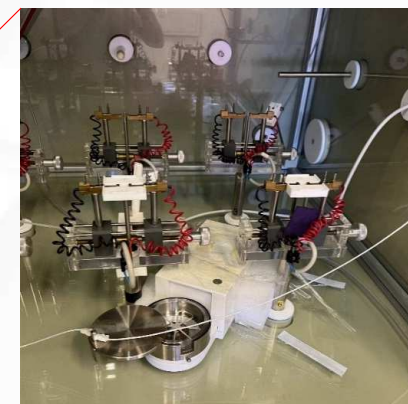
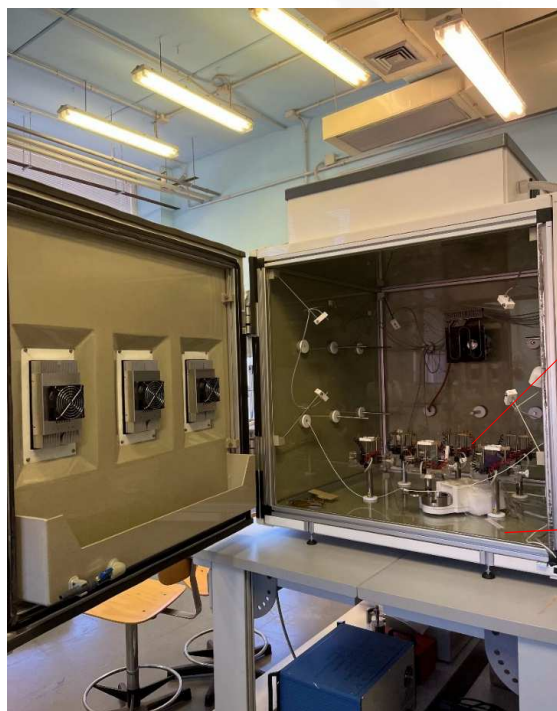
13. Martin T.S., "Phase Transitions of Aqueous Atmospheric Particles". *Chem. Rev.* 2000, 100, 9, 3403–3454 Publication Date: August 30, 2000

14. Chao Peng, Lanxiadi Chen, Mingjin Tang, A database for deliquescence and efflorescence relative humidities of compounds with atmospheric relevance, *Fundamental Research*, 2022

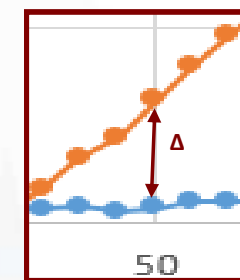
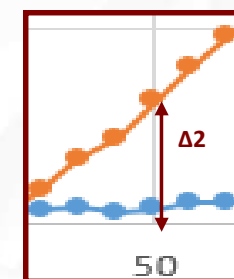
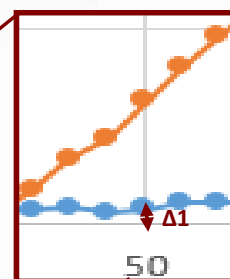
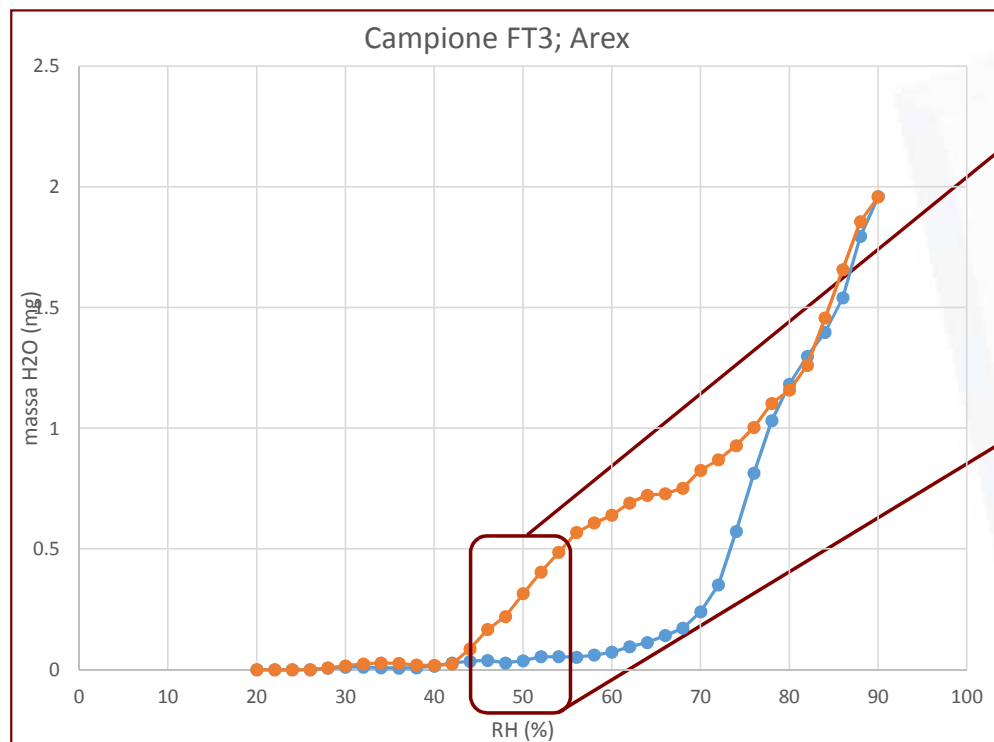
Materiali e metodi

- ❖ L'Aerosol Exposure Chamber è una camera che permette di determinare i punti di deliquescenza (DRH) e cristallizzazione (CRH) del particolato atmosferico
- ❖ Misure gravimetriche (analisi della variazione di massa del filtro in funzione dell'umidità relativa da 20% a 90% di RH ogni due punti a 20°C)

- ❖ Campionatore bicanale di PMx modello HYDRA Dual Sampler, FAI Instruments
- ❖ Lo strumento è un sistema automatico di campionamento sequenziale di materiale particellare in sospensione in atmosfera su singole membrane filtranti di 47 mm



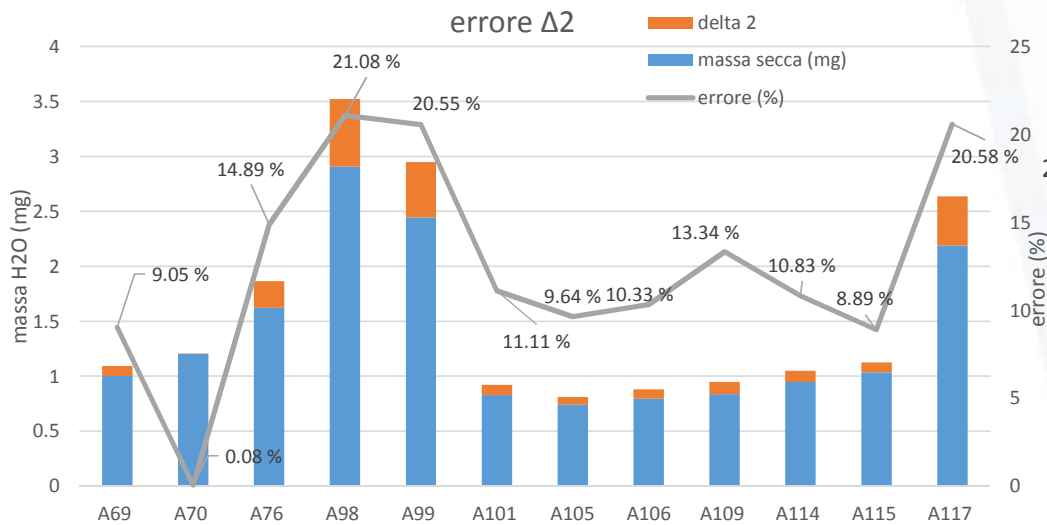
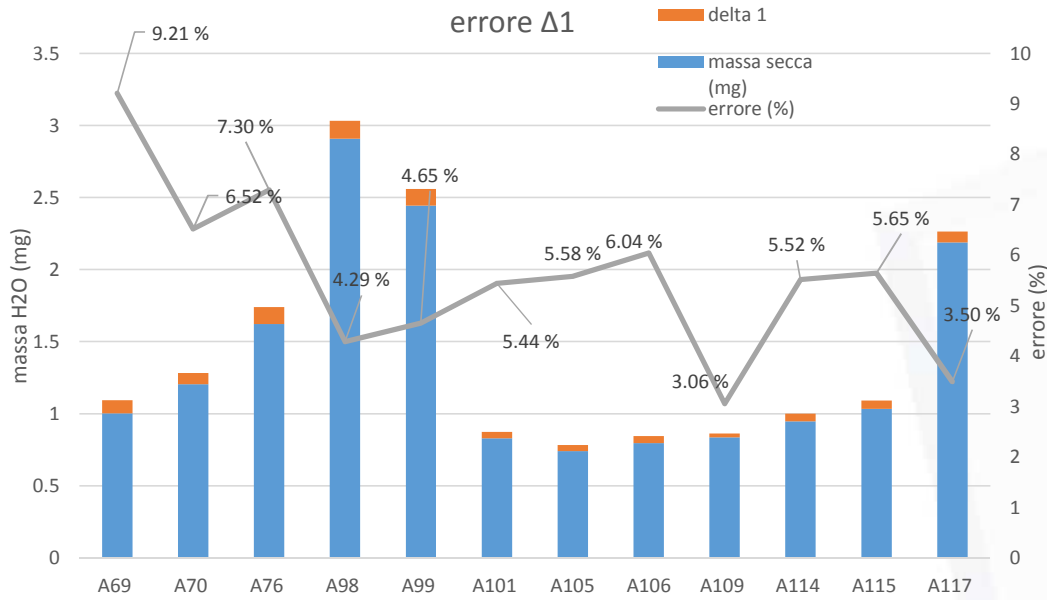
Materiali e metodi: analisi campioni



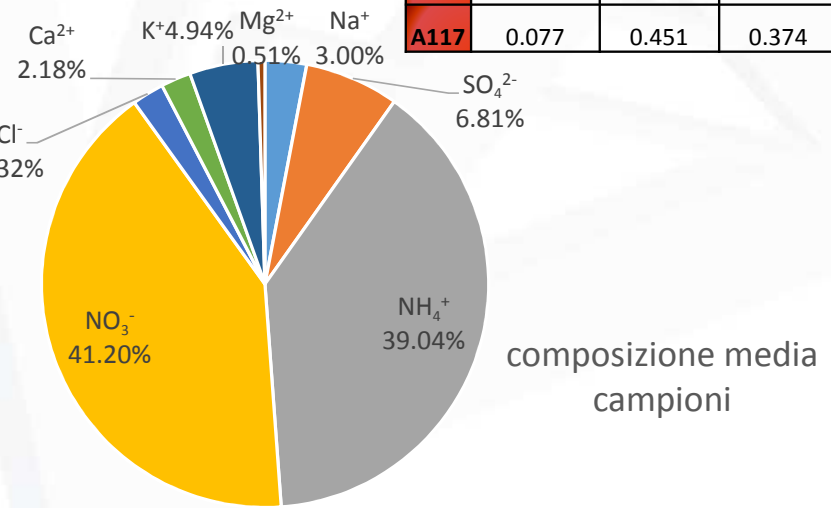
Campioni caratteristici di aerea:

- ❖ **Pianura Padana:** Malpensa (ingresso, interno e piste)
- ❖ **Marina:** campagna Eurec4a
- ❖ **Indoor:** green data center ENI
- ❖ **Artificiale:** soluzioni realizzate e fatte depositare in laboratorio

Campioni: Malpensa

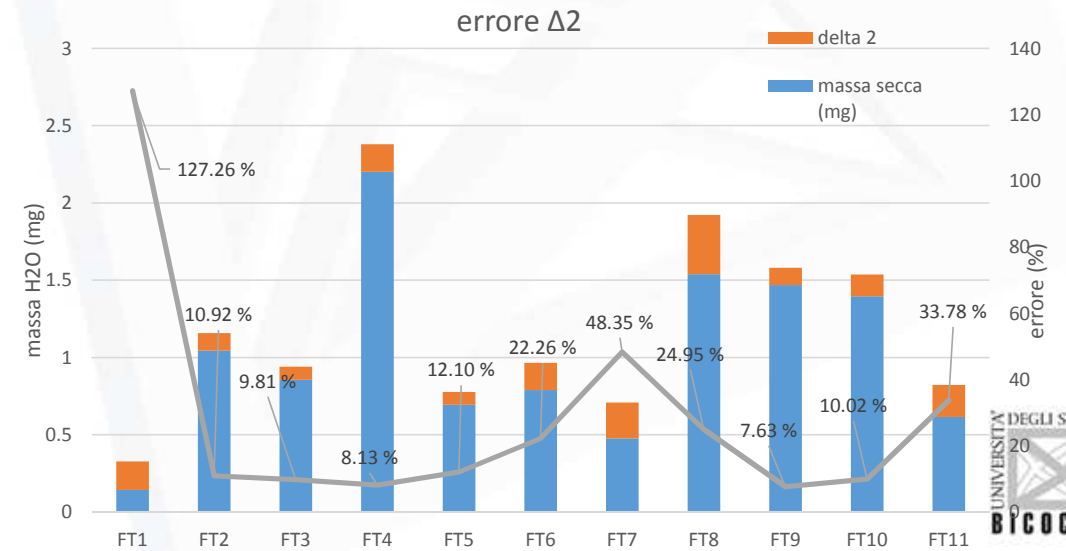
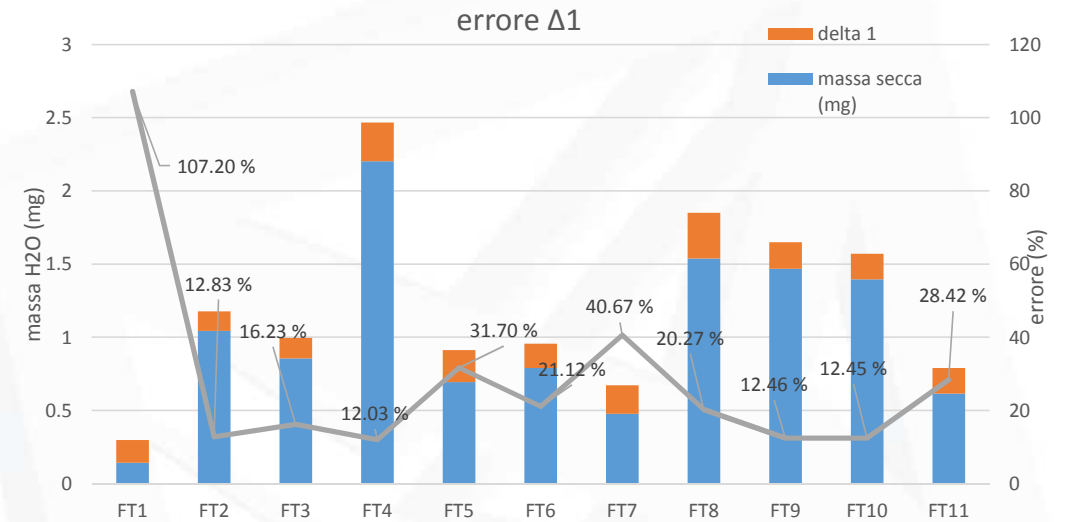
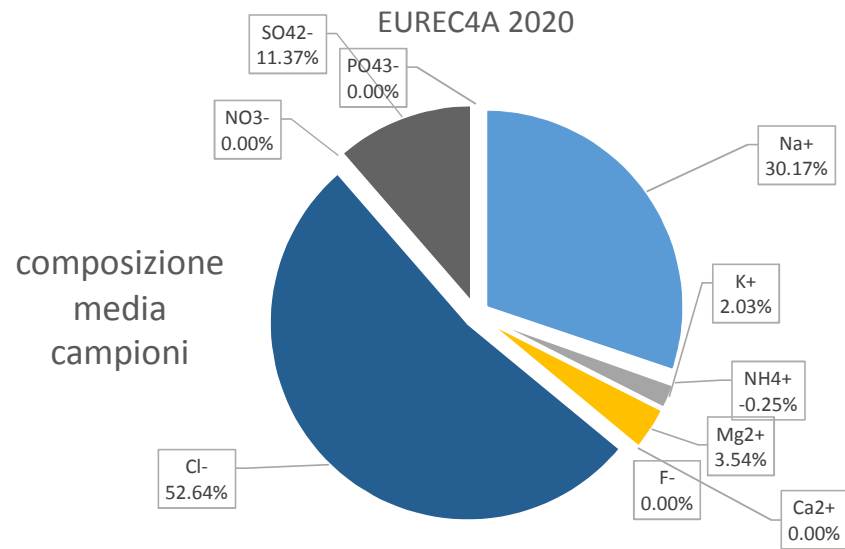


	Δ1 (mg)	Δ2 (mg)	Δ (mg)	Massa secca (mg)
A69	0.092	0.091	0.002	1.003
A70	0.079	0.0009	0.078	1.205
A76	0.118	0.242	0.123	1.623
A98	0.125	0.613	0.488	2.909
A99	0.114	0.503	0.389	2.446
A101	0.045	0.092	0.047	0.83
A105	0.041	0.072	0.030	0.742
A106	0.048	0.083	0.034	0.798
A109	0.026	0.112	0.086	0.838
A114	0.052	0.103	0.050	0.948
A115	0.058	0.092	0.034	1.035
A117	0.077	0.451	0.374	2.189



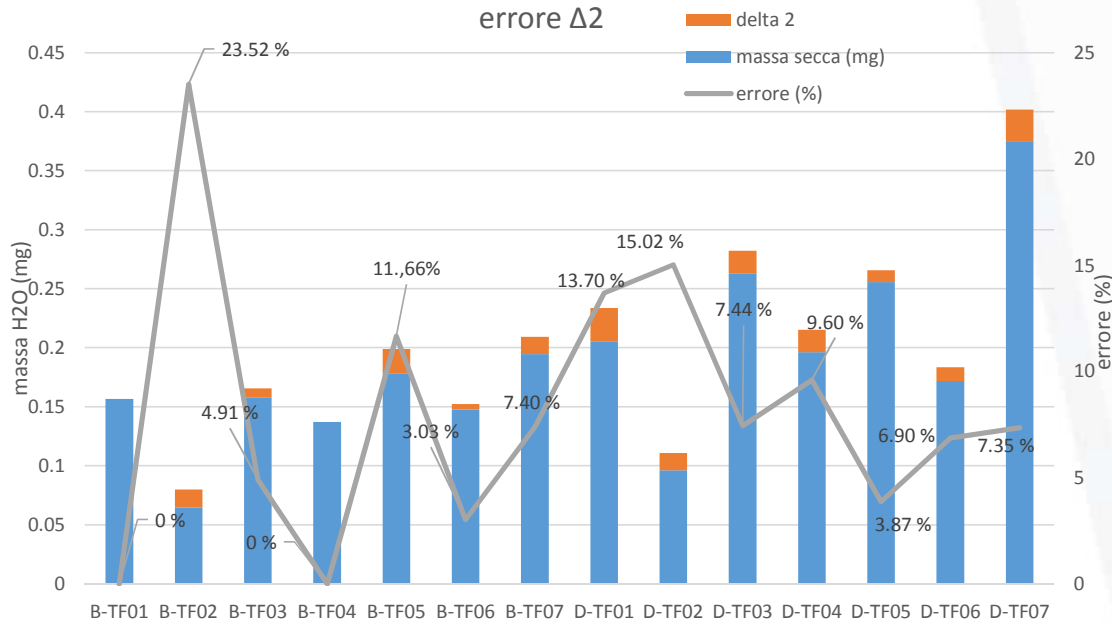
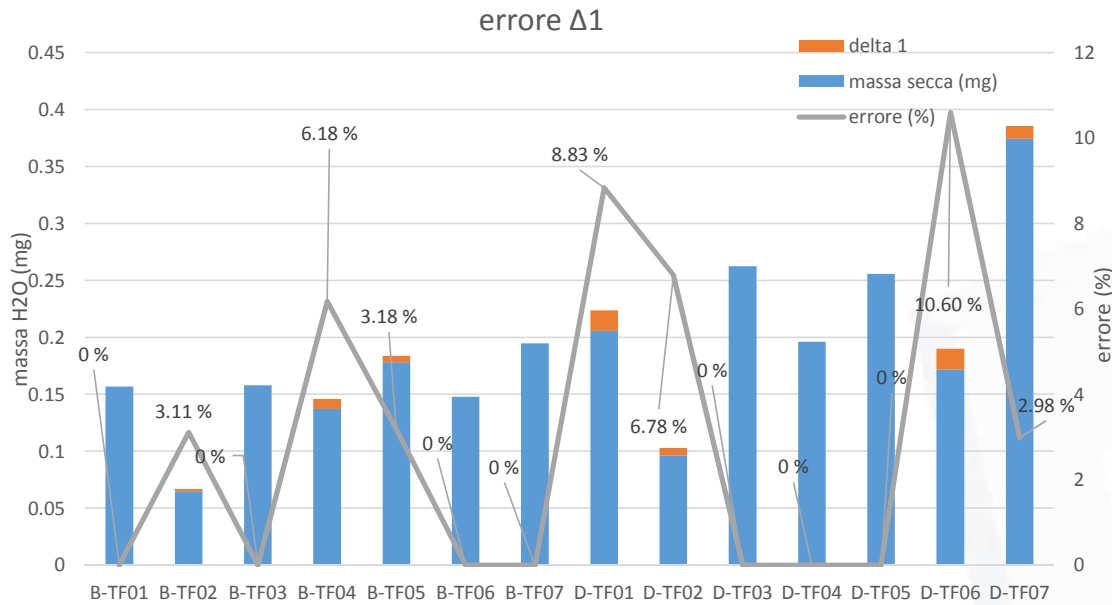
Campioni: aerosol marino (Eurec4a)

	$\Delta 1$ (mg)	$\Delta 2$ (mg)	Δ (mg)	Massa secca (mg)
FT1	0.155	0.184	0.029	0.144
FT2	0.134	0.114	0.02	1.044
FT3	0.139	0.084	0.055	0.857
FT4	0.265	0.179	0.086	2.203
FT5	0.22	0.084	0.136	0.694
FT6	0.167	0.176	0.009	0.791
FT7	0.1943	0.231	0.0367	0.478
FT8	0.312	0.384	0.072	1.539
FT9	0.183	0.112	0.071	1.468
FT10	0.174	0.14	0.034	1.397
FT11	0.175	0.208	0.033	0.616

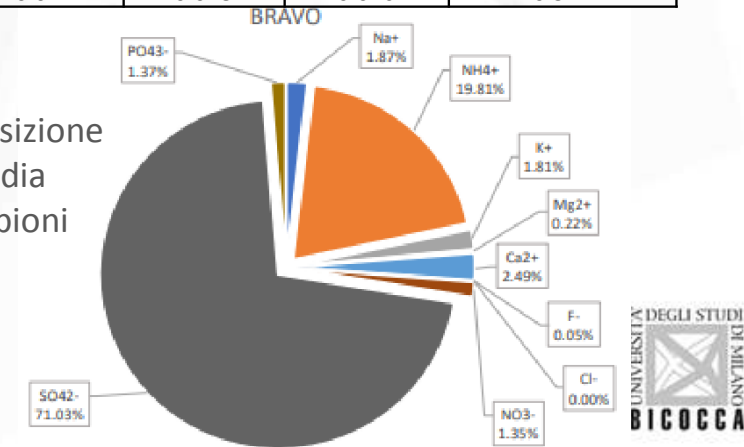


Campioni: green data center ENI (estate)

	$\Delta 1$ (mg)	$\Delta 2$ (mg)	Δ (mg)	Massa secca (mg)
B-TF01	0	0	0	0.157
B-TF02	0.002	0.015	0.013	0.065
B-TF03	0	0.008	0.008	0.158
B-TF04	0.008	0	0.008	0.137
B-TF05	0.006	0.021	0.015	0.178
B-TF06	0	0.004	0.004	0.148
B-TF07	0	0.014	0.014	0.195
D-TF01	0.018	0.028	0.010	0.206
D-TF02	0.007	0.014	0.008	0.096
D-TF03	0	0.019	0.019	0.263
D-TF04	0	0.018	0.019	0.196
D-TF05	0	0.009	0.009	0.255
D-TF06	0.018	0.012	0.006	0.172
D-TF07	0.0112	0.028	0.016	0.374

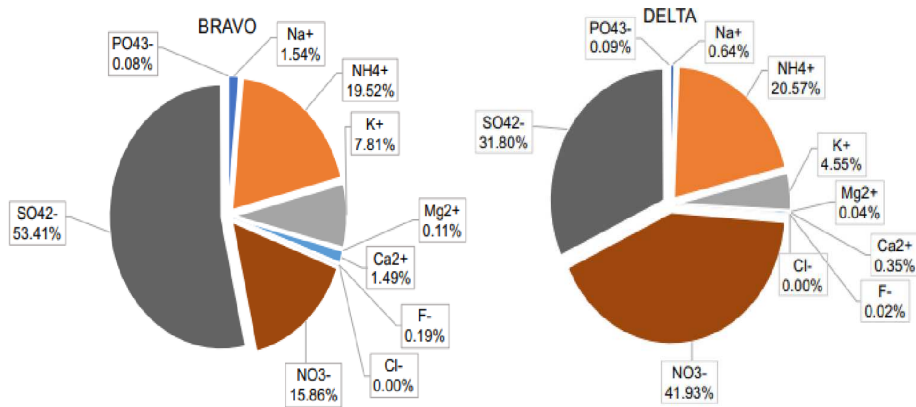
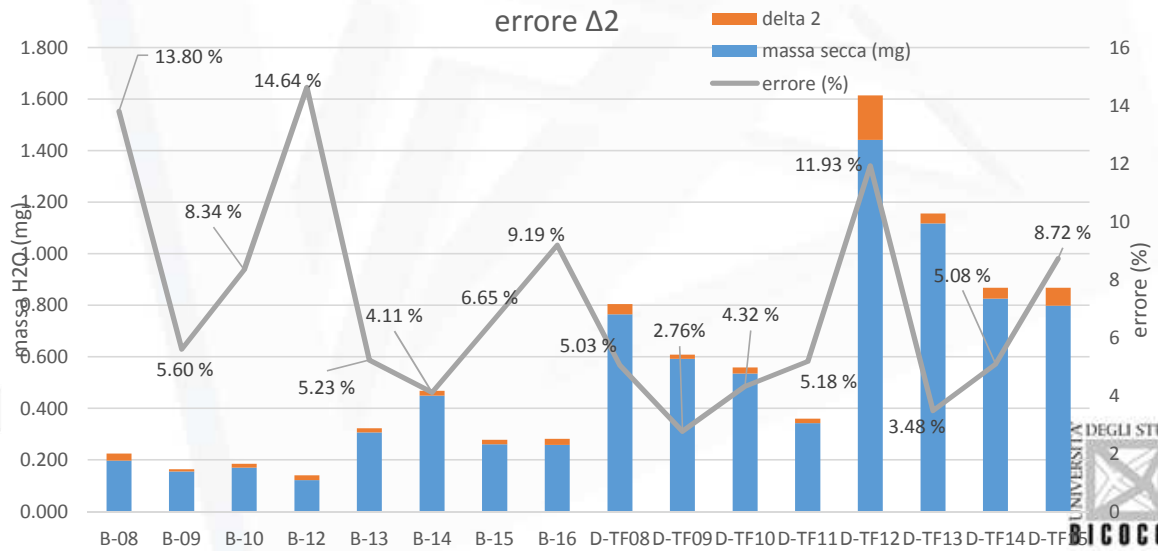
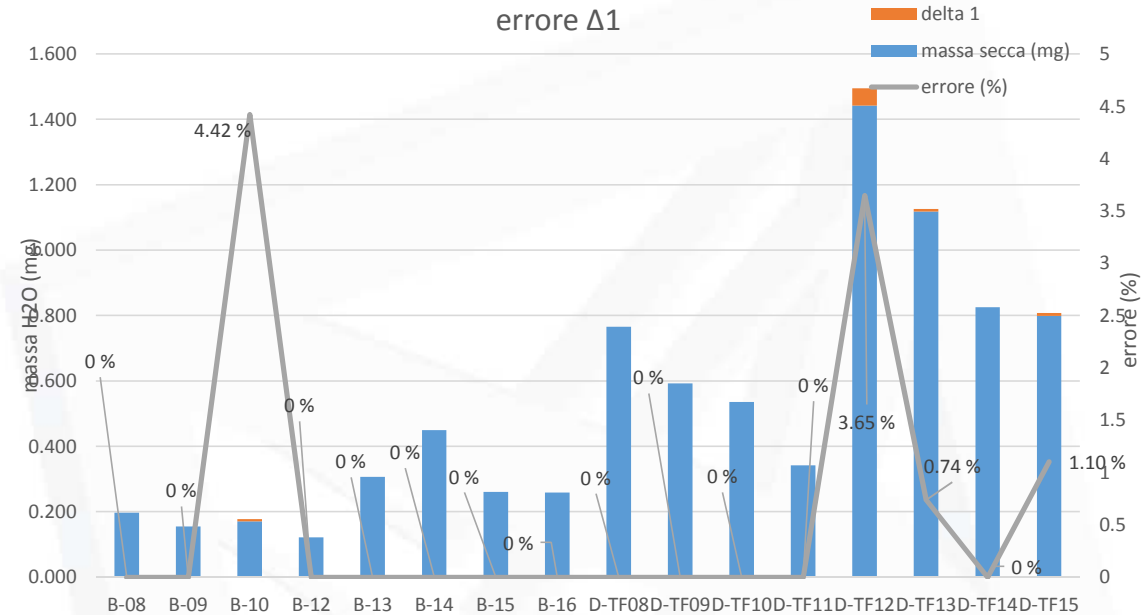


composizione media campioni

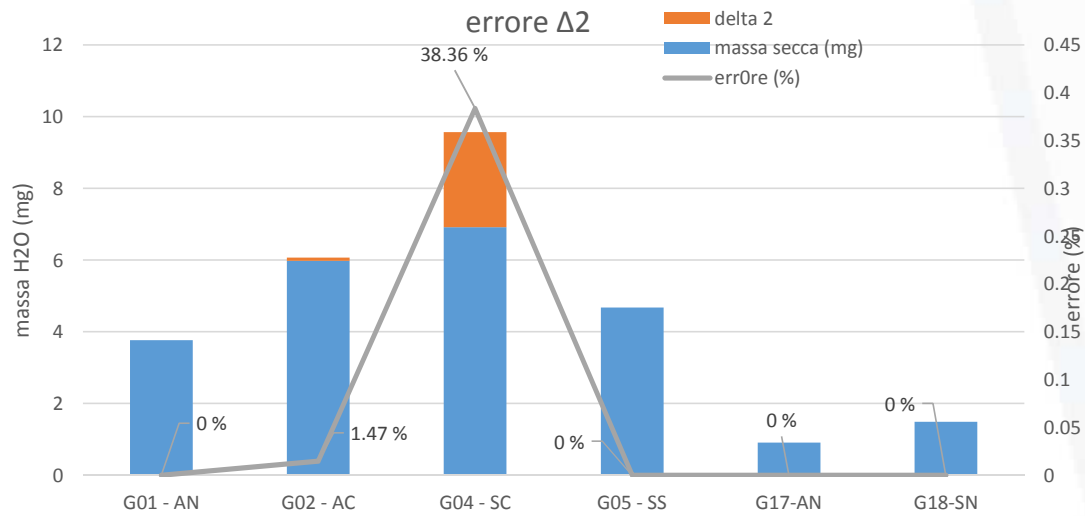
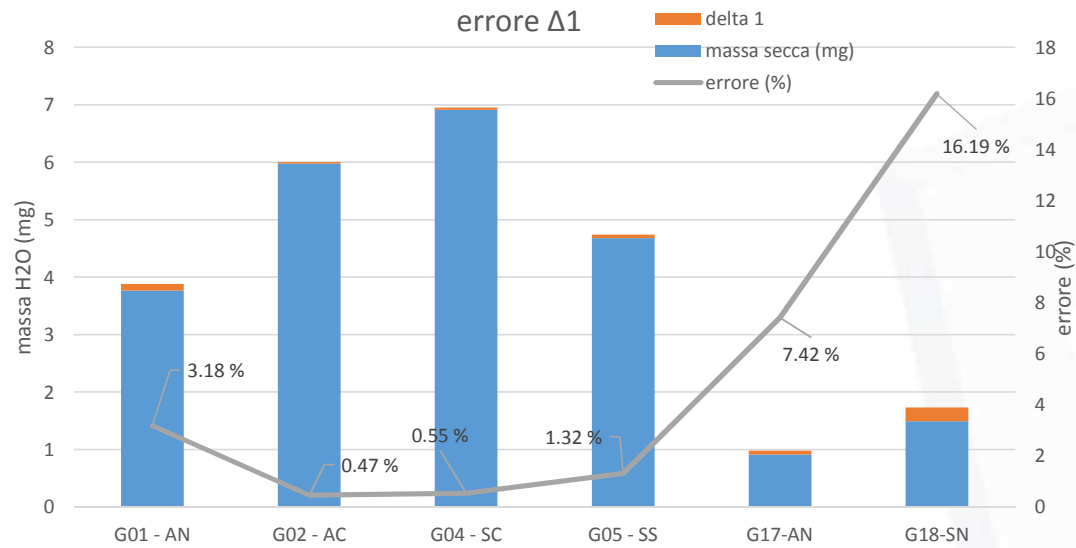


Campioni: green data center ENI (inverno)

	$\Delta 1$ (mg)	$\Delta 2$ (mg)	Δ (mg)	Massa secca (mg)
B-08	0	0.027	0.027	0.197
B-09	0	0.009	0.009	0.156
B-10	0.007	0.014	0.007	0.171
B-12	0	0.018	0.018	0.122
B-13	0	0.016	0.016	0.307
B-14	0	0.019	0.019	0.450
B-15	0	0.017	0.017	0.261
B-16	0	0.024	0.024	0.258
D-TF08	0	0.039	0.039	0.766
D-TF09	0	0.016	0.016	0.5925
D-TF10	0	0.023	0.023	0.536
D-TF11	0	0.018	0.018	0.343
D-TF12	0.053	0.172	0.119	1.443
D-TF13	0.008	0.039	0.031	1.118
D-TF14	0	0.042	0.042	0.826
D-TF15	0.009	0.070	0.061	0.799



Campioni: Aerosol artificiale



	$\Delta 1$ (mg)	$\Delta 2$ (mg)		Δ (mg)	Massa secca (mg)
G01 - AN	0.12	0	<i>NH4NO3</i>	0.12	3.768
G02 - AC	0.028	0.088	<i>NH4Cl</i>	0.06	5.982
G04 - SC	0.038	2.654	<i>NaCl</i>	2.616	6.918
G05 - SS	0.062	0	<i>Na2SO4</i>	0.062	4.681
G17-AN	0.068	0	<i>NH4NO3</i>	0.068	0.916
G18-SN	0.242	0	<i>NaNO3</i>	0.242	1.495

Conclusioni

- ❖ L'errore indotto, tra tutti i campioni, ha avuto un **minimo del 0%** e un **massimo del 127%**
 - ❖ La **media errore delta 1** è stata del **6.81%** (da 0% a 107%)
 - ❖ La **media errore delta 2** è stata del **7.85%** (da 0% a 127%)

- ❖ All'abbassarsi del valore soglia delle linee guida europee è importante che l'affidabilità delle misure sia elevata
- ❖ L'attuale non considerazione dell'umidità relativa al momento del campionamento e trasporto trascura un dato fondamentale per l'affidabilità della massa

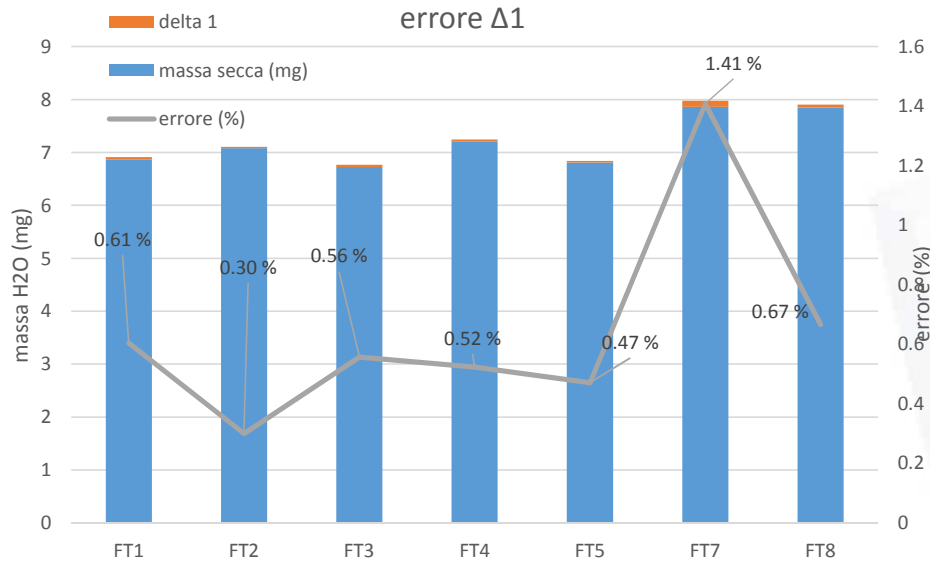
Risulta necessario riuscire ad integrare l'RH di campionamento nei dati presi in considerazione

GRAZIE PER L'ATTENZIONE

Campioni: Milano

	$\Delta 1$ (mg)	$\Delta 2$ (mg)	Δ (mg)	Errore (%) Differenza tra delta
AT77 bis	0.793	0.910	0.117	12.89428
AT78 bis	1.041	1.158	0.117	10.09848
AT80 bis	0.971	1.064	0.094	8.79893
AT81	0.992	1.075	0.083	7.760856
AT85 bis	0.972	1.097	0.125	11.42288
AT87 bis	0.966	1.090	0.124	11.37741
AT88	1.011	1.103	0.092	8.34242
AT89	1.040	1.243	0.203	16.33164
AT97 bis	0.938	1.099	0.161	14.69142
AT99	0.959	1.049	0.090	8.590062
AT104	1.207	1.354	0.147	10.84568
AT105	1.387	1.630	0.242	14.86821
AT105	1.387	1.630	0.242	14.86821
AT110	1.655	2.034	0.379	18.62153
AT111	1.866	2.251	0.385	17.09018
AT113	0.5874	0.5754	0.012	2.042901
AT114	0.6635	0.6242	0.039	5.914374
AT115	0.7200	0.7042	0.016	2.192299
AT122_2	0.7598	0.6898	0.070	9.219511
AT124_2	0.8789	0.8438	0.035	4.002885
AT126_2	1.0710	1.0184	0.053	4.911494

Campioni: aerosol marino (Arex)



	$\Delta 1$ (mg)	$\Delta 2$ (mg)	Δ (mg)	Massa secca (mg)
FT1	0.042	0.102	0.061	6.872
FT2	0.021	0.076	0.055	7.085
FT3	0.038	0.315	0.278	6.729
FT4	0.038	0.232	0.194	7.207
FT5	0.032	0.192	0.159	6.809
FT7	0.111	0.206	0.095	7.866
FT8	0.052	0.073	0.021	7.852

