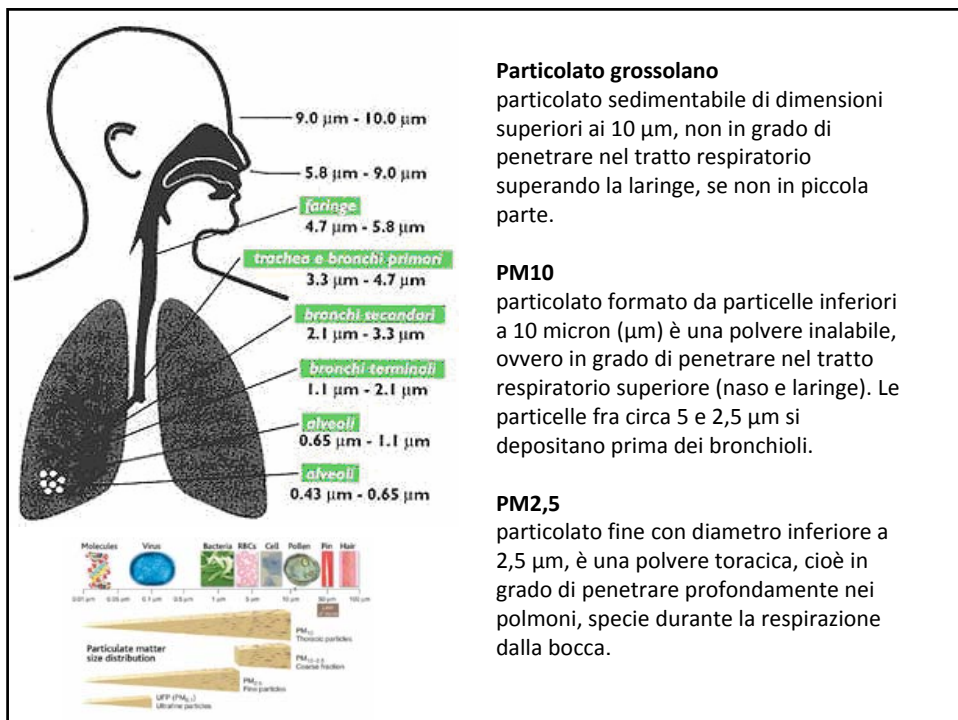


Nanoparticelle nell'ambiente: problematiche nella loro misurazione

Andrea Piazzalunga

Dip. Scienze dell'Ambiente e del territorio
Università degli studi di Milano – Bicocca

andrea.piazzalunga@unimib.it



Difficoltà nella definizione

Nanoparticelle ↔ particelle ultrafini

Range nanometrico < 1 μm

In letteratura si trova però numerose definizioni

< 300 nm (Kumar et al., 2010)

< 100 nm (Biswas et al., 2005)

< 50 nm (BSI, 2005)

< 10 nm

Da dove nasce la difficoltà nella definizione

Particelle atmosferiche

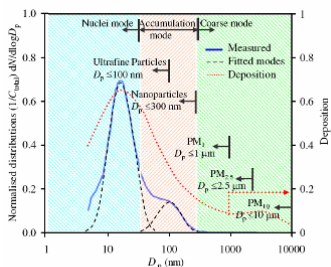


Fig. 1. Typical example of number weighted size distributions in a street canyon (Kumar et al., 2008a); also shown are some key definitions regarding atmospheric particles and size dependent deposition in alveolar and tracheo-bronchial regions (ICR 1984).

Emissione da un motore a combustione

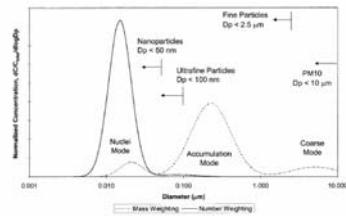


Figure 2. Typical engine exhaust size distribution, both in mass and in number. (Reprinted from Kiblicorp with permission from Elsevier.)

Nanoparticelle < 300 μm perché descrivo oltre il 99% del numero totale di particelle presenti in atmosfera

massa vs. numero

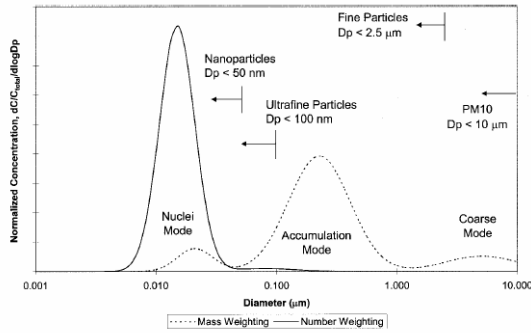
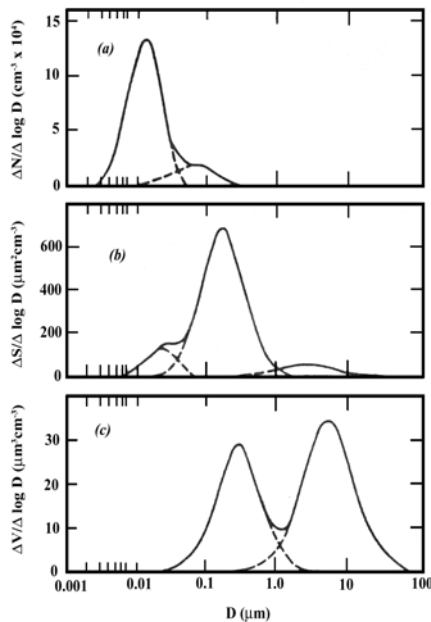


Figure 3. Typical engine exhaust size distribution: both in mass and in number. (Reprinted from Kittelson# with permission from Elsevier.)

[proprietà delle nanoparticelle]

Al diminuire della dimensione la frazione di molecole presente in prossimità della superficie della particella, rispetto al totale, aumenta

Esempi di distribuzione per aerosol urbano



distribuzione in numero

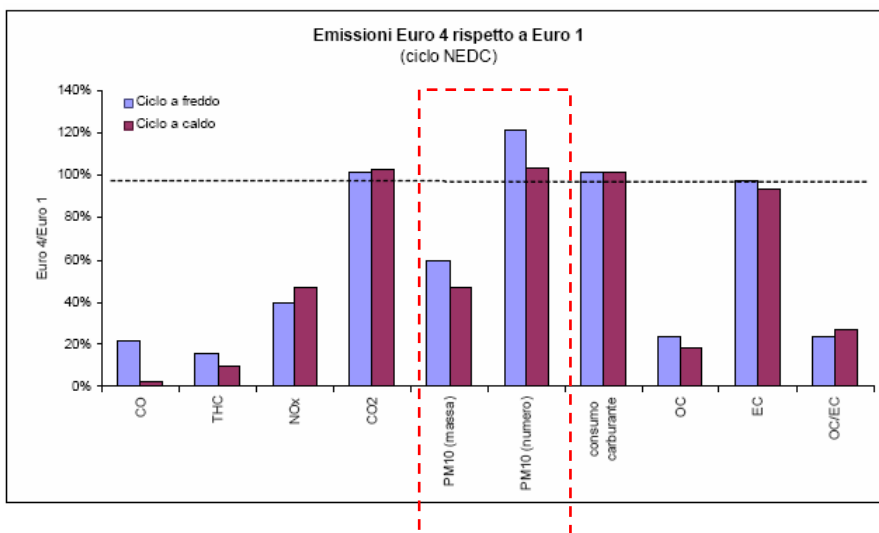
distribuzione in superficie

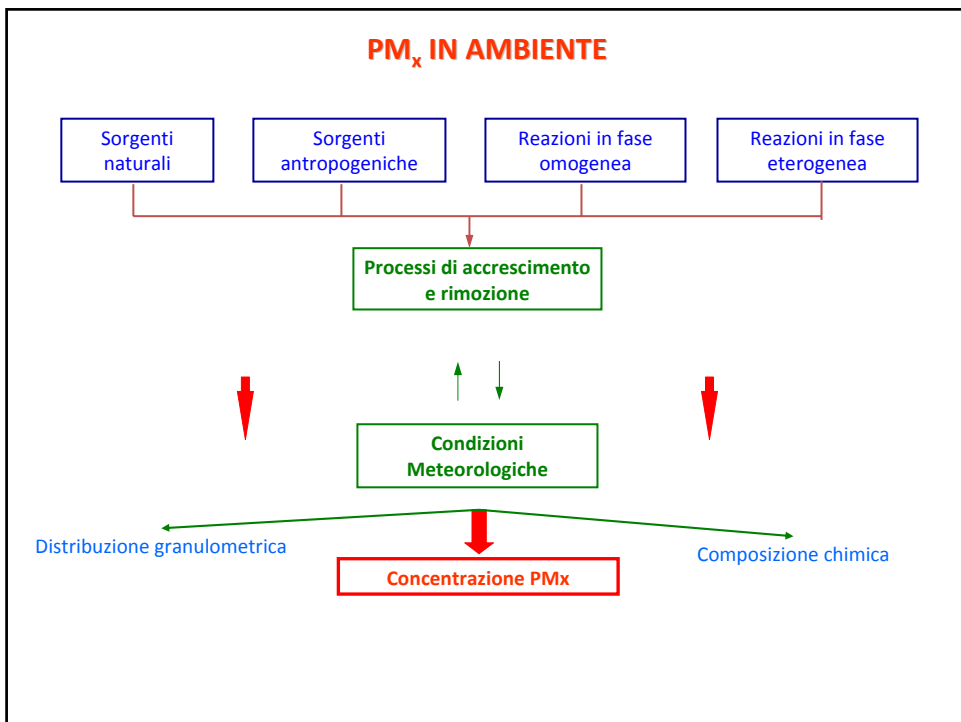
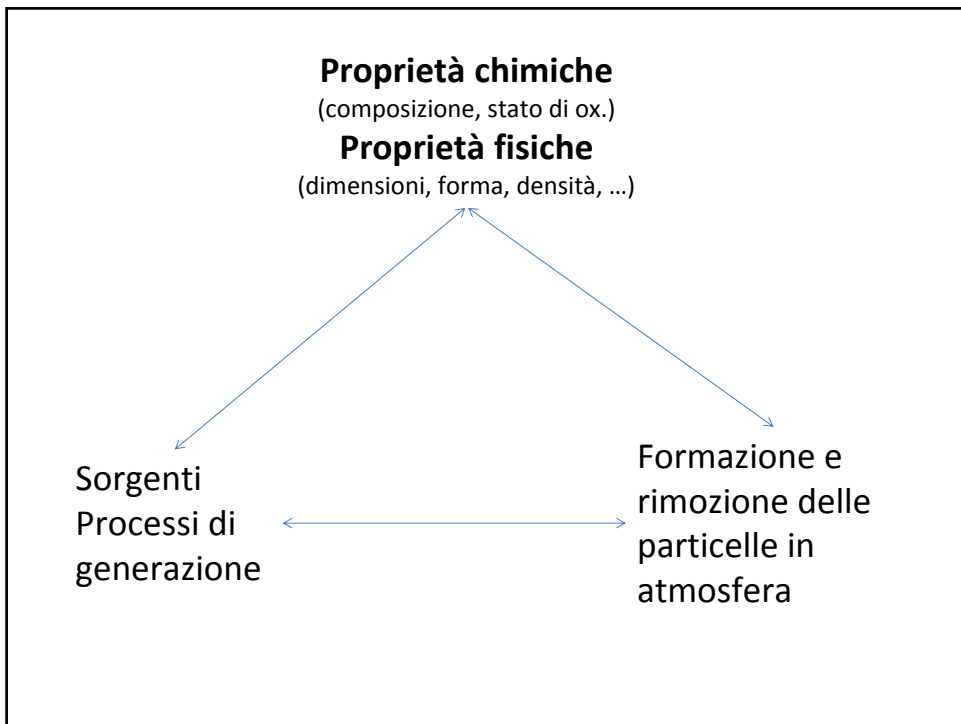
distribuzione in volume

Perché occuparci di nanoparticelle

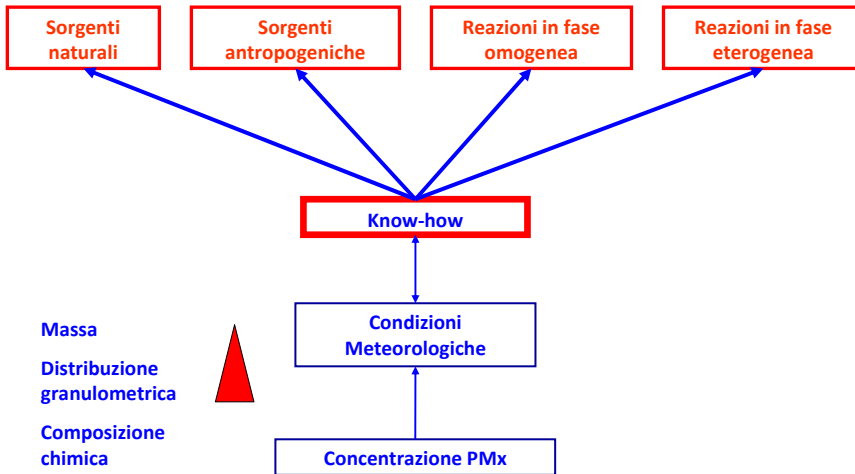
- Impatto sulla salute umana (Murr and Graza 2009)
- Visibilità (Horvath, 1994)
- Clima (IPCC, 2007; Strawa et al., 2010)
- Influenzano la chimica dell'atmosfera (Kulmala et al., 2004)

Attualmente solo la **massa** delle particelle con $D_a < 10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) e $< 2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) è sottoposta a regolamentazione, la legislazione nazionale e internazionale non prende in considerazione il **numero** delle particelle

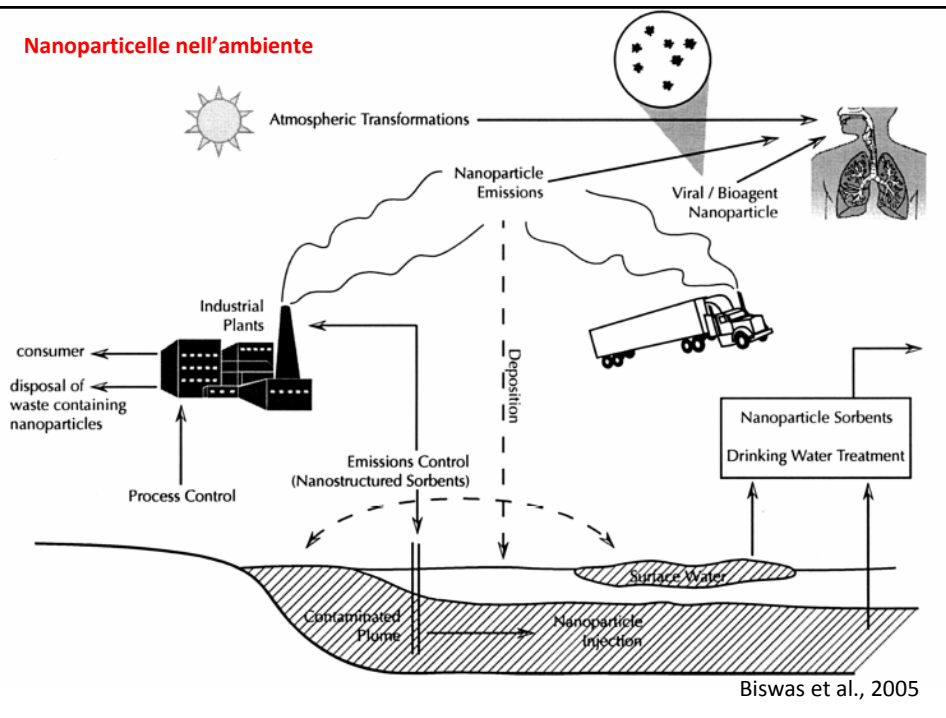




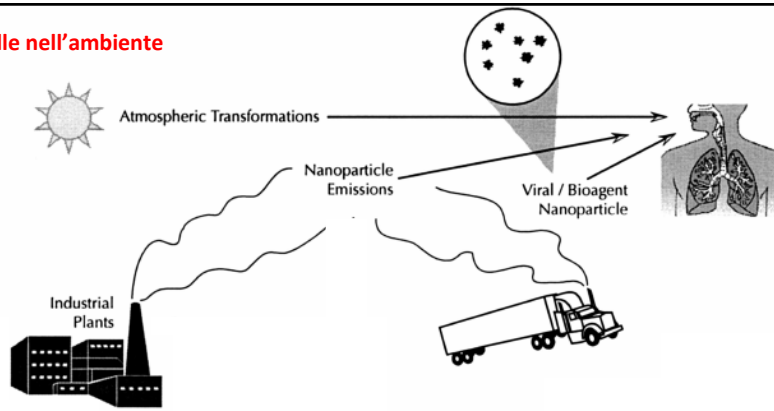
ATTRIBUZIONE DELLE SORGENTI (piani di risanamento della qualità dell'aria)



Nanoparticelle nell'ambiente



Nanoparticelle nell'ambiente



Processi di combustione sono i principali emettitori di nanoparticelle:

- Processi industriali (es. trattamento dei rifiuti, ...)
- trasporto

Ambienti di lavoro

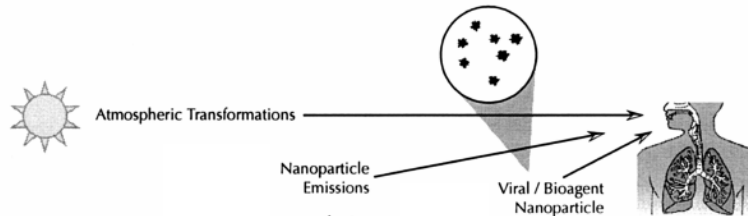
Indoor

Domestico

A. Marconi (G Ital Med Lav Erg 2006; 28:3, 258-265)

Particelle fini, ultrafini e nanoparticelle in ambiente di vita e di lavoro: possibili effetti sanitari e misura dell'esposizione inalatoria

Nanoparticelle nell'ambiente



Precursori Gassosi

Materiale Particolato

CONDENSAZIONE

EMISSIONE DIRETTA

nucleazione

coagulazione

coagulazione

$D_p < 0.01 \mu\text{m}$

$0.01 < D_p < 0.1 \mu\text{m}$

$0.1 < D_p < 1 \mu\text{m}$

$1 < D_p < 10 \mu\text{m}$

Gas
(molecole)

Aerosol
Secondario

Aerosol
Primario

Distribuzione dimensionale

Emissione veicoli

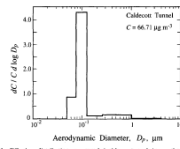


FIGURE 14.4 EC size distribution measured inside a tunnel in southern California. The distribution corresponds to the primary particles emitted by automobiles. (Reprinted with permission from Venkataraman, C. and Friedlander, S. K. Size distributions of polycyclic hydrocarbons and elemental carbon. 3. Sampling, measurement methods and source characterization. *Environ. Sci. Technol.* 28. Copyright 1994 American Chemical Society.)

Particolato atmosferico

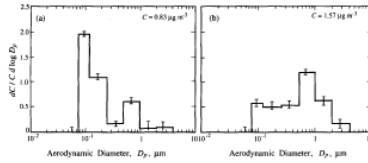


FIGURE 14.5 Ambient EC size distributions in southern California. A second mode is present with a mean of roughly 1 μm. (Reprinted with permission from Venkataraman, C., and Friedlander, S. K. Size distributions of polycyclic hydrocarbons and elemental carbon. 2. Ambient measurements and effects of atmospheric processes. *Environ. Sci. Technol.* 28. Copyright 1994 American Chemical Society.)

Emissione primaria da combustione

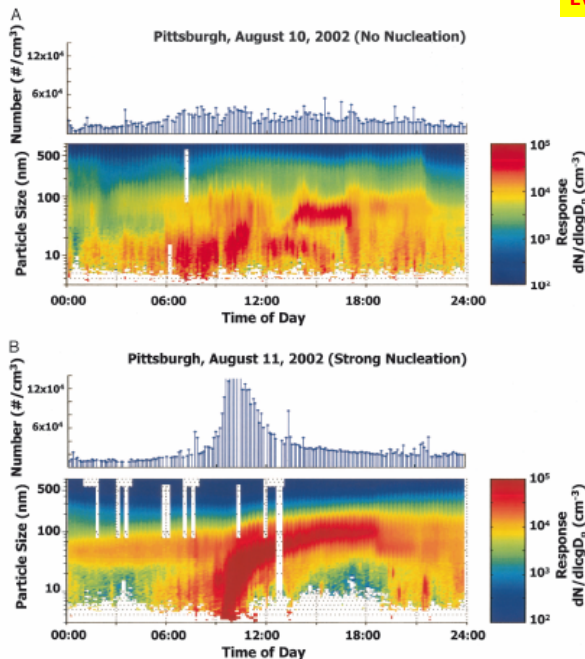
Crescita dovuta all'accumulazione di prodotti secondari o all'aggregazione fra particelle elementari

Fresh

Aged

Nell'aerosol fresco i clusters tendono a formare una forma aperta

Le trasformazioni che avvengono durante l'invecchiamento (inclusione di acqua) tendono a formare una forma più chiusa



Evento di Nucleazione

Figure 6. Diurnal pattern of number concentration of ultrafine particles at Pittsburgh. (Courtesy of Drs. Charles Starkie and Spyros Pandis.)

Nanoparticelle terra di contrasto

Attività umane e industriali oltre che i processi ambientali provocano l'emissione di **nanoparticelle indesiderate** o di precursori gassosi



Generazione di nanoparticelle utili

- Nano-farmaci
- riduzioni nella emissione di inquinanti (cattura dei gas, catalisi, ...)
- purificazione delle acque potabili
- elettronica

Investimenti nella ricerca delle nanotecnologie (2005)
USA 1 G\$
EU 0,6 G€
Giappone 0,8 G\$

Necessità di controllo, misura, caratterizzazione delle nanoparticelle

Nanoparticelle nell'ambiente: problematiche nella loro misurazione

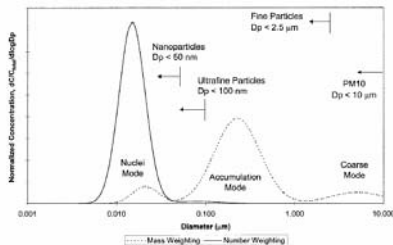


Figure 3. Typical engine exhaust size distribution: both in mass and in number. (Reprinted from Kittelson⁸ with permission from Elsevier.)

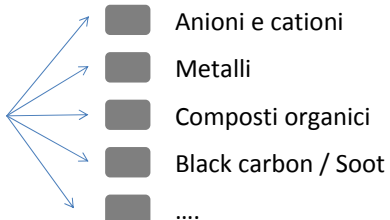
Il numero di particelle in funzione del diametro è la metrica ideale

Non fornisce informazione sulla chimica delle particelle:

- Presenza/assenza di composti pericolosi per la salute umana (IPA)

- Reattività

Approccio tradizionale (PM₁₀, PM_{2.5})



Campiono le particelle su un filtro opportuno

Analisi chimiche

Il parametro più importante da valutare con attenzione è il **tempo**

Campionamento mediato (24h)

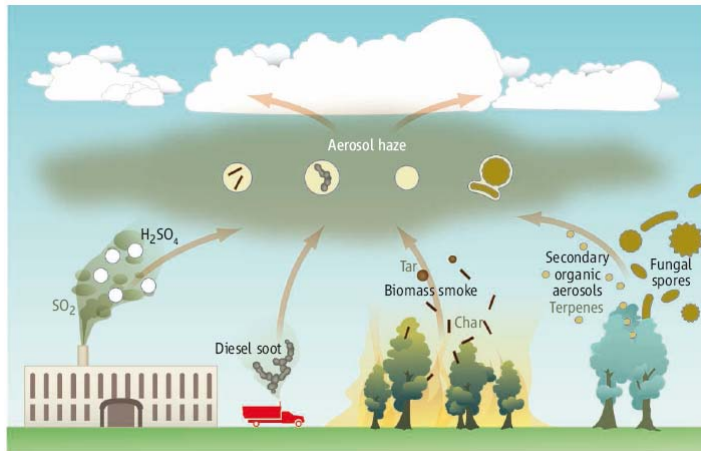
- Risponde alle norme di legge
- Grandi quantità di campione

- ✓ Possibilità di determinare anche componenti in tracce
- ✗ Perdita delle informazioni sulle trasformazioni chimica



Campionamento in tempo reale

- ✓ Informazioni sui processi
- ✗ Perdita della caratterizzazione chimica



Effects of aging. Organic aerosols from different sources undergo chemical processing and mix with each other as well as with inorganic aerosols. This leads to a convergence in their chemical and optical properties and in their ability to nucleate cloud droplets.

Misura del numero di particelle – stato dell'arte

Le nanoparticelle in atmosfera hanno una varietà di forme molto ampia (tubolari, irregolari, aggregate o agglomerate, ...) e questo rende difficile la loro determinazione.

A seconda del principio sul quale si basa il metodo di misura, possono essere utilizzate tre diverse grandezze per definire la dimensione di una particella

D_a diametro aerodinamico

attualmente utilizzato anche dalla normativa per definire la dimensione del PM10 e PM2.5.

È il diametro equivalente di una particella perfettamente sferica, di densità unitaria (1 g/cm^3), che abbia le stesse proprietà inerziali della particella reale

D_s diametro di Stokes

È il diametro equivalente di una particella perfettamente sferica, che ha le stesse proprietà inerziali e la stessa densità della particella reale

D_p diametro di mobilità elettrica equivalente

è definito come il diametro di una particella sferica che ha la stessa mobilità elettrica della particella irregolare presa in considerazione.

Implicitamente viene tenuta in considerazione la forma, la dimensione e la densità della particella

Solo numero



- Contatori di nuclei di condensazione

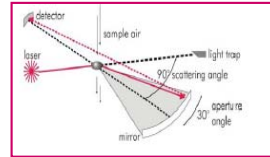
(es. CPC, CNC, ANC,...) misurano la concentrazione in numero di tutte le particelle con diametro superiore ad una data dimensione

(tipicamente $d >$ pochi nm).

Funzionano in continuo e hanno risoluzioni temporali dell'ordine del minuto.

Numero e distribuzione

- Optical Particle Counter



Range dimensionale: 250nm ÷ 30 μ m

Risoluzione: ~ 1 min

Intervalli: fino a 64 size bins

- Differential Mobility Particle Sizer

Range dimensionale: ~ 3 nm ÷ 1 μ m

Risoluzione: ~ 1 min

Intervalli: fino a 180 size bins

Condensation Particle Counter (CPC)

Particelle con dimensioni dell'ordine del nanometro (o decine di nanometri) NON possono essere contate con metodi ottici (perché hanno $d \leq \lambda$)

>>>>> bisogna aumentarne le dimensioni per poterle rilevare

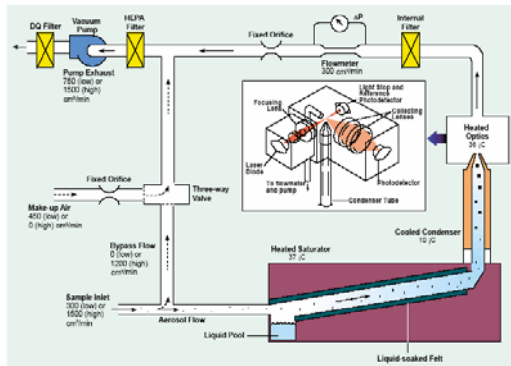
Il principio di funzionamento del CPC si basa sul fatto che il vapore sovrasaturo condensa su particelle di piccolissime dimensioni.



PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DEL CPC

Le dimensioni delle particelle campionate vengono accresciute col metodo seguente:

- 1) l'aria campione viene fatta passare in un ambiente saturo di butanolo
- 2) successivamente, l'aria passa in tubo di condensazione a freddo dove il vapore raggiunge le condizioni di supersaturazione
- 3) nel tubo a freddo il vapore condensa sulle particelle di piccole dimensioni producendo goccioline di aerosol di dimensioni tali da poter essere contate con sistemi ottici (OPC, vedi poi).



NOTA BENE:

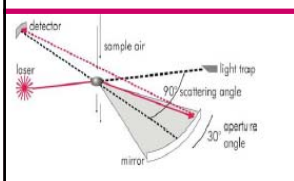
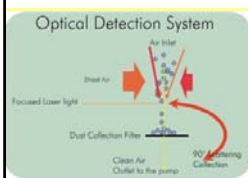
il CPC fornisce SOLO il conteggio totale delle particelle senza alcuna informazione sulle dimensioni delle particelle campionate perché l'operazione di accrescimento "cancella" questo tipo di informazione.

Tipicamente vengono contate particelle a con dimensioni a partire da pochi nm.

Optical Particle Counter (OPC)

fornisce il conteggio delle particelle e la loro classificazione dimensionale in un elevato numero di classi dimensionali (generalmente tra 250-300 nm e 30-40 μm)

Scattering di un fascio laser da parte delle singole particelle



- una testa, senza preselettore, preleva il flusso d'aria campione tramite una pompa a flusso controllato
- il flusso d'aria prelevato viene miscelato ad aria pulita e secca
- il flusso è inviato nella cella di misura dove le particelle presenti vengono colpite una alla volta dalla luce laser
- il fascio diffuso dalla particella viene riflesso a un diodo da uno specchio posto a 90° rispetto al fascio incidente
- il diodo trasmette un impulso elettrico ad un analizzatore multicanale

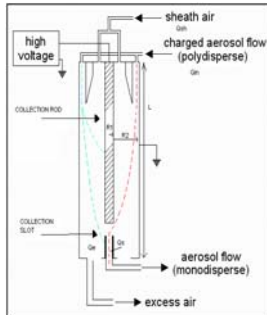
Numero di impulsi = numero di particelle
Intensità dell'impulso = diametro

DMPS (Differential Mobility Particle Sizer): fornisce il numero di particelle con dimensioni comprese nel range 10-1000 nm per 35 classi dimensionali diverse.

La classificazione dimensionale delle particelle avviene in base alla diversa **MOBILITA' ELETTRICA** delle stesse.

Questi dispositivi operano fornendo una carica elettrostatica alle particelle e separandole in funzione della loro mobilità elettrica tramite il passaggio tra due elettrodi o tra una nube di ioni generati da una sorgente radioattiva.

Le particelle così separate vengono conteggiate mediante un CPC



DMA (Differential Mobility Analyzer): analizzatore di particelle in base alla loro **mobilità elettrica**

- Prima di entrare nel DMA la carica dell'aerosol viene stabilizzata da sorgente radioattiva β
- L'aerosol stabilizzato viene classificato in base alla **mobilità elettrica** (abilità delle particelle di muoversi in un campo elettrico) che varia a seconda del potenziale V applicato alla barra interna.
Da questa si risale al diametro D_p della particella

Misura dell'area superficiale

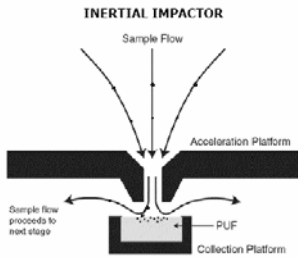


elettrometri a carica diffusa - *diffusion chargers*

Misura la quantità di ioni positivi aderenti alla superficie delle particelle, la quale risulta proporzionale all'area superficiale attiva, almeno per dimensioni inferiori a 100 nm.

Posso essere accoppiati con successo all'ELPI per misurare la superficie delle particelle segregate dimensionalmente

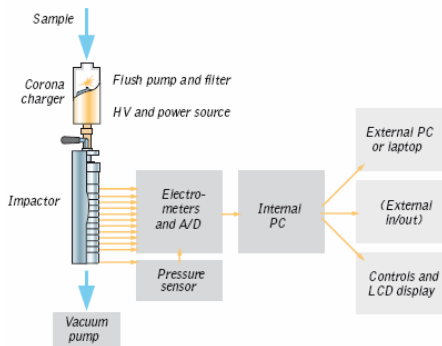
Campionatori a impatto inerziale



Impattore: mediante un impattore si può ottenere una separazione dimensionale perché le particelle più grandi tendono ad impattare sullo stadio di impatto mentre quelle più piccole tendono a proseguire nel flusso.

Negli **impattori a cascata**, sui diversi stadi di impatto, si riesce a collezionare particelle comprese in un determinato range dimensionale

ELPI (Electrical Low Pressure Impactor)

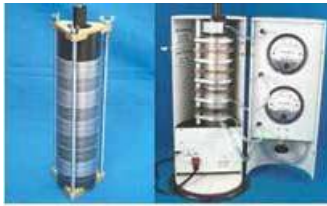


Campiona le particelle dopo averle caricate elettricamente. La loro carica in ogni stadio di impatto viene misurata da un elettrometro multicanale.

Lo strumento è in grado di contare (tempo reale) e di campionare particelle nel range 7nm – 10µm.

È uno dei pochi strumenti disponibili sul mercato che permettono di campionare nanoparticelle per poterle caratterizzare chimicamente

Nano mouli



Model 100-1 Non-Rotating
8 Stage, 30 lpm

Model 110 Rotating
10 Stage, 30 lpm

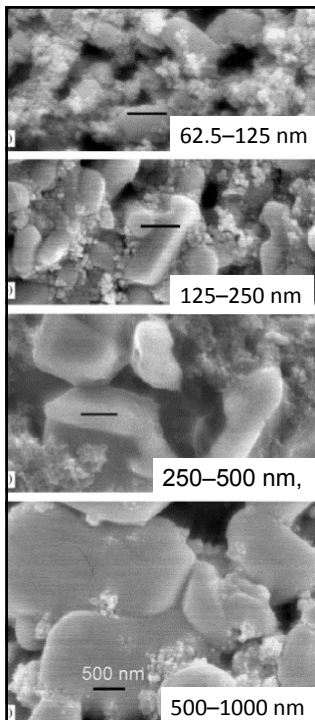


Model 115 Non-Rotating
3 stage, 10 lpm

Model 125B Rotating
13 stage, 10 lpm

Impattore a cascata che riesce a campionare fino a 10 nm

18 μm
10 μm
5.6 μm
3.2 μm
1.8 μm
1.0 μm
560 nm
320 nm
180 μm
100 nm
56 nm
32 nm
18 nm
10 nm



Microscopio elettronico (SEM Scanning electron microscope)

Il microscopio elettronico sfrutta un fascio di elettroni.

I fotoni (dei comuni microscopi) possiedono una lunghezza d'onda di gran lunga maggiore rispetto a quella degli elettroni: dato che il potere di risoluzione di un microscopio è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda della radiazione che utilizza, usando elettroni si raggiunge una risoluzione parecchi ordini di grandezza superiore.

500.000 ingrandimenti

**Forma delle particelle
Dimensione**

Caratterizzazione chimica

Sono ancora poco diffusi studi sulla composizione chimica delle nanoparticelle.

È difficile riuscire a campionare quantità di particelle sufficienti per la caratterizzazione

Metodi che non prevedono manipolazione del campione

- Veloci
- Limitati problemi di contaminazione

Es. metalli (XRF)

Metodi prevedono l'estrazione del campione

Rischio di contaminazione e di perdita di campione

ES. composti organici (PAH)

Metodi che prevedono la trasformazione del campione

Rischio di contaminazione e di minor accuratezza

Caratterizzazione chimica

Metalli

ICP / XRF

**marker delle sorgenti
tossicità**

Anioni e cationi

IC

**Acidità
formazione di particolato II**

**Carbonio organico/
combustione
Carbonio elementare**

EGA

soot: processi di

**Composti organici
- PAH**

GC/MS

tossicità

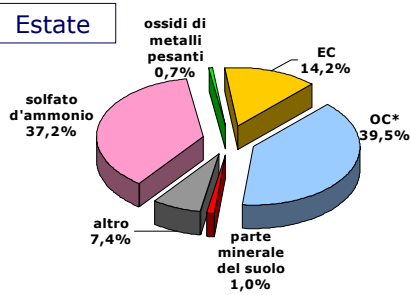
Table 2
Average elemental values (in ng m^{-3})

	Milan		Florence		Genoa	
	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer
Al	16	11	12	19	14	16
Si	37	40	24	32	27	45
S	1200	1500	560	1100	550	1000
Cl	440	<15	190	<15	31	<15
K	300	98	270	94	91	59
Ca	27	22	28	34	18	56
Ti	4	4	4	4	4	4
V	4	4	3	4	4	15
Cr	3	2	1	1	1	1
Mn	9	5	2	2	1	3
Fe	86	42	41	26	24	37
Ni	6	2	6	2	3	5
Cu	7	4	4	4	2	7
Zn	59	34	20	9	13	9
Br	9	5	4	2	3	2
Pb	31	11	12	4	6	4
EC	1.8 (0.5–4.3)	1.1 (0.4–2.4)	0.9 (0.4–1.9)	0.6 (0.3–1.4)	0.9 (0.3–1.8)	0.9 (0.2–1.6)
OC	14.8 (2.2–33.0)	4.8 (1.8–12.7)	12.0 (3.1–29.6)	2.7 (1.3–5.3)	5.0 (2.4–9.8)	3.4 (1.3–7.3)
SO ₄ ²⁻	4.7 (2.1–7.6)	3.9 (1.2–8.5)	1.7 (0.5–3.3)	3.2 (0.4–8.8)	1.7 (0.7–3.5)	3.8 (1.3–13.1)
NO ₃ ⁻	13.6 (4.0–30.5)	0.9 (0.1–5.5)	3.2 (0.4–9.8)	0.1 (0.04–0.2)	1.1 (0.4–2.8)	0.2 (0.1–0.7)
NH ₄ ⁺	4.2 (2.1–6.9)	1.8 (0.6–3.2)	1.6 (0.2–3.6)	1.3 (0.1–3.0)	1.0 (0.5–1.8)	1.4 (0.5–4.4)

Ions, elemental carbon and organic carbon are given in $\mu\text{e m}^{-3}$ and minima and maxima values are also reported in brackets.



A mass closure and PMF source apportionment study on the sub-micron sized aerosol fraction at urban sites in Italy
R. Vecchi^{a,*}, M. Chiari^a, A. Di Alessandria^a, P. Fenuzi^a, F. Lucarelli^a, F. Mazzi^a,
A. Nanni^a, A. Querol^b, R. Rodriguez^b, G. Salvi^a, M. Sprovieri^a

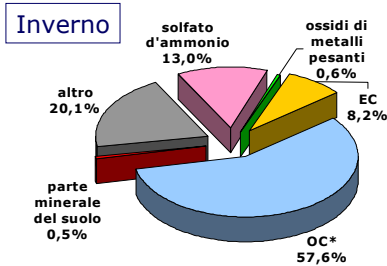


■ EC + ■ OC* = TC* ~ 54%

■ Solfato d'ammonio ~ 37%

■ Metalli + ■ Suolo ~ 2%

■ Altro ~ 7%



■ EC + ■ OC* = TC* ~ 66%

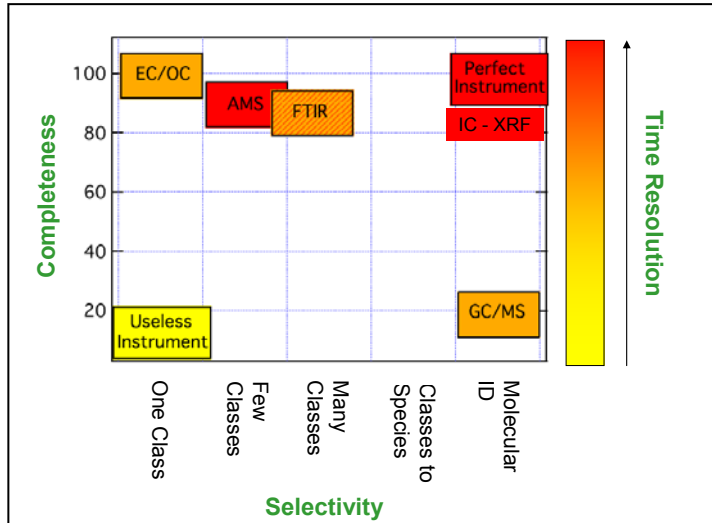
■ Solfato d'ammonio ~ 13%

■ Metalli + ■ Suolo ~ 1%

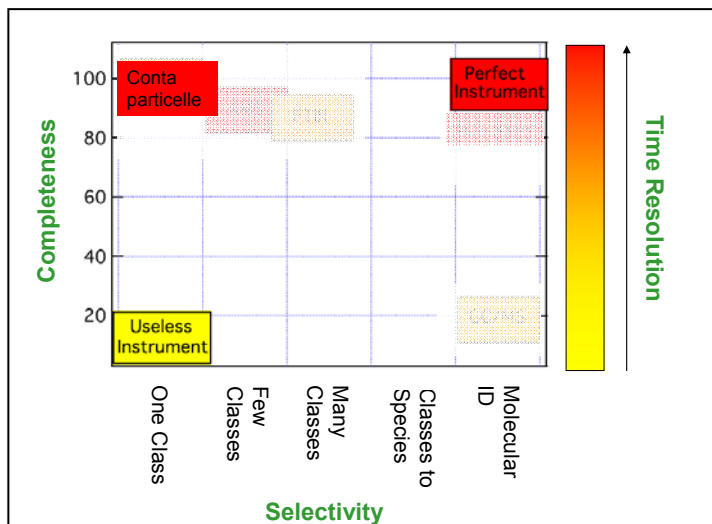
■ Altro ~ 20%

Contributo in % componenti PM1 - Milano

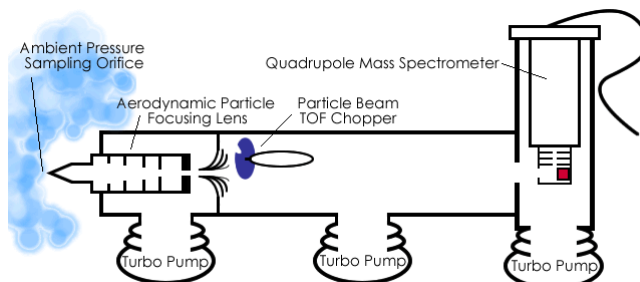
Analisi chimica del particolato atmosferico



Analisi delle nano-particelle



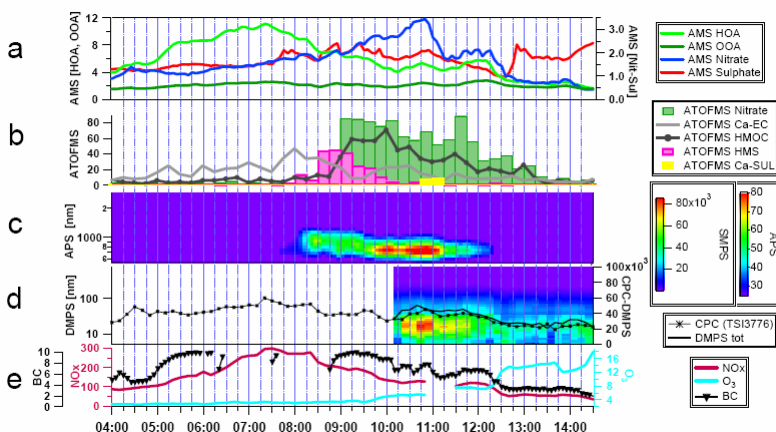
La risoluzione completa della componente organica resta un obiettivo irraggiungibile e probabilmente non così importante



La spettroscopia di massa su singola particella permette di ottenere delle informazioni sulla composizione chimica delle particelle: il rapporto C/O, l'abbondanza relativa degli idrocarburi e una grande varietà di frammenti di molecole.

Queste informazioni permettono di classificare l'aerosol in un numero limitato di categorie in funzione del loro stato di ossidazione e della loro volatilità

Real-time secondary aerosol formation during a fog event in London



Conclusione

Studio delle nanoparticelle è utile perché:

- Problema emergente
(upgrade tecnologico porta all'emissione di particelle sempre più piccole)
- Grande preoccupazione sull'impatto sanitario
- Difficoltà di controllo

Criticità

- Disaccordo nella definizione, distribuzione dimensionale dipendente dai processi di formazione
- Disaccordo sulla metrica (definizione operative)
- Difficoltà a campionare quantità sufficienti per la caratterizzazione chimica
- Metodi per la misura on-line costosi e poco diffusi

Grazie per l'attenzione
andrea.piazzalunga@unimib.it