

CAMPAGNA DI MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA

Relazione finale

COMUNE DI CARAVAGGIO

1° marzo – 10 aprile 2019
17 luglio – 26 agosto 2019



Autori:
Lucio Corrente
Anna De Martini

Campagna di Misura della Qualità dell’Aria
Relazione preliminare
COMUNE DI CARAVAGGIO

Gestione e manutenzione tecnica della strumentazione:

Saverio Bergamelli

Testo ed elaborazione dei dati:

Lucio Corrente, Laura Carroccio, Anna De Martini

Visto:

Vorne Gianelle.

Campagna di Misura della Qualità dell’Aria

Relazione preliminare

COMUNE DI CARAVAGGIO

Sommario

Introduzione	4
Misure e strumentazione	4
Gli inquinanti monitorati	4
Normativa.....	9
Campagna di Misura.....	9
Sito di Misura.....	9
Emissioni sul territorio	10
Situazione meteorologica nel periodo di misura	15
Andamento inquinanti nel periodo di misura	18
Stima della media annuale del PM10.....	22
Le sorgenti del particolato.....	23
Conclusioni	36
Ringraziamenti.....	37
Allegato 1 – Comuni del Bacino aerografico	38
Allegato 2 – Carichi emissivi	39
Allegato 3 – Emissioni specifiche.....	39
Allegato 4 – Statistiche essenziali degli elementi.....	40
Allegato 5 - Cosa è il fattore di arricchimento (FA)	41
Allegato 6 - Calcolo della frazione minerale e degli ossidi antropogenici nel particolato atmosferico	42
Allegato 7 – Dati giornalieri	43

Introduzione

Il comune di Caravaggio ha chiesto ad ARPA Lombardia di effettuare una campagna di monitoraggio allo scopo di indagare lo stato della qualità dell'aria.

Per rispondere alle esigenze del comune, ARPA Lombardia ha programmato una campagna di monitoraggio, condotta dal Centro Regionale per il Monitoraggio della Qualità dell'Aria (CRMQA), suddivisa in due periodi: il primo dal 1° marzo al 6 aprile 2019, il secondo dal 17 luglio al 26 agosto 2019, in modo da valutare la qualità dell'aria non solo nella stagione invernale ma anche in quella estiva. Nella relazione preliminare di questa campagna è stato mostrato un quadro generale riguardante la concentrazione in massa delle polveri nel comune di Caravaggio ed il confronto con il territorio regionale; in questo documento si entrerà invece nel dettaglio andando ad indagare sulla composizione del particolato aerodisperso al fine di valutare sia gli eventuali impatti dei contributi delle principali sorgenti emissive, sia eventuali anomalie nello stato di qualità dell'aria di Caravaggio rispetto al contesto territoriale nonché, più in generale, rispetto alla realtà del bacino padano.

Misure e strumentazione

La misura del particolato atmosferico è stata effettuata mediante 2 campionatori sequenziali dotati entrambi di apposita testa di prelievo per la frazione PM10: il primo dotato di membrane a matrice di teflon, il secondo con membrane a matrice di quarzo. La concentrazione in massa del particolato atmosferico, raccolto su opportuni filtri (le membrane a matrice di teflon) è stata determinata mediante metodo gravimetrico, descritto nella norma UNI EN 1234:2014 e indicato come riferimento dalla legislazione vigente (D. Lgs. 155/2010).

Sul particolato sono state condotte specifiche analisi in laboratorio; mediante lo spettrometro a raggi X di fluorescenza (XRF) in dotazione ad ARPA Lombardia è stato possibile determinare la presenza, e relativa concentrazione, dei seguenti elementi con numero atomico $Z > 11$ ¹: alluminio (Al), silicio (Si), zolfo (S), cloro (Cl), potassio (K), calcio (Ca), titanio (Ti), cromo (Cr), manganese (Mn), ferro (Fe), nichel (Ni), rame (Cu), zinco (Zn), bromo (Br), rubidio (Rb), piombo (Pb).

Solo per il periodo invernale sono state determinate le concentrazioni degli IPA e del Levoglucosano.

I campioni raccolti su filtri a membrana in matrice di quarzo sono stati utilizzati per determinare la componente carboniosa con la tecnica TOT/TOR che, mediante un processo termo-ottico, è in grado di quantificare il carbonio organico (OC) e quello elementare (EC).

Sono state inoltre effettuate le analisi in cromatografia ionica dei campioni raccolti su membrana di quarzo in modo da determinare Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

Gli inquinanti monitorati

Gli inquinanti che si trovano dispersi in atmosfera possono essere divisi schematicamente in due gruppi: inquinanti primari e inquinanti secondari. I primi sono emessi nell'atmosfera direttamente da sorgenti di

¹ Z è il numero atomico, che indica il numero di protoni all'interno di un atomo. Lo spettrometro a fluorescenza X utilizzato permette una quantificazione attendibile, in tempi ragionevoli, di elementi con $Z > 11$.

emissione antropiche o naturali, mentre gli altri si formano in atmosfera in seguito a reazioni chimiche che coinvolgono altre specie siano esse primarie o secondarie.

Le concentrazioni di un inquinante primario dipendono significativamente dalla distanza tra il punto di misura e le sorgenti, mentre le concentrazioni di un inquinante secondario, essendo prodotto dai suoi precursori già dispersi nell'aria ambiente, risultano in genere diffuse in modo più omogeneo sul territorio.

Il particolato atmosferico aerodisperso

È costituito da una miscela di particelle allo stato solido o liquido, esclusa l'acqua, presenti in sospensione nell'aria per tempi sufficientemente lunghi da subire fenomeni di diffusione e trasporto. Tali particelle possono avere diverse caratteristiche chimico-fisiche e diverse dimensioni. Esse possono essere di origine primaria, cioè emesse direttamente in atmosfera da processi naturali o antropici, o secondaria, cioè formate in atmosfera a seguito di reazioni chimiche e fisiche. Le principali sorgenti naturali sono l'erosione e il successivo risollevarsi di polvere del suolo, incendi, pollini, spray marino, eruzioni vulcaniche; le sorgenti antropiche si possono ricondurre principalmente a processi di combustione (traffico autoveicolare, uso di combustibili, emissioni industriali); non vanno tuttavia trascurati i fenomeni di risospensione causati dalla circolazione dei veicoli, le attività di cantiere e alcune attività agricole.

La composizione delle particelle aerodisperse può essere molto varia; infatti si ha la presenza di particelle organiche primarie di vario tipo, particelle minerali cristalline, particelle metalliche, particelle biologiche; in atmosfera, a partire da precursori e inquinanti gassosi si ha la formazione di particelle secondarie, sia organiche che inorganiche. Anche il destino delle particelle in atmosfera è molto vario, in relazione alla loro dimensione e composizione; tuttavia il fenomeno di deposizione secca e umida sono quelli principali per la rimozione delle polveri aerodisperse.

Partendo dalla definizione di particella, ovvero un aggregato di molecole, anche eterogenee, in grado di mantenere le proprie caratteristiche fisiche e chimiche per un tempo sufficientemente lungo da poterle osservare e tale da consentire alle stesse di partecipare a processi fisici e/o chimici come entità a sé stanti, va sottolineato che esse possono avere dimensioni che variano anche di 5 ordini di grandezza (da 10 nm a 100 µm), così come forme diverse e per lo più irregolari.

Al fine di valutare l'impatto del particolato sulla salute umana, è quindi necessario individuare uno o più sottoinsiemi di particelle che, in base alla loro dimensione, abbiano maggiore capacità di penetrazione nelle prime vie respiratorie (naso, faringe, laringe) piuttosto che nelle parti più profonde dell'apparato respiratorio (trachea, bronchi, alveoli polmonari). Per poter procedere alla classificazione in relazione alla dimensione è stato quindi necessario definire un diametro aerodinamico equivalente, ovvero il diametro di una particella sferica di densità unitaria che ha le stesse caratteristiche aerodinamiche (velocità di sedimentazione) della particella in esame.

Fatte le dovute premesse, considerata la normativa tecnica europea (UNI EN12341/2014), si definisce PM10 la frazione di particelle raccolte con strumentazione avente efficienza di selezione e raccolta stabilita dalla norma e pari al 50% a 10 µm (diametro aerodinamico). In modo del tutto analogo viene definito il PM2.5 (UNI EN12341/2014).

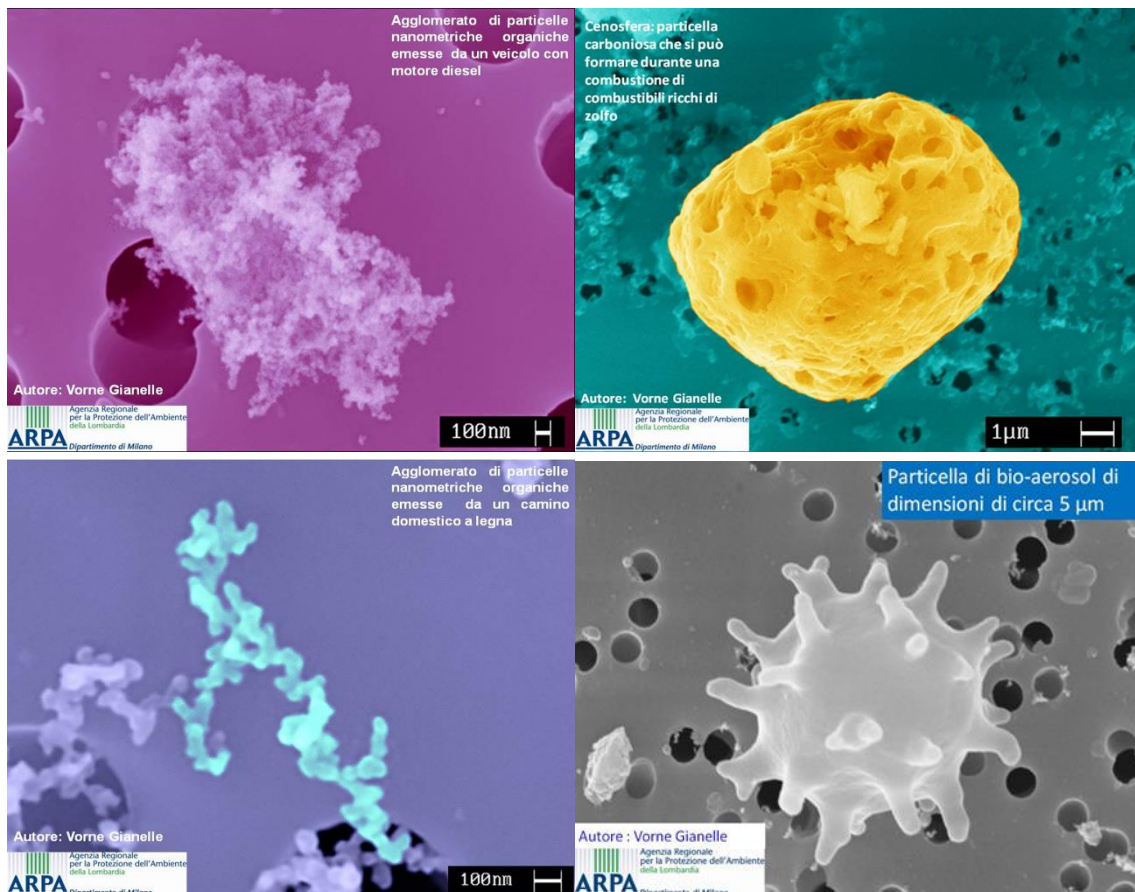


Figura 1. Esempi di particelle viste al microscopio elettronico.

Gli elementi

La composizione delle polveri può essere sensibilmente diversa a seconda del sito di campionamento e dipende strettamente dalla tipologia delle sorgenti di emissione.

Elementi come alluminio, calcio, ferro, silicio e titanio, con i loro principali ossidi, si trovano prevalentemente in particelle di grandi dimensioni e forme irregolari, provenienti dall'erosione della crosta terrestre.

Il ferro può avere origine, assieme al rame, allo zinco e altri metalli, anche dall'usura delle parti meccaniche dei mezzi di trasporto (a esempio i freni) e pertanto può essere associato alla sorgente traffico. Altri come potassio e rubidio possono avere origine sia minerale (crosta terrestre) sia da combustione di biomassa; nichel, cromo, zinco, piombo possono individuare la presenza di qualche industria.

Gli elementi citati e i loro composti si possono trovare in atmosfera, in fase particolata, essendo costituenti naturali della crosta terrestre. Le sorgenti antropiche, in prevalenza combustioni e processi industriali, possono alterare le loro normali concentrazioni in aria dovute a sorgenti naturali come le eruzioni vulcaniche, gli incendi boschivi, lo spray marino, l'erosione del vento e delle maree, etc., interferendo così nei processi in cui sono coinvolti.

Non esiste una definizione ufficiale di metallo leggero o pesante; spesso l'aggettivo pesante viene associato al concetto di tossicità anche se la densità non ha un legame diretto con effetti sul corpo umano. Metalli indicati come pesanti in relazione alla loro tossicità e bioaccumulazione sono, a esempio: mercurio, cromo, cadmio, arsenico, piombo e recentemente uranio. A volte, convenzionalmente, per metalli pesanti si intendono quelli che hanno una densità maggiore di 4,5 grammi per centimetro cubo come, ad esempio, arsenico, cadmio, cromo, mercurio, nichel, piombo, tallio, vanadio, etc.

La rilevanza ambientale legata ai metalli è la loro tendenza, comune agli inquinanti organici persistenti, di accumularsi all'interno di alcuni tessuti degli esseri viventi (bioaccumulo) determinando effetti negativi sulla salute. Oltre al piombo, i metalli più rappresentativi per il rischio ambientale a causa della loro tossicità sono il cadmio, il nichel e l'arsenico, classificati dalla IARC (Agenzia Internazionale di Ricerca sul Cancro) come cancerogeni per l'uomo. Per tali motivi la normativa vigente (D. Lgs. 155/2010) ha previsto un valore limite per il piombo e valori obiettivo per arsenico, cadmio e nichel.

La frazione carboniosa

In relazione alla frazione carboniosa del particolato atmosferico non c'è pieno accordo sulla terminologia corretta da utilizzare nella definizione delle diverse componenti. In letteratura scientifica, le definizioni utilizzate fanno riferimento o a specifiche proprietà dei composti carboniosi o al metodo di misura utilizzato (definizione operativa). La frazione carboniosa è distinta in carbonio elementare (EC) e carbonio organico (OC).

Il carbonio elementare carbon (EC) può essere definito come una sostanza contenente solo carbonio, non legato ad altri elementi, nelle sue diverse forme allotropiche. Operativamente è la frazione carboniosa di particolato termicamente stabile, in atmosfera inerte, fino a temperature superiori ai 3.500 °C e che può essere portato in fase gassosa per ossidazione a temperature superiori a 340 °C.

Il carbonio organico (OC) comprende un vasto insieme di composti in cui il carbonio tetravalente è chimicamente legato con altri atomi di carbonio, con l'idrogeno e altri elementi quali, a esempio, ossigeno, zolfo, azoto, fosforo, cloro, etc. Operativamente è la frazione carboniosa di particolato che evolve in atmosfera inerte a temperature inferiori ai 1.000 °C. L'OC comprende molti composti con grandi differenze di volatilità; alcuni di questi si possono trovare sia in fase vapore che in quella di particella. È un inquinante in parte primario e in parte secondario. Le principali sorgenti di OC primario sono le combustioni naturali o antropogeniche di biomassa, le combustioni di combustibili fossili (industria, trasporti, etc.) e il materiale biologico. L'OC secondario si può formare in seguito a ossidazione fotochimica di precursori volatili (VOC).

Il carbonio elementare (EC) è invece refrattario con una temperatura di fusione sopra i 3.500 °C, è un forte agente riducente e reagisce violentemente con ossidanti e con molti altri composti. Risulta insolubile in solventi organici, in acqua e nei componenti del particolato atmosferico. Si tratta di un inquinante primario emesso durante la combustione incompleta di combustibili fossili e di biomasse e può essere emesso da sorgenti naturali e antropiche sotto forma di fuliggine. In ambito urbano può essere assunto quale tracciante delle emissioni delle combustioni in genere e dei motori a combustione interna in particolare.

Alla frazione carboniosa del particolato sono attribuiti impatti negativi sulla salute umana, sull'ecosistema e sulla visibilità. Inoltre, la frazione carboniosa del particolato, a causa delle sue proprietà ottiche, può influenzare il bilancio radiativo terrestre e, di conseguenza, il clima oltre a interagire con le nubi, una volta depositato sulle superfici è in grado di assorbire direttamente la luce riducendone così il potere riflettente (ad esempio, l'albedo della neve e del ghiaccio). Attualmente non sono previsti limiti alle concentrazioni di carbonio organico ed elementare, tuttavia, la norma vigente (D. Lgs. 155/2010) introduce e suggerisce le misurazioni di tali composti al fine di raccogliere informazioni utili per una più completa comprensione dei fenomeni legati al particolato atmosferico.

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Sono idrocarburi aventi la struttura molecolare planare costituita da uno o più anelli di 6 atomi di carbonio e con atomi di idrogeno che saturano i legami rimasti disponibili. Ai fini della qualità dell'aria sono evidenziati e trattati per il loro impatto sanitario. I principali idrocarburi considerati nel campo dell'inquinamento

atmosferico sono i 7 IPA citati dal D.lgs. 155/10: benzo(a)pirene, benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(j)fluorantene, benzo(k)fluorantene, indeno(1,2,3-cd)pirene, dibenzo(a,h)antracene. Questi IPA sono presenti in atmosfera per lo più in fase particolato alle basse temperature invernali, mentre nei periodi più caldi dell'anno può diventare prevalente la fase gassosa e comunque sono soggetti a degradazione fotochimica. La loro presenza comporta un potenziale rischio per la salute umana: sotto il profilo tossicologico, le osservazioni sperimentali indicano che la condizione necessaria, ma non sufficiente, per la cancerogenicità degli IPA è una struttura in cui vi siano almeno quattro anelli condensati.

La loro origine è associata a combustioni in genere di idrocarburi composti da lunghe catene di atomi di carbonio, in particolare se avvengono in condizioni non ottimali. Le principali sorgenti sono quindi da identificarsi nel traffico autoveicolare, nelle combustioni di biomasse e in diverse attività industriali (fonderie, acciaierie, ecc.). In particolare, il più noto idrocarburo appartenente a questa classe è il benzo(a)pirene, B(a)P, classificato dallo IARC come cancerogeno per l'uomo.



Benzo(a)Pirene
C₂₀H₁₂

Figura 2. I cinque anelli aromatici benzenici del benzo(a)pirene.

Nella Tabella 1 sono riassunte, per ciascuno degli inquinanti atmosferici misurati, le principali sorgenti di emissione.

Tabella 1. Sorgenti emissive degli inquinanti misurati in campagna.

Inquinanti	Principali sorgenti di emissione
Particolato Fine*/** PM10	È prodotto principalmente da combustioni e per azioni meccaniche (erosione, attrito, ecc.) ma anche per processi chimico-fisici che avvengono in atmosfera a partire da precursori anche in fase gassosa.
Idrocarburi non Metanici* (IPA, Benzene)	Traffico autoveicolare (processi di combustione incompleta, in particolare di combustibili derivati dal petrolio), evaporazione dei carburanti, alcuni processi industriali

* = Inquinante Primario (generato da emissioni dirette in atmosfera dovute a fonti naturali e/o antropogeniche)

** = Inquinante Secondario (prodotto in atmosfera attraverso reazioni chimiche)

Normativa

Il Decreto Legislativo n. 155 del 13/08/2010 recepisce la Direttiva Europea 2008/50/CE istituendo un quadro normativo unitario in materia di valutazione e gestione della qualità dell'aria.

Al fine di salvaguardare la salute umana e l'ambiente, stabilisce limiti di concentrazione, a lungo e a breve termine, a cui attenersi.

Per valore limite si intende il livello di un inquinante, ovvero la concentrazione, fissato in base alle conoscenze scientifiche al fine di evitare, prevenire o ridurre gli effetti nocivi per la salute umana o per l'ambiente nel suo complesso e che non deve essere superato.

Il valore obiettivo è il livello fissato per evitare, prevenire o ridurre gli effetti nocivi per la salute umana o per l'ambiente nel suo complesso da conseguire, ove possibile, entro una data prestabilita.

La Tabella 2 riassume i limiti previsti dalla normativa per il PM10 e gli inquinanti rilevati nella campagna di monitoraggio: da questa si capisce che per alcuni inquinanti non è possibile esprimersi formalmente sul superamento di valori limite/obiettivo con campagne di breve durata, essendo questi riferiti a medie annuali. Tuttavia, il confronto tra quanto rilevato nella campagna e quanto misurato con continuità da anni nelle diverse stazioni fisse della RRQA consente di valutare le differenze tra i siti e quindi la probabilità di superamento anche dei valori limiti annuali.

Tabella 2. Valori limite e obiettivo degli inquinanti esaminati secondo il D.lgs. 155/10.

Particolato	Valore limite ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Periodo di mediazione
PM10	Valore limite protezione salute umana (da non superare più di 35 volte per anno civile)	24 ore
	50	
	Valore limite protezione salute umana	Anno civile
	40	
Metalli	Valore limite (ng/m^3)	Periodo di mediazione
Nichel	Valore obiettivo protezione salute umana	Anno civile
	20	
Piombo	Valore limite protezione salute umana	Anno civile
	500	
IPA	Valore limite (ng/m^3)	Periodo di mediazione
Benzo(a)pirene	Valore obiettivo protezione salute umana	Anno civile
	1	

Campagna di Misura

Sito di Misura

La scelta del sito di misura all'interno del territorio comunale viene fatta cercando di rispettare determinati criteri. Prima di tutto bisogna considerare lo scopo della campagna che si deve effettuare, cioè quali inquinanti e sorgenti si intendono monitorare e quali sono i recettori da considerare. Individuata la zona, si deve verificare quali posizioni rispondono alle necessità dettate dalla normativa (Allegato III del D. Lgs. 155/10 riguardo all'ubicazione delle stazioni di misura) e dalla logistica (spazi e alimentazione per gli strumenti, accessibilità, etc.). Infine, è importante che il luogo individuato rispetti tutte le norme di sicurezza, sia per le persone che per gli strumenti.

Tenuto conto di quanto detto, in accordo con il comune di Caravaggio, gli strumenti sono stati posizionati nei pressi della scuola dell'infanzia statale "San Bernardino" situata all'interno del parco in Viale Giovanni XXIII, Latitudine 45°29'32.09"N, Longitudine 9°38'33.00"E.



Figura 3: Sito di posizionamento dei 2 campionatori nel comune di Caravaggio.

Emissioni sul territorio

Prima di entrare nel merito dei dati rilevati è opportuno valutare il carico delle emissioni dei vari inquinanti di interesse che insistono nel territorio comunale di Caravaggio.

Considerate l'orografia territoriale, le condizioni meteorologiche, l'urbanizzazione e l'industrializzazione in particolare dell'area in esame e della nostra regione, in generale, per una valutazione dell'impatto delle emissioni sulla qualità dell'aria in un comune è necessario fare riferimento ad un'area allargata, definita bacino "aerografico".

Per bacino aerografico si intende quella porzione di territorio le cui emissioni possono avere un impatto sulla qualità dell'aria del comune in studio. Nelle situazioni di "bava di vento", ovvero vento con velocità inferiori a 1 m/s, situazioni frequenti in pianura Padana, la massa d'aria può compiere oltre 20 km in 6 ore; la dimensione del bacino aerografico in pianura per gli inquinanti ubiquitari assume quindi una dimensione dello stesso ordine di grandezza. Per valutare la pressione antropica delle emissioni con impatto sul comune di Caravaggio, si confrontano quindi le stime dei contributi emissivi del bacino aerografico di Caravaggio con quelle dell'intera regione.

Il bacino aerografico di Caravaggio (figura 4) copre un'area di 1 197 km² con una popolazione di 703430 abitanti e include comuni compresi nelle provincie di Bergamo, Cremona, Lodi e Brescia (vedi Allegato 1).

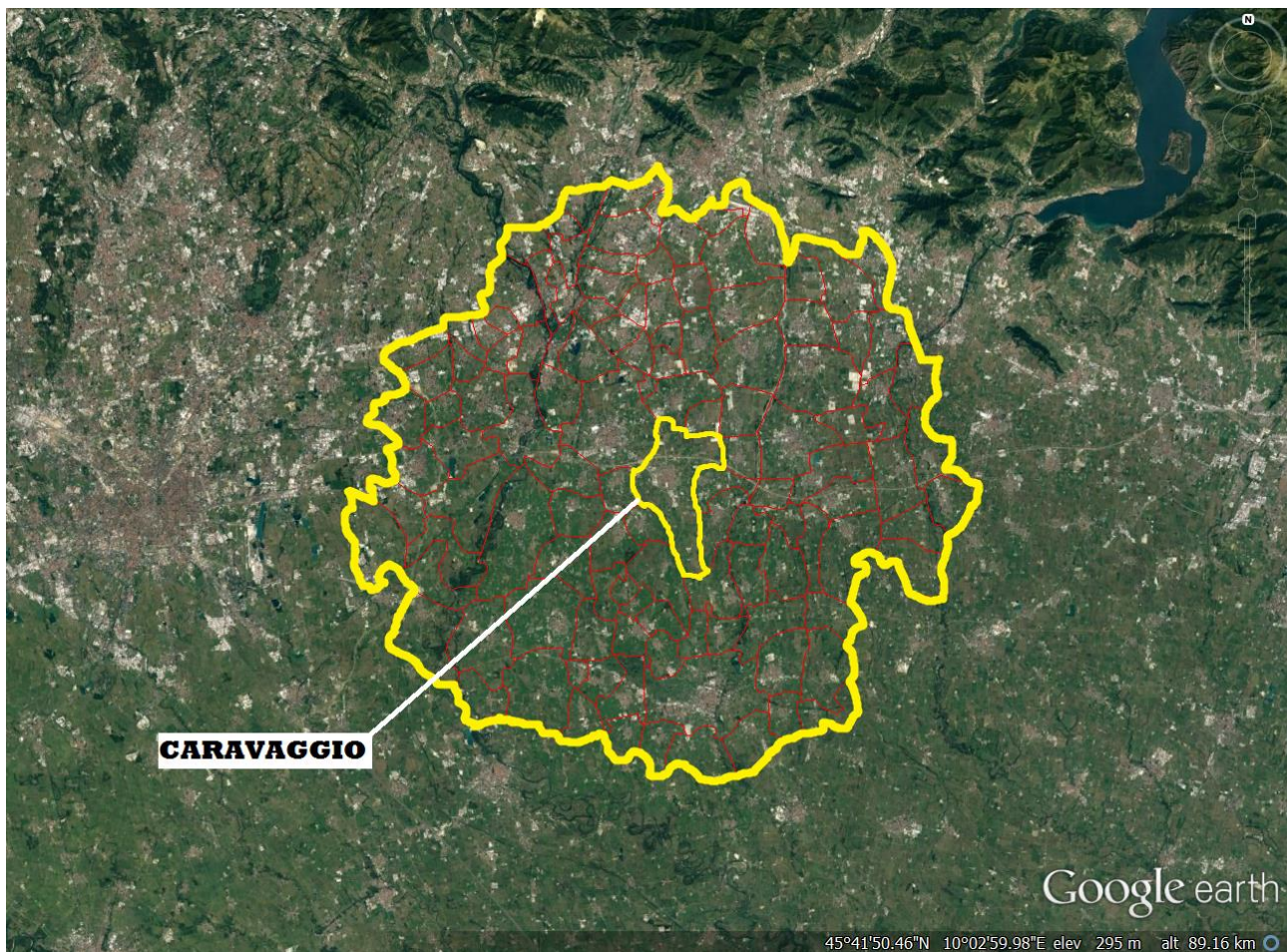


Figura 4. Bacino aerografico di Caravaggio.

Per la stima delle principali sorgenti emmissive è stato utilizzato l'inventario regionale delle emissioni INEMAR (INventario EMISSIONI ARia), nella sua versione più recente "Emissioni in Lombardia nel 2014 – dati finali". L'inventario INEMAR, seguendo le impostazioni derivanti dalle esperienze nazionali e internazionali, è realizzato in base alle informazioni bibliografiche e tramite la partecipazione ai gruppi di coordinamento nazionali e internazionali. Le stime delle emissioni in atmosfera possono essere soggette ad incertezze, dovute a numerose cause distribuite lungo tutta la procedura di stima. In particolare, un inventario regionale può avere difficoltà nel considerare tutte le specificità locali e può soffrire di una incompleta qualità delle informazioni statistiche disponibili; inoltre, il soggetto delle emissioni è in continuo "movimento" cioè in trasformazione.

L'inventario INEMAR fornisce dunque una "fotografia" delle emissioni e va considerato come un "database anagrafico" delle sorgenti presenti sul territorio con relativa stima delle quantità emesse; non può quindi essere utilizzato come un puro e unico indicatore della qualità dell'aria di una specifica zona, in quanto non può tenere conto, per sua natura, dell'interazione che le sostanze emesse possono avere con l'atmosfera, la meteorologia o l'orografia del territorio. Occorre precisare, infatti, che l'inventario attribuisce le emissioni al comune corrispondente all'ingresso principale di un impianto produttivo anche nel caso che l'impianto insista per lo più nel comune adiacente. Inoltre, in particolare il vento, la pioggia, etc. trasportano, disperdono o depositano gli inquinanti emessi alla fonte in tutto il territorio circostante, così che la qualità dell'aria dipende

non solo dalle sorgenti locali ma dall'insieme degli inquinanti emessi in tutto il bacino territoriale e dalle loro interazioni.

Nell'ambito di tale inventario la suddivisione delle sorgenti avviene per attività emissive. La classificazione utilizzata fa riferimento ai macrosettori definiti secondo la metodologia CORINAIR (CORE INventory of AIR emissions) dell'Agenzia Europea per l'Ambiente:

- Produzione energia e trasformazione combustibili
- Combustione non industriale
- Combustione nell'industria
- Processi produttivi
- Estrazione e distribuzione combustibili
- Uso di solventi
- Trasporto su strada
- Altre sorgenti mobili e macchinari
- Trattamento e smaltimento rifiuti
- Agricoltura
- Altre sorgenti e assorbimenti

Maggiori informazioni e una descrizione più dettagliata in merito all'inventario regionale sono disponibili sul sito web: <http://www.inemar.eu/xwiki/bin/view/Inemar/WebHome>.

Nel presente testo, con i dati di INEMAR è stato possibile definire per il bacino aerografico di Caravaggio i contributi dei singoli macrosettori alle emissioni in atmosfera degli inquinanti di interesse per questa campagna di monitoraggio:

- Particolato atmosferico (PM10)
- IPA-CLRTP¹⁾ (Convention on Long Range Transport of Air Pollution), B(a)P
- Metalli (Cr, Ni, Zn, Pb e Cu)
- Frazione organica (OC/EC)

Nella Tabella 3 sono riportate per ciascun inquinante, in termini percentuali, le stime delle principali sorgenti emissive sul bacino aerografico di Caravaggio e sulla regione Lombardia e il carico emissivo totale di ogni inquinante. Le quantità assolute delle emissioni sui medesimi territori vengono riportate per completezza in Allegato 2.

Si può notare che sia sul bacino regionale che su quello di Caravaggio, i 2 macrosettori che influiscono maggiormente sulle emissioni della maggior parte degli inquinanti considerati (PM10, EC, OC, IPA, B(a)P, Cu) sono il trasporto su strada e la combustione non industriale; quindi ciò non è una caratteristica specifica del bacino in esame ma riguarda in egual misura l'intero territorio regionale. Per quanto riguarda invece Cr, Ni, Pb e Zn, oltre alla sorgente trasporto su strada, risultano significativi anche i macrosettori combustioni e processi produttivi industriali. Questo emerge anche a livello regionale.

¹⁾ Gli IPA-CLRTP (o IPA-4) fanno riferimento alla convenzione internazionale sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero a lunga distanza nella quale si considera la somma dei seguenti quattro idrocarburi: benzo(b)fluorantene, benzo(k)fluorantene, benzo(a)pirene, indeno(1,2,3-cd)pirene.

Tabella 3. Stima delle emissioni assolute percentuali annue per ciascun inquinante.

Bacino aerografico di Caravaggio	PM10	EC	OC	IPA-CLRTP	BaP	Ni	Zn	Pb	Cr	Cu
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Produzione energia e trasform. combustibili	0.2	0.2	0.5	0.0	0.0	0.7	0.3	0.2	0.1	0.0
Combustione non industriale	32.5	24.8	62.1	60.5	67.4	1.0	9.5	2.2	2.6	0.1
Combustione nell'industria	6.1	4.3	9.3	5.3	4.7	36.4	0.9	11.0	66.1	0.7
Processi produttivi	6.6	0.0	0.1	0.4	0.4	35.0	36.3	32.4	2.1	1.0
Estrazione e distribuzione combustibili	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Uso di solventi	7.7	-	-	-	-	-	-	2.0	0.2	0.0
Trasporto su strada	28.9	58.0	16.4	5.4	4.2	17.7	48.1	46.5	24.6	94.3
Altre sorgenti mobili e macchinari	3.9	9.6	3.6	0.5	0.4	0.9	0.5	0.1	0.2	1.0
Trattamento e smaltimento rifiuti	0.5	0.3	0.2	27.1	22.0	4.9	1.2	1.8	3.0	0.7
Agricoltura	9.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Altre sorgenti e assorbimenti	4.0	3.0	7.8	0.6	0.8	3.5	3.1	4.0	1.1	2.0
Emissioni totale annua in termini assoluti	1182	178	328	631	194	176	4526	1034	740	3992
	t/anno	t/anno	t/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno

Regione Lombardia	PM10	EC	OC	IPA-CLRTP	BaP	Ni	Zn	Pb	Cr	Cu
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Produzione energia e trasform. combustibili	0.8	0.5	1.5	3.8	3.9	9.6	1.8	0.7	1.7	0.3
Combustione non industriale	43.4	30.7	69.1	64.6	69.3	0.8	12.6	2.3	2.1	0.2
Combustione nell'industria	9.4	8.7	6.2	18.2	15.9	47.4	6.6	44.1	79.7	3.0
Processi produttivi	3.2	0.0	0.0	0.4	0.3	29.4	37.2	18.3	2.4	3.0
Estrazione e distribuzione combustibili	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Uso di solventi	5.5	-	-	-	-	-	0.2	1.0	0.6	0.0
Trasporto su strada	24.6	47.7	11.7	3.9	2.9	9.0	38.0	30.4	12.0	90.4
Altre sorgenti mobili e macchinari	3.1	7.6	2.5	0.4	0.2	0.6	0.4	0.0	0.1	0.9
Trattamento e smaltimento rifiuti	0.2	0.1	0.1	3.4	2.7	1.2	0.5	0.4	0.8	0.2
Agricoltura	5.5	1.6	2.3	4.0	3.8	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
Altre sorgenti e assorbimenti	4.1	3.1	6.6	1.3	1.0	1.8	2.7	2.7	0.6	2.0
Emissioni totale annua in termini assoluti	18843	2961	6252	11552	3682	4774	78022	21959	21006	57972
	t/anno	t/anno	t/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno

La ripartizione del carico emissivo percentuale del bacino aerografico di Caravaggio è riportata in forma grafica nella figura 5.

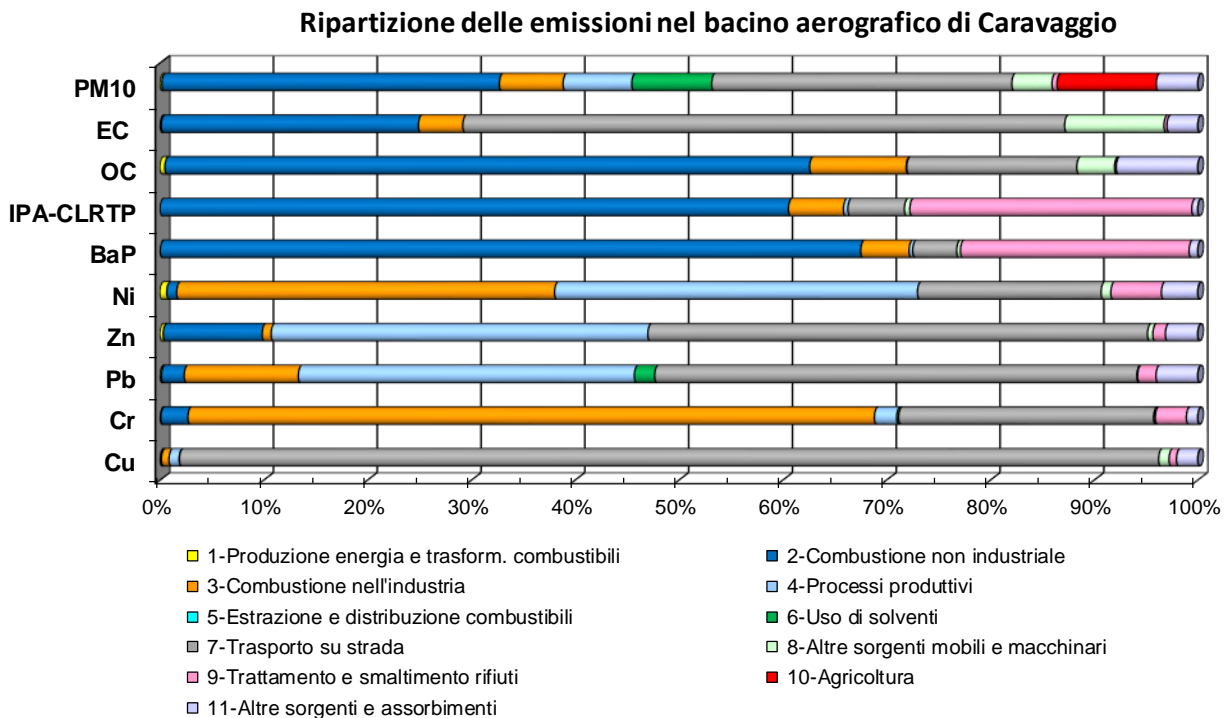


Figura 5. Distribuzione percentuale delle emissioni nel bacino aerografico di Caravaggio.

In figura 5 si può notare come per le emissioni di benzo(a)pirene, OC e IPA sia determinante il contributo della combustione non industriale, cioè del riscaldamento residenziale, mentre il trasporto è responsabile per le emissioni di Pb, Zn, EC e della quasi totalità del Cu. La combustione nell'industria invece determina quasi il 70% delle emissioni di Cr.

Per confrontare meglio il carico emissivo del bacino aerografico di Caravaggio con quello della regione, i carichi emissivi sono stati normalizzati all'estensione territoriale e al numero di abitanti ovvero sono state calcolate le cosiddette emissioni specifiche per unità di superficie e per unità di popolazione (cfr. Allegato 3 Tabella con rapporto emissioni per superficie e per n. abitanti per ogni inquinante). Ciò si rende necessario per poter confrontare le pressioni antropiche su territori di dimensione e popolazione differenti.

In figura 6 i rapporti vengono espressi su scala logaritmica.

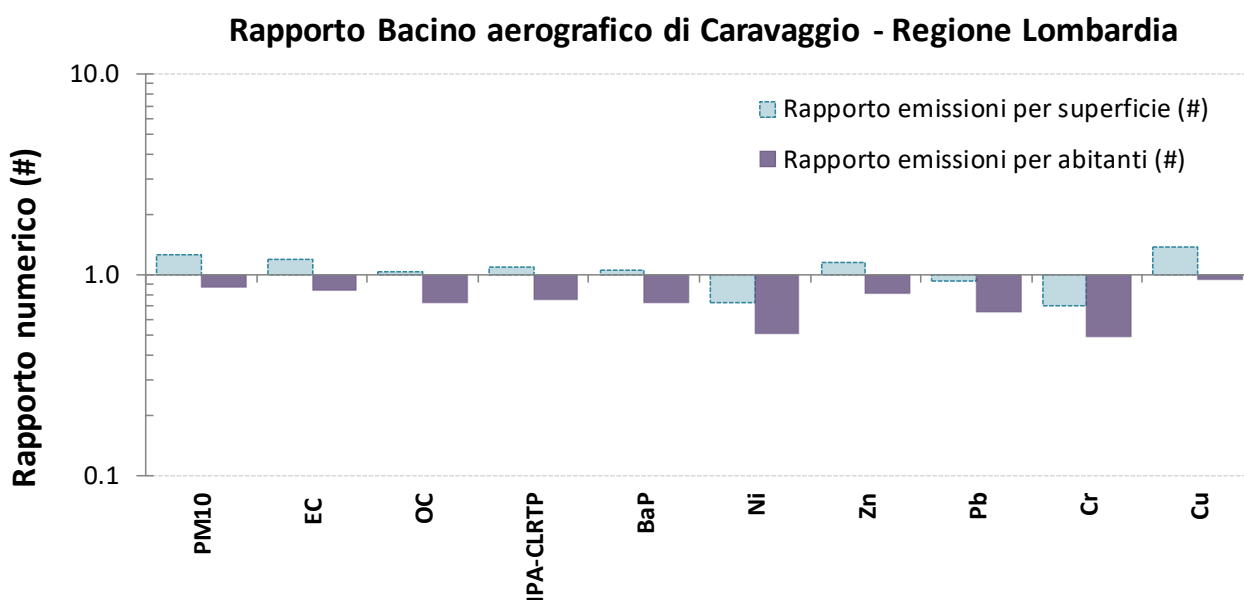


Figura 6. Rapporto tra le emissioni specifiche per superficie e per abitante del bacino aerografico di Caravaggio e della Regione Lombardia.

L'oscillazione attorno all'unità del rapporto tra le emissioni specifiche indica che non vi sono criticità del carico delle emissioni locali rispetto a quello medio del territorio regionale.

Tutto ciò non comporta direttamente che la qualità dell'aria del bacino aerografico di Caravaggio sia migliore/peggiore rispetto a quella del resto della Lombardia. Infatti, gli inquinanti subiscono il fenomeno della diffusione, trasporto e di trasformazione fisico-chimica in atmosfera così da avere un potenziale impatto non esclusivamente nei punti o nelle aree in cui vengono emessi ma anche nelle aree circostanti, distanti anche alcuni chilometri, in relazione alle caratteristiche orografiche e meteo-climatiche della regione. Quanto le emissioni e la meteorologia effettivamente influiscano sulla qualità dell'aria di Caravaggio è oggetto dell'analisi delle misure degli inquinanti (immissioni) effettuate sul territorio, espone nel paragrafo "Andamento inquinanti in fase particolato nel periodo di misura e confronto con i dati rilevati da postazioni fisse".

Situazione meteorologica nel periodo di misura

I livelli di concentrazione degli inquinanti atmosferici in un sito dipendono, come è evidente, dalla quantità e dalle modalità di emissione degli inquinanti stessi nell'area, mentre le condizioni meteorologiche influiscono sia sulle condizioni di dispersione e di accumulo degli inquinanti, sia sulla formazione di alcune sostanze nell'atmosfera stessa. È pertanto importante che i livelli di concentrazione osservati, soprattutto durante una campagna di breve durata, siano valutati alla luce delle condizioni meteorologiche verificatesi nel periodo del monitoraggio.

Non essendo stati rilevati a Caravaggio i parametri meteo, sono stati utilizzati quelli ritenuti più rappresentativi per il sito di monitoraggio misurati nella postazione ARPA di Osio Sotto.

Sono qui considerati i seguenti parametri meteo:

- Temperatura (°C);
- Precipitazione (mm) e Umidità relativa (%);
- Pressione Atmosferica (hPa); poiché l'interesse sulla pressione riguarda le sue variazioni e non tanto i suoi valori assoluti, non è stata effettuata la correzione legata alla diversa quota altimetrica.
- Velocità (m/s) e direzione del vento.

La prima fase della campagna è stata svolta in un periodo invernale con condizioni meteorologiche dinamiche per la presenza di flussi d'aria di direzione variabile.

I mesi di marzo ed aprile sono stati caratterizzati da alta pressione e scarse precipitazioni. Solo giorno 4 aprile le piogge sono state abbondanti in concomitanza di una perturbazione legata ad una fase depressionaria. Le temperature massime sono state anomale per il periodo raggiungendo in diversi giorni valori superiori ai 20°C. Dal punto di vista anemologico, il periodo è stato caratterizzato da una ventilazione debole o al più moderata con rinforzi anche localmente forti in concomitanza dei fenomeni temporaleschi.

La seconda fase della campagna è stata svolta in un periodo estivo caldo e con scarse precipitazioni (figura 7). Le condizioni meteorologiche sono state favorevoli alla dispersione degli inquinanti.

Una vasta area anticiclonica ha interessato gran parte del continente Europeo garantendo tempo generalmente stabile e soleggiato con temperature sopra la media del periodo ed elevati indici di calore. Solo a tratti il tempo è stato più instabile con deboli rovesci.

La ventilazione è stata per lo più debole (figura 11), a regime di brezza con direzione prevalentemente dai settori meridionali nelle ore diurne e dai settori settentrionali in quelle notturne (figura 9).

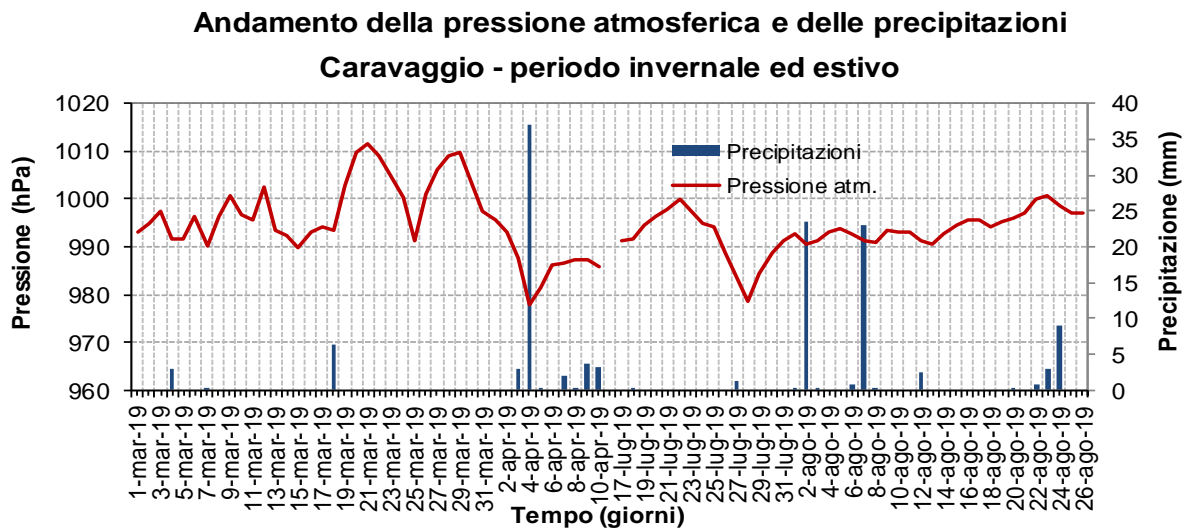


Figura 7. Andamento della pressione atmosferica e delle precipitazioni.

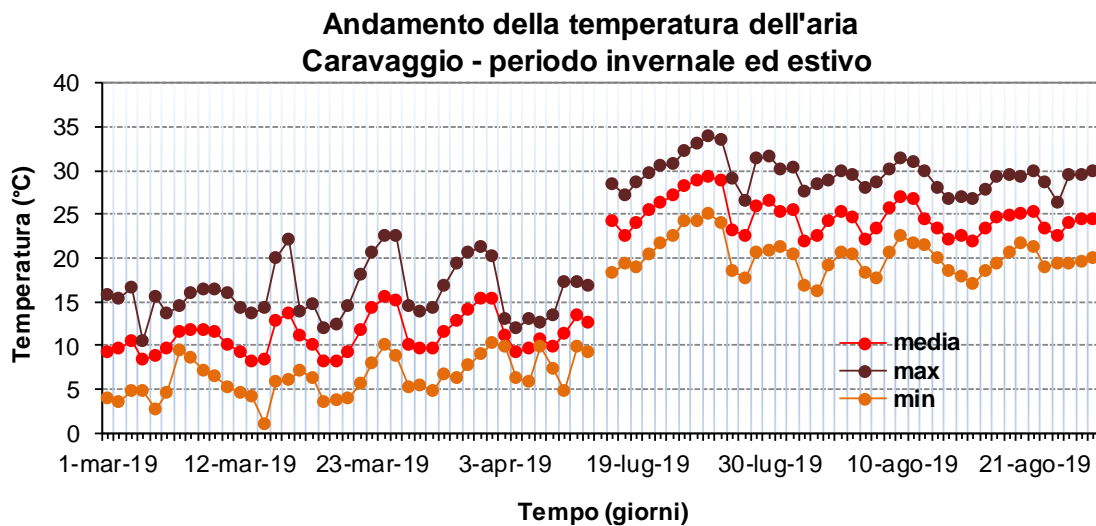


Figura 8. Andamento della temperatura dell'aria.

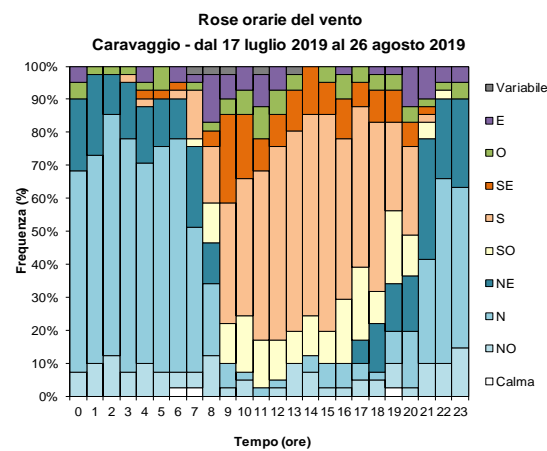
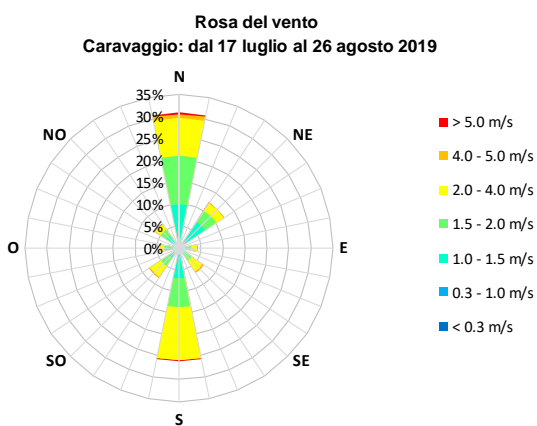
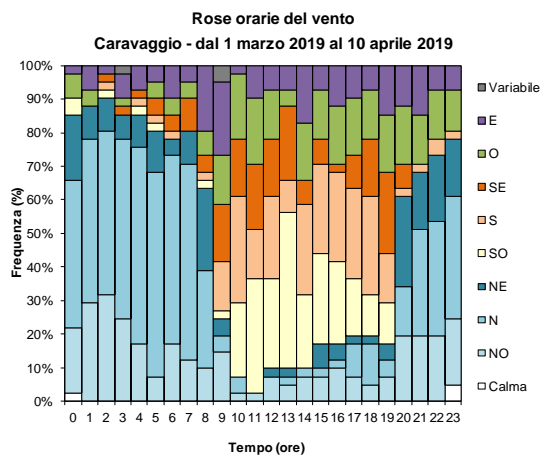
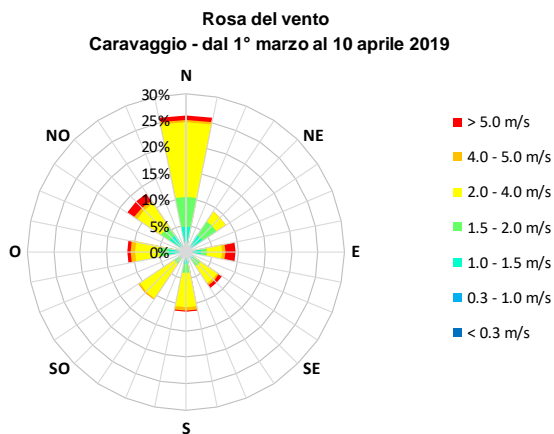


Figura 9. Rosa del vento.

Figura 10. Distribuzione oraria del vento.

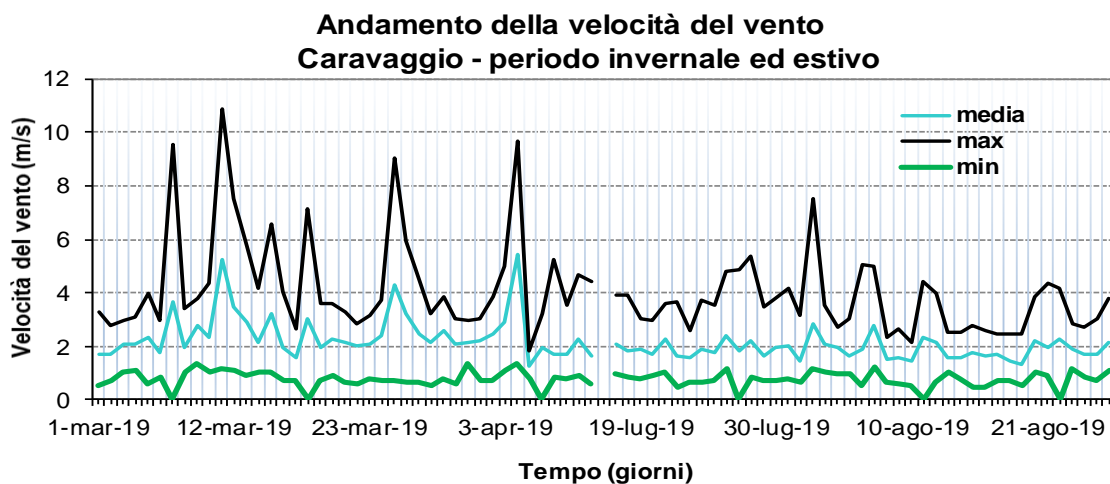


Figura 11. Andamento della velocità del vento.

Andamento inquinanti nel periodo di misura

Per avere un quadro completo sulla qualità dell'aria, la campagna di monitoraggio prevede misure in due periodi temporali distinti, in modo da valutarne il comportamento in condizioni diverse sia dal punto di vista emissivo sia da quello meteorologico. Generalmente, un maggior irraggiamento solare produce un maggior riscaldamento della superficie terrestre e di conseguenza un aumento della temperatura dell'aria a contatto con essa. Questo instaura moti convettivi nel primo strato di atmosfera (strato limite termico) che hanno il duplice effetto di rimescolare le sostanze in esso presenti e di innalzare lo strato stesso. Conseguenza di tutto questo è una diluizione in un volume maggiore di tutti gli inquinanti, per cui una diminuzione della loro concentrazione. Viceversa, condizioni fredde portano a una forte stabilità dell'aria e allo schiacciamento verso il suolo del primo strato atmosferico, il quale funge da trappola per le sostanze in esso presenti, favorendo così l'accumulo degli inquinanti e l'aumento della loro concentrazione.

Le concentrazioni di massa di PM10

In figura 12, le concentrazioni medie giornaliere di PM10 misurate a Caravaggio sono confrontate con quelle delle centraline fisse presenti nella regione Lombardia (Rete Regionale di Qualità dell'Aria - RRQA) che appartengono al PdV (programma di valutazione). Come si può osservare, le concentrazioni giornaliere di PM10 comprese tra il 25° e il 75° percentile descrivono un'area abbastanza ristretta di valori e con un andamento molto coerente, evidenziando una distribuzione del particolato piuttosto omogenea sul territorio lombardo. Le concentrazioni del periodo invernale sono risultate mediamente più elevate di quelle estive, a causa sia delle condizioni atmosferiche particolarmente sfavorevoli alla dispersione degli inquinanti sia alle sorgenti aggiuntive tipiche del periodo invernale, come il riscaldamento.

In particolare, l'andamento del PM10 misurato a Caravaggio è risultato coerente, come andamento temporale, con quello rilevato nelle stazioni fisse della RRQA; dal punto di vista quantitativo, le concentrazioni si collocano mediamente al di sopra del 75° percentile per quanto riguarda il periodo invernale, ma rientrano comunque nella variabilità regionale. La concentrazione media del PM10, misurata tra il 1° marzo e il 10 aprile è stata di circa $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con un massimo valore giornaliero di $79 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nel periodo estivo che va dal 17 luglio al 26 agosto la media è stata di circa $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con un massimo valore giornaliero di $39 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nel grafico di figura 12 sono riportati gli andamenti di entrambi i periodi ed anche il valore limite sulla concentrazione media giornaliera, secondo normativa: nel periodo invernale tale soglia, pari a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, è stata superata 8 volte.

PM10 - Concentrazioni medie giornaliere sulla RRQA

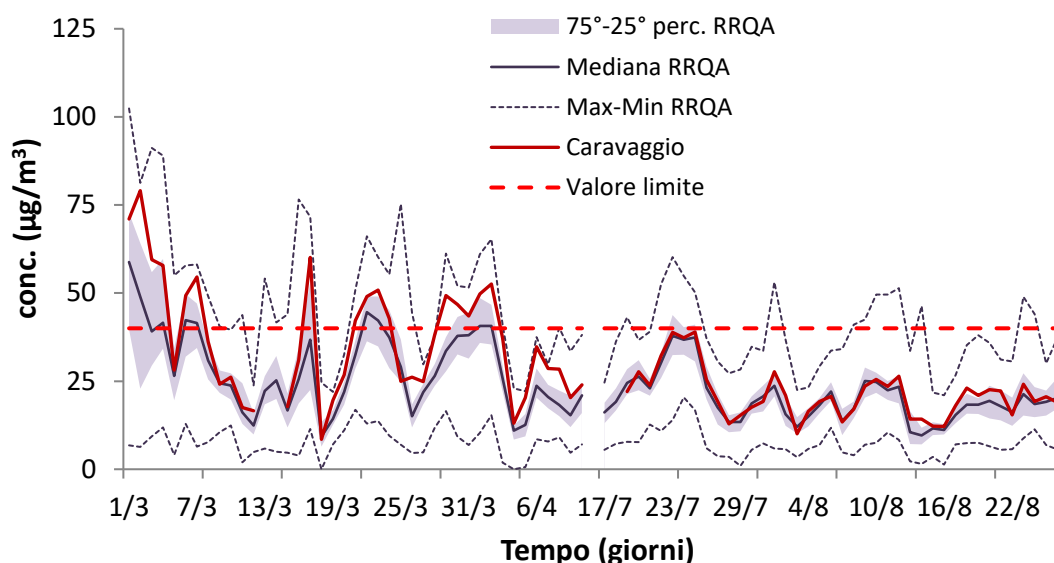


Figura 12: Concentrazioni medie giornaliere per il PM10 ¹.

Si può notare che in presenza di condizioni meteorologiche perturbate, in cui sono stati registrati diversi fenomeni di precipitazione e alta ventosità, le condizioni dell’atmosfera risultano essere favorevoli alla dispersione degli inquinanti; in particolare, è possibile notare in figura 13 come la pioggia abbia contribuito all’abbattimento delle concentrazioni di polveri.

Andamento del PM10 e delle precipitazioni Caravaggio - periodo invernale ed estivo

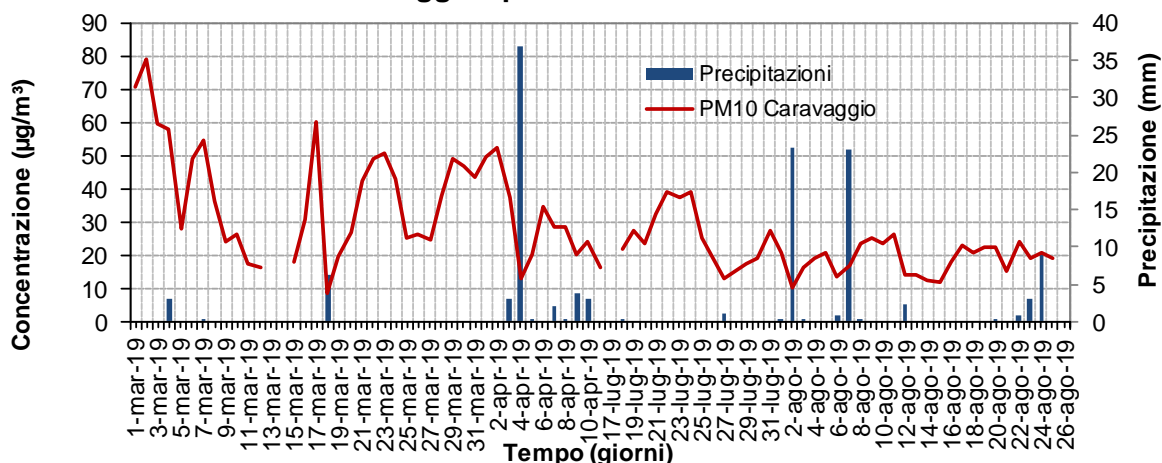


Figura 13. Andamento della concentrazione di PM10 a Caravaggio con le precipitazioni.

¹ La voce “Caravaggio” individua le concentrazioni di PM10 misurate dai campionatori gravimetrici utilizzati nel sito temporaneo. Le linee a tratto indicate come “Max-Min RRQA” rappresentano, per ogni giorno, la variabilità delle concentrazioni di PM10 registrate su tutta la rete di rilevamento, prendendo come estremi il massimo e minimo valore della regione Lombardia. L’area indicata come “75°-25° perc. RRQA” rappresenta l’insieme dei valori compresi fra il 25° e il 75° percentile della distribuzione dei valori di concentrazione, considerando tutte le stazioni della regione Lombardia appartenenti al PdV; la linea nera “Mediana RRQA” è la mediana, ovvero il 50° percentile.

Nella relazione preliminare è stato mostrato come le concentrazioni misurate a Caravaggio sono perfettamente in linea con i valori misurati nella centralina di Treviglio. Infatti, i due siti sono relativamente vicini (5 km in linea d'aria) e si trovano in un contesto urbano e orografico simile. Utilizzando l'analisi a cluster, verrà dimostrato quanto detto.

Data l'assenza nel comune in studio di una stazione fissa per il rilevamento del particolato atmosferico, volendo individuare delle stazioni di riferimento per la valutazione dell'inquinamento da PM10, è stata effettuata l'analisi a cluster tra tutte le stazioni del PdV con rendimento del 95% nell'intero periodo di campagna, utilizzando come indice di similarità l'indice di determinazione R^2 .

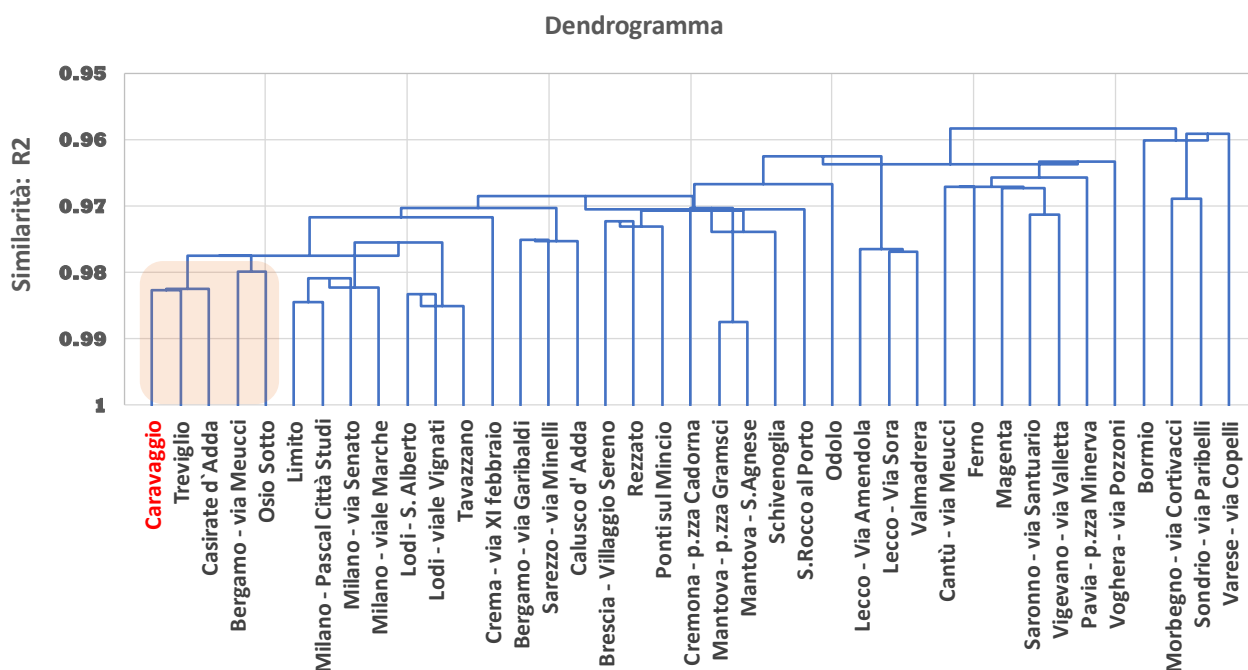


Figura 14. Dendrogramma tra le concentrazioni di PM10 delle stazioni con rendimento maggiore del 95%.

Il grafico di figura 14 mostra una buona similarità tra le concentrazioni rilevate a Caravaggio e quelle delle stazioni di Casirate d'Adda, Treviglio, Osio Sotto e Bergamo - Via Meucci.

Considerando l'intero periodo di campagna, dai grafici di Fig. 15 e 16 e dalle statistiche essenziali riportate in Tabella 4 si rileva che i valori di Caravaggio sono maggiormente confrontabili con quelli della stazione da traffico urbana di Treviglio.

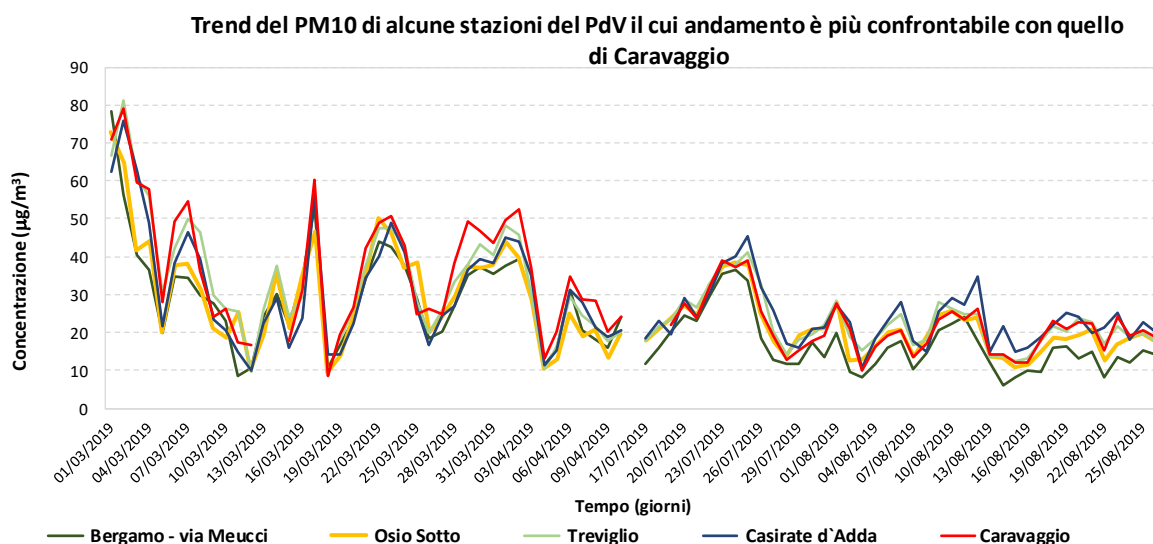


Figura 15. Confronto delle concentrazioni medie giornaliere di PM10 nel periodo di campagna.

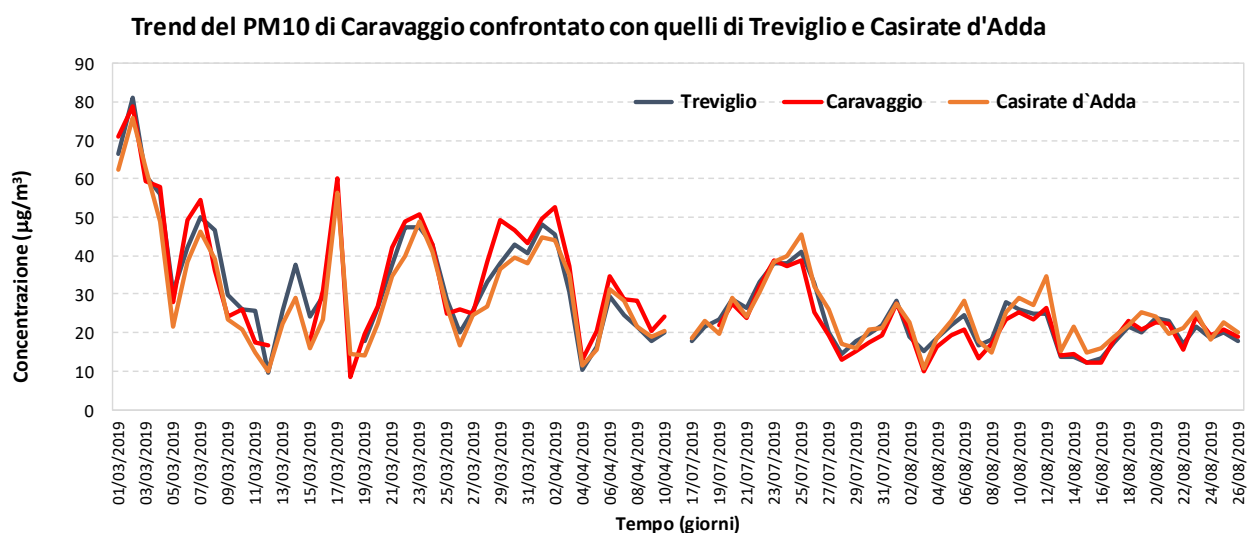


Figure 16. Confronto delle concentrazioni medie giornaliere di PM10 nel periodo di campagna.

Tabella 4. Statistiche essenziali relative al PM10 su tutto il periodo di monitoraggio.

	Caravaggio	Treviglio	Osio Sotto	Casirate d'Adda	BG Via Meucci
rendimento (%)	100	80	99	100	100
conc. media (µg/m³)	29	28	26	28	23
dev.st.della media (µg/m³)	1.6	1.5	1.4	1.4	1.4
conc. max (µg/m³)	79	105	95	92	92
conc. min (µg/m³)	9	5	5	5	3

Stima della media annuale del PM10

La normativa fornisce per il PM10 un limite annuo pari a $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Il valore limite giornaliero pari a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ non deve essere superato per più di 35 giorni all'anno.

Poiché la normativa (D. Lgs. 155/10) prevede per il PM10 dei valori limite valutati su base annua, ovvero $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sulla media annuale e $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sulla media giornaliera da non superare più di 35 volte all'anno, è possibile fornire una stima previsionale del rispetto di questi due limiti di legge.

Rapportando per i siti del PdV della RRQA della regione Lombardia il valore della concentrazione media annuale di PM10, riferita al periodo che va dal 1° gennaio 2019 al 31 dicembre 2019 (utilizzando i dati delle ultime due settimane relativi al 2018), alla concentrazione media calcolata sui giorni relativi alla campagna di misura effettuata a Caravaggio, è stata costruita la retta di interpolazione della figura 17.

Verificata l'omoschedasticità dei dati, è stata costruita la retta di regressione lineare di figura 17 tra le concentrazioni medie sul periodo di campagna, e le medie annuali per tutti i siti del PdV della RRQA aventi un rendimento maggiore del 75%. Il coefficiente di determinazione $R^2=0.85$ indica una correlazione altamente significativa. Ciò ha permesso la stima della concentrazione media annuale per Caravaggio che è risultata pari a $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con associato una deviazione standard di $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ che stabilisce una probabilità superiore al 99% di non superamento del limite.

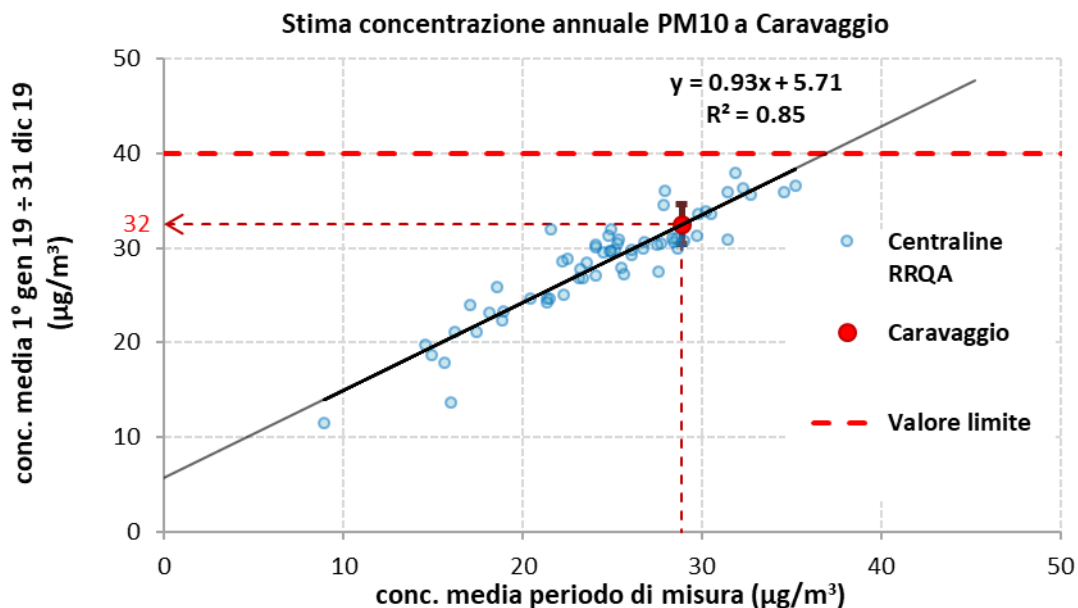


Figura 17. Stima media annuale del PM10 per Caravaggio.

In base alla normativa, se le misurazioni discontinue sono utilizzate per valutare il rispetto del limite del numero di superamenti annui del limite giornaliero del PM10 (max 35 giorni all'anno), occorre valutare il 90.4° percentile delle serie annue (che deve essere inferiore o uguale a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$), anziché il numero di superamenti, il quale è fortemente influenzato dalla copertura dei dati. Il valore del 90.4° percentile, confrontato con il limite di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, evidenzia il rispetto o meno del numero di superamenti su base annua. Quindi, rapportando per i siti della RRQA della regione Lombardia il valore del 90.4° percentile della distribuzione delle concentrazioni medie giornaliere di PM10, riferita al 2019, alla concentrazione media

calcolata sui giorni relativi alla campagna di misura effettuata a Caravaggio, è stata costruita la retta di interpolazione di figura 18.

Poiché la probabilità che le 62 coppie di dati possano produrre casualmente un valore di R^2 maggiore o uguale al valore ottenuto di 0.65 è molto bassa, la correlazione lineare trovata si può ritenere significativa. Ciò ha permesso di stimare il 90.4° percentile per il sito di Caravaggio pari a $61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con associato un errore di $5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, che indica una probabilità maggiore del 97% di superare nel 2019 il limite giornaliero del PM10 per più di 35 giorni.

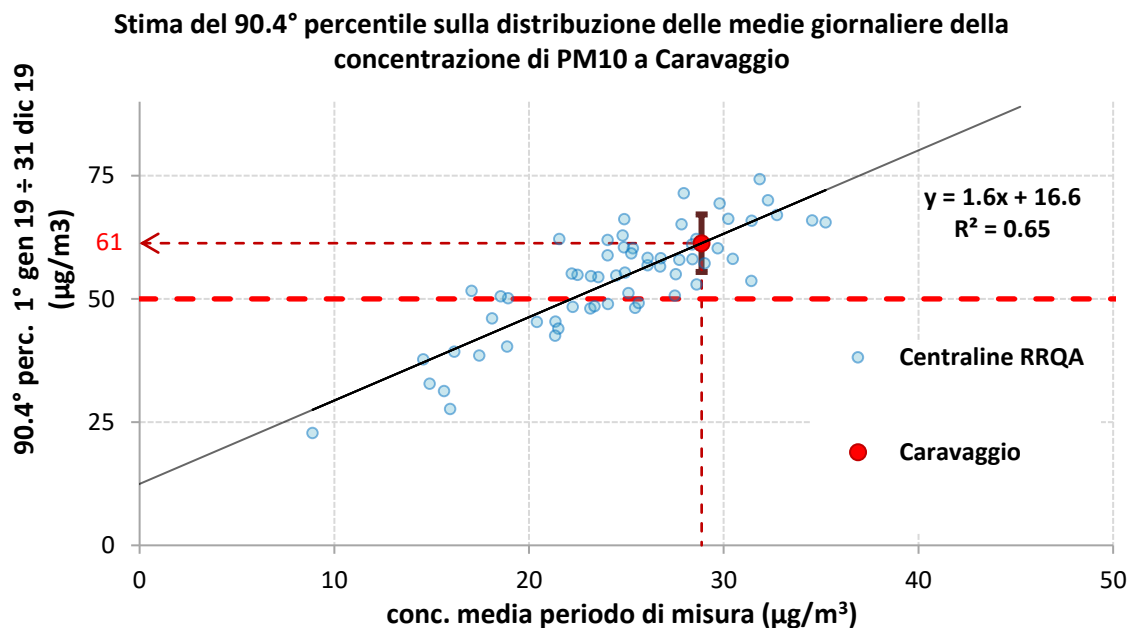


Figura 18: Stima del 90.4° percentile su scala annua delle concentrazioni giornaliere di PM10 di Caravaggio.

Le sorgenti del particolato

Dato che lo scopo della campagna è quello di individuare le possibili sorgenti del PM10 a Caravaggio, per averne una prima indicazione è stato utilizzato l'inventario regionale delle emissioni INEMAR che, come già ribadito, non può essere utilizzato come un puro e unico indicatore della qualità dell'aria di una specifica zona.

Come mostra la figura 19, INEMAR stima che nel bacino aerografico di Caravaggio un terzo delle emissioni di PM10 sono dovute alle combustioni non industriali ed un altro terzo al trasporto su strada; le prime si riferiscono all'uso della combustione della legna nelle stufe e nei camini per il riscaldamento domestico, le seconde sono legate soprattutto all'usura degli pneumatici e delle parti metalliche, al risollevarimento e alle emissioni degli automezzi diesel (specialmente mezzi pesanti). Minori contributi sono comunque da attribuirsi ai diversi processi produttivi presenti sul territorio considerato, all'agricoltura, alle combustioni industriali e all'uso dei solventi nell'industria.

Contributi emissivi percentuali dei macrosettori alle emissioni di PM10 nel bacino aerografico

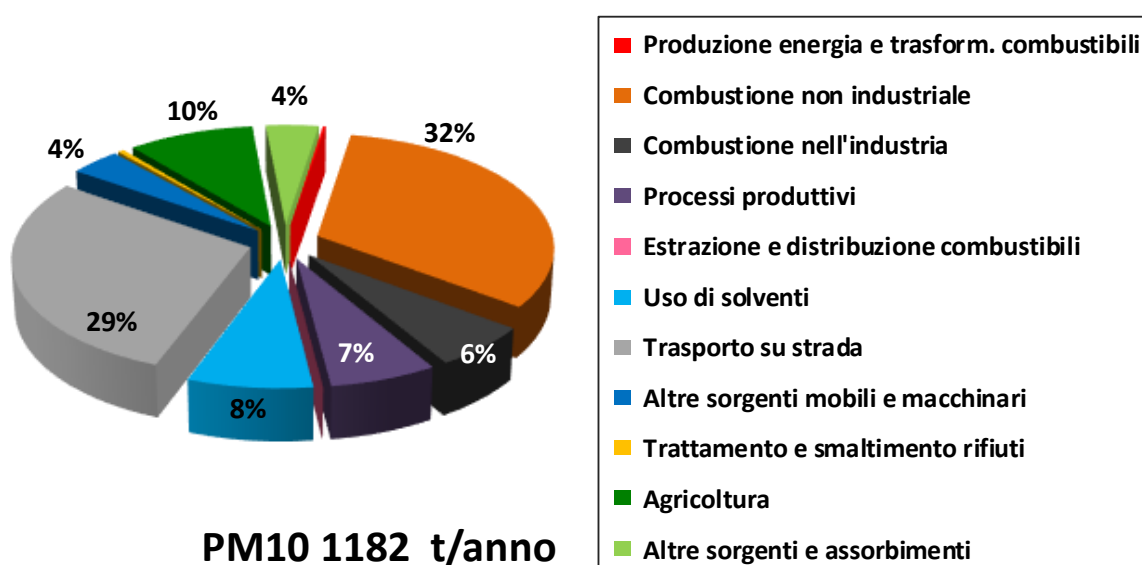


Figura 19. Bacino aerografico di Caravaggio. Contributi percentuali dei macrosettori alle emissioni di PM10.

Per indentificare le possibili sorgenti del particolato attraverso misurazioni ambientali e potersi confrontare poi con quanto stimato in INEMAR, i filtri utilizzati per la determinazione della concentrazione di massa del PM10 a Caravaggio sono stati sottoposti ad analisi specifiche, per consentire di individuare l'importanza di eventuali sorgenti locali rispetto alle altre sorgenti diffuse sul territorio.

In entrambi le fasi della campagna sono stati determinati gli elementi con $Z > 11$, il carbonio organico e d elementale e gli ioni inorganici; gli IPA sono stati rilevati solo nella prima fase, quella primaverile, poiché fotodegradabili.

Gli elementi

In Tabella 5 vengono riportate alcune statistiche essenziali degli elementi le cui concentrazioni hanno superato il limite di rilevabilità strumentale (Imr) in almeno il 60% dei giorni di rilevamento.

Tabella 5. Statistiche essenziali degli elementi con indicazione del numero dei dati maggiore del limite di rilevabilità.

Caravaggio		Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Rb	Pb
periodo invernale	n.C.	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39
	% n.C. > l.m.r.	93%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	5%	95%	95%	95%	73%	95%	95%	95%	59%	93%
	media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.291	0.929	0.654	0.491	0.409	1.005	0.032	< 0.0072	0.012	0.027	0.694	0.000	0.017	0.070	0.006	< 0.0011	0.012
	σ della media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.034	0.092	0.053	0.090	0.027	0.101	0.003	---	0.002	0.002	0.041	0.000	0.001	0.006	0.000	---	0.001
periodo estivo	n.C.	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	% n.C. > l.m.r.	98%	98%	98%	95%	98%	98%	98%	10%	49%	98%	98%	44%	78%	98%	90%	17%	39%
	media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.195	0.640	1.409	0.025	0.202	0.607	0.021	< 0.0072	< 0.0048	0.012	0.369	< 0.0014	0.007	0.026	0.003	< 0.0011	< 0.007
	σ della media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.015	0.037	0.099	0.003	0.008	0.039	0.001	---	---	0.001	0.020	---	0.001	0.002	0.000	---	---

Dalle concentrazioni elementali rilevate nel PM10 a Caravaggio risulta che vanadio e rubidio sono sempre stati minori del proprio lmr più del 60% dei giorni di campionamento, mentre cromo, nichel e piombo solo nella fase estiva lo sono stati in più del 60% dei giorni di campionamento. Gli elementi risultati frequentemente al di sotto del proprio lmr non verranno utilizzati nelle successive elaborazioni.

Gli unici elementi normati, tra quelli rilevati mediante XRF, sono il piombo, con un limite di $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e il nichel con un limite di $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per le loro concentrazioni medie annuali (D.lgs. 155, agosto 2010). I dati rilevati nel periodo invernale sono inferiori di un ordine di grandezza ai rispettivi limiti di legge e pertanto largamente rispettati.

Avendo disponibilità di dati, è stato fatto un confronto con quanto rilevato nelle stazioni di Casirate d'Adda e di Bergamo Meucci, nelle quali vengono svolte con continuità le misure degli elementi nel PM10 secondo il D.lgs. 155/2010 (vedi tabella nell'Allegato 4). In questo modo si riescono a confrontare, quindi, i dati di Caravaggio con quelli di un sito di fondo rurale (Casirate d'Adda) e di fondo urbano (BG-Meucci), quest'ultimo esterno al bacino aerografico considerato. Come mostrato in precedenza, le concentrazioni assolute di particolato di Casirate d'Adda sono confrontabili con quelle del sito in studio.

Considerando deviazioni standard corrispondenti, dalle figure 20 e 21 si rileva che le medie delle concentrazioni elementali assolute nei tre siti non mostrano differenze statisticamente significative, fatta eccezione per il cloro più basso a Bergamo Meucci e il manganese più alto a Caravaggio nel periodo invernale. Il rame rilevato a Bergamo Meucci risulta essere più elevato nel periodo estivo. Le tabelle con i valori assoluti rilevati sono nell'Allegato 4.

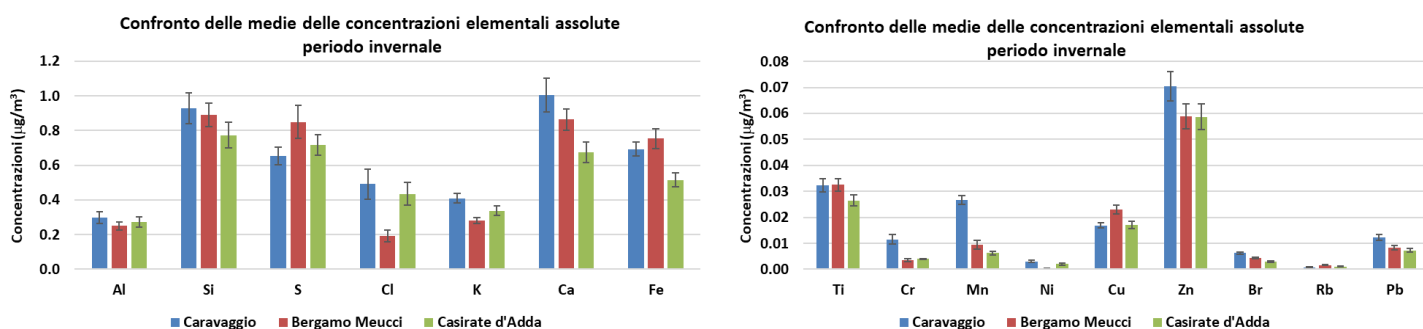


Figura 20. Confronto delle medie delle concentrazioni elementali assolute nella fase invernale della campagna.

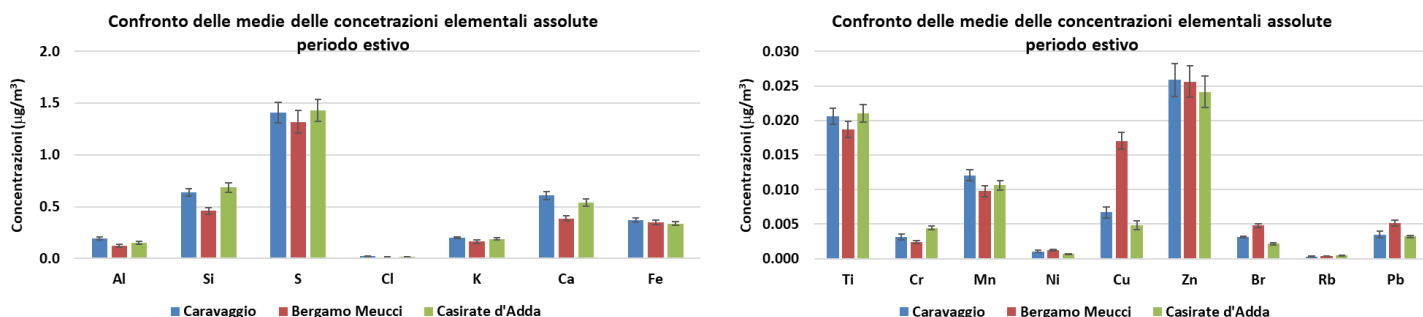


Figura 21. Confronto delle medie delle concentrazioni elementali assolute nella fase estiva della campagna.

Attraverso l'analisi dei fattori di arricchimento (FA) degli elementi, è stato possibile avere una indicazione circa la possibile natura del particolato. Infatti, gli FA forniscono una indicazione di quanto un elemento in

aria, risulti arricchito rispetto alla sua naturale concentrazione nel terreno (per maggiore approfondimento sui FA vedere Allegato 5)

Partendo dalle conoscenze acquisite sul territorio in esame, sulla tipologia di sorgenti e basandosi su lavori precedentemente fatti, si è stabilito un ragionevole valore di riferimento pari a 4 per la suddivisione tra elementi di origine tipicamente crostale ed elementi antropogenici.

Tabella 6. Fattori di Arricchimento.

Caravaggio	Periodo	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
	1° marzo - 10 aprile 2019	1	1	44	275	4	2	2	21	6	4	7	9	28	813	5
17 luglio - 26 agosto 2019	1	1	137	20	3	2	2	8	4	3	4	5	15	561	-	

Dalla Tabella 6 risulta:

- Al, Si, Ca, K, Ti, Fe presentano FA prossimi all'unità indicando quindi una chiara origine naturale (o perlomeno crostale).
- Lo zolfo prende parte nella formazione di particolato secondario inorganico, in particolare di solfato d'ammonio, ed è più arricchito nella fase estiva. Ciò spiega concentrazioni maggiori in estate.
- Il cloro ha varie origini sia naturali che antropiche legate ad attività industriali e nel periodo invernale può essere un indicatore non specifico della combustione da legna oltre ad essere dovuto allo spargimento del sale per lo scioglimento del ghiaccio nelle strade. Ciò spiega le maggiori concentrazioni nel periodo più freddo.
- I fattori di arricchimento di Mn, Ni, Cu e Pb suggeriscono la presenza di sorgenti di natura mista, sia antropica che naturale (INEMAR indica per il Cu il trasporto su strada come sorgente principale, per il Ni processi industriali, processi produttivi e trasporto su strada, per il Pb prevalentemente processi produttivi e trasporto su strada).
- I fattori di arricchimento di Cr, Zn e Br sono indicatori di sorgenti antropiche; nei grafici seguenti è possibile vedere per il Cr e lo Zn la distribuzione delle sorgenti (figure 22 e 23). Il Br ha fattori di arricchimento elevati poiché è scarso nel terreno; i valori assoluti sono invece bassi, vicini al limite di rilevabilità e confrontabili con quelli dei siti di Casirate d'Adda e BG Meucci.

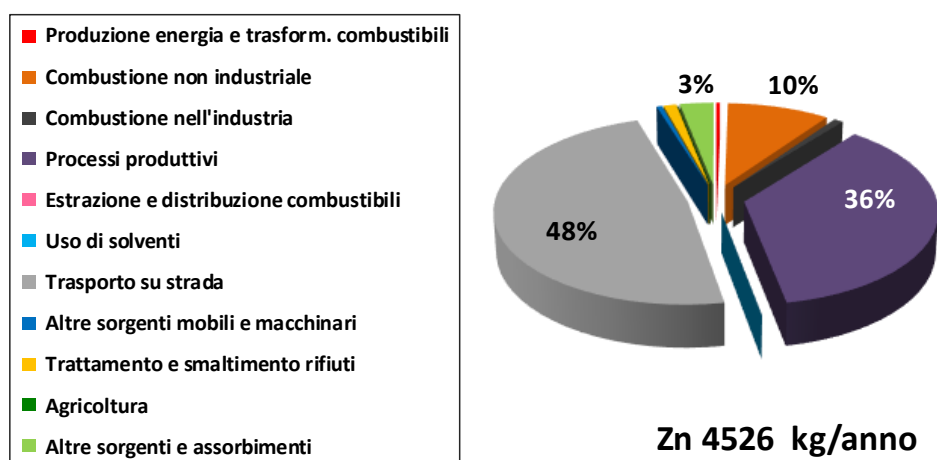


Figure 22. Contributi percentuali dei macrosettori alle emissioni di Zn sul bacino aerografico di Caravaggio.

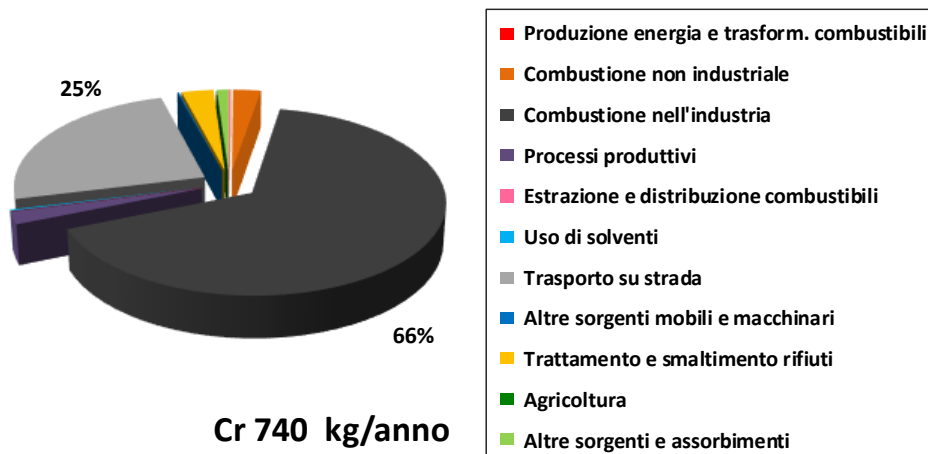


Figure 23. Contributi percentuali dei macrosettori alle emissioni di Cr sul bacino aerografico di Caravaggio.

Gli elementi misurati si trovano nel particolato prevalentemente associati all'ossigeno; pertanto, attraverso il bilancio chimico di massa, trasformando gli elementi rilevati nei loro ossidi preferenziali, è possibile risalire alla composizione chimica elementare del particolato (per maggiore dettaglio sul metodo vedere Allegato 6). Con questo approccio è possibile risalire all'andamento giornaliero delle due componenti: frazione minerale e ossidi antropogenici (figura 24).

Fatto salvo il verificarsi di episodi locali, in generale gli andamenti di queste componenti sono modulati dalle condizioni meteorologiche. Infatti, come atteso le concentrazioni degli ossidi antropici sono state più alte nel periodo invernale, tendenzialmente più umido rispetto al periodo estivo, e le piogge hanno limitato la risospensione che è stata maggiore nei periodi asciutti.

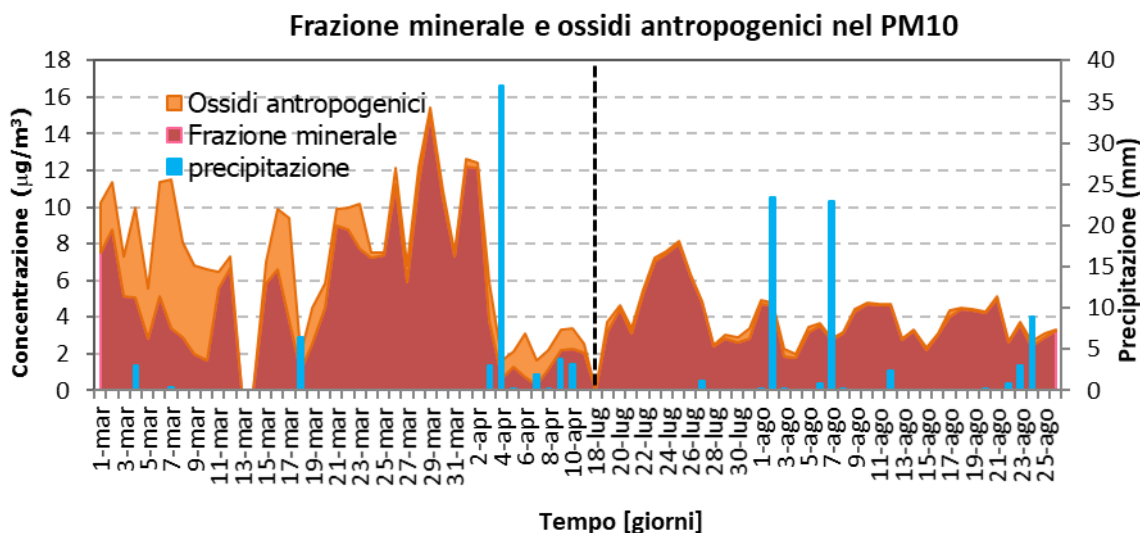


Figura 24. Andamento temporale della componente minerale e degli ossidi antropici nel PM10 di Caravaggio.

IPA e Levoglucosano

È stato visto che fattori di arricchimento molto maggiori dell'unità suggeriscono la presenza di sorgenti di natura mista, sia antropica che naturale; ad esempio il potassio (K) è un tracciante non specifico delle combustioni di biomasse, ma in assenza di esse ha natura terrigena. Per ricercarne le sorgenti antropiche durante il periodo invernale, è stata calcolata la correlazione tra il levoglucosano, di seguito Lvg, uno zucchero che rappresenta un marker specifico della combustione di biomasse nel PM, perché si forma a seguito della decomposizione termica della cellulosa durante la sua combustione ed è quindi emesso come particolato (Simoneit et al.,1999) e la frazione di origine antropica del potassio calcolato come

$$K_{\text{terr}} = K/FA \quad K_{\text{no terr}} = K - K_{\text{terr}}$$

La buona correlazione tra il potassio non terrigeno ed il levoglucosano a Caravaggio evidenzia la presenza di combustioni di biomasse nel periodo invernale (figura 25).

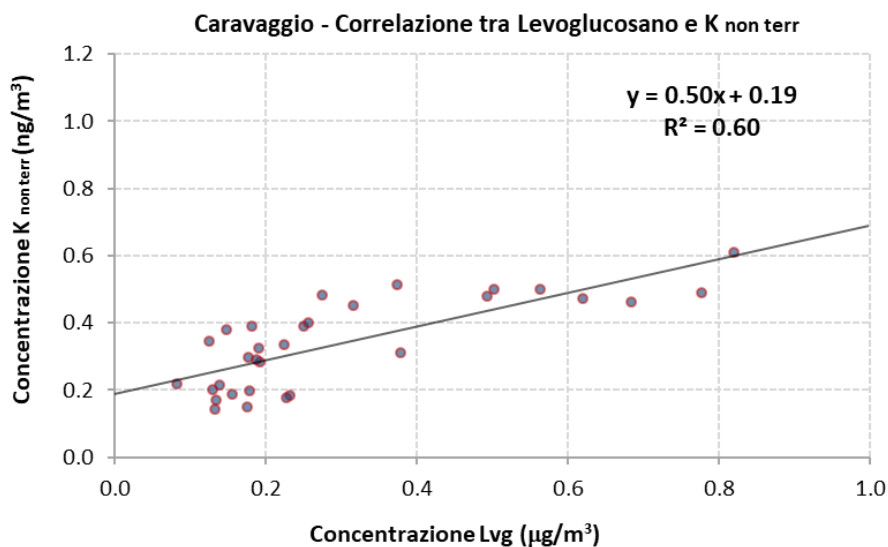


Figura 25. Correlazione tra potassio e levoglucosano a Caravaggio.

Anche il B(a)P è un altro tracciante non specifico delle combustioni della legna. Poiché gli IPA si producono durante i processi di combustione incompleta di combustibili fossili, la loro determinazione è fondamentale nella valutazione delle combustioni quali, ad esempio, l'emissione degli autoveicoli pesanti. A causa della loro volatilità e fotodegradabilità, sono minori nel periodo estivo, spesso al di sotto del limite di rilevabilità delle tecniche analitiche previste dalla normativa.

Calcolando la correlazione con il levoglucosano, si riesce a discriminare se il B(a)P proviene da combustione da legna o da altro. Come si osserva dalla figura 26 le concentrazioni di B(a)P a Caravaggio sono strettamente correlate alle concentrazioni del marker della combustione di legna.

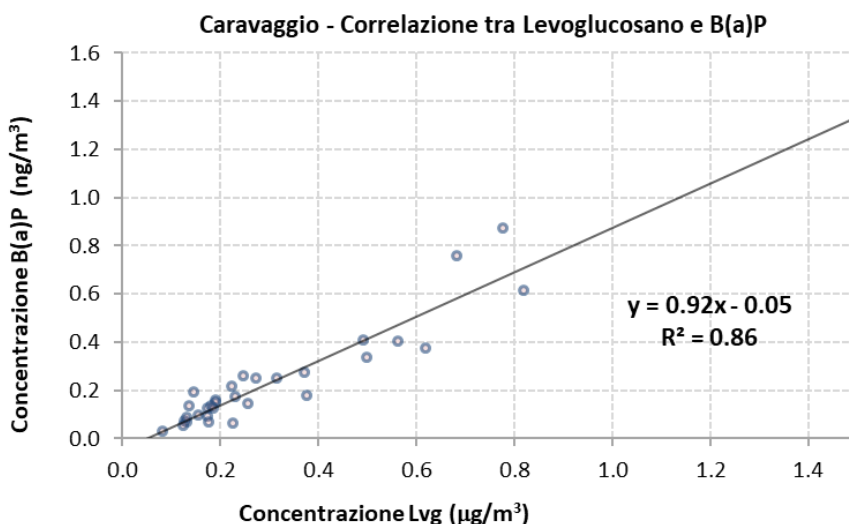


Figura 26. Correlazione tra benzo(a)pirene e Lvg, marker delle combustioni di biomasse.

Trova conferma quindi, quanto stimato da INEMAR per il bacino aerografico di Caravaggio, che indica nella combustione della legna per il riscaldamento la maggior fonte emissiva per il benzo(a)pirene (figura 27).

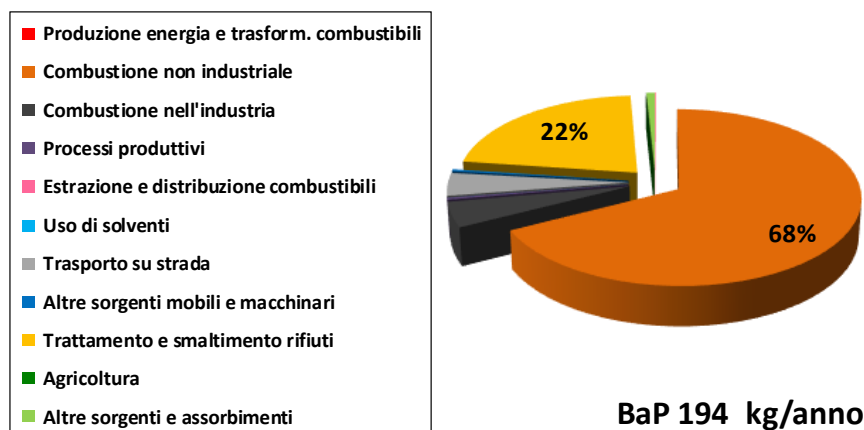


Figura 27. Bacino aerografico. Contributi percentuali dei macrosettori alle emissioni di B(a)P.

La Tabella 7 mostra alcune statistiche essenziali degli IPA rilevati a Caravaggio, mentre la figura 28 ne grafica il contenuto, confrontato con Casirate d'Adda e Bergamo Meucci.

Tabella 7. Dati statistici degli IPA per i giorni di campionamento a Caravaggio.

Caravaggio		B(a)P	B(a)A	B(b)F	B(k)F	I(1,2,3,c,d)P	dB(a,h)A
periodo invernale	n.C.	39	39	39	39	39	39
	% > l.m.r.	90%	51%	95%	88%	88%	15%
	media (ng/m ³)	0.21	0.07	0.38	0.14	0.29	0.03
	σ della media (ng/m ³)	0.03	0.01	0.04	0.02	0.03	0.00
	max (ng/m ³)	0.87	0.34	1.20	0.44	0.88	0.09

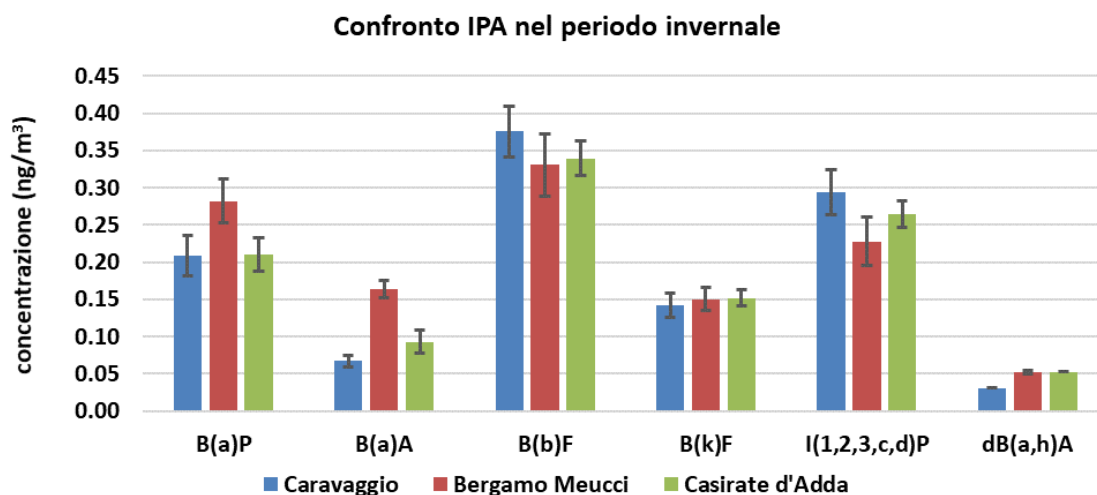


Figura 28. Confronto tra le concentrazioni medie e massime degli IPA delle stazioni appartenenti al cluster di similarità.

Dato che l'unico IPA normato tra quelli rilevati è il benzo(a)pirene, con un limite di 1 ng/m³ come concentrazione media annuale (D.lgs. 155/2010), per comprendere se i valori di concentrazione misurati a Caravaggio sono stati elevati o meno, si riporta in Tabella 8 ed in figura 29 il confronto con tutti i 14 siti del D.lgs. 155/10 in cui ARPA effettua con regolarità la misura di questo IPA.

Tabella 8. Statistiche essenziali degli IPA per il periodo invernale della campagna per i siti del D.lgs. 155/10.

1/3/19 al 10/4/2019	Caravaggio	Bergamo - via Meucci	Brescia - Villaggio Sereno	Casirate d'Adda	Darfo	Magenta	Mantova - S.Agnese	Meda	Milano - Pascal Città Studi	Milano - via Senato	Moggio	Schivenoglia	Sondrio - via Paribelli	Soresina	Varese - via Copelli
n°dati	27	9	24	10	10	9	10	9	9	8	7	12	13	12	7
conc. media (ng/m ³)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.8	0.6	0.2	1.5	0.2	0.2	0.1	0.2	0.8	0.3	0.1
dev.st.m. (ng/m ³)	0.04	0.03	0.03	0.1	0.2	0.2	0.1	0.4	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.03
conc. max (ng/m ³)	0.9	0.5	0.6	0.6	2.5	2.7	0.7	3.7	0.8	0.7	-	0.7	1.7	0.7	0.3
conc. min (ng/m ³)	0.0	0.2	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2	0.6	0.1	0.2	-	0.1	0.2	0.1	0.1

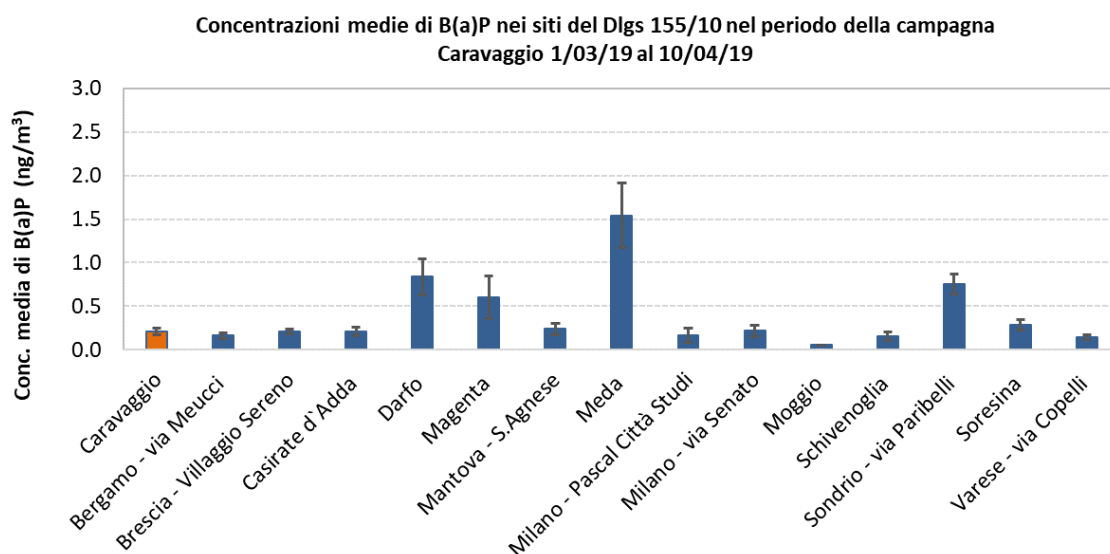


Figura 29. Concentrazioni medie nel periodo invernale della campagna degli IPA per tutti i siti del D.lgs. 155/10.

Dal grafico di figura 29 emerge che la media delle concentrazioni rilevate a Caravaggio si discosta dalle più elevate del territorio regionale (Meda, Darfo e Sondrio). In questi siti è risaputo che i valori sono alti a causa dell'elevata diffusione delle combustioni di biomasse e della presenza di numerose industrie per la lavorazione del legno.

Al fine di valutare la possibilità o meno del superamento del limite a Caravaggio, è stata effettuata una stima previsionale della media annuale di B(a)P riferita al 2019, come per il PM10, partendo dalle misure effettuate a Caravaggio durante la campagna di monitoraggio e considerando le medie annuali di benzo(a)pirene relative ai siti del DLGS. 155/2010 della regione Lombardia, calcolate con i dati disponibili del 2019 e le misure degli ultimi tre mesi del 2018.

Verificata omoschedasticità della serie delle medie annuali 2019 del benzo(a)pirene, è stata costruita la retta di regressione lineare di figura 30 tra le concentrazioni medie sul periodo di campagna e le medie annuali per tutti i 14 siti della RRQA. Il coefficiente di determinazione $R^2=0.84$ indica una correlazione altamente significativa. Ciò ha permesso la stima della concentrazione media annuale per Caravaggio che è risultata pari a 0.5 ng/m^3 , con associato un errore di 0.3 ng/m^3 che garantisce una probabilità maggiore del 90% circa che il limite annuale del B(a)P di 1 ng/m^3 non venga superato nel 2019.

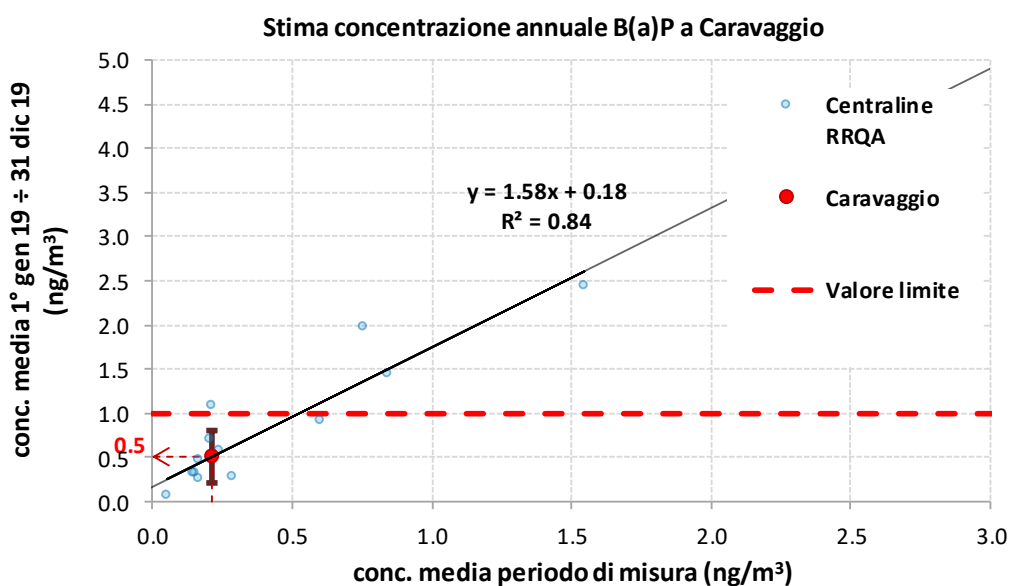


Figura 30. Stima annuale del benzo(a)pirene per Caravaggio.

Ioni

All'interno di questo progetto sono state effettuate le analisi in cromatografia ionica dei campioni raccolti e sono stati determinati Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

In Tabella 9 si riportano alcune statistiche essenziali degli ioni determinati nelle due fasi della campagna e vengono evidenziati quelli che sono stati minori del proprio lmr in più del 60% dei giorni di campionamento.

Tabella 9. Statistiche essenziali degli elementi con indicazione del numero dei dati maggiore del limite di rilevabilità.

Caravaggio		Cl-	NO2-	Br-	NO3-	PO43-	SO42-	Na+	NH4+	K+	Mg2+	Ca2+
periodo invernale	n.C.	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	% n.C.> l.m.r.	95%	73%	0%	98%	0%	98%	37%	98%	85%	80%	80%
	media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.497	0.173	<0.07	9.934	<0.20	1.926	<0.27	2.732	0.218	0.131	0.681
	σ della media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.075	0.032	---	1.056	---	0.150	---	0.281	0.019	0.008	0.079
periodo estivo	n.C.	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
	% n.C.> l.m.r.	5%	24%	0%	88%	0%	88%	15%	88%	85%	71%	54%
	media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	<0.13	<0.07	<0.07	1.012	<0.20	2.695	<0.27	0.931	0.109	0.099	<0.20
	σ della media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	---	---	---	0.106	---	0.219	---	0.093	0.004	0.006	---

Nel particolato atmosferico i solfati, nitrati e l'ammonio sono presenti principalmente come solfato d'ammonio e nitrato d'ammonio, i quali si formano in atmosfera a partire dalla reazione dell'ammoniaca, emessa soprattutto da attività agricole e degli allevamenti, con gli ossidi di azoto e di zolfo. Questi ioni si formano quindi nelle masse d'aria in movimento, diffondendosi uniformemente sul territorio.

Generalmente, il nitrato d'ammonio è presente in concentrazioni maggiori durante la stagione invernale, mentre durante la stagione estiva, data l'elevata volatilità del composto, le concentrazioni si abbassano notevolmente a causa delle elevate temperature; il solfato d'ammonio invece è presente in concentrazioni confrontabili in entrambe le stagioni.

I solfati, nitrati e l'ammonio sono gli ioni maggioritari nel PM10 e insieme ne rappresentano circa un terzo della massa, in dipendenza dal sito e dalla stagione considerata (figura 31).

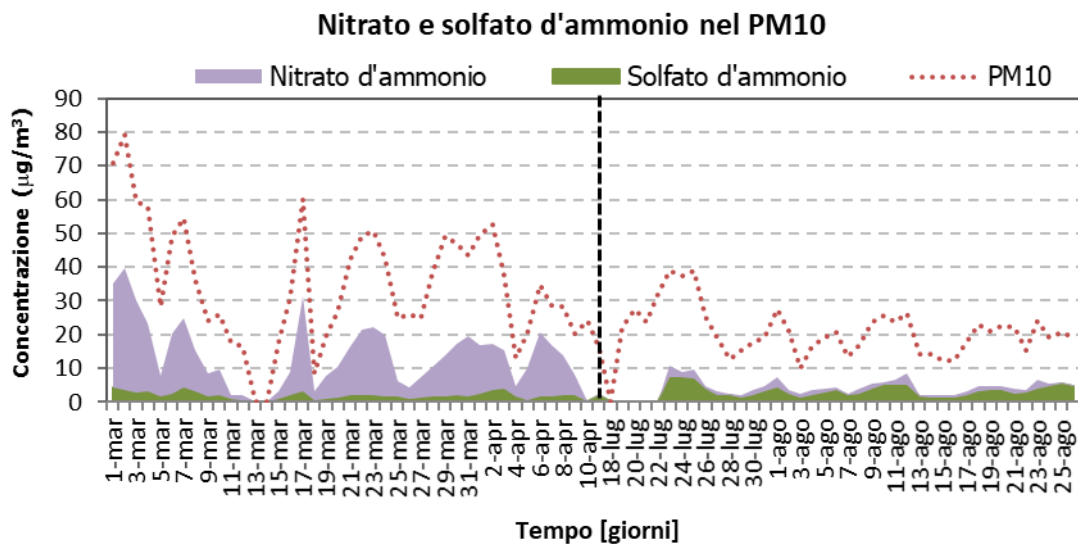


Figura 31. Andamento temporale del nitrato e solfato d'ammonio a Caravaggio.

Gli altri ioni qui determinati (cloruri, sodio, magnesio, calcio, fosfati) sono considerati nella successiva discussione per la chiusura di massa del particolato sotto forma di componente totale determinata in XRF, quindi come elemento, oppure come nel caso di fosfati, non sono presenti in concentrazioni rilevabili.

Carbonio organico ed elementale

A Caravaggio, con un campionatore gravimetrico è stato raccolto il PM10 su filtri a membrana in matrice di quarzo. Questi campioni sono stati utilizzati per determinare la componente carboniosa con la tecnica TOT/TOR che, mediante un processo termo-ottico, è in grado di quantificare il carbonio organico (OC) e quello elementare (EC). L'EC è un inquinante primario emesso durante la combustione incompleta di combustibili fossili e di biomasse e può essere emesso da sorgenti naturali e antropiche sotto forma di fuliggine. L'OC è un inquinante in parte primario e in parte secondario. Le principali sorgenti di OC primario sono le combustioni naturali o antropogeniche di biomassa, le combustioni di combustibili fossili (industria, trasporti, etc.) e il materiale biologico. L'OC secondario si può formare in seguito a ossidazione fotochimica di precursori volatili (VOC).

In figura 33 si riportano le concentrazioni medie giornaliere della frazione carboniosa; anche in questo caso, non è previsto alcun limite normativo. Dal grafico si nota come le frazioni di carbonio abbiano quasi sempre ugual andamento e come entrambe le frazioni diminuiscano nel periodo estivo. Ciò indica una fonte emissiva comune alle due componenti carboniose, riconducibile alle combustioni la combustione incompleta di combustibili fossili e di biomasse.

Tabella 10. Statistiche essenziali della componente carboniosa a Caravaggio.

		Caravaggio	
		OC	EC
periodo invernale	n. camp.	40	40
	% > l.m.r.	98%	98%
	media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	8.08	0.97
	σ della media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.48	0.06
periodo estivo	n. camp.	36	36
	% > l.m.r.	85%	85%
	media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5.1	0.4
	σ della media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.17	0.02

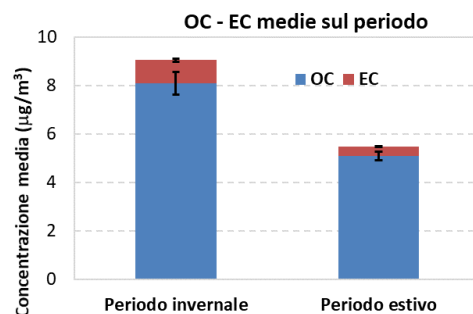


Figura 32. Concentrazioni di OC/EC nei due periodi di misura.

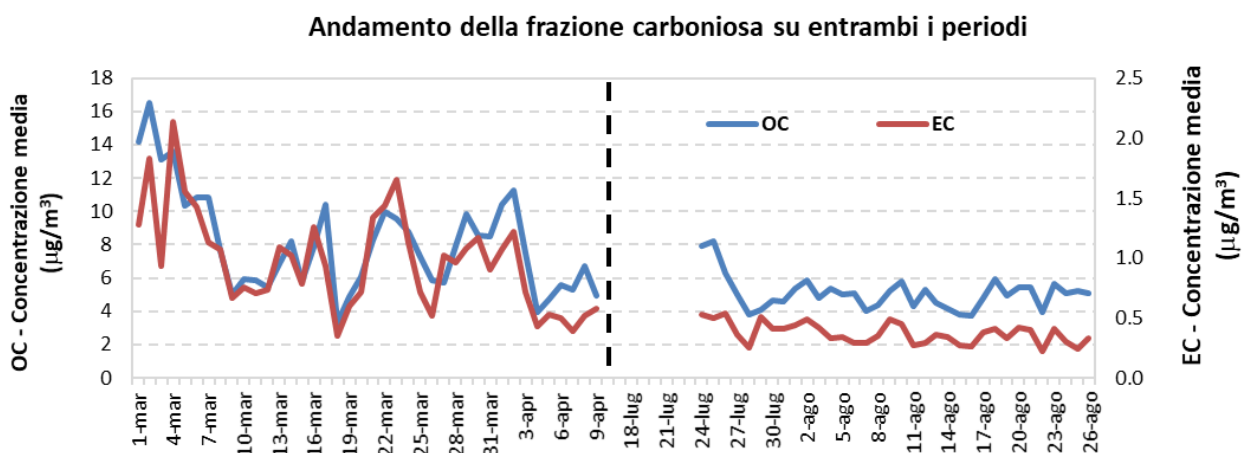


Figura 33. Andamento e concentrazioni medie della componente carboniosa a Caravaggio.

Quanto supposto fin qui circa le possibili sorgenti del particolato, trova conferma nell'analisi a cluster mostrata nelle figure 34 e 35 di tutte le specie rilevate a Caravaggio, con una disponibilità di almeno del 90% dei giorni di campionamento. Sono stati omessi il Bromo nel periodo invernale ed il Cloro nel periodo estivo, poiché i valori rilevati sono prossimi al limite di rilevabilità.

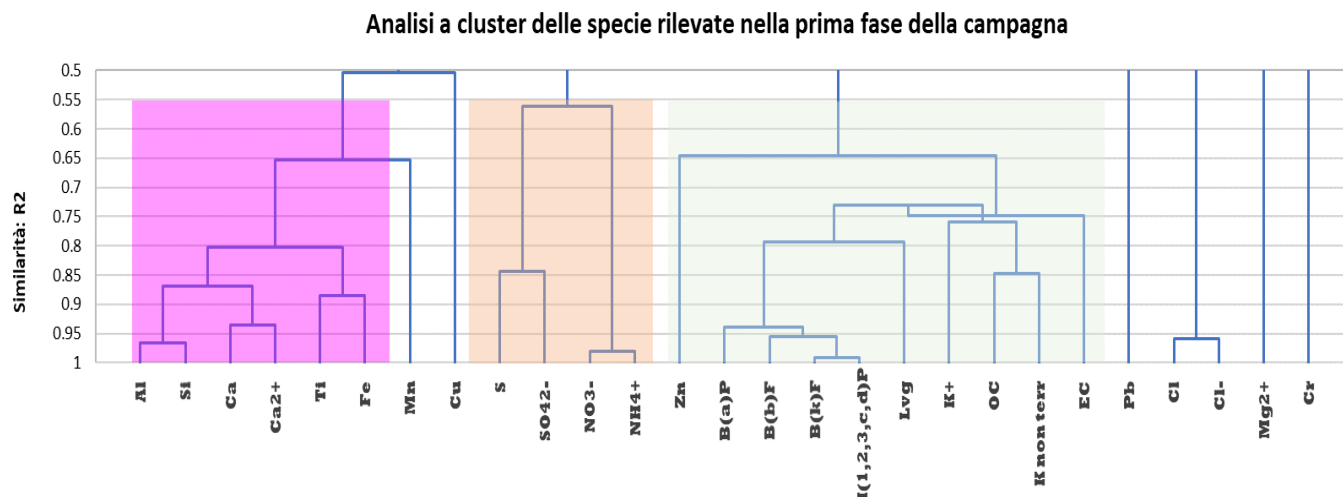


Figura 34. Analisi a cluster delle specie rilevate a Caravaggio nella fase invernale della campagna di monitoraggio.

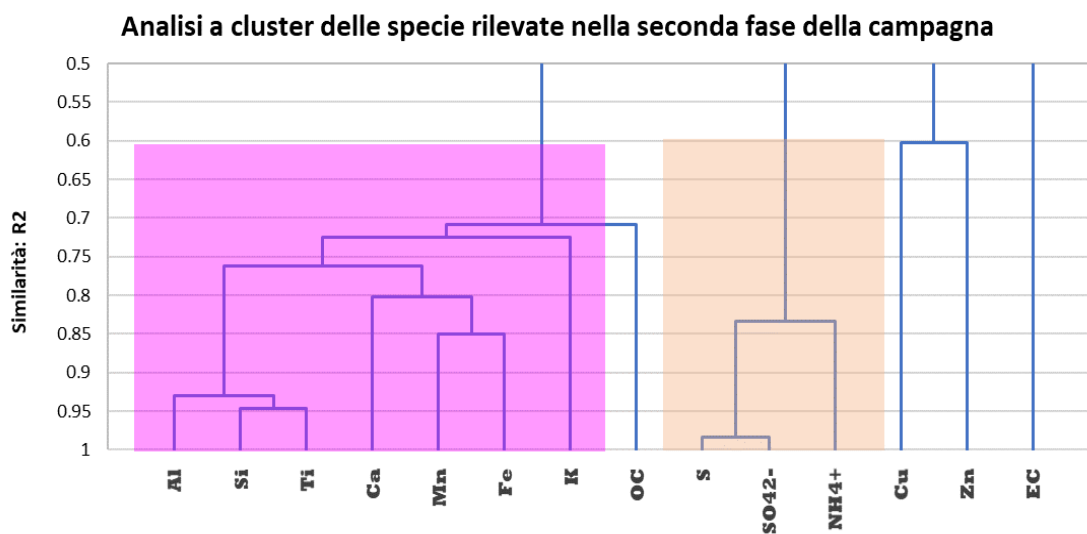


Figura 35. Analisi a cluster delle specie rilevate a Caravaggio nella fase estiva della campagna di monitoraggio.

In entrambe le fasi della campagna è ben individuato il cluster della componente terrigena, contenente il silicio, e del secondario contenente zolfo-solfati-ammonio (figure 34 e 35), rispettivamente in rosa e arancione).

Come rilevato dai FA, nella prima fase il Mn e Cu evidenziano sorgenti sia naturali che antropiche; la componente da combustione di biomassa è comprovata dal cluster contenente gli IPA, il levoglucosano ma anche EC e OC. Anche lo Zn può ricondursi alla stessa sorgente.

Nel periodo estivo è evidente l'attività antropica legata a processi produttivi presenti nel territorio a cui si devono il Cu e lo Zn. L'EC può ricondursi al trasporto mentre l'OC che ben correla con i terrigeni si può ricondurre alla materia organica nel terreno risospeso a causa del trasporto.

Chiusura di massa

Con l'insieme delle specie determinate analiticamente è stato infine possibile effettuare la chiusura di massa del PM10, cioè la ricostruzione della composizione chimica del particolato atmosferico. Sebbene questa sia molto eterogenea è tuttavia possibile individuare delle classi principali:

- La frazione minerale (cioè ossidi minerali tipici della crosta terrestre)
- Gli ossidi di origine prevalentemente antropica (ossidi tipici delle attività umane)
- La frazione carboniosa (composti a base di carbonio)
- I principali ioni inorganici (solfati, nitrati ed ammonio), presenti nel particolato sotto forma di sali (ammonio solfato ed ammonio nitrate)

Se si tiene conto dell'idrogeno e dell'ossigeno legati al carbonio organico, in letteratura scientifica viene proposto un fattore di conversione da OC a OM medio variabile tra 1.2 e 1.8 in relazione alla stagione ed al sito. Quando prevalgono le emissioni da traffico, il fattore tende ad avvicinarsi ad 1.2, viceversa quando prevalgono le emissioni dalle combustioni di biomassa il fattore tende ad avvicinarsi ad 1.8. Considerando un fattore di conversione da OC ad OM medio, quindi di 1.5, si ottiene la chiusura di massa del particolato relativa a tutto il periodo di campionamento considerando i contributi percentuali delle diverse specie determinate e della Materia Organica.

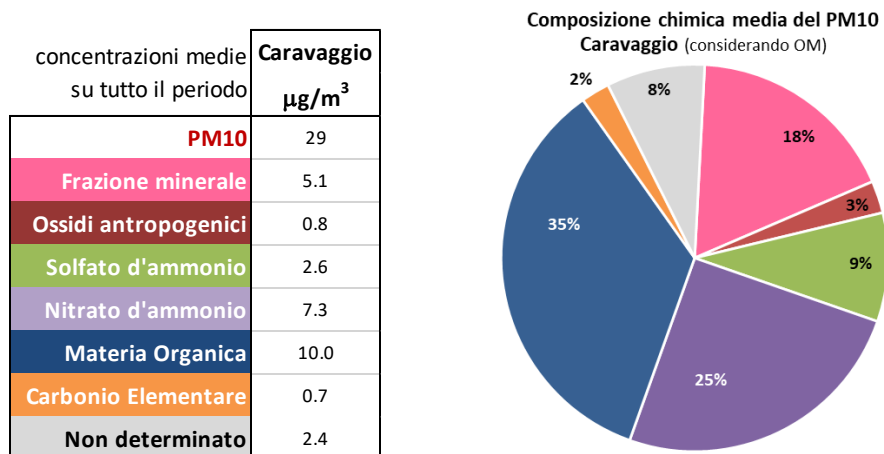


Figura 36. Concentrazioni, in valori assoluti e percentuali delle principali componenti del PM10 a Caravaggio.

Relativamente a tutto il periodo di campionamento le percentuali maggiori sono risultate la componente organica, di natura sia antropica che naturale, e i sali inorganici secondari (solfati d'ammonio, nitrati d'ammonio), che non dipendono soltanto dalle emissioni locali, ma anche da quelle di tutto il bacino aerografico e dal trasporto di masse d'aria su mesoscala (scala regionale) (figura 36). Anche la frazione minerale fornisce un contributo rilevante alla composizione del particolato. La parte di massa non

determinata, circa l'8%, è legata alla presenza di altri atomi non rilevati, quali, ad esempio, idrogeno e ossigeno o altri composti inorganici minoritari.

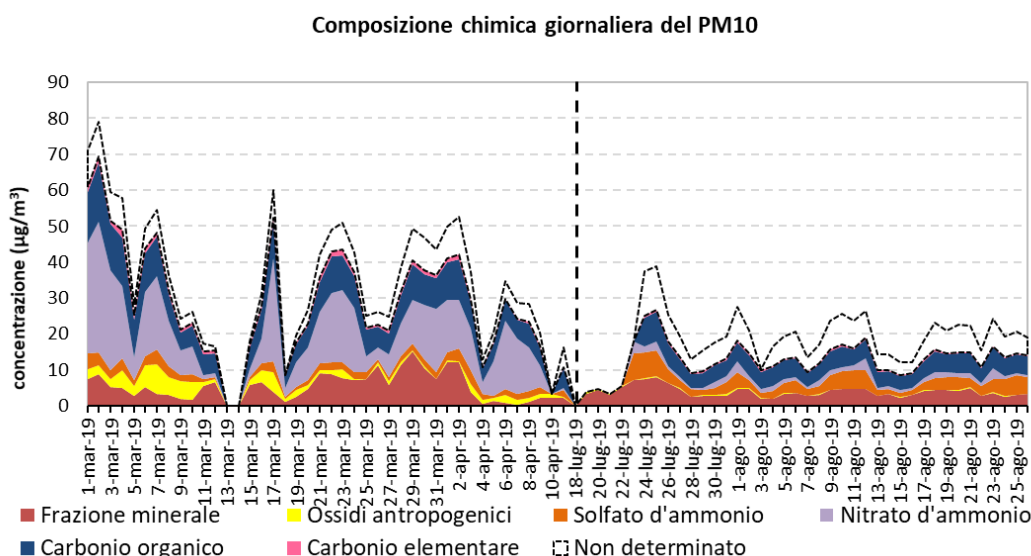


Figura 37. Andamento giornaliero della composizione chimica del PM10.

Considerando la composizione giornaliera del PM10 nelle due fasi della campagna, si nota che nella stagione estiva si è registrato un aumento della componente secondaria legata al solfato e una netta diminuzione dei nitrati (figura 37).

Conclusioni

Il presente documento fornisce un'analisi conclusiva delle misure di PM10 effettuate a Caravaggio nei due periodi (1° marzo - 10 aprile 2019 e 17 luglio - 26 agosto 2019).

La campagna di monitoraggio svolta a Caravaggio ha consentito una caratterizzazione dell'inquinamento dell'aria legato al particolato atmosferico del sito in studio in relazione ad un contesto territoriale più ampio.

Il monitoraggio delle concentrazioni giornaliere di PM10 non ha evidenziato differenze significative tra Caravaggio e i siti di confronto della RRQA, confermando che nell'area oggetto di studio l'inquinamento è piuttosto diffuso e dipende da fattori di bacino. I valori assoluti delle concentrazioni si collocano mediamente al di sopra del 75° percentile per quanto riguarda il periodo invernale, ma rientrano comunque nella variabilità regionale e sono risultate assimilabili a quelle della stazione di fondo di Casirate d'Adda e quella urbana da traffico di Treviglio, stazioni che possono essere prese come riferimento per la valutazione dell'inquinamento da PM10 nel comune in studio. La stima della media annuale 2019 rispetta il limite normativo annuo per la protezione della salute, mentre c'è una probabilità oltre al 97% di superare il limite giornaliero di 50 µg/m³ per più di 35 giorni nel 2019.

L'analisi chimica del particolato atmosferico raccolto ha permesso anche l'individuazione di un importante componente del PM10, il benzo(a)pirene, un idrocarburo per il quale è definito dalla normativa un valore

obiettivo per la media annuale per la salvaguardia della salute umana, pari a 1 ng/m³. La previsione della media per l'anno 2019 del B(a)P, risultata di 0.5 ng/m³, garantisce una probabilità maggiore del 90% circa di essere al di sotto del valore obiettivo. La buona correlazione con il levoglucosano, tracciante specifico della combustione da legna, ha permesso di individuare nel riscaldamento domestico che utilizza come combustibile la legna, la sorgente principale di questo inquinante.

Le analisi condotte sul PM10 mostrano come le maggiori componenti del particolato atmosferico siano la materia organica, di natura antropica e naturale, e i sali inorganici secondari (solfati d'ammonio, nitrati d'ammonio), che, come è stato discusso precedentemente, non dipendono soltanto dalle emissioni locali, ma anche da quelle di tutto il bacino aerografico e regionale.

Ringraziamenti

Si ringrazia l'Amministrazione comunale di Caravaggio per la collaborazione apportata durante la campagna di monitoraggio.

Allegato 1 – Comuni del Bacino aerografico

Comuni			
Basiano	Ciserano	Verdellino	Vailate
Bellinzago Lombardo	Civate al Piano	Verdello	Boffalora d'Adda
Cambiago	Cologno al Serio	Zanica	Comazzo
Cassano d'Adda	Comun Nuovo	Pontoglio	Crespiatica
Gessate	Cortenuova	Rudiano	Merlino
Gorgonzola	Covo	Urago d'Oglio	Zelo Buon Persico
Grezzago	Dalmine	Agnadello	
Inzago	Fara Gera d'Adda	Bagnolo Cremasco	
Liscate	Fara Olivana con Sola	Camisano	
Masate	Filago	Campagnola Cremasca	
Melzo	Fontanella	Caperghnatica	
Pozzo d'Adda	Fornovo San Giovanni	Capralba	
Pozzuolo Martesana	Ghisalba	Casale Cremasco-Vidolasco	
Settala	Grassobbio	Casaletto di Sopra	
Trezzano Rosa	Isso	Casaletto Vaprio	
Trezzo sull'Adda	Lallio	Castel Gabbiano	
Truccazzano	Levate	Chieve	
Vaprio d'Adda	Lurano	Crema	
Antegnate	Madone	Cremosano	
Arcene	Martinengo	Dovera	
Arzago d'Adda	Misano di Gera d'Adda	Izano	
Azzano San Paolo	Morengo	Madignano	
Barbata	Mornico al Serio	Monte Cremasco	
Bariano	Mozzanica	Offanengo	
Bolgare	Orio al Serio	Palazzo Pignano	
Boltiere	Osio Sopra	Pandino	
Bonate Sotto	Osio Sotto	Pianengo	
Bottanuco	Pagazzano	Pieranica	
Brembate	Palosco	Quintano	
Brignano Gera d'Adda	Pognano	Ricengo	
Calcinate	Pontirolo Nuovo	Ripalta Cremasca	
Calcio	Pumenengo	Rivolta d'Adda	
Calvenzano	Romano di Lombardia	Romanengo	
Canonica d'Adda	Spirano	Salvirola	
Capriate San Gervasio	Stezzano	Sergnano	
Caravaggio	Torre Pallavicina	Spino d'Adda	
Casirate d'Adda	Treviglio	Torlino Vimercati	
Castel Rozzone	Treviolo	Trescore Cremasco	
Cavernago	Urgnano	Vaiano Cremasco	

Allegato 2 - Carichi emissivi

Contributi assoluti dei macrosettori al carico emissivo totale dei singoli inquinanti per il bacino aerografico di Caravaggio. Dati INEMAR 2014

Bacino aerografico di Caravaggio	PM10	EC	OC	IPA-CLRTP	BaP	Ni	Zn	Pb	Cr	Cu
	t/anno	t/anno	t/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno
Produzione energia e trasform. combustibili	2.45	0.269	1.63	0.123	0.096	1.19	15.2	1.73	0.761	1.76
Combustione non industriale	384	44.1	203	381	131	1.68	431	22.7	19.3	5.06
Combustione nell'industria	72.5	7.61	30.5	33.3	9.04	63.9	39.2	114	489	29.0
Processi produttivi	78.2	0	0.185	2.76	0.690	61.4	1642	335	15.9	38.7
Estrazione e distribuzione combustibili	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Uso di solventi	91.0	0	0	0	0	0	0	20.2	1.42	1.35
Trasporto su strada	342	103	53.7	34.3	8.22	31.0	2179	480	182	3766
Altre sorgenti mobili e macchinari	45.7	17.0	11.9	3.29	0.710	1.64	23.5	0.739	1.17	40.0
Trattamento e smaltimento rifiuti	5.81	0.514	0.538	171	42.8	8.55	54.5	18.3	22.2	28.6
Agricoltura	113	0.070	0.209	0.683	0.209	0.005	0.111	0.009	0.012	0.011
Altre sorgenti e assorbimenti	47.1	5.26	25.7	3.55	1.60	6.12	141	41.5	8.04	81.4
Totale	1181.99	178	328	631	194	176	4526	1034	740	3992

Regione Lombardia	PM10	EC	OC	IPA-CLRTP	BaP	Ni	Zn	Pb	Cr	Cu
	t/anno	t/anno	t/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno	kg/anno
Produzione energia e trasform. combustibili	144	13.8	92.2	444	143	460	1409	161	361	180
Combustione non industriale	8186	909	4321	7461	2551	38.2	9813	514	440	116
Combustione nell'industria	1775	256	389	2102	585	2265	5111	9679	16734	1740
Processi produttivi	611	0.040	3.00	47.0	11.7	1405	29014	4013	503	1733
Estrazione e distribuzione combustibili	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Uso di solventi	1039	0	0	0	0	0.098	151	223	133	6.56
Trasporto su strada	4644	1414	731	451	108	429	29652	6669	2524	52393
Altre sorgenti mobili e macchinari	588	226	155	40.7	8.89	27.0	297	9.87	14.8	497
Trattamento e smaltimento rifiuti	39.4	4.40	6.64	395	98.7	57.8	401	86.3	170	134
Agricoltura	1045	46.9	141	460	141	3.64	74.4	5.82	8.09	7.12
Altre sorgenti e assorbimenti	772	90.4	413	152	35.5	88.0	2100	599	119	1167
Totale	18843	2961	6252	11552	3682	4774	78022	21959	21006	57972

Allegato 3 – Emissioni specifiche

Rapporto emissioni per superficie per ogni inquinante

Bacino aerografico di Caravaggio (emissioni per km ²)	PM10	EC	OC	IPA-CLRTP	BaP	Ni	Zn	Pb	Cr	Cu
	[kg/(anno-km ²)]	[kg/(anno-km ²)]	[kg/(anno-km ²)]	[g/(anno-km ²)]	[g/(anno-km ²)]	[g/(anno-km ²)]	[g/(anno-km ²)]	[g/(anno-km ²)]	[g/(anno-km ²)]	[g/(anno-km ²)]
Produzione energia e trasform. combustibili	2.04	0.225	1.36	0.102	0.080	0.995	12.7	1.45	0.635	1.47
Combustione non industriale	321	36.8	170	319	109	1.40	360	18.9	16.1	4.23
Combustione nell'industria	60.6	6.36	25.5	27.9	7.55	53.4	32.7	95.0	409	24.3
Processi produttivi	65.3	0	0.155	2.31	0.576	51.3	1372	280	13.3	32.3
Estrazione e distribuzione combustibili	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Uso di solventi	76.0	0	0	0	0	0	0	16.9	1.19	1.13
Trasporto su strada	286	86.3	44.8	28.6	6.86	25.9	1820	401	152	3145
Altre sorgenti mobili e macchinari	38.2	14.2	9.94	2.75	0.593	1.37	19.6	0.617	0.981	33.4
Trattamento e smaltimento rifiuti	4.85	0.429	0.449	143	35.7	7.14	45.5	15.3	18.5	23.9
Agricoltura	94.4	0.058	0.175	0.571	0.175	0.005	0.092	0.007	0.010	0.009
Altre sorgenti e assorbimenti	39.4	4.39	21.5	2.97	1.34	5.11	118	34.7	6.71	68.0
Totale	987	149	274	527	162	147	3780	864	618	3334

Regione Lombardia (emissioni per km ²)	PM10	EC	OC	IPA-CLRTP	BaP	Ni	Zn	Pb	Cr	Cu
	[kg/(anno-km ²)]	[kg/(anno-km ²)]	[kg/(anno-km ²)]	[g/(anno-km ²)]	[g/(anno-km ²)]	[g/(anno-km ²)]	[g/(anno-km ²)]	[g/(anno-km ²)]	[g/(anno-km ²)]	[g/(anno-km ²)]
Produzione energia e trasform. combustibili	6.02	0.577	3.86	18.6	5.98	19.3	59.0	6.73	15.1	7.55
Combustione non industriale	343	38.1	181	313	107	1.60	411	21.6	18.4	4.84
Combustione nell'industria	74.4	10.7	16.3	88.1	24.5	94.9	214	406	701	72.9
Processi produttivi	25.6	0.002	0.126	1.97	0.492	58.9	1216	168	21.1	72.6
Estrazione e distribuzione combustibili	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Uso di solventi	43.6	0	0	0	0	0.004	6.34	9.33	5.56	0.275
Trasporto su strada	195	59.2	30.6	18.9	4.52	18.0	1242	279	106	2195
Altre sorgenti mobili e macchinari	24.6	9.46	6.50	1.70	0.373	1.13	12.4	0.414	0.618	20.8
Trattamento e smaltimento rifiuti	1.65	0.184	0.278	16.6	4.14	2.42	16.8	3.62	7.14	5.61
Agricoltura	43.8	1.97	5.90	19.3	5.90	0.153	3.12	0.244	0.339	0.298
Altre sorgenti e assorbimenti	32.4	3.79	17.3	6.36	1.49	3.69	88.0	25.1	4.98	48.9
Totale	790	124	262	484	154	200	3269	920	880	2429

Rapporto emissioni per n. abitanti per ogni inquinante

Bacino aerografico di Caravaggio (emissioni per ab.)	PM10	EC	OC	IPA-CLRTP	BaP	Ni	Zn	Pb	Cr	Cu
	[kg/(anno-ab.)]	Kg/(anno-ab.)	Kg/(anno-ab.)	g/(anno-ab.)	g/(anno-ab.)	g/(anno-ab.)	g/(anno-ab.)	g/(anno-ab.)	g/(anno-ab.)	g/(anno-ab.)
Produzione energia e trasform. combustibili	0.003	0.000	0.002	0.000	0.000	0.002	0.022	0.002	0.001	0.003
Combustione non industriale	0.546	0.063	0.289	0.542	0.186	0.002	0.613	0.032	0.027	0.007
Combustione nell'industria	0.103	0.011	0.043	0.047	0.013	0.091	0.056	0.162	0.695	0.041
Processi produttivi	0.111	0	0.000	0.004	0.001	0.087	2.33	0.476	0.023	0.055
Estrazione e distribuzione combustibili	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Uso di solventi	0.129	0	0	0	0	0	0	0.029	0.002	0.002
Trasporto su strada	0.486	0.147	0.076	0.049	0.012	0.044	3.10	0.683	0.258	5.35
Altre sorgenti mobili e macchinari	0.065	0.024	0.017	0.005	0.001	0.002	0.033	0.001	0.002	0.057
Trattamento e smaltimento rifiuti	0.008	0.001	0.001	0.243	0.061	0.012	0.077	0.026	0.032	0.041
Agricoltura	0.161	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Altre sorgenti e assorbimenti	0.067	0.007	0.037	0.005	0.002	0.009	0.200	0.059	0.011	0.116
Totale	2	0	0	1	0	0	6	1	1	6

Regione Lombardia (emissioni per ab.)	PM10	EC	OC	IPA-CLRTP	BaP	Ni	Zn	Pb	Cr	Cu
	Kg/(anno-ab.)	Kg/(anno-ab.)	Kg/(anno-ab.)	g/(anno-ab.)	g/(anno-ab.)	g/(anno-ab.)	g/(anno-ab.)	g/(anno-ab.)	g/(anno-ab.)	g/(anno-ab.)
Produzione energia e trasform. combustibili	0.015	0.001	0.009	0.046	0.015	0.047	0.145	0.016	0.037	0.018
Combustione non industriale	0.840	0.093	0.443	0.766	0.262	0.004	1.01	0.053	0.045	0.012
Combustione nell'industria	0.182	0.026	0.040	0.216	0.060	0.232	0.525	0.993	1.72	0.179
Processi produttivi	0.063	0.000	0.000	0.005	0.001	0.144	2.98	0.412	0.052	0.178
Estrazione e distribuzione combustibili	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Uso di solventi	0.107	0	0	0	0	0.000	0.016	0.023	0.014	0.001
Trasporto su strada	0.477	0.145	0.075	0.046	0.011	0.044	3.04	0.685	0.259	5.38
Altre sorgenti mobili e macchinari	0.060	0.023	0.016	0.004	0.001	0.003	0.030	0.001	0.002	0.051
Trattamento e smaltimento rifiuti	0.004	0.000	0.001	0.041	0.010	0.006	0.041	0.009	0.017	0.014
Agricoltura	0.107	0.005	0.014	0.047	0.014	0.000	0.008	0.001	0.001	0.001
Altre sorgenti e assorbimenti	0.079	0.009	0.042	0.016	0.004	0.009	0.215	0.061	0.012	0.120
Totale	2	0	1	1	0	0	8	2	2	6

Allegato 4 – Statistiche essenziali degli elementi

Statistiche essenziali degli elementi con indicazione del numero dei dati maggiore del limite di rilevabilità

Caravaggio		Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Rb	Pb
dal 1 marzo al 10 aprile	n. camp. Effettivi	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39
	%>l.m.r.	38	39	39	39	39	39	39	2	39	39	39	30	39	39	39	24	38
	media (µg/m³)	0.30	0.93	0.65	0.49	0.41	1.01	0.03	0.002	0.01	0.03	0.69	0.003	0.02	0.07	0.01	0.001	0.01
	σ della media (µg/m³)	0.033	0.090	0.052	0.087	0.027	0.099	0.003	0.0001	0.002	0.002	0.040	0.0005	0.001	0.006	0.0005	0.0001	0.001
dal 17 luglio al 26 agosto	n. camp. Effettivi	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	%>l.m.r.	40	40	40	39	40	40	40	4	20	40	40	18	32	40	37	7	16
	media (µg/m³)	0.20	0.64	1.41	0.03	0.20	0.61	0.02	0.002	0.003	0.01	0.37	0.001	0.01	0.03	0.003	0.0003	0.003
	σ della media (µg/m³)	0.014	0.037	0.098	0.003	0.008	0.039	0.001	0.0001	0.0004	0.001	0.020	0.0002	0.001	0.002	0.0001	0.00003	0.0005

Bergamo Meucci		Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Rb	Pb
dal 1 marzo al 10 aprile	n. camp. Effettivi	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41
	%>l.m.r.	27	28	28	22	28	28	28	10	7	19	28	1	28	28	24	19	21
	media (µg/m³)	0.25	0.89	0.85	0.19	0.28	0.86	0.03	0.01	0.003	0.01	0.75	0.0005	0.02	0.06	0.004	0.002	0.01
	σ della media (µg/m³)	0.023	0.067	0.095	0.033	0.017	0.061	0.002	0.0005	0.001	0.002	0.057	0.00002	0.002	0.005	0.0004	0.0002	0.001
dal 17 luglio al 26 agosto	n. camp. Effettivi	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41
	%>l.m.r.	33	33	33	2	33	33	33	0	10	33	33	22	33	33	3	0	22
	media (µg/m³)	0.12	0.46	1.32	0.01	0.16	0.39	0.02	-	0.002	0.01	0.35	0.00	0.02	0.03	0.005	-	0.01
	σ della media (µg/m³)	0.013	0.034	0.108	0.003	0.017	0.025	0.001	-	0.0002	0.001	0.021	0.000	0.001	0.002	0.0003	-	0.0004

Casirate d'Adda		Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Rb	Pb
dal 1 marzo al 10 aprile	n. camp. Effettivi	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41
	%>l.m.r.	22	23	23	23	23	23	23	2	3	15	23	10	19	23	11	13	11
	media (µg/m³)	0.27	0.77	0.72	0.43	0.34	0.67	0.03	0.002	0.004	0.01	0.51	0.002	0.02	0.06	0.003	0.001	0.01
	σ della media (µg/m³)	0.029	0.073	0.058	0.067	0.028	0.061	0.002	0.0002	0.0003	0.001	0.040	0.0005	0.001	0.005	0.0003	0.0001	0.001
dal 17 luglio al 26 agosto	n. camp. Effettivi	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41
	%>l.m.r.	32	32	32	22	32	32	32	5	11	32	32	3	13	32	10	2	2
	media (µg/m³)	0.15	0.69	1.43	0.02	0.19	0.54	0.02	0.002	0.004	0.01	0.34	0.001	0.005	0.02	0.002	0.0005	0.003
	σ della media (µg/m³)	0.015	0.045	0.106	0.002	0.008	0.035	0.001	0.0001	0.0003	0.001	0.017	0.0001	0.001	0.002	0.0002	0.00002	0.0001

N.B. I lmr nei tre siti sono diversi poiché gli strumenti utilizzati per la raccolta dei campioni di PM10 sono diversi, gravimetrico a Caravaggio e Casirate d'Adda e automatico ad assorbimento di raggi beta a Bergamo Meucci con volumi di campionamento diversi.

Allegato 5 - Cosa è il fattore di arricchimento (FA)?

Il FA dà una indicazione di quanto le concentrazioni dei diversi elementi presenti nel particolato atmosferico risultino alterate per la presenza di emissioni antropiche, poiché esprime quanto un elemento in aria, risulti arricchito rispetto alla sua naturale concentrazione nel terreno.

Il FA è il rapporto tra la concentrazione in aria di un elemento e quella dell'elemento di riferimento diviso l'analogo rapporto tra le concentrazioni nel suolo dell'elemento considerato e l'elemento di riferimento.

$$FA = \frac{[C_{i,ARIA}]/[C_{ref,ARIA}]}{[C_{i,SUOLO}]/[C_{ref,SUOLO}]}$$

Il FA è stato calcolato usando come riferimento il Silicio (considerato avente unica sorgente il terreno), utilizzando la composizione elementale del suolo media.

Essendo il silicio nel PM prevalentemente di origine crostale, i fattori di arricchimento danno un'indicazione di quanto le proporzioni tra i diversi elementi si avvicinino ai rapporti medi nella crosta terrestre: quanto più il fattore di arricchimento di un determinato elemento è prossimo a 1, tanto più si può ritenere l'elemento legato al fenomeno della risospensione, poiché il rapporto tra la sua concentrazione e quella del Si è simile a quello riscontrato nella crosta terrestre. Viceversa, quanto più è alto questo rapporto, tanto maggiore sarà il contributo di origine antropica all'elemento considerato. Come da letteratura (Per esempio Douglas R. Lawson, John W. Winchester, "A standard crustal aerosol as reference for elemental enrichment factors", Atmospheric Environment 1979), dei fattori di arricchimento è significativo l'ordine di grandezza e non il valore assoluto.

I fattori di arricchimento sono stati calcolati utilizzando come riferimento le concentrazioni determinate nel suolo dell'area di Milano, non avendo a disposizione misure locali.

Partendo dalle conoscenze acquisite sul territorio in esame, sulla tipologia di sorgenti e basandosi su lavori precedentemente fatti, si è stabilito ragionevole un valore di riferimento pari a 4 per la suddivisione tra elementi di origine tipicamente crostale ed elementi antropogenici.

Allegato 6 - Calcolo della frazione minerale e degli ossidi antropogenici nel particolato atmosferico

Per quanto riguarda gli elementi misurati, essi si trovano nel particolato prevalentemente associati all'ossigeno; pertanto, attraverso il bilancio chimico di massa, trasformando gli elementi rilevati nei loro ossidi preferenziali, è possibile risalire alla composizione chimica elementare del particolato. Le componenti minerale ed antropica sono ottenute sulla base dei rapporti stechiometrici e dei fattori di arricchimento. La parte inorganica della polvere al suolo è stata identificata dagli ossidi preferenziali di: Al, Si, K, Ca, Ti, Fe; per il ferro e il potassio è stata considerata la sola frazione di origine naturale stimata attraverso i corrispondenti fattori di arricchimento (FA); il fattore 1.15 tiene conto del contributo degli ossidi di Na e Mg (Eldred et al, 1987) non misurati come elementi ma determinati nella sola componente solubile. I fattori di arricchimento (FA) sono ottenuti come quoziente tra i rapporti della concentrazione in aria e nel suolo di ciascun elemento e di un elemento di riferimento (nel nostro caso il silicio, considerato di sola origine naturale). Un FA maggiore o uguale a 4 indica che per quell'elemento prevale una sorgente diversa dalla risospensione del suolo dovute alle turbolenze dell'aria, sia di origine naturale che antropica.

$$\begin{aligned} \text{Frazione minerale} = & 1.15 \cdot (1.890 \cdot \mathbf{Al} + 2.139 \cdot \mathbf{Si} + 1.399 \cdot \mathbf{Ca} + 1.668 \cdot \mathbf{Ti} + 2.497 \cdot \mathbf{S}^* + 2.580 \cdot \mathbf{Cl}^* + 1.205 \cdot \mathbf{K}^* + \\ & 1.923 \cdot \mathbf{Cr}^* + 2.019 \cdot \mathbf{Mn}^* + 1.358 \cdot \mathbf{Fe}^* + 1.341 \cdot \mathbf{Ni}^* + 1.252 \cdot \mathbf{Cu}^* + 1.245 \cdot \mathbf{Zn}^* + 1.701 \cdot \mathbf{Br}^* + \\ & 1.094 \cdot \mathbf{Rb}^* + 1.011 \cdot \mathbf{Pb}^*) \end{aligned} \quad (1)$$

Oltre alla frazione minerale è stato stimato l'apporto degli elementi più prettamente legati alle attività antropiche:

$$\begin{aligned} \text{Ossidi antropici} = & 2.580 \cdot (\mathbf{Cl} - \mathbf{Cl}^*) + 1.205 \cdot (\mathbf{K} - \mathbf{K}^*) + 1.923 \cdot (\mathbf{Cr} - \mathbf{Cr}^*) + 2.019 \cdot (\mathbf{Mn} - \mathbf{Mn}^*) + 1.358 \cdot (\mathbf{Fe} - \mathbf{Fe}^*) + \\ & 1.341 \cdot (\mathbf{Ni} - \mathbf{Ni}^*) + 1.252 \cdot (\mathbf{Cu} - \mathbf{Cu}^*) + 1.245 \cdot (\mathbf{Zn} - \mathbf{Zn}^*) + 1.701 \cdot (\mathbf{Br} - \mathbf{Br}^*) + 1.094 \cdot (\mathbf{Rb} - \mathbf{Rb}^*) + 1.011 \cdot (\mathbf{Pb} - \\ & \mathbf{Pb}^*) \end{aligned} \quad (2)$$

Nelle precedenti formule, C_x indica la concentrazione di un generico elemento X e FA_x il suo fattore di arricchimento dell'elemento allora:

$$C_x^* = C_x / FA_x$$

indica componente terrigena dell'elemento X.

Con questo approccio è possibile risalire all'andamento giornaliero delle due componenti: frazione minerale e ossidi antropogenici.

Allegato 7 – Dati giornalieri

Data camp.	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Volume (m^3)	Al ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Si ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	S ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Cl ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	K ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ca ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	V ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
01-mar-19	71.0	45.917	0.3524	1.2315	1.485	0.728	0.624	1.248	0.048	0.0042
02-mar-19	79.1	54.620	0.4038	1.4083	1.149	0.598	0.749	1.496	0.050	< 0.0031
03-mar-19	59.5	54.630	0.2750	0.9085	0.893	0.271	0.563	1.093	0.031	< 0.0031
04-mar-19	57.8	54.604	0.2482	0.8400	0.890	1.144	0.548	1.200	0.039	< 0.0031
05-mar-19	28.1	54.426	0.1460	0.5351	0.486	0.402	0.542	0.541	0.027	< 0.0031
06-mar-19	49.3	54.617	0.2566	0.8849	0.500	1.690	0.569	1.170	0.038	< 0.0031
07-mar-19	54.6	41.812	0.2240	0.7619	1.295	1.856	0.575	1.458	0.035	0.0043
08-mar-19	36.2	48.618	0.1219	0.5099	0.890	1.466	0.361	0.654	0.023	< 0.0031
09-mar-19	24.1	54.626	0.0711	0.3615	0.378	1.578	0.238	0.435	0.016	< 0.0031
10-mar-19	26.1	54.618	0.0521	0.3093	0.617	1.573	0.284	0.370	0.013	< 0.0031
11-mar-19	17.5	54.552	0.2804	0.9159	0.277	0.328	0.278	0.837	0.027	< 0.0031
12-mar-19	16.6	47.885	0.3646	1.1019	0.124	0.182	0.294	0.983	0.034	< 0.0031
13-mar-19	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
14-mar-19	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
15-mar-19	17.8	54.646	0.2998	1.0334	0.230	0.440	0.273	0.690	0.032	< 0.0031
16-mar-19	31.1	54.610	0.3071	1.0764	0.428	1.218	0.404	0.873	0.037	< 0.0031
17-mar-19	60.1	54.626	0.1594	0.6079	0.766	1.645	0.478	0.984	0.024	< 0.0031
18-mar-19	8.5	54.622	0.0283	0.2154	0.259	0.105	0.099	0.224	0.010	< 0.0031
19-mar-19	19.6	54.615	0.0992	0.5158	0.283	0.270	0.266	0.459	0.025	< 0.0031
20-mar-19	26.8	54.616	0.2174	0.7009	0.366	0.308	0.355	0.811	0.022	< 0.0031
21-mar-19	42.2	54.565	0.4300	1.3387	0.572	0.281	0.523	1.498	0.045	< 0.0031
22-mar-19	49.0	54.622	0.4719	1.4248	0.688	0.152	0.655	1.372	0.049	< 0.0031
23-mar-19	50.8	54.624	0.6375	1.3411	0.593	0.186	0.617	1.369	0.065	< 0.0031
24-mar-19	42.8	54.642	0.3909	1.1922	0.575	0.047	0.453	0.830	0.038	< 0.0031
25-mar-19	25.0	54.585	0.4012	1.2546	0.527	0.040	0.323	1.032	0.040	< 0.0031
26-mar-19	26.2	44.938	0.6278	1.8472	0.196	0.317	0.402	1.961	0.045	< 0.0038
27-mar-19	24.8	54.625	0.3014	0.9038	0.310	0.286	0.297	0.902	0.028	< 0.0031
28-mar-19	38.3	54.623	0.6021	1.7794	0.458	0.284	0.515	2.098	0.045	< 0.0031
29-mar-19	49.3	48.628	0.8056	2.3764	0.603	0.108	0.688	2.668	0.062	< 0.0035
30-mar-19	46.8	54.631	0.6242	1.6736	0.650	0.098	0.567	1.459	0.058	< 0.0031
31-mar-19	43.5	54.632	0.4022	1.2266	0.617	0.047	0.447	0.875	0.038	< 0.0031
01-apr-19	49.7	54.640	0.6282	1.8140	0.754	0.073	0.570	2.276	0.056	< 0.0031
02-apr-19	52.6	54.634	0.6090	1.8577	1.242	0.073	0.564	2.303	0.054	< 0.0031
03-apr-19	37.2	54.636	0.1804	0.6611	1.296	0.396	0.356	0.869	0.024	< 0.0031
04-apr-19	13.1	47.807	0.0290	0.1222	0.597	0.193	0.155	0.127	0.006	< 0.0036
05-apr-19	20.3	54.572	0.0287	0.2520	0.350	0.072	0.175	0.288	0.010	< 0.0031
06-apr-19	34.8	54.639	0.0296	0.1729	0.762	0.259	0.214	0.343	0.010	< 0.0031
07-apr-19	28.6	54.630	< 0.012	0.0869	0.720	0.188	0.185	0.173	0.006	< 0.0031
08-apr-19	28.4	54.637	0.0451	0.1978	0.873	0.057	0.365	0.274	0.010	< 0.0031
09-apr-19	20.3	54.637	0.0960	0.3975	0.851	0.067	0.189	0.484	0.024	< 0.0031
10-apr-19	24.0	54.634	0.1004	0.4022	0.976	0.108	0.204	0.486	0.020	< 0.0031

Data camp.	Cr (µg/m³)	Mn (µg/m³)	Fe (µg/m³)	Ni (µg/m³)	Cu (µg/m³)	Zn (µg/m³)	Br (µg/m³)	Rb (µg/m³)	Pb (µg/m³)	B(a)P (ng/m³)	B(a)A (ng/m³)	B(b)F (ng/m³)	B(k)F (ng/m³)	I(1.2.3.c.d)P (ng/m³)	dB(a,h)A (ng/m³)
01-mar-19	0.0115	0.031	0.880	0.0034	0.020	0.106	0.0115	0.0013	0.015	0.401	0.091	0.547	0.237	0.479	<0.054
02-mar-19	0.0090	0.042	1.048	0.0023	0.029	0.129	0.0093	0.0017	0.025	0.615	0.179	0.994	0.388	0.787	0.075
03-mar-19	0.0051	0.023	0.717	<0.0006	0.018	0.073	0.0065	0.0014	0.011	0.373	0.113	0.712	0.275	0.586	0.053
04-mar-19	0.0135	0.036	0.901	0.0039	0.025	0.186	0.0094	0.0009	0.017	0.756	0.339	1.203	0.396	0.769	0.077
05-mar-19	0.0105	0.031	0.706	0.0025	0.019	0.115	0.0069	0.0007	0.014	0.869	0.336	1.055	0.445	0.882	0.090
06-mar-19	0.0132	0.046	0.874	0.0034	0.021	0.151	0.0082	0.0013	0.026	0.405	0.092	0.729	0.276	0.531	0.051
07-mar-19	0.0099	0.042	0.796	0.0026	0.018	0.106	0.0150	<0.0006	0.023	0.335	0.084	0.648	0.237	0.478	<0.06
08-mar-19	0.0122	0.029	0.648	0.0043	0.016	0.102	0.0117	<0.0005	0.023	0.179	<0.051	0.348	0.136	0.288	<0.051
09-mar-19	0.0031	0.010	0.382	<0.0006	0.007	0.077	0.0076	<0.0005	0.004	0.071	<0.046	0.174	0.057	0.110	<0.046
10-mar-19	0.0031	0.009	0.433	<0.0006	0.010	0.032	0.0100	<0.0005	0.006	0.262	0.082	0.300	0.154	0.330	<0.046
11-mar-19	0.0055	0.018	0.520	0.0007	0.008	0.043	0.0034	0.0010	0.007	0.095	<0.046	0.214	0.068	0.128	<0.046
12-mar-19	0.0134	0.025	0.653	0.0056	0.013	0.055	0.0020	<0.0005	0.009	0.173	0.067	0.263	0.094	0.188	<0.052
13-mar-19	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
14-mar-19	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
15-mar-19	0.0057	0.017	0.640	0.0010	0.012	0.034	0.0031	0.0009	0.005	0.068	<0.046	0.145	0.051	0.110	<0.046
16-mar-19	0.0078	0.023	0.745	0.0024	0.013	0.044	0.0086	0.0007	0.008	0.123	<0.046	0.266	0.092	0.238	<0.046
17-mar-19	0.0050	0.022	0.595	0.0008	0.015	0.095	0.0115	0.0005	0.039	0.172	<0.046	0.326	0.146	0.330	<0.046
18-mar-19	0.0153	0.014	0.354	0.0064	0.006	0.013	0.0019	<0.0005	<0.003	<0.046	<0.046	0.059	<0.046	<0.092	<0.046
19-mar-19	0.0273	0.031	0.708	0.0130	0.016	0.030	0.0028	0.0005	0.004	0.132	0.051	0.225	0.086	0.183	<0.046
20-mar-19	0.0110	0.027	0.534	0.0035	0.012	0.047	0.0036	0.0006	0.009	0.156	0.053	0.280	0.097	0.183	<0.046
21-mar-19	0.0090	0.033	0.918	0.0010	0.022	0.061	0.0063	0.0016	0.010	0.260	0.095	0.398	0.183	0.348	<0.046
22-mar-19	0.0112	0.040	1.034	0.0028	0.025	0.073	0.0085	0.0007	0.012	0.271	0.099	0.410	0.201	0.403	<0.046
23-mar-19	0.0127	0.042	1.052	0.0029	0.035	0.134	0.0064	0.0016	0.024	0.249	0.099	0.604	0.214	0.421	<0.046
24-mar-19	0.0062	0.023	0.849	<0.0006	0.027	0.068	0.0058	0.0009	0.013	0.216	0.081	0.465	0.163	0.329	<0.046
25-mar-19	0.0071	0.022	0.686	0.0019	0.017	0.048	0.0042	0.0008	0.008	0.082	<0.046	0.139	0.064	0.092	<0.046
26-mar-19	0.0139	0.035	0.837	0.0068	0.015	0.026	0.0028	0.0011	0.005	<0.056	<0.056	0.085	<0.056	<0.092	<0.056
27-mar-19	0.0144	0.027	0.655	0.0055	0.019	0.057	0.0079	<0.0005	0.014	0.124	<0.046	0.289	0.099	0.220	<0.046
28-mar-19	0.0066	0.034	0.850	0.0018	0.019	0.049	0.0045	0.0017	0.010	0.181	0.057	0.324	0.114	0.220	<0.046
29-mar-19	0.0139	0.042	1.181	0.0043	0.026	0.055	0.0041	0.0027	0.012	0.251	0.074	0.504	0.208	0.432	<0.051
30-mar-19	0.0070	0.036	1.030	<0.0006	0.022	0.085	0.0054	0.0010	0.013	0.145	0.055	0.386	0.130	0.256	<0.046
31-mar-19	0.0044	0.023	0.746	<0.0006	0.020	0.050	0.0069	0.0007	0.013	0.148	0.060	0.348	0.121	0.256	<0.046
01-apr-19	0.0174	0.044	1.082	0.0055	0.027	0.068	0.0064	0.0016	0.012	0.135	0.055	0.355	0.123	0.201	<0.046
02-apr-19	0.0126	0.035	0.916	0.0040	0.013	0.054	0.0071	0.0014	0.012	0.192	0.051	0.538	0.165	0.348	0.073
03-apr-19	0.0180	0.028	0.519	0.0076	0.018	0.074	0.0079	<0.0005	0.015	0.126	<0.046	0.258	0.102	0.201	<0.046
04-apr-19	0.0035	0.009	0.174	0.0009	0.006	0.047	0.0035	<0.0005	0.004	0.084	<0.046	0.134	0.059	0.126	<0.046
05-apr-19	0.0046	0.012	0.312	<0.0006	0.008	0.061	0.0032	<0.0005	0.009	0.090	<0.046	0.209	0.073	0.147	<0.046
06-apr-19	0.0731	0.020	0.639	0.0012	0.015	0.065	0.0039	<0.0005	0.011	0.066	<0.046	0.154	0.060	0.128	<0.046
07-apr-19	0.0025	0.009	0.223	<0.0006	0.004	0.050	0.0037	<0.0005	0.008	0.062	<0.046	0.145	0.057	0.110	<0.046
08-apr-19	0.0035	0.009	0.318	<0.0006	0.014	0.035	0.0042	<0.0005	0.006	0.051	<0.046	0.119	<0.046	<0.092	<0.046
09-apr-19	0.0197	0.023	0.455	0.0109	0.020	0.069	0.0050	<0.0005	0.015	0.070	<0.046	0.148	0.053	0.110	<0.046
10-apr-19	0.0078	0.017	0.441	0.0017	0.011	0.074	0.0038	<0.0005	0.005	0.097	<0.046	0.163	0.066	0.128	<0.046

	OC	EC	Cl-	NO2-	Br-	NO3-	PO43-	SO42-	Na+	NH4+	K+	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Data camp.	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)
01-mar-19	14.185	1.276	0.779	0.179	<0.07	23.961	<0.20	4.411	0.188	6.726	0.421	0.176	0.938
02-mar-19	16.530	1.828	0.559	0.092	<0.07	28.902	<0.20	3.419	<0.27	7.391	0.488	0.151	1.045
03-mar-19	13.079	0.930	0.349	<0.07	<0.07	21.899	<0.20	2.695	<0.27	5.695	0.330	0.130	0.753
04-mar-19	13.632	2.136	1.085	0.160	<0.07	15.817	<0.20	3.155	0.387	4.377	0.399	0.141	0.735
05-mar-19	10.364	1.553	0.277	<0.07	<0.07	4.921	<0.20	1.570	<0.27	1.420	0.488	0.104	0.182
06-mar-19	10.854	1.425	1.682	0.168	<0.07	14.171	<0.20	2.287	0.728	3.758	0.381	0.211	0.784
07-mar-19	10.835	1.132	1.505	0.420	<0.07	15.942	<0.20	4.177	0.735	4.571	0.346	0.242	0.905
08-mar-19	7.633	1.070	1.180	<0.07	<0.07	9.665	<0.20	3.046	0.847	2.781	0.229	0.178	0.320
09-mar-19	5.006	0.669	1.492	0.117	<0.07	5.640	<0.20	1.615	1.287	1.286	0.124	0.188	0.118
10-mar-19	5.913	0.750	1.062	0.134	<0.07	6.021	<0.20	2.118	1.030	1.674	0.168	0.161	<0.20
11-mar-19	5.837	0.702	0.206	0.143	<0.07	0.911	<0.20	0.967	0.187	0.211	0.115	0.092	0.635
12-mar-19	5.420	0.731	0.346	0.260	<0.07	1.071	<0.20	0.568	<0.27	0.275	<0.17	0.082	0.792
13-mar-19	6.834	1.092	1.068	0.100	<0.07	4.311	<0.20	1.387	0.671	1.060	0.186	0.156	0.609
14-mar-19	8.176	1.018	0.434	0.647	<0.07	7.561	<0.20	1.372	0.210	1.822	0.257	0.136	0.687
15-mar-19	5.778	0.780	0.423	<0.07	<0.07	1.701	<0.20	0.965	0.350	0.378	0.080	0.097	0.559
16-mar-19	7.870	1.262	0.949	0.997	<0.07	5.914	<0.20	1.893	1.086	1.087	0.168	0.213	0.830
17-mar-19	10.407	0.934	1.622	0.083	<0.07	22.506	<0.20	3.093	0.933	5.900	0.293	0.231	0.631
18-mar-19	3.321	0.350	0.163	0.040	<0.07	1.849	<0.20	0.565	<0.27	0.580	<0.17	<0.13	<0.20
19-mar-19	4.878	0.599	0.271	0.570	<0.07	5.292	<0.20	0.754	<0.27	1.553	0.160	0.077	0.164
20-mar-19	6.053	0.717	0.282	0.228	<0.07	7.076	<0.20	1.230	<0.27	2.080	0.186	0.089	0.488
21-mar-19	8.306	1.333	0.298	0.074	<0.07	11.444	<0.20	1.878	0.247	2.990	0.195	0.164	1.040
22-mar-19	9.961	1.432	0.195	0.049	<0.07	15.378	<0.20	2.096	0.219	4.022	0.301	0.126	1.001
23-mar-19	9.589	1.648	0.233	<0.07	<0.07	16.046	<0.20	1.893	<0.27	4.153	0.301	0.164	0.862
24-mar-19	8.753	1.133	0.201	0.202	<0.07	14.175	<0.20	1.688	<0.27	3.933	0.230	0.102	0.402
25-mar-19	7.312	0.717	0.130	<0.07	<0.07	3.479	<0.20	1.568	<0.27	1.148	0.071	0.082	0.879
26-mar-19	5.833	0.520	0.395	0.121	<0.07	2.579	<0.20	0.906	<0.27	0.704	<0.17	0.147	1.811
27-mar-19	5.733	1.020	0.309	0.057	<0.07	4.839	<0.20	1.117	<0.27	1.477	0.115	0.097	0.556
28-mar-19	7.902	0.964	0.347	<0.07	<0.07	6.998	<0.20	1.562	<0.27	1.985	0.151	0.124	1.737
29-mar-19	9.856	1.084	0.207	0.045	<0.07	9.692	<0.20	1.825	<0.27	2.422	0.218	0.153	1.680
30-mar-19	8.560	1.167	0.065	0.066	<0.07	12.034	<0.20	1.893	<0.27	3.153	0.204	0.206	1.037
31-mar-19	8.466	0.905	<0.13	0.074	<0.07	13.774	<0.20	1.736	<0.27	3.887	0.390	0.129	0.545
01-apr-19	10.420	1.075	0.146	0.493	<0.07	11.764	<0.20	2.248	<0.27	2.937	0.230	0.171	1.686
02-apr-19	11.274	1.216	0.114	<0.07	<0.07	10.680	<0.20	3.401	<0.27	3.077	0.275	0.186	1.571
03-apr-19	7.523	0.712	0.402	<0.07	<0.07	8.891	<0.20	3.292	<0.27	3.222	0.142	<0.13	0.353
04-apr-19	3.914	0.432	0.235	0.144	<0.07	2.463	<0.20	1.267	<0.27	1.138	0.081	<0.13	<0.20
05-apr-19	4.719	0.525	0.092	0.228	<0.07	7.457	<0.20	0.664	<0.27	2.078	<0.17	<0.13	<0.20
06-apr-19	5.548	0.498	0.217	<0.07	<0.07	14.711	<0.20	1.645	<0.27	4.294	0.089	<0.13	<0.20
07-apr-19	5.313	0.388	0.277	0.297	<0.07	11.807	<0.20	1.540	<0.27	3.659	<0.17	<0.13	<0.20
08-apr-19	6.743	0.517	0.087	0.279	<0.07	9.263	<0.20	1.794	<0.27	2.889	0.399	<0.13	<0.20
09-apr-19	4.935	0.581	0.135	0.108	<0.07	4.733	<0.20	1.748	<0.27	1.509	0.097	0.062	0.217

	Arahitolo	Mannitolo	Levoglucosano	Mannosano	Galattosano
Data camp.	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
01-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.563	0.112	< 0.05
02-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.820	< 0.05	< 0.05
03-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.619	0.090	< 0.05
04-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.685	0.130	< 0.05
05-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.777	0.131	< 0.05
06-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.493	0.080	< 0.05
07-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.501	< 0.05	< 0.05
08-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.379	< 0.05	0.060
09-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.129	< 0.05	< 0.05
10-mar-19	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
11-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.155	< 0.05	< 0.05
12-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.231	< 0.05	< 0.05
13-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.275	0.058	< 0.05
14-mar-19	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
15-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.134	< 0.05	< 0.05
16-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.176	< 0.05	< 0.05
17-mar-19	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
18-mar-19	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
19-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.138	< 0.05	< 0.05
20-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.193	< 0.05	< 0.05
21-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.249	< 0.05	< 0.05
22-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.373	< 0.05	< 0.05
23-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.274	< 0.05	< 0.05
24-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.224	< 0.05	< 0.05
25-mar-19	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
26-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.082	< 0.05	< 0.05
27-mar-19	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
28-mar-19	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
29-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.316	< 0.05	< 0.05
30-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.257	< 0.05	< 0.05
31-mar-19	< 0.05	< 0.05	0.191	< 0.05	< 0.05
01-apr-19	< 0.05	< 0.05	0.181	< 0.05	< 0.05
02-apr-19	< 0.05	< 0.05	0.147	< 0.05	< 0.05
03-apr-19	< 0.05	< 0.05	0.188	< 0.05	< 0.05
04-apr-19	< 0.05	< 0.05	0.132	< 0.05	< 0.05
05-apr-19	< 0.05	< 0.05	0.176	< 0.05	< 0.05
06-apr-19	< 0.05	< 0.05	0.179	< 0.05	< 0.05
07-apr-19	< 0.05	< 0.05	0.227	< 0.05	< 0.05
08-apr-19	< 0.05	< 0.05	0.125	< 0.05	< 0.05
09-apr-19	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05

	PM10	Volume	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V
17-lug-19	16.1	54.567	0.0684	0.3739	0.866	0.014	0.125	0.399	0.021	< 0.0031
18-lug-19	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
19-lug-19	22.1	54.643	0.1585	0.5295	1.386	0.023	0.169	0.640	0.020	< 0.0031
20-lug-19	27.7	54.640	0.2097	0.6706	1.904	0.020	0.209	0.790	0.021	< 0.0031
21-lug-19	23.7	54.636	0.1472	0.5317	2.138	0.017	0.224	0.471	0.018	0.0034
22-lug-19	32.2	54.579	0.2519	0.8245	2.485	0.030	0.236	0.853	0.025	0.0038
23-lug-19	38.9	54.628	0.3707	1.1545	2.881	0.033	0.321	1.066	0.040	< 0.0031
24-lug-19	37.3	54.613	0.3932	1.1990	2.675	0.022	0.309	1.217	0.037	< 0.0031
25-lug-19	38.9	54.642	0.4224	1.3239	2.608	0.024	0.335	1.252	0.040	< 0.0031
26-lug-19	25.4	54.647	0.3351	1.0226	1.533	0.020	0.248	1.030	0.031	< 0.0031
27-lug-19	19.3	54.642	0.2733	0.7572	1.020	0.022	0.219	0.790	0.023	< 0.0031
28-lug-19	12.8	54.645	0.1515	0.4487	0.928	0.012	0.146	0.208	0.016	< 0.0031
29-lug-19	15.3	54.645	0.1299	0.4771	0.639	0.045	0.156	0.338	0.017	< 0.0031
30-lug-19	17.6	54.638	0.0612	0.4483	0.956	0.108	0.158	0.378	0.015	< 0.0031
31-lug-19	19.3	54.649	0.1186	0.4773	1.325	0.028	0.162	0.595	0.017	< 0.0031
01-ago-19	27.6	54.605	0.1908	0.7407	1.877	0.043	0.222	0.796	0.024	< 0.0031
02-ago-19	21.0	54.639	0.2272	0.7069	1.011	0.023	0.204	0.822	0.022	< 0.0031
03-ago-19	10.1	54.646	0.0554	0.3586	0.512	0.015	0.131	0.320	0.012	< 0.0031
04-ago-19	16.4	54.644	0.0569	0.2986	0.929	0.018	0.137	0.299	0.010	< 0.0031
05-ago-19	19.2	54.666	0.1476	0.5292	1.249	0.020	0.213	0.533	0.016	< 0.0031
06-ago-19	20.6	54.655	0.1668	0.5930	1.488	0.026	0.177	0.554	0.019	< 0.0031
07-ago-19	13.4	54.652	0.1559	0.4360	0.748	0.019	0.134	0.460	0.015	< 0.0031
08-ago-19	17.0	54.641	0.1882	0.5291	0.965	0.036	0.159	0.384	0.018	< 0.0031
09-ago-19	23.6	54.653	0.2609	0.7531	1.577	0.027	0.207	0.548	0.026	< 0.0031
10-ago-19	25.5	54.649	0.2809	0.8358	1.936	0.022	0.222	0.574	0.027	0.0032
11-ago-19	23.5	54.656	0.2990	0.8099	1.898	0.031	0.214	0.623	0.027	0.0049
12-ago-19	26.4	54.651	0.3003	0.8008	1.811	0.033	0.229	0.572	0.030	< 0.0031
13-ago-19	14.2	54.531	0.1362	0.5117	0.733	0.015	0.159	0.300	0.017	< 0.0031
14-ago-19	14.3	54.643	0.1541	0.5613	0.631	0.029	0.161	0.514	0.017	< 0.0031
15-ago-19	12.2	54.643	0.0704	0.3388	0.631	0.041	0.134	0.444	0.011	< 0.0031
16-ago-19	12.2	54.644	0.1222	0.5426	0.558	0.014	0.211	0.468	0.015	< 0.0031
17-ago-19	18.1	54.645	0.2280	0.6859	0.784	0.017	0.310	0.711	0.020	< 0.0031
18-ago-19	23.1	54.644	0.2434	0.7593	1.297	0.020	0.228	0.646	0.020	< 0.0031
19-ago-19	21.0	54.652	0.2185	0.7400	1.483	0.020	0.214	0.673	0.021	< 0.0031
20-ago-19	22.6	54.553	0.2017	0.6397	1.392	0.022	0.218	0.775	0.019	< 0.0031
21-ago-19	22.2	54.655	0.2877	0.7696	1.015	0.019	0.243	0.900	0.023	< 0.0031
22-ago-19	15.4	54.633	0.1290	0.4338	1.135	0.017	0.155	0.379	0.015	< 0.0031
23-ago-19	24.1	54.636	0.1622	0.5417	1.551	0.029	0.207	0.616	0.017	< 0.0031
24-ago-19	19.3	54.640	0.1265	0.4057	1.934	0.014	0.178	0.367	0.013	< 0.0031
25-ago-19	20.6	54.644	0.1542	0.4941	2.103	< 0.01	0.204	0.500	0.014	< 0.0031
26-ago-19	19.0	54.664	0.1631	0.5401	1.756	0.012	0.198	0.471	0.015	< 0.0031

	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Rb	Pb
17-lug-19	0.0045	0.012	0.347	0.0011	0.014	0.044	0.0029	< 0.0005	0.005
18-lug-19	---	---	---	---	---	---	---	---	---
19-lug-19	0.0037	0.014	0.427	0.0009	0.014	0.051	0.0033	< 0.0005	0.005
20-lug-19	0.0026	0.016	0.455	< 0.0006	0.015	0.050	0.0042	< 0.0005	0.008
21-lug-19	< 0.0021	0.011	0.355	0.0017	0.012	0.029	0.0038	0.0005	0.004
22-lug-19	0.0115	0.020	0.577	0.0049	0.014	0.042	0.0042	0.0006	0.004
23-lug-19	0.0065	0.023	0.651	0.0027	0.018	0.059	0.0053	0.0010	0.010
24-lug-19	0.0050	0.025	0.680	0.0025	0.019	0.057	0.0045	< 0.0005	0.012
25-lug-19	0.0079	0.024	0.725	0.0026	0.014	0.056	0.0045	0.0010	0.014
26-lug-19	0.0039	0.019	0.527	< 0.0006	0.008	0.036	0.0038	0.0006	0.005
27-lug-19	0.0038	0.015	0.386	0.0008	0.006	0.040	0.0032	0.0005	0.007
28-lug-19	< 0.0021	0.007	0.235	< 0.0006	< 0.002	0.029	0.0020	< 0.0005	0.006
29-lug-19	0.0091	0.012	0.355	0.0024	0.008	0.016	0.0016	< 0.0005	< 0.003
30-lug-19	0.0021	0.010	0.303	0.0007	0.003	0.023	0.0033	< 0.0005	< 0.003
31-lug-19	0.0071	0.014	0.373	0.0032	0.008	0.033	0.0038	< 0.0005	< 0.003
01-ago-19	0.0056	0.015	0.498	0.0020	0.009	0.033	0.0047	< 0.0005	0.005
02-ago-19	0.0087	0.019	0.455	0.0022	0.008	0.038	0.0028	< 0.0005	0.004
03-ago-19	< 0.0021	0.010	0.288	< 0.0006	0.010	0.040	< 0.0015	< 0.0005	< 0.003
04-ago-19	< 0.0021	0.006	0.230	< 0.0006	0.009	0.019	0.0024	< 0.0005	< 0.003
05-ago-19	0.0063	0.012	0.342	0.0023	0.007	0.023	0.0027	< 0.0005	< 0.003
06-ago-19	< 0.0021	0.009	0.319	< 0.0006	0.004	0.030	0.0030	< 0.0005	< 0.003
07-ago-19	0.0037	0.009	0.222	0.0012	< 0.002	0.010	0.0021	< 0.0005	< 0.003
08-ago-19	< 0.0021	0.008	0.296	< 0.0006	< 0.002	0.011	0.0023	< 0.0005	< 0.003
09-ago-19	< 0.0021	0.010	0.394	< 0.0006	0.003	0.012	0.0030	< 0.0005	< 0.003
10-ago-19	< 0.0021	0.011	0.440	< 0.0006	0.004	0.016	0.0038	< 0.0005	< 0.003
11-ago-19	< 0.0021	0.010	0.371	0.0009	< 0.002	0.013	0.0032	< 0.0005	< 0.003
12-ago-19	< 0.0021	0.011	0.396	< 0.0006	0.006	0.015	0.0034	< 0.0005	< 0.003
13-ago-19	< 0.0021	0.006	0.272	< 0.0006	< 0.002	0.006	< 0.0015	< 0.0005	< 0.003
14-ago-19	< 0.0021	0.007	0.251	< 0.0006	< 0.002	0.009	0.0018	< 0.0005	< 0.003
15-ago-19	< 0.0021	0.005	0.185	< 0.0006	< 0.002	0.013	0.0024	< 0.0005	< 0.003
16-ago-19	< 0.0021	0.006	0.212	< 0.0006	0.002	0.006	< 0.0015	< 0.0005	< 0.003
17-ago-19	< 0.0021	0.009	0.313	< 0.0006	0.005	0.010	0.0023	< 0.0005	< 0.003
18-ago-19	< 0.0021	0.009	0.361	< 0.0006	0.004	0.012	0.0029	< 0.0005	< 0.003
19-ago-19	0.0033	0.010	0.372	0.0021	0.003	0.008	0.0029	< 0.0005	< 0.003
20-ago-19	0.0039	0.013	0.360	0.0013	0.009	0.014	0.0037	< 0.0005	< 0.003
21-ago-19	0.0024	0.017	0.389	< 0.0006	0.005	0.024	0.0029	< 0.0005	0.004
22-ago-19	< 0.0021	0.009	0.249	< 0.0006	< 0.002	0.018	0.0023	< 0.0005	< 0.003
23-ago-19	0.0025	0.012	0.355	< 0.0006	0.005	0.025	0.0033	0.0005	0.005
24-ago-19	< 0.0021	0.010	0.282	< 0.0006	0.003	0.023	0.0032	< 0.0005	< 0.003
25-ago-19	< 0.0021	0.008	0.246	< 0.0006	0.006	0.019	0.0027	< 0.0005	< 0.003
26-ago-19	< 0.0021	0.010	0.284	< 0.0006	0.007	0.026	0.0026	< 0.0005	0.004

	OC	EC	Cl-	NO2-	Br-	NO3-	PO43-	SO42-	Na+	NH4+	K+	Mg ²⁺	Ca ²⁺
17-lug-19	5.420	0.507	<0.13	<0.07	<0.07	0.326	<0.20	1.533	<0.27	0.473	<0.17	0.063	<0.20
18-lug-19	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
19-lug-19	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
20-lug-19	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
21-lug-19	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
22-lug-19	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
23-lug-19	---	---	<0.13	<0.07	<0.07	2.538	<0.20	5.604	<0.27	2.468	0.119	0.119	0.223
24-lug-19	7.913	0.525	<0.13	<0.07	<0.07	1.222	<0.20	5.856	<0.27	1.835	0.121	0.182	0.818
25-lug-19	8.199	0.503	<0.13	<0.07	<0.07	1.967	<0.20	5.654	<0.27	2.071	0.133	0.142	0.839
26-lug-19	6.321	0.536	<0.13	<0.07	<0.07	0.675	<0.20	3.173	<0.27	0.823	0.099	0.142	0.653
27-lug-19	4.983	0.360	<0.13	<0.07	<0.07	0.733	<0.20	2.000	<0.27	0.415	0.110	0.102	0.370
28-lug-19	3.813	0.249	<0.13	<0.07	<0.07	0.326	<0.20	1.579	<0.27	0.611	0.099	<0.13	<0.20
29-lug-19	4.075	0.504	<0.13	<0.07	<0.07	0.512	<0.20	1.151	<0.27	0.249	0.088	0.069	<0.20
30-lug-19	4.665	0.413	<0.13	<0.07	<0.07	1.466	<0.20	1.895	0.631	0.248	0.121	0.142	<0.20
31-lug-19	4.562	0.408	<0.13	<0.07	<0.07	1.269	<0.20	2.778	0.327	0.697	0.077	0.132	0.170
01-ago-19	5.344	0.443	<0.13	<0.07	<0.07	2.283	<0.20	3.996	0.604	1.117	0.144	0.159	0.361
02-ago-19	5.883	0.487	<0.13	0.063	<0.07	0.815	<0.20	2.075	0.116	0.502	0.088	0.126	0.469
03-ago-19	4.783	0.423	<0.13	<0.07	<0.07	0.897	<0.20	1.013	<0.27	0.444	0.122	<0.13	<0.20
04-ago-19	5.367	0.333	<0.13	<0.07	<0.07	0.908	<0.20	1.718	<0.27	0.772	0.099	0.056	<0.20
05-ago-19	4.977	0.338	<0.13	<0.07	<0.07	0.909	<0.20	2.448	<0.27	0.720	0.111	0.083	0.098
06-ago-19	5.113	0.287	<0.13	0.063	<0.07	0.664	<0.20	2.861	0.344	0.899	0.088	0.129	0.257
07-ago-19	4.050	0.287	<0.13	<0.07	<0.07	0.303	<0.20	1.588	<0.27	0.404	0.088	0.089	0.088
08-ago-19	4.402	0.349	<0.13	0.053	<0.07	1.246	<0.20	1.977	<0.27	0.674	0.099	0.073	<0.20
09-ago-19	5.221	0.487	<0.13	<0.07	<0.07	1.200	<0.20	3.266	0.127	1.094	0.122	0.093	0.149
10-ago-19	5.805	0.446	<0.13	<0.07	<0.07	0.804	<0.20	3.971	<0.27	1.215	0.122	0.079	<0.20
11-ago-19	4.328	0.272	<0.13	<0.07	<0.07	1.141	<0.20	3.969	<0.27	1.398	0.077	0.059	0.160
12-ago-19	5.259	0.294	0.059	0.053	<0.07	2.714	<0.20	3.915	<0.27	1.946	0.137	0.145	0.324
13-ago-19	4.540	0.364	0.078	<0.07	<0.07	0.384	<0.20	1.297	<0.27	0.415	0.133	0.175	<0.20
14-ago-19	4.129	0.337	<0.13	0.147	<0.07	0.536	<0.20	1.176	<0.27	0.324	0.097	0.060	<0.20
15-ago-19	3.814	0.275	<0.13	<0.07	<0.07	0.536	<0.20	1.167	<0.27	0.295	0.081	0.076	<0.20
16-ago-19	3.712	0.257	<0.13	0.035	<0.07	0.490	<0.20	0.998	<0.27	0.473	0.077	<0.13	0.134
17-ago-19	4.801	0.381	<0.13	<0.07	<0.07	0.932	<0.20	1.678	<0.27	0.697	0.186	0.079	0.206
18-ago-19	5.927	0.406	<0.13	0.035	<0.07	1.201	<0.20	2.572	<0.27	1.055	0.137	<0.13	0.139
19-ago-19	4.941	0.331	<0.13	0.072	<0.07	0.920	<0.20	2.974	<0.27	0.956	0.099	0.089	0.165
20-ago-19	5.409	0.424	<0.13	<0.07	<0.07	1.002	<0.20	2.928	<0.27	0.871	0.088	0.109	0.299
21-ago-19	5.437	0.397	<0.13	0.035	<0.07	1.096	<0.20	2.165	<0.27	0.640	0.088	0.122	0.407
22-ago-19	3.978	0.225	<0.13	<0.07	<0.07	0.722	<0.20	2.116	<0.27	0.859	0.093	0.152	<0.20
23-ago-19	5.665	0.409	<0.13	<0.07	<0.07	2.296	<0.20	2.968	<0.27	1.498	0.133	0.069	0.119
24-ago-19	5.075	0.302	<0.13	0.035	<0.07	0.524	<0.20	3.582	<0.27	1.428	0.111	<0.13	<0.20
25-ago-19	5.214	0.239	<0.13	<0.07	<0.07	0.373	<0.20	4.013	<0.27	1.612	0.122	<0.13	<0.20
26-ago-19	5.085	0.335	<0.13	<0.07	<0.07	0.513	<0.20	3.380	<0.27	1.330	0.122	<0.13	0.124

