

Influenza di un cementificio sulla composizione del particolato fine ed ultrafine in una zona rurale

Predicatori F., Intini B., Frontero P., Martinelli C., Culmone L.R.,
Mosconi C., Mattiolo G., Brunelli S., Salomoni A.

Arpa Veneto, Via Dominutti 8, 37135 Verona (VR), fpredicatori@arpa.veneto.it

INTRODUZIONE

Il presente lavoro si inserisce in una più ampia indagine svolta nel comune di Fumane dal Dipartimento di Verona dell'ARPA Veneto, finalizzata a valutare l'impatto ambientale delle emissioni in atmosfera prodotte dal cementificio, con particolare attenzione alle polveri emesse. Lo studio della composizione delle polveri emesse dal cementificio e di quelle campionate nell'ambiente ha permesso di ricostruire il pattern di deposizione delle emissioni e di approfondire la valutazione dell'impatto ambientale dell'impianto.

INQUADRAMENTO OROGRAFICO

La valle di Fumane, in provincia di Verona, è la valle più occidentale delle valli lessiniche ed è la più profonda delle tre che compongono la Valpolicella. È orientata lungo l'asse NordNordEst-SudSudOvest. All'uscita della valle, verso Sud, sorge il centro abitato di Fumane, il quale si trova anche all'uscita di un'altra valletta che ha orientazione NordEst-SudOvest.

Il territorio di Fumane ha vocazione prevalentemente agricola e la principale fonte di pressione industriale presente nella zona è rappresentata da un'industria che produce cemento, la quale si trova a Nord del centro abitato. La complessa struttura orografica influenza in modo determinante le caratteristiche anemologiche della zona e la conseguente distribuzione degli inquinanti in aria.

BREVE ANALISI DEL PROCESSO PRODUTTIVO DI UN CEMENTIFICIO

Il processo di produzione del clinker è costituito da una fase di frantumazione, in cui la materia prima, proveniente direttamente dalla cava, viene grossolanamente frantumata; una fase di macinazione, in cui le materie prime (marne, argilla ferro alluminosa, scaglie di laminazione e ceneri di pirite) vengono ridotte in polvere; una fase di cottura, in cui il materiale viene caricato in un forno rotante alimentato a pet coke; una fase di macinazione del clinker in cui il materiale in uscita dal forno (clinker) viene miscelato con additivi (gesso), polverizzato e confezionato.

Le principali sostanze inquinanti emesse in atmosfera da un cementificio sono NO_x , SO_2 e polveri. In generale le emissioni di SO_2 sono determinate principalmente dal livello di "zolfo volatile" contenuto nelle materie prime. Queste ultime e i combustibili utilizzati nel processo produttivo contengono sempre metalli, in concentrazioni fortemente diverse da un luogo all'altro. Le polveri, soprattutto quelle emesse dai forni di cottura contengono tali elementi in tracce. Per quanto riguarda i PCDD e PCDF, la loro formazione può potenzialmente avvenire in seguito all'eventuale immissione di sostanze organiche contenenti elevate percentuali di cloro nel processo di combustione. A causa del lungo tempo di permanenza del materiale nel forno di cottura e delle elevate temperature ($>1200^\circ\text{C}$), le emissioni di PCDD e PCDF sono sicuramente modeste in condizioni di funzionamento costante del forno stesso.

CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI UTILIZZATI NEL PROCESSO PRODUTTIVO DEL CEMENTIFICIO DI FUMANE

Nel processo di produzione del cemento vengono utilizzati, oltre alle materie prime quali marna e calcare, altri materiali derivanti da diversi processi produttivi quali gesso, ceneri e scaglie di laminazione. Sono stati prelevati, presso il cementificio, campioni di ogni materiale utilizzato nel processo di produzione del cemento e sono stati sottoposti ad analisi chimica, mediante tecnica ICP-MS, per la determinazione del contenuto di elementi pesanti. I risultati sono riportati in tabella 1. Marna e calcare contengono naturalmente piccole quantità di elementi quali Cu, Zn, Ni, Pb, As. Concentrazioni maggiori di questi elementi sono ovviamente presenti nelle ceneri e nelle scaglie di laminazione.

ANALISI DELLE POLVERI EMESSE DAL CAMINO DEI FORNI DI COTTURA DEL CEMENTIFICIO DI FUMANE

Nei giorni 30 e 31 maggio 2007 sono stati effettuati controlli delle emissioni al camino di uno dei forni per il clinker. Il campionamento è stato svolto secondo le norme UNI 10169:2001 e UNI EN 13284-1:2003. L'incertezza di misura sulla concentrazione di polveri totali è risultata pari a circa il 30%. I metalli sono stati determinati mediante spettrometria di assorbimento atomico. Le polveri prelevate a camino hanno rivelato

tracce di metalli quali V, Pb, Ni (tab. 2). La concentrazione di diossine (PCDD/PCDF) è risultata, invece, estremamente bassa, così come quella di PCB e IPA.

Tabella 1 – Analisi dei materiali utilizzati nel processo produttivo

Matrice	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Hg (mg/kg)	As (mg/kg)
Calcare 0	< 0.1	6.0	< 0.1	10.0	3.5	45.0	<0.1	1.5
Marna ad alto titolo	< 0.1	12.0	6.0	15.0	4.0	40.0	< 0.1	1.1
Marna a basso titolo	< 0.1	34.5	25.0	35.0	6.5	85.0	< 0.1	1.3
Marna a basso titolo Piacenza	< 0.1	44.0	45.0	30.0	6.0	90.0	< 0.1	1.2
Ceneri pesanti	2.0	1744	150	120	120	2520	0.6	12.0
Scaglie di laminazione	0.7	1410	90.0	1125	17.5	77.5	1.3	42.0
Fluor gesso polvere	< 0.1	18.5	10.0	20.0	55.0	42.5	< 0.1	1.1
Fluor gesso granulare	< 0.1	5.0	6.5	11.5	5.0	30.0	< 0.1	0.5
Gesso minerale	< 0.1	12.0	12.5	12.5	7.5	65.0	< 0.1	7.0

Tabella 2 - Valori di concentrazione di polveri e metalli prelevati a camino in data 31 maggio 2007

	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$		$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$		$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$		$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$		$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$		$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$
Polveri	4.2 mg/m ³	TI	0.08	Sb	< 0.56	Cu	0.95	Cr	0.21	As	< 0.11
Cd	0.02	Hg	3.13	Pb	18.27	V	13.53	Ni	2.39	Se	< 1.12

MONITORAGGIO DELLA QUALITA' DELL'ARIA E ANALISI DEI CAMPIONI

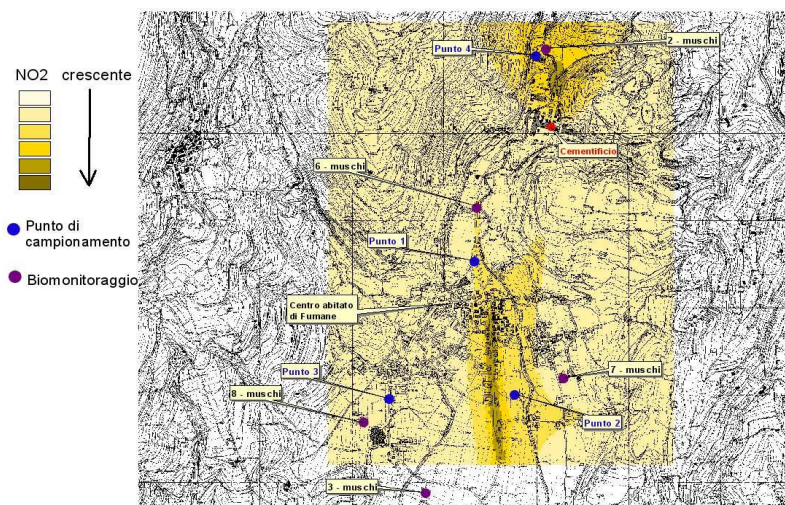
Nell'anno 2007 sono state condotte delle campagne di monitoraggio della qualità dell'aria della durata di circa quindici giorni ciascuna, in quattro postazioni del comune di Fumane interessate, in maniera più o meno importante, dalle ricadute delle emissioni del cementificio. Sono state campionate su filtro sia le polveri fini (PM₁₀) sia la componente più sottile (PM_{2.5}). Contemporaneamente a tre delle quattro campagne di monitoraggio di Fumane, si è campionato il PM₁₀ in una località "remota", ossia relativamente lontana da fonti di inquinamento. Tale misura ha fornito valori di concentrazione di fondo.

I campioni sono stati sottoposti ad analisi qualitativa della polvere su filtro al microscopio elettronico a scansione con microanalisi a raggi X a dispersione di energia e tramite fluorescenza X per determinare la concentrazione di metalli ed elementi in tracce sia nella componente PM₁₀ che PM_{2.5} del particolato. Lo strumento utilizzato per questa analisi è lo spettrometro EDXRF Epsilon a dispersione di energia. I limiti di rilevabilità dello strumento con la taratura utilizzata nel presente studio sono stati dell'ordine delle decine di ng/cm².

Un'ulteriore caratterizzazione delle polveri aerodisperse è stata effettuata tramite biomonitoraggio, sfruttando la capacità della specie di muschio Hypnum cupressiforme di bioaccumulare i metalli pesanti. Il muschio utilizzato è stato raccolto in zone non contaminate ed esposto nell'area attorno al cementificio nei mesi di novembre e dicembre 2007, ad un' altezza di 1.5 - 2 m dal suolo ed in aree ben esposte, evitando coperture di alberi, edifici, ecc... La concentrazione di metalli è stata determinata con la tecnica analitica spettrofotometrica di assorbimento atomico effettuata previa mineralizzazione dei campioni.

Si riporta di seguito una mappa con i punti di campionamento su filtro e di biomonitoraggio (fig. 1). Nella figura è riportata anche la dispersione media, calcolata per l'anno 2007, dell'NO₂ emesso dal cementificio e dal traffico transiente sulle principali vie di comunicazione presenti nell'area oggetto di studio. L'analisi modellistica è stata effettuata con il modello gaussiano di dispersione di sostanze inquinanti in atmosfera ADMS-Urban. In generale i punti 1, 2 e 4 sono i più interessati dalle ricadute delle emissioni prodotte dal cementificio, in quanto si trovano sull'asse della valle di Fumane, il cui tipico regime anemologico consiste nell'alternanza, durante le ore della giornata, di brezza di monte e di valle. Questo tipico andamento anemologico si è presentato leggermente modificato durante i giorni di campionamento nei punti 2 e 4, i quali sono stati caratterizzati da vento proveniente soprattutto dai settori settentrionali e, durante la campagna nel punto 2, particolarmente intenso. Il punto 4, a Nord del cementificio, durante il periodo di campionamento è stato, così, solo parzialmente interessato dalle ricadute delle emissioni del cementificio.

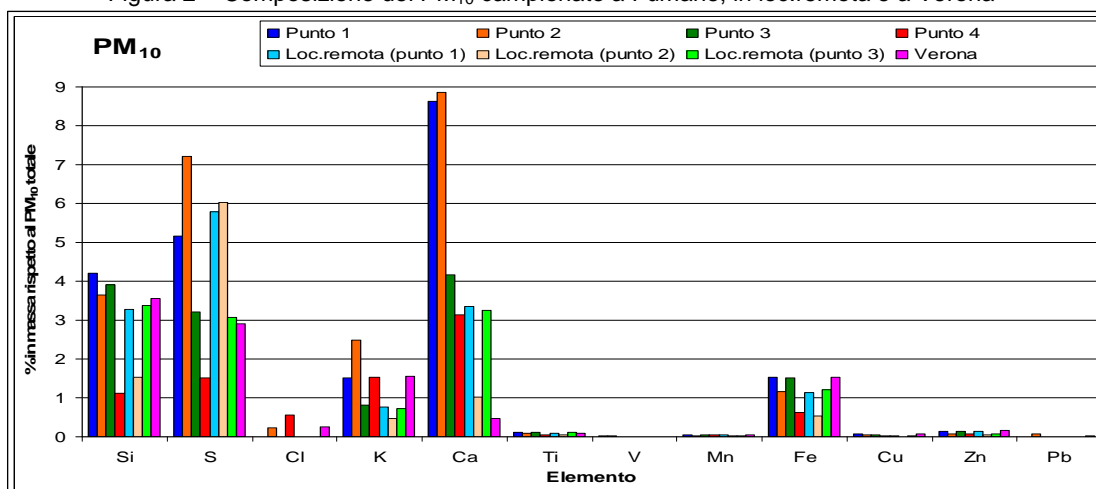
Figura 1 – Punti di campionamento e di biomonitoraggio; dispersione media dell'NO₂ per l'anno 2007



RISULTATI

E' stata confrontata la composizione del PM₁₀ campionato nelle quattro postazioni di misura di Fumane e, contemporaneamente, in località remota (fig. 2). Nell'analisi non sono stati considerati i campioni prelevati nei giorni caratterizzati da precipitazioni. Nel grafico si riportano anche i risultati relativi a filtri esposti nella città di Verona, in un sito di background urbano, negli stessi mesi del monitoraggio effettuato nei punti 1, 2, 3 a Fumane.

Figura 2 – Composizione del PM₁₀ campionato a Fumane, in loc.remota e a Verona

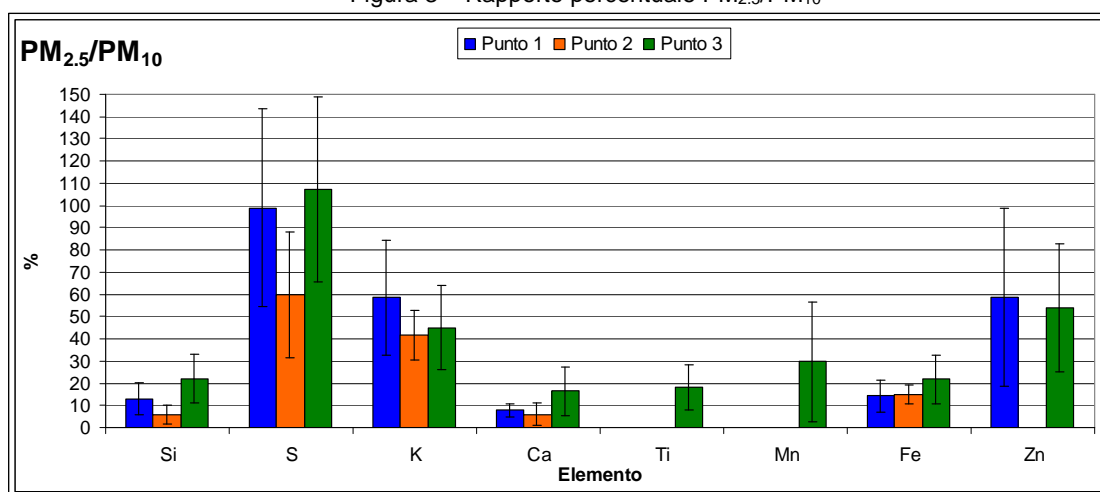


La concentrazione di Ni, V, Pb, Cl, As, Cd e Cr nel PM₁₀ è risultata in genere al di sotto della soglia di rilevazione. Fanno eccezione i punti 2 e 4 dove è stata rilevata la presenza in tracce di alcuni di questi elementi. Tali risultati sono in accordo con quanto rivelato dalle analisi delle materie prime utilizzate nel processo produttivo e delle polveri prelevate al camino: il Cd è presente solo in tracce nelle scaglie di laminazione e nelle ceneri pesanti, altri elementi, come l'As, sono presenti in concentrazioni molto basse nelle materie prime e sono assenti sia nelle polveri emesse a camino sia in quelle aereodisperse. Elementi quali il Pb, presenti in quantità dell'ordine delle decine di mg/Kg nelle materie prime, sono presenti in quantità dell'ordine dei µg/m³ nelle polveri a camino e contribuiscono per percentuali dell'ordine dello 0.01% alla massa totale del PM₁₀ campionato soprattutto nei punti 1 e 2. La fig. 2 mostra un leggero arricchimento delle polveri prelevate a Fumane rispetto a quelle della loc.remota in Si, S, Cl, K e Fe. Si nota, inoltre, in particolare nelle polveri campionate nei punti 1 e 2 una notevole percentuale di Ca, superiore a quella rilevata nel sito di background di Verona e nel sito remoto: il Ca, pur essendo di origine naturale, è contenuto nelle polveri emesse dal cementificio come risultato del processo di macinazione e cottura del clinker. Il Ca risulta, quindi, essere l'elemento che maggiormente rivela la presenza sul territorio del cementificio. Questi risultati sono in linea con quanto emerso dall'analisi qualitativa della polvere su filtro al microscopio elettronico a scansione con microanalisi a raggi X a dispersione di energia. Il campione analizzato ha

rivelato soprattutto granuli di S-K e Ca, agglomerati di Cl-K e Ca e particelle di Fe con dimensioni dell'ordine della decina dei μm , alcune rare particelle di Ba e Pb + V.

La fig. 3, riportante il rapporto percentuale $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ per gli elementi con concentrazione superiore alla soglia di rilevazione strumentale, evidenzia come le quantità in peso di metalli nel $\text{PM}_{2.5}$ sono in genere nettamente inferiori rispetto a quelle rilevate nel PM_{10} . Questo significa che le particelle metalliche costituiscono la parte più grossolana delle polveri sottili. Un'eccezione è rappresentata dallo zolfo che, nei punti 1 e 3, sembra costituito solo dalla componente più fine del particolato (fig. 3). Il valore del rapporto dello zolfo per il punto 2 (fig. 3), nettamente inferiore a quanto ottenuto per i punti 1 e 3, è probabilmente dovuto alle particolari condizioni anemologiche del periodo. La presenza significativa di S nel PM_{10} campionato in località remota (fig. 2) implica che buona parte di questo elemento proviene, probabilmente, da sorgenti esterne al comune. La componente più fine del potassio varia tra il 40 e il 60% delle polveri sottili (fig. 3). Ca e Si sono presenti in concentrazioni maggiori nella parte più grossolana del PM_{10} (fig. 3).

Figura 3 – Rapporto percentuale $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$



I risultati del biomonitoraggio sono riportati in tab. 3. Le stazioni di monitoraggio sono rappresentate in fig. 1. Gli elementi presenti solo in tracce sono risultati Cr, Hg, As e Cd. È stato rilevato un assorbimento significativo di Pb, Ni, Cu, Zn, Mn e Al. La concentrazione di metalli trovata nei muschi trapiantati rispecchia la concentrazione rilevata nelle polveri emesse a camino: il Cr è presente solo in tracce nel campione esposto presso la stazione 2 del cementificio. Valori più significativi di concentrazioni sono stati ottenuti per il Ni e il Pb. In particolare merita un approfondimento il risultato relativo alla stazione 3, in cui si è riscontrato un valore di concentrazione di 121 mg/Kg di Pb, probabilmente dovuto ad un'altra attività industriale presente in zona. Al e Mn sono costituenti della crosta terrestre e si trovano infatti in quantità relativamente omogenee in tutti i muschi esposti. Dall'analisi modellistica, di cui si riporta un risultato per l' NO_2 in fig. 1, emerge come il punto di esposizione 7 sia, tra quelli presi in considerazione, quello meno interessato dalle emissioni del cementificio. Questo sembra confermato anche dai valori di concentrazione dei metalli assorbiti dal muschio.

Tabella 3 – Risultati del biomonitoraggio

Stazione	Cr	Pb	Hg	As	Cd	Ni	Cu	Zn	Mn	Al
	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
2	0,25	5,30	<0,1	0,27	0,04	2,50	6,50	43,00	22,00	818,00
3	<0,1	121,08	<0,1	0,06	0,13	1,94	10,89	45,78	31,44	459,67
6	<0,1	11,72	0,05	0,04	0,06	0,66	9,11	20,63	8,05	448,26
7	<0,1	5,80	<0,1	0,01	0,03	1,07	3,79	25,14	21,64	464,43
8	<0,1	7,05	<0,1	0,08	0,07	0,83	9,08	26,33	31,17	572,17