

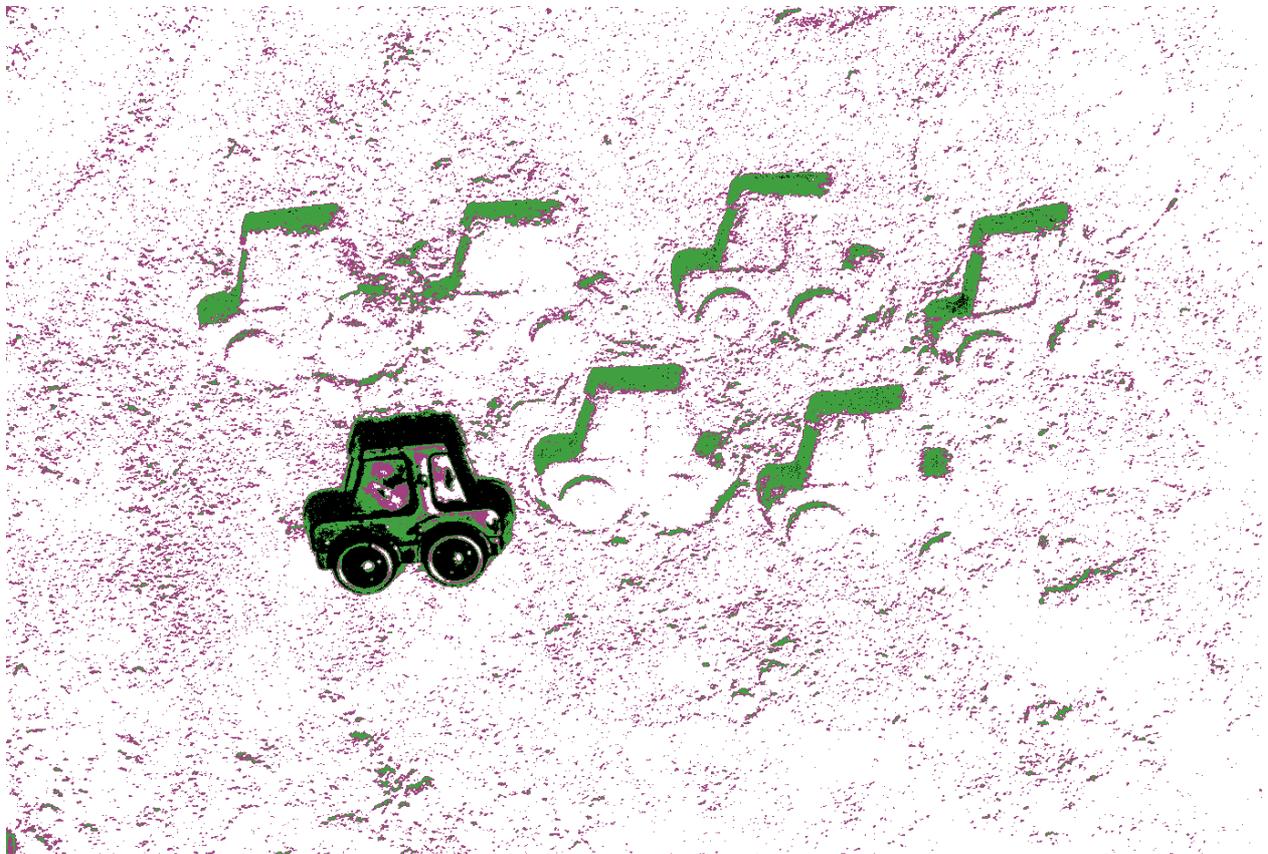


**APAT**

**Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici**

**EMISSIONI DI BENZENE IN ITALIA**

**DAL 1990 AL 2000**



**APAT**  
**Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici**  
*Unità Interdipartimentale Censimento delle Fonti di Emissione*

**Emissioni di benzene in Italia  
dal 1990 al 2000**

Riccardo De Lauretis, Michele Ilacqua, Daniela Romano

**Rapporti x/2003**

APAT - Dipartimento Stato dell'Ambiente, Controlli e Sistemi Informativi  
APAT – Unità Interdipartimentale Censimento delle Fonti di Emissione

## **Informazioni legali**

L'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici o le persone che agiscono per conto dell'Agenzia stessa non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo rapporto.

## **Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici**

Via Vitaliano Brancati, 48 - 00144 Roma

*Dipartimento Stato dell'Ambiente, Controlli e Sistemi Informativi*

*Unità Interdipartimentale Censimento delle Fonti di Emissione*

*[www.sinanet.apat.it](http://www.sinanet.apat.it)*

ISBN

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Stampato in Italia

# INDICE

<b>INDICE .....</b>	<b>V</b>
<b>PREMESSA .....</b>	<b>VI</b>
<b>1. INTRODUZIONE .....</b>	<b>1</b>
<b>2. PRODUZIONE INDUSTRIALE E USI DEL BENZENE .....</b>	<b>2</b>
<b>3. CENNI SUGLI ASPETTI TOSSICOLOGICI LEGATI .....</b>	<b>4</b>
<b>    ALLA ESPOSIZIONE DEL BENZENE .....</b>	<b>4</b>
<b>4. EMISSIONI IN ATMOSFERA .....</b>	<b>6</b>
<b>4.1 Inventario .....</b>	<b>6</b>
<b>4.2 Metodologia di stima .....</b>	<b>7</b>
<b>4.3 Serie storica delle emissioni .....</b>	<b>10</b>
<b>4.4 Analisi delle fonti principali di emissione .....</b>	<b>11</b>
<b>4.5 Emissioni in area urbana .....</b>	<b>14</b>
<b>5. IMPATTO DEI PARAMETRI CHIMICO-FISICI DELLE BENZINE .....</b>	<b>15</b>
<b>    SUL RILASCIO DI BENZENE NEL SETTORE DEI TRASPORTI .....</b>	<b>15</b>
<b>5.1 Aspetti relativi alla riformulazione delle benzine .....</b>	<b>15</b>
<b>5.2 Fattori di emissione di benzene dal parco veicolare a benzina .....</b>	<b>17</b>
<b>6. EFFICIENZA DEI SISTEMI CATALICI DI ABBATTIMENTO .....</b>	<b>22</b>
<b>7. CONCLUSIONI .....</b>	<b>25</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>26</b>
<b>ALLEGATO 1 .....</b>	<b>29</b>
<b>RINGRAZIAMENTI .....</b>	<b>30</b>

## **PREMESSA**

Il rapporto “Le emissioni di benzene in Italia dal 1990 al 2000” illustra la base conoscitiva e le stime relative alle emissioni in atmosfera di benzene su scala nazionale. In Italia la crescente preoccupazione per gli effetti sanitari di questo inquinante ha portato a considerarlo un “inquinante di interesse prioritario” nel DM 15.04.1994 relativo alle norme tecniche in materia di livelli e stati di attenzione e di allarme per gli inquinanti atmosferici nelle aree urbane, e a definire degli obiettivi di qualità nel DM 25.11.1994 relativo all’aggiornamento delle norme tecniche in materia di livelli e stati di attenzione e di allarme. A livello europeo, è con la direttiva 2000/69/CE recepita con il DM 02.04.2002 che vengono posti dei valori limite di concentrazione in aria per il benzene (oltre che per il monossido di carbonio).

Con il presente rapporto, alle serie storiche degli inquinanti tradizionali e dei gas serra del Censimento nazionale delle emissioni in atmosfera dell’APAT (Agenzia per la Protezione dell’Ambiente e per i Servizi Tecnici) disponibili sul sito [www.sinanet.apat.it](http://www.sinanet.apat.it), si aggiunge la serie storica 1990-2000 del benzene. Dai dati presentati nel rapporto emerge tra l’altro l’efficacia degli interventi attuativi delle normative vigenti in Italia per la limitazione delle emissioni da benzene: nel 2000 le emissioni complessive di benzene sono diminuite del 62% rispetto ai livelli del 1990; in particolare le emissioni da trasporto su strada, il cui peso è intorno ai tre quarti delle emissioni complessive, si riducono nello stesso arco di tempo del 65%: tale riduzione si riflette immediatamente in una riduzione delle concentrazioni in aria di benzene soprattutto nei centri urbani, come è possibile riscontrare sulla base delle misure di qualità dell’aria disponibili.

Il rapporto fa parte dell’obiettivo che l’APAT persegue di fornire alle istituzioni e agli altri attori coinvolti l’adeguato contributo conoscitivo per un governo efficace dei problemi posti all’ambiente e alla qualità della vita dalle emissioni in atmosfera.

Mario C. Cirillo

## 1. INTRODUZIONE

La presenza del benzene in atmosfera è dovuta prevalentemente ad attività antropiche. Emissioni naturali, derivanti ad esempio dagli incendi e dalla decomposizione delle biomasse, sono quantitativamente irrilevanti.

Negli ambienti interni il benzene proviene principalmente dal fumo di sigaretta, dai processi di combustione domestica, dalle emissioni di prodotti come collanti, solventi e pitture. Negli ambienti esterni il benzene viene prodotto, oltre che dalle attività legate all'uso di carburanti nel settore trasporti, che è la principale fonte, dall'industria chimica, dal riscaldamento domestico, dall'uso di solventi.

Le emissioni di benzene in atmosfera presentano una costante diminuzione sia in Italia che in Europa. Nel periodo 1990-2000 le emissioni nazionali si sono ridotte di oltre il 60%, prevalentemente nei trasporti in seguito alla progressiva catalizzazione del parco auto e alla riduzione della percentuale di benzene nei carburanti.

Infatti, in base alla legge 413/97 "Misure urgenti per la prevenzione dell'inquinamento atmosferico da benzene", pubblicata nella Gazzetta Ufficiale del 3 dicembre 1997 n.282, viene fissato sul territorio nazionale il limite dell'1% in volume per il contenuto di benzene nelle benzine sia per quelle additivate con il piombo che per quelle senza piombo; dal 1990, comunque, i due tipi di benzina presentano già lo stesso contenuto in benzene (Unione Petrolifera, 1998). La stessa legge prevede l'installazione di dispositivi per il recupero dei vapori su tutte le stazioni di vendita.

Il ruolo principale del traffico veicolare come fonte di emissione di benzene evidenzia l'importanza di controlli e monitoraggi della qualità dell'aria soprattutto nei centri urbani. In Italia, il decreto ministeriale DM 25/11/94 "Aggiornamento delle norme tecniche in materia di limiti di concentrazione e di livelli di attenzione e di allarme per gli inquinanti atmosferici nelle aree urbane e disposizioni per la misura di alcuni inquinanti di cui al decreto ministeriale 15 aprile 1994", pubblicato nella Gazzetta Ufficiale del 13 dicembre 1994 n.290, stabilisce nei centri urbani un valore obiettivo di concentrazione di benzene di  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (media di 24 ore riportata su 365 giorni, a decorrere dal 1/01/1999). Infine il decreto ministeriale 2 aprile 2002, che recepisce la direttiva 2000/69/CE, introduce il concetto di valore limite, pari a  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , che dovrà essere raggiunto entro il 1° gennaio 2010.

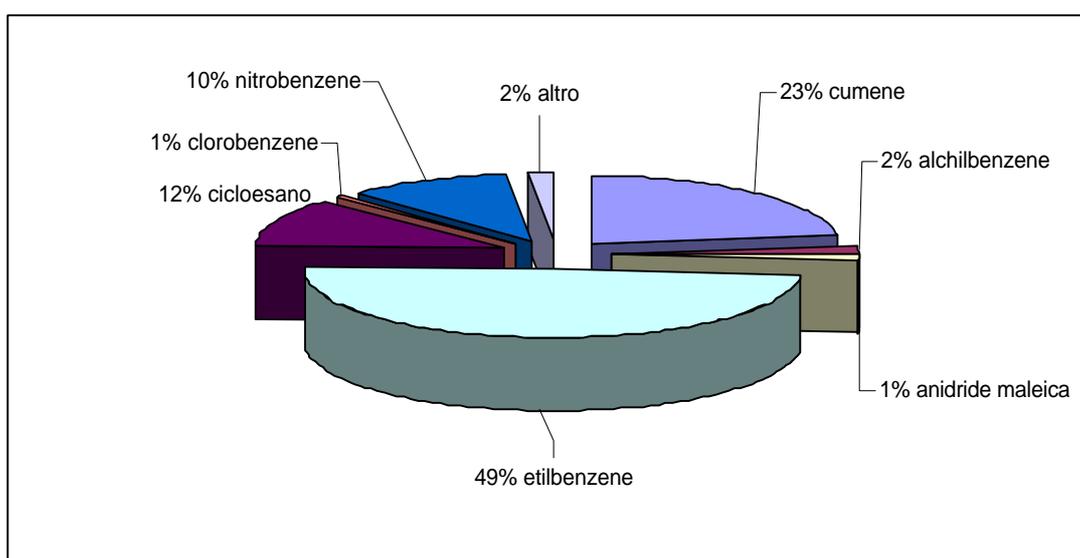
Nella presente trattazione verranno esaminati e quantificati i maggiori contributi emissivi di benzene nel territorio italiano dall'anno 1990 al 2000.

## 2. PRODUZIONE INDUSTRIALE E USI DEL BENZENE

Il benzene è una sostanza chimica che appartiene alla famiglia degli idrocarburi aromatici. Le caratteristiche chimico-fisiche sono: peso molecolare  $MW = 78,11$ ; temperatura di ebollizione  $T_{eb.} = 80,1^{\circ}C$  alla pressione di 1 atm; densità vapore = 2,7 (aria=1); tensione di vapore ( $P_v$ ) = 100 mmHg alla temperatura di  $26^{\circ}C$ .

Industrialmente il benzene viene prodotto sia da oli provenienti dal reforming che da pygas (benzina di pirolisi). Il 60% della produzione totale di benzene a livello europeo avviene da pygas. In Europa sono state prodotte, nel 1998, 6.7 milioni di tonnellate di benzene di cui in Italia circa 600 mila tonnellate (ENICHEM, 2001).

Il benzene tal quale risulta essere a livello industriale un intermedio nella produzione dei prodotti chimici organici rappresentati nella figura 2.1.



Fonte: ICP, 2000

**Figura n. 2.1: Trasformazione del benzene (%) nei derivati nel 1998 in Europa**

Dalla figura si evince che l'etilbenzene, da cui si ricavano lo stirene (per deidrogenazione dell'etilbenzene) e i suoi derivati, assorbe circa la metà della domanda di benzene nell'industria chimica. Lo stirene viene inoltre impiegato nella produzione di polimeri ABS (Acrilonitrile-butadiene-stirene), di polimeri stirene-acrilonitrile, di prodotti di rivestimento protettivi (lattici stirene-butadiene, resine alchidiche), nella manifattura di poliesteri a base stirenica. Lo stirene si usa a sua volta come rinforzante per le fibre di vetro. Polimerizza con molti monomeri e polimeri per la produzione di un'ampia varietà di prodotti in plastica, vernici e lacche.

Il 23% del benzene prodotto si utilizza per la sintesi del cumene (isopropil benzene) per mezzo di una reazione chimica con propilene in presenza di catalizzatore acido (acido fosforico). Dal cumene si producono il fenolo e l'acetone, intermedi molto importanti in molteplici sintesi della chimica industriale organica ed inorganica.

Il nitrobenzene origina dalla nitratura con acido nitrico/solfonico del benzene. Dal nitrobenzene, per riduzione in presenza di idrogeno, viene prodotta l'anilina, il cui impiego più importante è nella sintesi di isocianati, in particolare il metil-difenil-

diisocianato, che a sua volta è un intermedio per la sintesi di uretani. L'anilina viene inoltre utilizzata come intermedio nella sintesi di erbicidi ed altri pesticidi, specialmente fungicidi; nella manifattura di coloranti e pigmenti, specialmente i coloranti azoici; nell'industria dei prodotti farmaceutici, resine, vernici.

Il cicloesano si può ottenere per idrogenazione del benzene. Trova impiego come solvente per lacche e resine, agente di rimozione vernici, nell'estrazione di oli essenziali, nella manifattura dell'acido adipico (intermedio nella sintesi di nylon 66), e di caprolattame (intermedio nella sintesi di nylon 6), solvente per gomma sintetica, nell'industria dei profumi, come solvente per grassi e cere.

Tutte le produzioni elencate in figura 2.1 sono potenziali sorgenti emmissive di benzene, ed interessano, dal punto di vista della esposizione al rischio sanitario, principalmente gli addetti ai lavori e la popolazione abitante in vicinanza degli insediamenti produttivi. L'esposizione al benzene che interessa la maggior parte della popolazione proviene, invece, dalle attività specifiche dei centri urbani, in particolare dalle emissioni dei mezzi di trasporto a benzina, da attività individuali, da fumo di sigaretta.

### 3. CENNI SUGLI ASPETTI TOSSICOLOGICI LEGATI ALLA ESPOSIZIONE AL BENZENE

Il benzene è classificato dalla International Agency for Research on Cancer (IARC) nel gruppo cui appartengono tutte quelle sostanze per le quali è stato accertato il potere cancerogeno nell'uomo.

Studi epidemiologici mostrano una chiara evidenza della associazione causale tra esposizione acuta al benzene e leucemia acuta nonlinfocitica, nonché leucemia cronica nonlinfocitica e linfocitica. Inoltre è stato riscontrato che esiste una interazione tra i metaboliti del benzene ed il DNA di molte specie viventi, che porterebbe a mutagenesi della sua struttura con conseguenze nefaste su molti organi vitali, tra cui il fegato, i polmoni, il sistema ematopoietico, le ovaie e le ghiandole mammarie.

Per quanto riguarda l'assorbimento del benzene nell'uomo, si può dire che viene rapidamente assorbito per inalazione nei polmoni, tra il 40% e il 50% del totale inalato, e che si accumula preferibilmente nei tessuti adiposi e nervosi; il 30-50% della quantità inalata viene riescreto tal quale nel ciclo respiratorio (IARC, 1974).

Il principale organo che metabolizza il benzene nell'uomo è il fegato, dove viene ossidato a fenolo, catecolo (1,2-diidrossibenzene) e chinolo (1,4-diidrossibenzene); il fenolo viene successivamente coniugato con solfati inorganici a fenilsolfato, gli altri due sono coniugati in misura minore; infine si ha l'escrezione dei sali coniugati attraverso le urine (Clayton, Clayton, 1981). La dose letale stimata per l'uomo in caso di esposizione orale, è di 125 mg/kg (Thienes and Haley, 1972).

La principale via di esposizione per l'uomo è comunque rappresentata dall'inalazione, a causa della notevole volatilità del benzene. Anche l'ingestione di cibo e acqua contaminati è una fonte non trascurabile.

La contaminazione del cibo è riconducibile all'inquinamento dell'aria; infatti, il benzene presente nell'aria, mediante le precipitazioni secche e umide, contamina i prodotti agricoli e, attraverso il trasferimento lungo la catena alimentare, anche le carni e tutti i prodotti di origine animale. Inoltre, poiché il benzene è un costituente normale dei sedimenti che contengono oli fossili, è inevitabile la contaminazione della falda idrica. Il benzene viene, infine, assorbito, se pur in piccole quantità, attraverso la pelle. Questa via di esposizione non si manifesta come intossicazione sistemica, ma il contatto ripetuto può indurre effetti locali quali eritema, desquamazione secca e, in caso di esposizione prolungata, lesioni simili a bruciature di primo e secondo grado (EPA, 1994).

Il benzene rilasciato in atmosfera esiste prevalentemente in fase vapore, non è soggetto a diretta fotolisi, ma reagisce con gli idrossi radicali prodotti fotochimicamente; l'emivita, tempo di dimezzamento della concentrazione, calcolata usando dati sperimentali è di 13,4 giorni. Il tempo di reazione in una atmosfera inquinata che contiene ossidi di azoto ed ossidi di zolfo è accelerato, pertanto si perviene ad una emivita di 4-6 ore. I prodotti di trasformazione includono fenoli, nitrofenoli, nitrobenzene, acido formico, e perossiacetil nitrati (Verschueren, 1983).

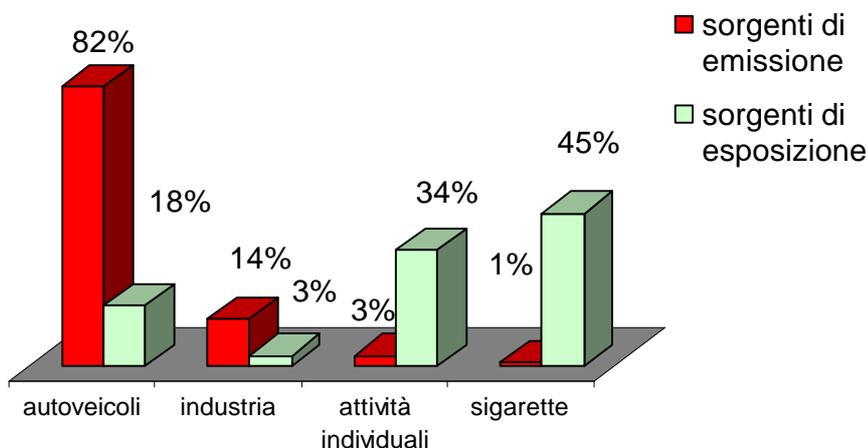
A titolo esemplificativo, in tabella 3.1 sono riportate le conoscenze acquisite, secondo uno studio condotto in Inghilterra, circa l'assunzione giornaliera di benzene da parte dell'uomo; in particolare la stima della dose di benzene assunta giornalmente è calcolata a partire da una concentrazione media giornaliera rilevata in ambito rurale pari a 1,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ed a 39,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in ambito urbano.

Sorgente di esposizione		µg assunti
Aria	rurale	15
	urbano	400
Fumo da sigaretta	10 al giorno	300
	20 al giorno	600
Cibo		100-250
Acqua		1-5

Fonte: UK Department of Environment , 1994

**Tabella n. 3.1: Stima della dose di benzene assunta giornalmente dall'uomo**

Nella figura 3.1 si mostrano i risultati di uno studio condotto nel 1998 negli USA (Ott, Roberts, 1998) in cui si evidenzia il rapporto, espresso in percentuale, tra sorgente di esposizione e sorgente di emissione di benzene in relazione alle principali attività antropiche responsabili del suo rilascio in atmosfera. Notiamo che la sorgente che produce la maggiore quantità di benzene in emissione, ovvero il traffico automobilistico, contribuisce solo modestamente all'esposizione della popolazione in generale. Il maggior rischio di esposizione a benzene è, infatti, originato dal fumo di sigaretta e dall'uso di prodotti di consumo domestico.



Fonte: Ott, Roberts, 1998

**Figura n. 3.1: Confronto tra sorgenti di emissione e di esposizione al benzene**

In uno studio condotto nel 1998 in Italia, attraverso campagne sperimentali nel comune di Napoli, avente per oggetto la stima del rischio sulla salute umana legato ad esposizione al benzene in area urbana (Carletti, Romano, 2002), è emerso che esiste una certa differenza nel rischio di contrarre leucemia tra uomo e donna. Le cause sono ascrivibili sia alla diversa costituzione biologica che al diverso stile di vita riconducibile al fumo di sigarette. In particolare il rischio di contrarre cancro è più alto per i maschi (67,3% vs 32,7%).

## 4. EMISSIONI IN ATMOSFERA

### 4.1 Inventario

Tra i principali compiti istituzionali dell'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici (APAT) vi sono la raccolta, l'elaborazione e la diffusione di dati ed informazioni di interesse ambientale.

In particolare, in qualità di National Reference Centre dell'Agenzia Europea per l'Ambiente, l'APAT realizza il censimento nazionale delle emissioni in atmosfera che viene utilizzato per verificare il rispetto degli impegni che l'Italia ha assunto a livello internazionale in tema di protezione dell'ambiente atmosferico (Convenzione quadro sui cambiamenti climatici, Convenzione di Ginevra sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero, Direttive europee sulla limitazione delle emissioni).

Gli inquinanti e le sostanze considerate nel censimento sono quelli che contribuiscono sia ai processi di acidificazione, di eutrofizzazione, e di formazione di ozono troposferico, come gli ossidi di zolfo ( $\text{SO}_x$ ), gli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ), i composti organici volatili non metanici (COVNM), l'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ), sia ai cambiamenti climatici, come l'anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ), il metano ( $\text{CH}_4$ ), il protossido di azoto ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e i gas fluorurati. Sono inoltre stimate le emissioni di polveri sospese ( $\text{PM}_{10}$ ), nonché dei principali metalli pesanti, come il piombo (Pb), il cadmio (Cd), il mercurio (Hg), e delle sostanze organiche persistenti come le diossine e gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA). In questo contesto viene stimata anche la speciazione dei COVNM ed in particolare le emissioni di benzene.

L'inventario delle emissioni fa riferimento alle metodologie di stima ed informazioni definite nell'ambito del progetto comunitario CORINAIR (CORINAIR, 1988). Scopo principale di tale progetto è lo sviluppo di una metodologia trasparente e flessibile che fornisca dati di emissioni spazialmente referenziati necessari per la formulazione e l'implementazione di politiche ambientali sulla qualità dell'aria e sul controllo delle emissioni inquinanti a livello locale, nazionale ed europeo. Lo studio di metodologie *ad hoc*, la scelta degli inquinanti e delle categorie delle fonti di emissione, l'insieme di dati di attività socio-economico e di fattori di emissione appropriati da utilizzare nelle stime sono orientate a favorire l'armonizzazione e la comparabilità delle stime nei diversi paesi.

La realizzazione completa dell'inventario richiede la stima delle emissioni da più di 300 settori e processi e 30 agenti inquinanti secondo la nomenclatura specifica per sorgenti di inquinamento atmosferico, SNAP "Selected Nomenclature for sources of Air Pollution" (EMEP/CORINAIR, 2001), e diversi livelli di aggregazione. In dettaglio, le 375 sorgenti di emissione possono essere aggregate in 77 sottosectori ulteriormente riconducibili a 11 settori principali: combustione nelle industrie energetiche e di trasformazione; combustione non industriale; combustione nelle industria manifatturiera; processi di produzione; estrazione e distribuzione di combustibile fossili/ energia geotermica; uso di solventi e altri prodotti; trasporti stradali; altre sorgenti mobili; trattamento dei rifiuti; agricoltura; altre emissioni e assorbimenti.

I dati delle emissioni nazionali in atmosfera sono disponibili sul sito web [www.sinanet.apat.it](http://www.sinanet.apat.it) (APAT, 2002).

## 4.2 Metodologia di stima

L'inventario delle emissioni viene realizzato con cadenza annuale e con riferimento al territorio nazionale.

Le stime delle emissioni vengono inoltre disaggregate sul territorio, con cadenza pluriennale, al fine di avere informazioni sulle pressioni a livello locale.

Poiché gli inventari delle emissioni e le proiezioni sono strumenti fondamentali per stabilire efficaci politiche ambientali, l'armonizzazione di metodologie per la stima e l'aggiornamento dei dati di emissione è una priorità non solo a livello nazionale e internazionale, ma anche a livello locale. Problemi particolari riguardano, infatti, la stima delle emissioni in ambiente urbano soprattutto in relazione a quegli inquinanti, tra cui il benzene, importanti per gli effetti e i danni che provocano sul territorio e sulla salute pubblica a scala locale.

A questo fine nelle attività di realizzazione dell'inventario grande importanza viene data alla condivisione delle metodologie di stima e dei fattori di emissione utilizzati ed alla collaborazione con esperti settoriali, attraverso specifiche collaborazioni con l'industria e l'attivazione di gruppi di esperti che discutono sulle metodologie utilizzate.

La serie storica delle emissioni calcolata, e comunicata agli organismi internazionali, è caratterizzata dalle proprietà di essere trasparente nella metodologia e nei dati di base utilizzati, consistente negli anni, confrontabile con gli inventari degli altri paesi, accurata nella realizzazione e completa nei processi stimati.

Con riferimento alle emissioni di benzene, queste sono calcolate a partire dalla stima delle emissioni dei COVNM; la speciazione di tali composti consente quindi di attribuire la quota di benzene contenuta nelle emissioni.

In tabella 4.1 sono riportati i fattori di emissione utilizzati per la stima delle emissioni di benzene nell'inventario nazionale con le rispettive fonti bibliografiche.

In particolare, sono elencati i singoli processi che danno luogo ad emissione di benzene in aria in misura non trascurabile, caratterizzati dal codice di classificazione SNAP97 (EMEP/CORINAIR, 2001), il fattore di emissione di COVNM utilizzato nell'inventario nazionale per il 2000, espresso nelle rispettive unità di misura, la percentuale di benzene applicata per il 2000 ed il fattore di emissione risultante. Sono inoltre riportati i valori dei fattori di emissione di COVNM, le percentuali di benzene ed i fattori risultanti relativi al 1990, solo nel caso siano differenti da quelli utilizzati per l'inventario del 2000.

Con riferimento alle unità di misura, i fattori di emissione sono espressi in grammi per tonnellata di prodotto (g/Mg) per i processi produttivi, per la distribuzione combustibili e per l'uso di solventi ad eccezione della produzione dell'asfalto per copertura tetti espresso in grammi per migliaia di metri quadri ( $g/10^3m^2$ ); per il settore dei trasporti stradali i fattori sono espressi in grammi per migliaia di veicolo-chilometro (g/km\_kveh); infine, per i trasporti off-road sono espressi in grammi per Gigajoule (g/Gj) di combustibile utilizzato ad eccezione dei trasporti aerei espressi in grammi per ciclo di decollo ed atterraggio (g/LTO) e grammi per volo (g/flight).

Nelle ultime due colonne della tabella 4.1 sono infine riportati rispettivamente un indicatore di qualità dei fattori utilizzati e la fonte di riferimento bibliografico delle percentuali di benzene utilizzate mentre le fonti dei fattori di emissione dei COVNM sono riportate nel database dei fattori di emissione nazionale disponibile in rete all'indirizzo [www.sinanet.apat.it](http://www.sinanet.apat.it).

Per ciò che riguarda l'indicatore di qualità, l'attribuzione della stessa è stata realizzata seguendo i criteri indicati nel Guidebook dei fattori di emissione realizzato dall'Agenzia Europea per l'Ambiente (EMEP/CORINAIR, 2001); in particolare "a" indica la migliore qualità, nel caso in cui i fattori di emissione scaturiscano da misure sperimentali, mentre "e" indica la peggiore qualità, nel caso in cui le stime derivano da valutazioni ingegneristiche basate su assunzioni in mancanza di alcun dato sperimentale.

Le fonti di riferimento dei fattori di emissione sono principalmente il Guidebook realizzato nell'ambito del progetto comunitario CORINAIR (EMEP/CORINAIR, 2001) e il database dei fattori di emissione dell'Agenzia Ambientale degli Stati Uniti (EPA, 1997). Nel caso in cui la fonte indicata è APAT, le percentuali di benzene sono state ricavate da nostre elaborazioni.

In particolare, il calcolo dei fattori di emissione relativi alla distribuzione della benzina è stato effettuato sulla base del contenuto di benzene nel combustibile.

Per i fattori di emissione relativi ai processi del settore "Uso solventi", l'elaborazione è stata effettuata sulla base di quanto contenuto nel decreto ministeriale DM 10-12-1996 n. 707 "Regolamento concernente l'impiego del benzene e suoi omologhi nelle attività lavorative", pubblicato nella Gazzetta Ufficiale del 28 aprile 1997 n.97 che riporta i valori massimi di solventi contenuti nei prodotti e nelle vernici.

Per i trasporti su strada la stima dei fattori viene effettuata, per quello che riguarda il parco veicolare a benzina, elaborando la formula riportata dal CONCAWE (CONCAWE, 1996) attraverso l'utilizzo delle percentuali nazionali di benzene ed aromatici presenti nelle benzine; tali valori sono stati quindi confrontati con i risultati sperimentali del CNR motori (Prati, 2000; Prati, 2001). Per ciò che riguarda i veicoli diesel i fattori di emissione sono quelli riportati in COPERT III (Ntziachristos, Samaras, 1999). In tabella sono riportati i valori medi relativi ad ogni categoria veicolare.

Per il settore dei trasporti off-road il calcolo dei fattori medi di emissione è stato ottenuto sulla base del contenuto di benzene nella benzina e del parco dei veicoli e macchinari con motori a 2 e 4 tempi nei diversi settori considerati (agricoltura, attività marittime, giardinaggio, foreste) e sulla base dei consumi dei combustibili nei settori.

Nel caso in cui i fattori di emissione riportati in letteratura erano riferiti alle percentuali di benzene sul totale dei COV, incluso il metano, la quota relativa al metano è stata incorporata al fine di ottenere fattori di emissione riferiti ai COVNM.

SNAP97	Attività	2000			1990			Qualità	Fonte
		NMVOG (g/Mg)	% Benzene	Benzene (g/Mg)	NMVOG (g/Mg)	% Benzene	Benzene (g/Mg)		
04 01 01	Petroleum products processing	191	2,0	3,8	225		4,5	c	EMEP/CORINAIR (2001)
04 01 04	Storage and handling of petroleum products in refinery	24	2,0	0,5	75		1,5	c	EMEP/CORINAIR (2001)
04 02 01	Coke oven (door leakage and extinction)	500	25,7	128,5				c	EPA (1997)
04 02 07	Electric furnace steel plant	40	13,6	5,4				c	EPA (1997)
04 03 01	Aluminium production (electrolysis)	500	0,5	2,5				d	EPA (1997)
04 04 03	Ammonia	1.100	9,1	100,1				b	EPA (1997)
04 05 01	Ethylene	247	1,0	2,5				c	EMEP/CORINAIR (2001)
04 05 02	Propylene	247	1,0	2,5				c	EMEP/CORINAIR (2001)
04 05 06	Polyethylene Low Density	2.000	3,4	68,0	3.000		102,0	e	EPA (1997)
04 05 07	Polyethylene High Density	5.000	3,4	170,0	6.400		217,6	e	EPA (1997)
04 05 10	Styrene	225	2,8	6,3				c	EMEP/CORINAIR (2001)
04 05 11	Polystyrene	2.600	3,5	91,0				e	EPA (1997)
04 05 18	Ethylbenzene	100	45,3	45,3	600		271,8	c	EMEP/CORINAIR (2001)
04 05 27	Other (Phenol)	10.000	12,3	1.230,0				c	EPA (1997)
04 06 10	Roof covering with asphalt materials (g/10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup> )	340	0,1	0,3				e	EMEP/CORINAIR (2001)
04 06 11	Road paving with asphalt	272	0,1	0,1				c	elaborazione APAT
05 05 01	Refinery dispatch station	39	0,4	0,1	314	1,3	4,2	c	elaborazione APAT
05 05 02	Transport and depots	622	0,4	2,2	2.221	1,3	29,6	c	elaborazione APAT
05 05 03	Service stations (including refuelling of cars)	292	0,4	1,0	1.584	1,3	21,1	c	elaborazione APAT
06 01 01	Paint application : manufacture of automobiles	4.699	0,2	9,4	8.500		17,0	c	elaborazione APAT
06 01 02	Paint application : car repairing	605.500	0,2	1.211,0	700.000		1.400,0	c	elaborazione APAT
06 01 03	Paint application : construction and buildings	300.000	0,4	1.080,0				e	EMEP/CORINAIR (2001)
06 01 04	Paint application : domestic use	59.700	0,2	119,4	86.400		172,8	e	elaborazione APAT
06 01 05	Paint application : coil coating	10.000	0,2	20,0	200.000		400,0	e	elaborazione APAT
06 01 06	Paint application : boat building	660.000	0,2	1.320,0	750.000		1.500,0	e	elaborazione APAT
06 01 07	Paint application : wood	410.000	0,2	820,0	446.500		893,0	d	elaborazione APAT
06 01 08	Other industrial paint application	460.000	0,2	920,0	520.000		1.040,0	e	elaborazione APAT
06 02 01	Metal degreasing	900.000	0,2	1.800,0				e	elaborazione APAT
06 03 05	Rubber processing	8.000	2,8	224,0	12.500		350,0	e	EPA (1997)
06 03 06	Pharmaceutical products manufacturing	55.000	8,9	4.911,5				e	EPA (1997)
06 04 03	Printing industry	200.000	0,2	400,0	230.000		460,0	e	elaborazione APAT
		<b>(g/km_kveh)</b>		<b>(g/km_kveh)</b>	<b>(g/km_kveh)</b>		<b>(g/km_kveh)</b>		
07 01 01	PC Highway driving	164	3,4	5,5	410	5,0	20,4	c	elaborazione APAT
07 01 02	PC Rural driving	348	3,6	12,7	875	5,3	46,7	c	elaborazione APAT
07 01 03	PC Urban driving	1.931	3,9	75,6	3.586	5,4	194,2	c	elaborazione APAT
07 02 01	LDV Highway driving	113	2,5	2,8	160	3,8	6,1	c	elaborazione APAT
07 02 02	LDV Rural driving	137	2,7	3,7	216	4,3	9,3	c	elaborazione APAT
07 02 03	LDV Urban driving	629	3,3	20,5	1.159	5,0	58,2	c	elaborazione APAT
07 03 01	HDV Highway driving	777	0,1	0,5	791		0,6	c	elaborazione APAT
07 03 02	HDV Rural driving	977	0,1	0,7	1.076		0,8	c	elaborazione APAT
07 03 03	HDV Urban driving	2.126	0,1	1,5	2.688		1,9	c	elaborazione APAT
07 04	Mopeds and Motorcycles < 50 cm <sup>3</sup>	7.806	0,9	72,7	8.847	3,4	302,2	c	elaborazione APAT
07 05 01	Moto Highway driving	820	1,2	9,7	1.003	4,3	43,4	c	elaborazione APAT
07 05 02	Moto Rural driving	727	1,2	8,6	859	4,3	37,1	c	elaborazione APAT
07 05 03	Moto Urban driving	1.517	1,2	17,9	1.765	4,3	76,3	c	elaborazione APAT
07 06	Gasoline evaporation from vehicles	492	0,4	1,8	1.136	1,3	15,1	c	elaborazione APAT
		<b>(g/Gj)</b>		<b>(g/Gj)</b>	<b>(g/Gj)</b>		<b>(g/Gj)</b>		
08 01	Military	187	1,6	3,0	237	2,8	6,5	c	elaborazione APAT
08 02	Railways	109	2,0	2,2				c	EMEP/CORINAIR (2001)
08 03	Inland waterways	111	2,0	2,2				c	EMEP/CORINAIR (2001)
08 04 02	National sea traffic within EMEP area	1.471	1,1	16,8	1.504	3,2	48,2	c	elaborazione APAT
08 04 03	National fishing	164	1,3	2,2	403	3,2	13,1	c	elaborazione APAT
08 05 01	Domestic airport traffic (LTO cycles <1000 m) (g/LTO)	1.580	2,1	33,7				b	EMEP/CORINAIR (2001)
08 05 02	International airport traffic (LTO cycles <1000 m) (g/LTO)	3.334	2,1	71,1				b	EMEP/CORINAIR (2001)
08 06	Off-road Agriculture	245	2,3	5,5	605	4,4	26,3	c	elaborazione APAT
08 07	Off-road Forestry	17.843	0,9	166,4		3,4	609,5	c	elaborazione APAT
08 08	Off-road Industry	175	2,0	3,5	179		3,6	c	EMEP/CORINAIR (2001)
08 09	Off-road Household and gardening	19.037	0,9	177,5		3,4	650,3	c	elaborazione APAT
08 04 04	International sea traffic (international bunkers)	58	2,0	1,2				c	EMEP/CORINAIR (2001)
08 05 03	Domestic cruise traffic (>1000 m) (g/flight)	930	2,1	19,9				b	EMEP/CORINAIR (2001)
08 05 04	International cruise traffic (>1000 m) (g/flight)	4.899	2,1	104,6				b	EMEP/CORINAIR (2001)

Tabella n. 4.1: Fattori di emissione di benzene per l'Italia

### 4.3 Serie storica delle emissioni

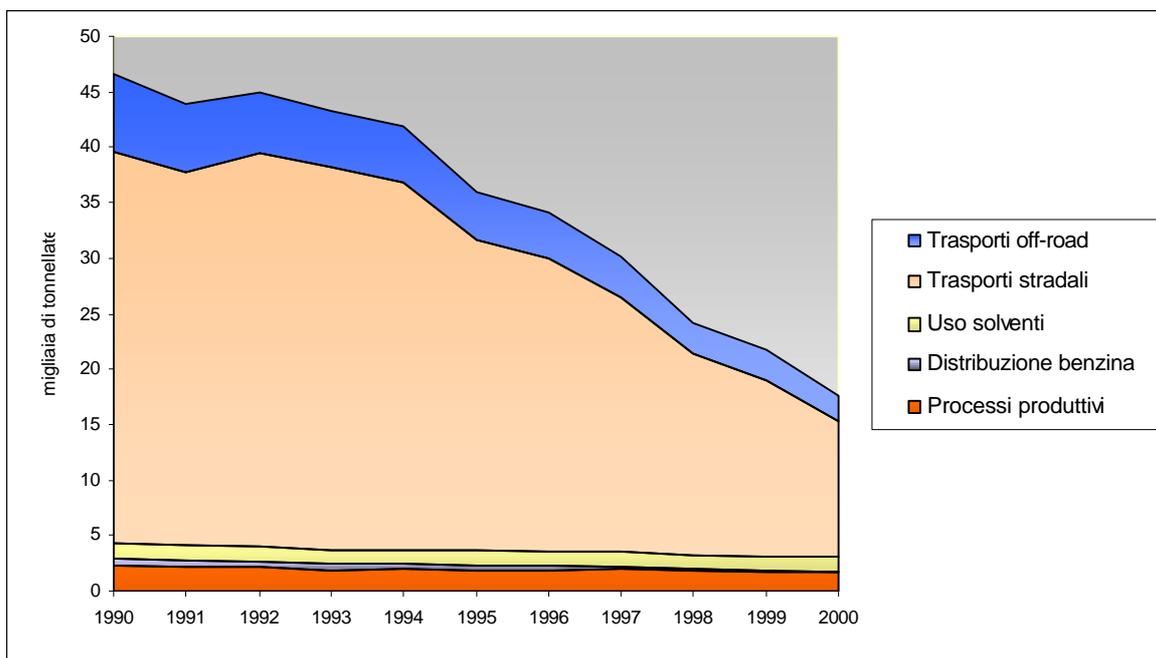
La serie storica delle emissioni di benzene per settore, relativa agli anni 1990-2000, è riportata in allegato 1. Le emissioni stimate nel 1990, pari a circa 47.000 tonnellate, si sono ridotte nel 2000 a circa 18.000 tonnellate.

Le emissioni sono da attribuire principalmente al settore dei trasporti, circa 42.000 tonnellate nel 1990 ridottesi a 15.000 nel 2000, e sono dovute alla presenza di benzene nei combustibili ed alla loro formazione nella fase di combustione.

Altre sorgenti rilevanti di emissione sono alcuni processi di produzione nella chimica organica, l'industria petrolifera e la produzione dell'acciaio, queste ultime in relazione alle emissioni evaporative. Le emissioni diffuse dovute alle perdite evaporative durante la distribuzione di benzina nelle stazioni di servizio erano nel 1990 una importante fonte di emissione, ma nel 2000 si sono sostanzialmente ridotte.

La riduzione percentuale totale delle emissioni dal 1990 al 2000, pari a circa il 62%, si presenta particolarmente accentuata negli ultimi anni della serie.

Analizzando la serie storica dei dati aggregati per macrosettore in figura 4.1, si nota che la riduzione delle emissioni di benzene è da attribuire per la quasi totalità al settore dei trasporti (stradali e non stradali), mentre le emissioni da processi produttivi, dalla distribuzione della benzina e dall'uso dei solventi presentano riduzioni molto inferiori.



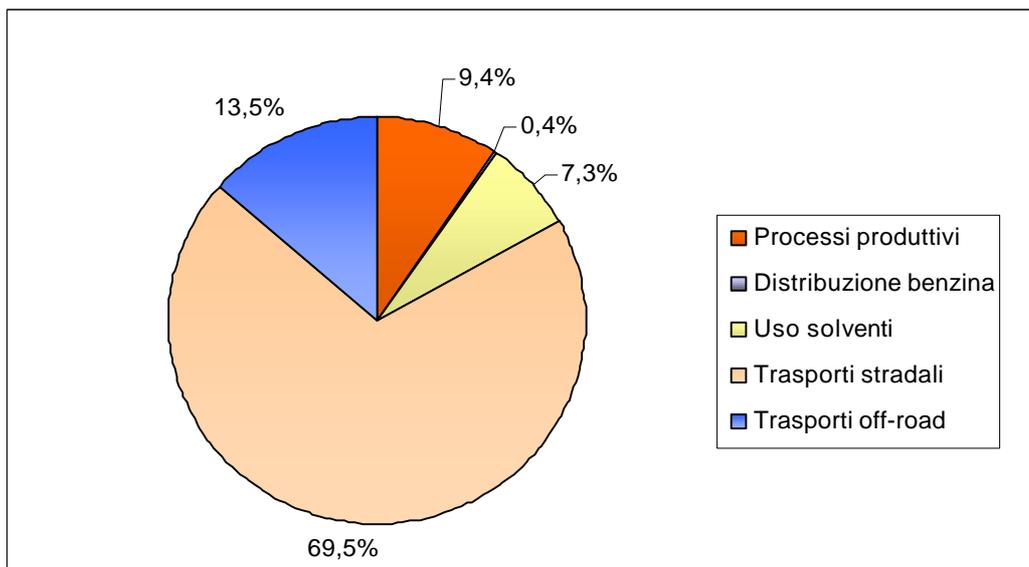
**Figura n. 4.1: Emissioni di benzene per macrosettore**

In figura 4.2 si riporta la distribuzione percentuale dei macrosettori sul totale delle emissioni di benzene, con riferimento all'anno 2000.

Il 69,5% delle emissioni deriva dal trasporto su strada, il 13,5% dalle attività del trasporto off-road, soprattutto attività nei porti e nell'agricoltura, l'9% dai processi

produttivi, in particolare della chimica organica e dell'acciaio, il 7% dall'uso dei solventi e meno dell'1% dalla distribuzione della benzina.

La distribuzione percentuale delle emissioni non presenta negli anni sostanziali variazioni; infatti dal 1990 al 2000 si nota soltanto una diminuzione del peso dei trasporti stradali e off-road sul totale delle emissioni compensato da un aumento del peso dei processi produttivi e dell'uso dei solventi. Unico elemento di rilievo è la notevole riduzione (-92%) delle emissioni dovute alla distribuzione della benzina, a causa dell'adozione dei dispositivi per il recupero vapori (-47%) e della riduzione del tenore di benzene nelle benzine (-45%) .



**Figura n. 4.2: Distribuzione percentuale di benzene per macrosettore (anno 2000)**

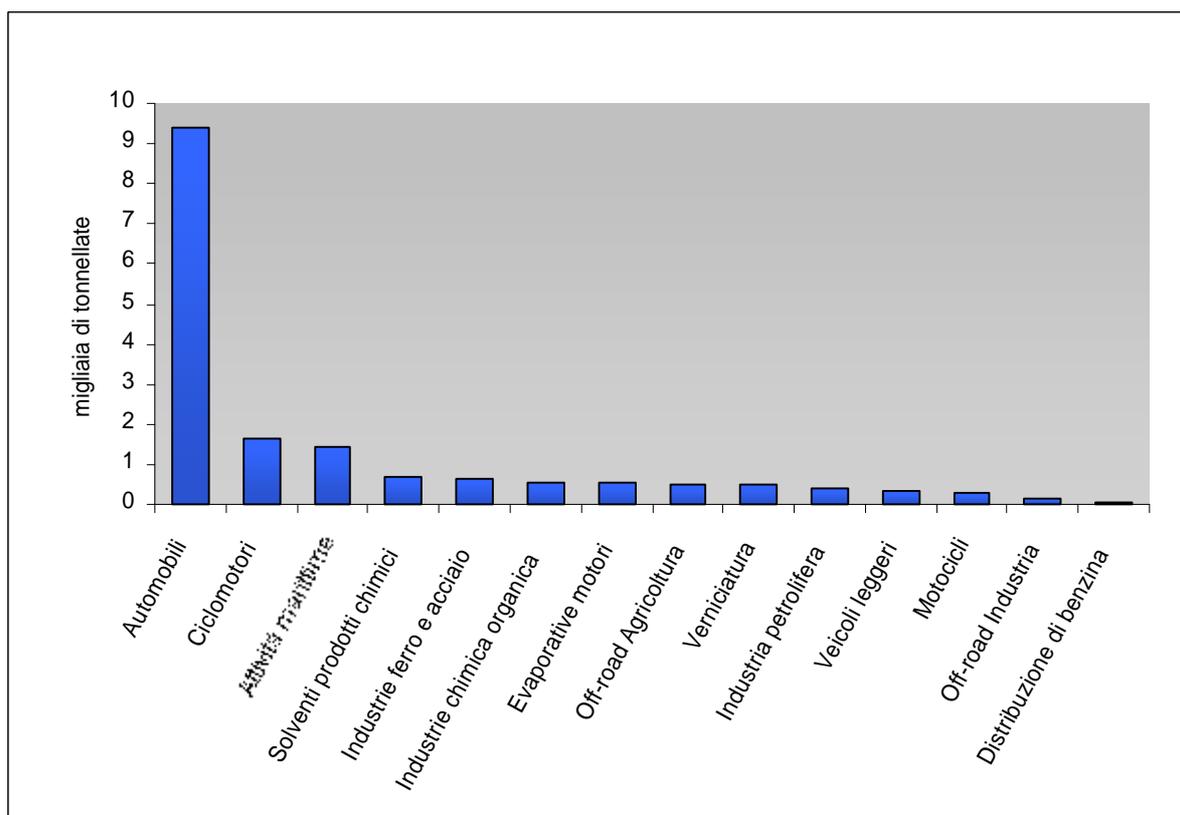
#### **4.4 Analisi delle fonti principali di emissione**

La serie storica delle emissioni del benzene viene ora esaminata in dettaglio focalizzando l'attenzione sulle sorgenti più importanti attraverso l'individuazione delle sorgenti chiave (*key sources*).

Scopo dell'analisi delle *key sources* è l'identificazione delle categorie di sorgenti che, ordinate per quantità di emissioni in senso decrescente, hanno un peso significativo sul totale delle emissioni in quanto raggiungono nel complesso un'elevata percentuale, ad esempio il 95%, delle emissioni totali dell'inquinante nell'intero periodo considerato. Vengono definite *key sources* anche le sorgenti che mostrano un radicale cambiamento nei valori della serie storica analizzata.

In questa analisi sono state identificate 14 sorgenti principali, responsabili, complessivamente, del 97% delle emissioni totali di benzene. Le sorgenti sono indicate in figura 4.3 con il valore delle emissioni riferito all'anno 2000.

Si può osservare che le due principali fonti di emissione, automobili e ciclomotori, sono responsabili, nel 2000, del 62% delle emissioni totali pari a 11.000 tonnellate di benzene.



**Figura n. 4.3: Emissioni di benzene dalle principali fonti di emissione (anno 2000)**

Le emissioni relative al periodo 1990-2000 delle *key sources* presentano comunque andamenti differenti.

La figura 4.4 mostra l'ordinamento, *ranking*, delle categorie in relazione alle variazioni percentuali verificatesi tra il 1990 il 2000, in senso decrescente di incremento. La sola categoria a presentare un aumento percentuale nelle emissioni di benzene è quella relativa all'uso solventi per la lavorazione di prodotti chimici, in particolare dei prodotti farmaceutici e dei prodotti in gomma. In tutte le altre categorie si nota, invece, una diminuzione anche considerevole delle emissioni a seguito di politiche intervenute per la tutela dell'ambiente.

Le maggiori riduzioni percentuali delle emissioni, tra il 50% e l'85%, si sono ottenute nel settore dei trasporti e sono conseguenza sia di un miglioramento negli anni della qualità delle benzine e dei gasoli, che della riduzione delle emissioni di COV dai veicoli, nel rispetto delle Direttive Europee e Nazionali. Tali direttive, intervenute negli ultimi anni, fissano dei limiti sia sulla composizione chimica del carburante che sulle emissioni dei nuovi veicoli (CONCAWE, 1996).

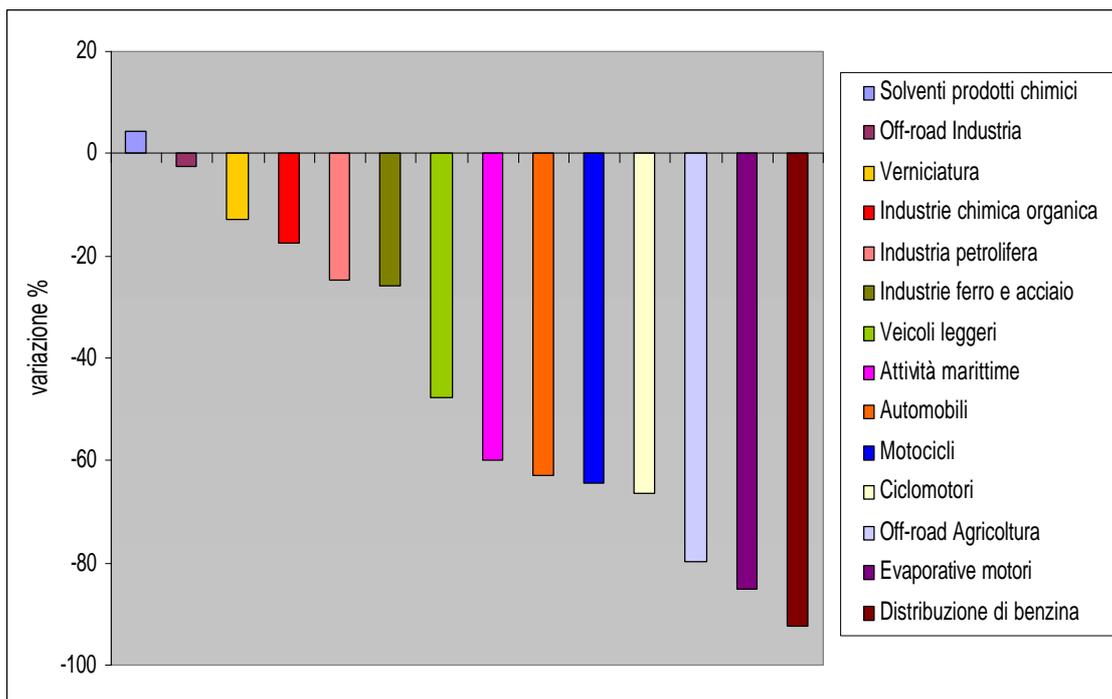
Per quello che riguarda la qualità dei combustibili, la Direttiva europea 98/70/CE del 13 ottobre 1998, recepita in Italia con D.P.C.P.M. del 23 novembre n.434, relativa alla qualità delle benzine e del diesel, prevede valori limite di riferimento rispetto alla composizione dei combustibili. Specificatamente vengono indicati percentuali massime di aromatici e di benzene nelle benzine attuali e future.

Con riferimento alle emissioni di COV dai veicoli, l'evoluzione della normativa di riferimento dagli anni '70 ad oggi ed i limiti alle sostanze emesse sono riportati nel rapporto dell'APAT relativo alle emissioni in atmosfera del settore dei trasporti stradali (Saija et al., 2000).

Nelle industrie del ferro e dell'acciaio la riduzione delle emissioni (-26%) è invece strettamente correlata alla diminuzione della produzione di coke avvenuta negli anni '90, principale fonte di emissione di benzene del settore.

Nell'industria petrolifera le emissioni diffuse di benzene si sono ridotte (-25%) grazie all'intervento di sistemi di controllo delle emissioni e recupero vapori applicati ai depositi ed al trasporto dei combustibili, come previsto dalla Direttiva europea 94/63/EC, "Direttiva sul controllo dei COV derivanti dal deposito della benzina e dalla sua distribuzione dai terminali alle stazioni di servizio", pubblicata sulla Gazzetta Ufficiale CE n.365 del 31 dicembre 1994. L'applicazione di questa Direttiva ha contribuito inoltre alla riduzione delle emissioni da distribuzione della benzina nelle stazioni di servizio (-92%).

Infine in relazione alle produzioni della chimica organica e alle attività di verniciatura le riduzioni sono avvenute grazie alla diminuzione del contenuto di solventi nei prodotti.



**Figura n. 4.4: Variazioni percentuali delle emissioni di benzene dalle principali fonti di emissione (1990-2000)**

#### 4.5 Emissioni in area urbana

Considerati gli effetti che le emissioni di benzene provocano su scala locale, principalmente l'impatto sulla popolazione, è importante stimare la quota di emissione

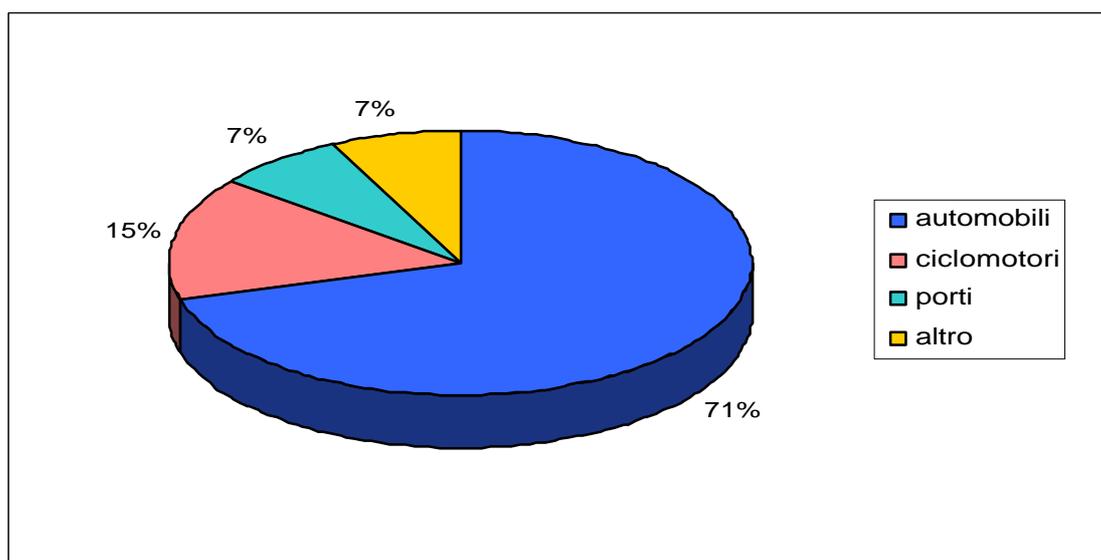
che si verifica in area urbana ai fini di fornire l'informazione di base utile alla definizione di modelli di stima del rischio e del danno sulla salute.

Prendendo in esame l'insieme delle attività dell'inventario e le relative emissioni, e considerando che alcune attività sono presenti solo in ambito urbano, altre sono solo parzialmente "urbane" e altre infine non sono presenti affatto in ambito urbano, si stima che circa il 60% delle emissioni totali di benzene a livello nazionale, con riferimento all'intera serie storica, vengono emesse in aree urbane.

Come si osserva dalla figura 4.5, la principale fonte di emissione di benzene in ambito urbano, sono le automobili, sia per le emissioni allo scarico che evaporative, ed i ciclomotori, che vengono quasi esclusivamente utilizzati in ambito urbano. Le emissioni di queste due componenti rappresentano l'86% del totale.

Il 7% delle emissioni urbane è attribuibile ai consumi per le attività marittime nei porti derivanti, in uguale misura, dalle attività da diporto e dai motori ausiliari delle navi da trasporto merci e passeggeri.

Le rimanenti emissioni "urbane" scaturiscono dal consumo di vernici, dall'uso domestico di prodotti per la casa e l'igiene, dalle attività delle officine di riparazione delle macchine, e dalla copertura con asfalto delle strade e dei tetti.



**Figura n. 4.5: Distribuzione percentuale delle emissioni di benzene dalle principali fonti di emissione in area urbana (2000)**

## **5. IMPATTO DEI PARAMETRI CHIMICO-FISICI DELLE BENZINE SUL RILASCIO DI BENZENE NEL SETTORE DEI TRASPORTI**

Come abbiamo visto precedentemente il traffico veicolare è la principale fonte di emissione di benzene nelle aree urbane. In questo paragrafo viene esaminato più in dettaglio come le caratteristiche delle benzine influiscano sulle emissioni di benzene e come sono stati calcolati i fattori di emissione.

Il benzene fa parte degli idrocarburi aromatici, presenti in proporzione variabile fra il 10 e il 20% nel petrolio greggio, e non è un additivo della benzina. La benzina è un composto di circa 200-300 idrocarburi ed è costituita dalla miscelazione di componenti derivati da diversi processi di raffinazione. La quantità di benzene contenuta naturalmente nel petrolio grezzo contribuisce in misura limitata alle concentrazioni che si riscontrano nel prodotto finito. Sono i suoi cosiddetti precursori, cioè soprattutto i composti naftenici e aromatici presenti in quantitativi variabili nei diversi greggi, a dare origine durante il processo di raffinazione al 70-80% del benzene contenuto nella benzina (Unione Petrolifera, 1997).

### **5.1 Aspetti relativi alla riformulazione delle benzine**

Le emissioni di benzene da traffico veicolare derivano principalmente da processi chimico-fisici innescati in camera di combustione ad opera di precursori a base prevalentemente aromatica, a cui si somma la quota parte di benzene presente in origine nel combustibile e non bruciato in camera di combustione; in secondo luogo derivano da perdite evaporative dal serbatoio e dal carburatore. Questi ultimi due tipi di emissione sono legati alla volatilità del combustibile e ai fenomeni fisici che la favoriscono.

Innanzitutto è importante evidenziare le interrelazioni esistenti tra la composizione delle benzine, gli aspetti energetici della stessa e le emissioni inquinanti e come la “migliore” composizione della benzina, in senso ambientale, sia il risultato di un compromesso; ad esempio l’incremento di alcuni composti delle benzine, come gli ossigenati, che possono contribuire alla riduzione delle emissioni di COV, comportano una riduzione del contenuto energetico e di conseguenza un incremento dei consumi e delle emissioni relative per garantire la stessa prestazione energetica.

Per quanto riguarda le emissioni di benzene che avvengono in camera di combustione, da test condotti nel corso dello svolgimento del programma Auto Oil (AUTO OIL, 1999) si è potuto constatare che il rilascio nell’aria di NO<sub>x</sub> e di COV, tra cui il benzene, dipende dal contenuto di ossigeno nel carburante, dal contenuto di zolfo, di aromatici, di olefine e dalla T<sub>90</sub>, temperatura a cui è avvenuta la separazione per distillazione del 90% dei componenti la miscela idrocarburica. In particolare, le emissioni di NO<sub>x</sub> possono essere ridotte attraverso l’innalzamento del tenore di aromatici, l’abbassamento delle olefine, dell’ossigeno, dello zolfo presenti nelle benzine e l’innalzamento del T<sub>90</sub>. D’altra parte i COV possono essere ridotti abbassando il tenore di aromatici, innalzando quello delle olefine, dell’ossigeno, abbassando il contenuto di zolfo e la T<sub>90</sub>.

Le olefine nelle benzine, composti aventi doppi legami nelle molecole, sono tra i più reattivi composti volatili emessi dai motoveicoli, infatti reagiscono molto velocemente con gli NO<sub>x</sub> in presenza di radiazione solare per formare ozono. Per questo ed altri

motivi, come la deposizione di gomme su parti del motore e le emissioni di dieni nei gas di scarico, il contenuto di olefine è controllato durante la produzione di benzina e può variare fino a 18% in volume.

L'aggiunta di composti ossigenati nella benzina determina una riduzione della emissione del monossido di carbonio e di COV, tra cui benzene e idrocarburi aromatici. Tale effetto è maggiore soprattutto per il parco auto sprovvisto di catalizzatore. Tuttavia, la presenza di tali composti ossigenati determina un incremento delle emissioni di composti carbonilici, formaldeide e acetaldeide, prodotti della decomposizione rispettivamente di metil terziar-butil etere (MTBE) e di etil terziar-butil etere (ETBE).

Inoltre durante la stagione invernale i composti ossigenati non vengono rimossi rapidamente in atmosfera urbana, ma subiscono una lenta fotodissociazione in troposfera. Altro aspetto negativo è che il rilascio di MTBE, in seguito a versamenti accidentali o a perdite da serbatoi interrati, può inquinare le falde acquifere, rendendo inutilizzabile l'acqua per usi idropotabili. Inoltre la decontaminazione delle falde risulta onerosa a causa della enorme difficoltà a biodegradarsi della molecola di MTBE (National Science and Technology Council, 1997).

Passando alle emissioni da perdite dai serbatoi e dai carburatori, il benzene emesso per fenomeni evaporativi è direttamente riconducibile alla percentuale stessa presente nel combustibile; una riduzione della percentuale di benzene nel combustibile riflette la diminuzione delle quantità emesse.

In aggiunta al contenuto di benzene nel combustibile, altri due parametri influenzano le emissioni evaporative: la tensione di vapore Reid (RVP), indice della tendenza della benzina a passare dalla fase liquida a quella vapore, ed il contenuto di MTBE, generalmente addizionato per mantenere la qualità ottanica nelle benzine e sopperire sia all'abbassamento del tenore di aromatici sia alla eliminazione del piombo tetraetile. Per quanto riguarda la RVP, una sua riduzione comporta una generalizzata riduzione dei COV da perdite evaporative a causa appunto della più bassa tendenza della benzina a passare in fase vapore. E' stato inoltre verificato sperimentalmente che la presenza di MTBE determina un abbassamento della tensione di vapore del benzene presente in miscela; ciò è dovuto prevalentemente ad interazioni molecolari.

La qualità ottanica, ossia il numero di ottano per una benzina, rappresenta la resistenza della stessa all'autoaccensione e, quindi, al fenomeno risultante del battito in testa, nel caso che questo indice scenda sotto 95. Una benzina avente un più alto numero di ottano può operare con un più alto valore del rapporto di compressione e quindi con una più alta efficienza termica, a cui corrisponde una minore emissione di COV, e quindi di benzene. La produzione di benzina con un più alto numero di ottano implica, però, un maggiore uso di energia nella raffineria, ovvero processi a più alto consumo energetico e quindi con un maggior rilascio di CO<sub>2</sub> nell'ambiente. Alcuni studi (CONCAWE, 1980) hanno mostrato che il miglior compromesso in termini di CO<sub>2</sub> emessa globalmente è la produzione di benzine con numero ottano di ricerca RON = 95.

Ulteriore elemento da considerare è la relazione tra consumi, contenuto energetico e presenza di composti ossigenati nelle benzine.

Per una data efficienza del motore, il consumo di combustibile è minore quando il suo potere calorifico è più alto. Questo comporta che l'aggiunta di composti ossigenati al combustibile, abbassandone il potere calorifico inferiore (p.c.i.), a parità di numero di ottano e di tragitto percorso, fa aumentare i consumi e le emissioni associate.

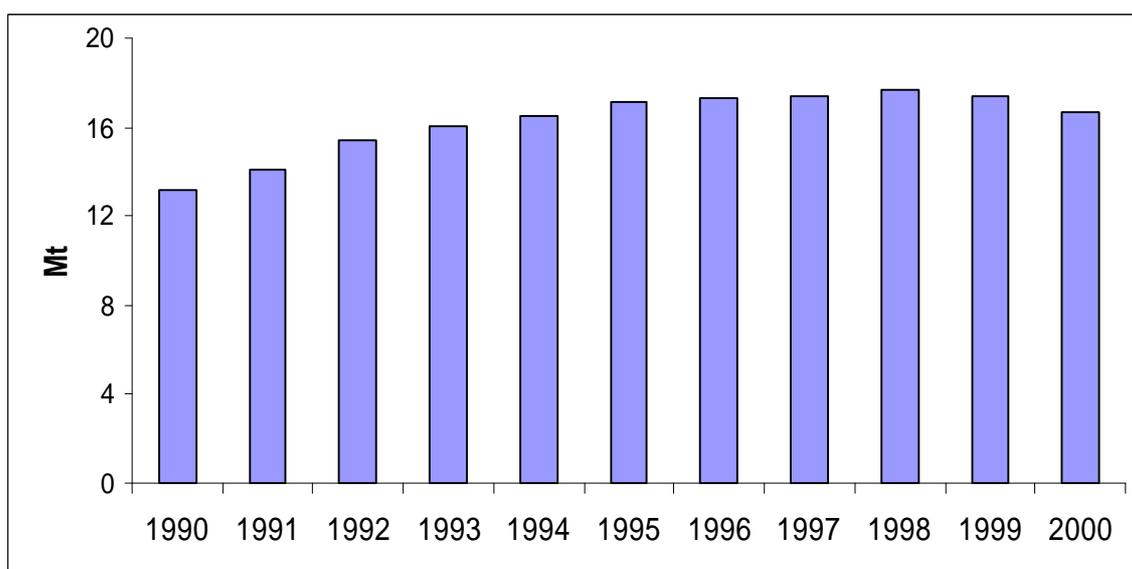
Anche la riduzione del contenuto di zolfo può diminuire le emissioni in atmosfera di inquinanti come COV, CO, NO<sub>x</sub>. Infatti lo zolfo è un forte deattivatore dei catalizzatori a tre vie, in particolare del sistema Palladio/Rodio e della sonda “lambda”, sensore per l’ossigeno, necessaria per regolare il rapporto aria/combustibile al valore stechiometrico, rispetto a quelli basati sul platino (Avella, 2000).

In conclusione la composizione delle benzine risulta determinante al fine di limitarne le emissioni nocive in atmosfera. A tal fine è stata emanata una direttiva europea, la Direttiva 98/70/CE del 13 ottobre 1998 relativa alla qualità delle benzine e del combustibile diesel, che regola i parametri chimico-fisici più significativi. Uno degli obiettivi primari è la riduzione dei cinque maggiori inquinanti organici tossici dell’aria: benzene, formaldeide, acetaldeide, 1,3-butadiene e idrocarburi policiclici aromatici (IPA), oltre che la generale riduzione di COV e di altri inquinanti inorganici tra cui i metalli pesanti.

Da un punto di vista economico la riformulazione delle benzine, attraverso l’aggiunta di ossigenati, il controllo di benzene, di aromatici, dello zolfo e della RVP, comporta necessariamente costi di produzione più elevati.

## 5.2 Fattori di emissione di benzene dal parco veicolare a benzina

Il parco automobilistico circolante nel territorio italiano dal 1985 al 2000, oltre ad avere avuto un incremento di circa il 50% (ACI, 2001), ha subito delle sostanziali modifiche tecnologiche sia per ragioni di risparmio energetico, con l’obiettivo di diminuire i consumi e migliorare le prestazioni, che per motivi prettamente ambientali, in particolare ridurre le emissioni nocive in atmosfera. Per quanto riguarda i consumi di benzina, l’incremento delle percorrenze complessive e del parco veicolare a benzina hanno comportato un aumento dei consumi, dal 1990 al 2000, pari al 27%. In figura 5.1 sono riportati i consumi delle benzine dal 1990 al 2000.

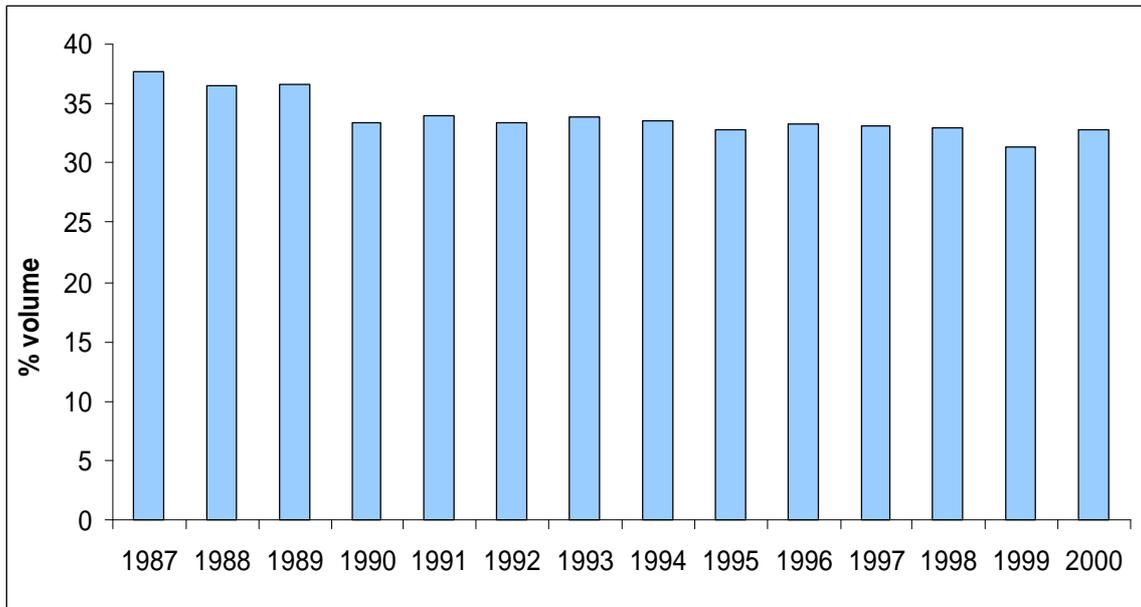


Fonte: MICA, anni vari

Figura n.5.1: Consumi di benzina in Italia (milioni di tonnellate)

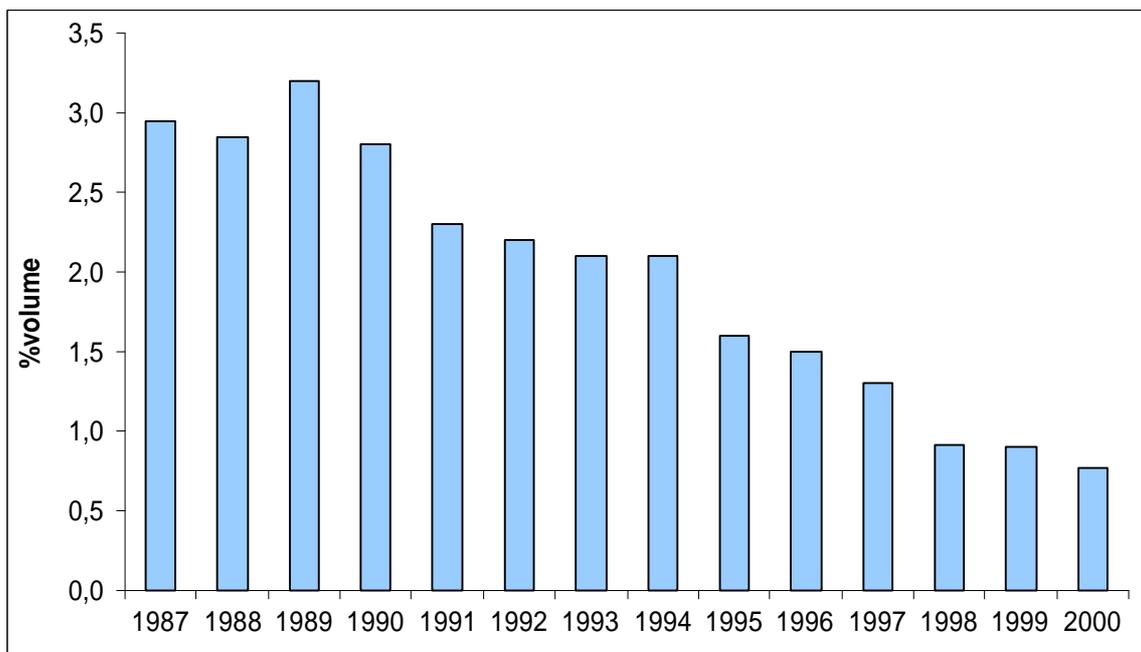
Per far fronte alle nuove tecnologie motoristiche e agli standard ambientali di qualità dell'aria sempre più restrittivi, si è resa pertanto necessaria una riformulazione dei combustibili, e quindi la modifica di alcuni processi di lavorazione delle raffinerie. In particolare sono state ridotte le quantità di idrocarburi aromatici e di benzene presenti nelle benzine.

Nella figura 5.2 si riporta la serie storica, dal 1987 al 2000, relativa alla percentuale in volume di idrocarburi aromatici contenuti nelle benzine mentre nella figura 5.3 si riporta la serie storica della percentuale in volume di benzene contenuto nelle benzine.



Fonte: Unione Petrolifera 2001

**Figura n.5.2: Quantità di idrocarburi aromatici presenti nelle benzine italiane**



Fonte: Unione Petrolifera 2001

**Figura n.5.3: Quantità di benzene presente nelle benzine italiane**

Analisi sperimentali condotte su motori a quattro tempi nel 1993 al Massachusetts Institute of Technology hanno evidenziato che al variare della composizione chimica del combustibile la distribuzione relativa delle specie chimiche emesse resta pressoché costante, pur variando la quantità totale delle emissioni in termini di COVNM allo scarico in funzione della diversa tecnologia con cui è costruito il veicolo (MIT, 1994).

Tuttavia nel rapporto CONCAWE sull'influenza del contenuto di benzene ed aromatici in relazione alle emissioni esauste (CONCAWE, 1996), vengono riportati i risultati delle analisi sperimentali condotte su un campione di 21 autovetture a benzina non catalizzate e 34 catalizzate in cui è stato misurato il benzene allo scarico, calcolato secondo il ciclo di guida ECE + EUDC, ciclo utilizzato per la verifica del rispetto dei limiti di emissione allo scarico in funzione del contenuto di benzene e di idrocarburi aromatici presenti in origine nel combustibile (CONCAWE, 1995).

Per le auto non catalizzate sono state riscontrate emissioni di benzene comprese tra 30 e 157 mg/km, con una media di 67,5 mg/km; per le auto catalizzate i valori di emissione variano tra 1,4 a 33,3 mg/km, con una media di 10,3 mg/km.

Tali valori sono compatibili con quelli ottenuti dall'Istituto motori di Napoli, sia pur su una sola prova effettuata su un autoveicolo catalizzato a tre vie, ALFA GTV 2.0.

In questo caso sono stati riscontrati valori di benzene allo scarico di 6 mg/km, con 1% di benzene in peso in origine e 35% di aromatici (Prati, 2001).

In considerazione di quanto sopra riportato, la quota di benzene associata alle emissioni complessive di COVNM (Hot+Cold+Evaporative) dal parco veicolare circolante in Italia è stata calcolata a partire dalle formule di correlazione del CONCAWE (CONCAWE, 1996).

Poiché tale formula fa riferimento al totale dei COV, è stato necessario scorporare il contributo del metano in termini percentuali in peso dei COV, utilizzando i valori di metano riportati in COPERT III (Ntziachristos, Samaras, 1999), al fine di ricavarsi i fattori di emissione del benzene, espressi come percentuale in peso dei COVNM, utilizzati per la realizzazione delle stime nazionali.

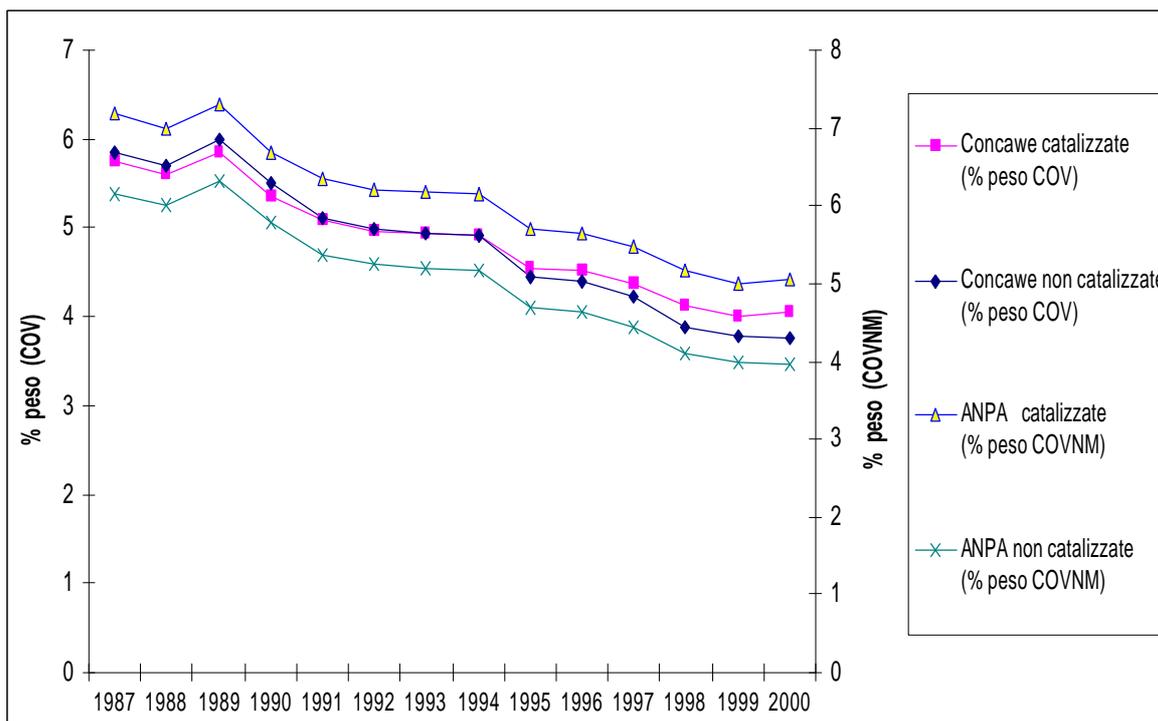
Nella figura 5.4 è riportata la serie storica dal 1987 al 2000 dei fattori di emissione di benzene espressi come percentuale in peso dei COV e dei COVNM, calcolati sia per le auto catalizzate che non catalizzate.

La serie dei fattori utilizzati per l'inventario nazionale presenta, per le auto catalizzate a benzina, una riduzione da circa il 7% in peso dei COVNM nel 1990 al 5% nel 2000.

Per quello che riguarda le auto non catalizzate il fattore di benzene passa da circa il 6% per il 1990 a meno del 4% dei COVNM per il 2000.

Tali fattori dovrebbero stabilizzarsi sui valori del 2000, in quanto il contenuto di benzene e di aromatici presenti in media nelle benzine nazionali, ha già raggiunto i valori previsti dalla normativa e riferiti alle benzine future.

Le emissioni di benzene da trasporto su strada, allo stesso tempo, continueranno nel prossimo futuro a ridursi in considerazione del rinnovo del parco circolante con i veicoli a minore emissione di COVNM.



Fonte : elaborazione APAT su dati Concawe e COPERT III

**Figura n.5.4: Fattori di emissione di benzene per le auto a benzina**

Per quanto concerne la determinazione dei fattori di emissione di benzene per i motori a due tempi, ciclomotori e motocicli, i dati a disposizione derivano da prove sperimentali condotte dall'Istituto Motori del CNR di Napoli (Prati et al., 2000), nel corso delle quali sono state misurate le emissioni di benzene di un campione di sedici tipologie di motori a due tempi, alimentate con due tipologie di combustibili, aventi uno lo 0,98 % e l'altro lo 0,7 % di benzene.

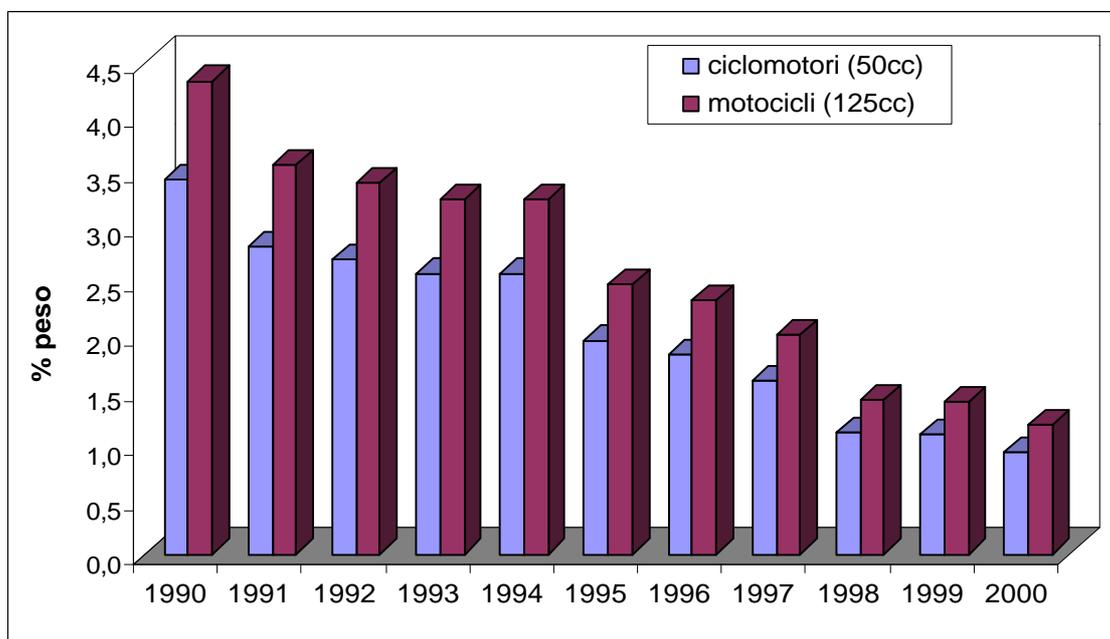
Si è osservato che le emissioni di benzene allo scarico sono dovute prevalentemente al combustibile incombusto, in particolare sono direttamente ricollegabili alla quota di benzene presente nel combustibile prima del processo di combustione, mentre solo una minima parte si forma in camera di combustione.

Nelle prove effettuate, le emissioni di benzene variano da 41 a 150 mg/km, nel caso di alimentazione con il primo combustibile, da 25 a 127 mg/km se si utilizza il secondo combustibile.

A partire sia dai risultati del lavoro del CNR, e considerando le medie percentuali di benzene presenti nelle benzine negli anni, sono stati elaborati i fattori di emissione per i motocicli da utilizzare nell'inventario. Nella determinazione della serie storica si è assunta una proporzionalità diretta tra la percentuale in peso di benzene rispetto ai COVNM totali allo scarico e la percentuale di benzene presente nel combustibile all'origine, considerato che i motori a 2 tempi emettono fino al 25% di benzina incombusta (Unione Petrolifera, 1998).

Nella figura 5.5 sono riportati i fattori di emissione di benzene, dal 1990 al 2000, espresse in termini di percentuale in peso sul totale dei COVNM, per i ciclomotori (minori di 50cc) e per i motoveicoli (maggiori di 50cc).

La riduzione dei fattori di emissione nel tempo, proprio perché strettamente correlata alla presenza di benzene nel combustibile, risulta molto più accentuata nelle moto piuttosto che negli autoveicoli. Per i ciclomotori il fattore di emissione passa da 3,4% in peso dei COVNM nel 1990 a 0,9% nel 2000. Per i motocicli il fattore di emissione passa da 4,3% nel 1990 a 1,2% nel 2000.



Fonte: Elaborazione APAT su dati Istituto motori CNR

**Figura 5.5: Fattori di emissione benzene di motoveicoli (% in peso COVNM)**

Ulteriori considerazioni utili alla individuazione di fattori di emissione per il benzene possono derivare dall'utilizzo di informazioni analitiche su altri parametri chimici.

In particolare, numerose campagne di monitoraggio della qualità dell'aria in ambiente urbano hanno mostrato una correlazione tra concentrazione di CO e benzene, si veda ad esempio lo studio dell'ARPA Emilia Romagna del 1999 (ARPAER, 1999).

Inoltre sono state trovate delle formule di correlazione che mostrano una relazione lineare tra concentrazione di CO e benzene in misure condotte nella città di Copenaghen tra maggio e dicembre del 1996 (NERI, 2000). Il CO, infatti, è un ottimo indicatore di combustione incompleta, effettuata cioè in condizioni sottostechiometriche, pertanto un indicatore di inefficienza dei catalizzatori.

Nella città di Copenaghen è stato riscontrato che a seguito della riduzione del 40% circa di benzene nel combustibile tra il 1994 e 1997, il rapporto tra la concentrazione di benzene e di CO è passato da 4,3 a 2,4, ovvero il benzene nelle emissioni si è abbattuto nella stessa proporzione. Ciò proverebbe che quello che si ritrova allo scarico dipende in proporzione diretta da quello che si riscontra in origine nel combustibile.

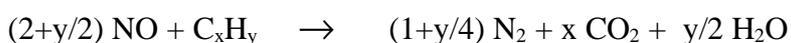
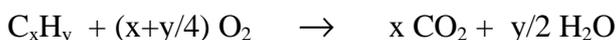
## 6. EFFICIENZA DEI SISTEMI CATALITICI DI ABBATTIMENTO

L'abbattimento di composti chimici gassosi originati da motori a combustione interna come i COVNM (incluso il benzene), il CO e gli NO<sub>x</sub> è strettamente legato ai problemi relativi al funzionamento ottimale dei sistemi catalitici, che hanno consentito la gran parte delle riduzioni di tali inquinanti.

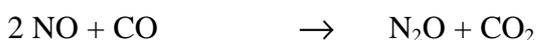
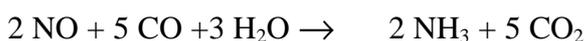
In questo paragrafo, dopo una breve descrizione del funzionamento dei catalizzatori e delle principali reazioni chimiche indotte, esamineremo alcune caratteristiche legate all'efficienza ed alla perdita di funzionamento dei catalizzatori per identificare gli aspetti critici in funzione della riduzione delle emissioni del benzene nel prossimo futuro.

Un sistema catalitico, in generale, è un dispositivo che favorisce determinate reazioni chimiche favorite da un punto di vista termodinamico, abbassandone l'energia di attivazione aumentando così la cinetica, nella fattispecie l'ossidazione dei COV a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, del CO a CO<sub>2</sub> e la riduzione degli NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub>.

In dettaglio le principali reazioni sono:

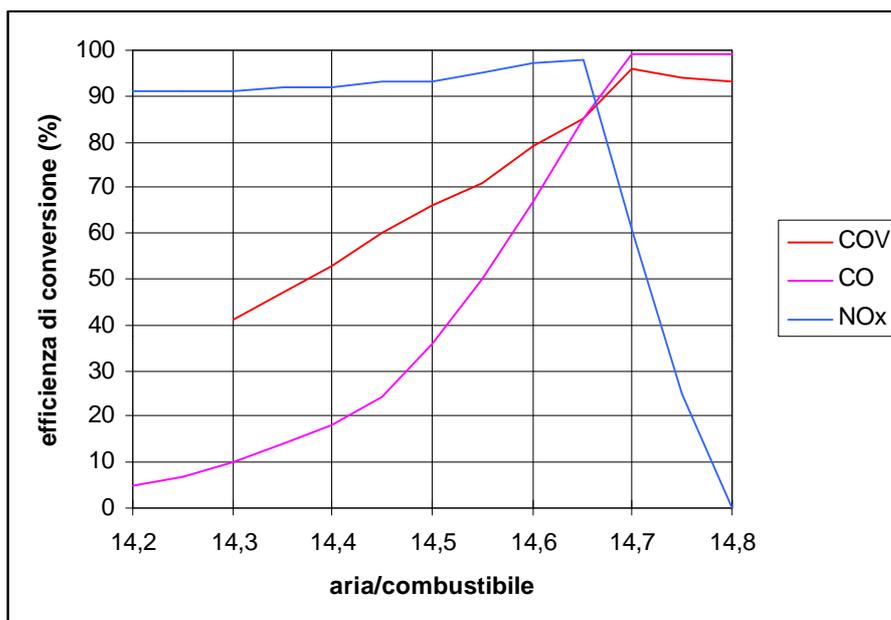


Allo stesso tempo avvengono reazioni indesiderate che comportano, in particolare, emissioni di NH<sub>3</sub> e N<sub>2</sub>O:



L'efficienza di conversione di questi gas è dipendente in misura considerevole dal rapporto aria/combustibile, che deve essere il più possibile costante al valore stechiometrico 14,6 della miscela gassosa all'ingresso del convertitore catalitico, valore in corrispondenza del quale si realizza la massima efficienza di combustione.

Nella figura 6.1 si possono osservare le curve di efficienza di conversione di COV, CO e NO<sub>x</sub> in funzione del rapporto aria/combustibile. Si può osservare che le efficienze di conversione sono massime intorno al valore stechiometrico e che deviazioni da questo valore di solo due decimi, sia in positivi che in negativo, comportano una riduzione sostanziale dell'efficienza per almeno uno degli inquinanti considerati.



Fonte: Kang, Grizzle., 2000

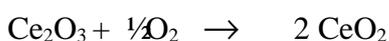
**Figura n. 6.1: Efficienza di conversione in condizioni stazionarie di un catalizzatore a tre vie**

Un convertitore catalitico non lavora in maniera efficiente se non raggiunge una temperatura sufficientemente alta che nella fattispecie si aggira intorno a 250°C– 300°C. Pertanto uno dei problemi che si pone la ricerca è di minimizzare le emissioni durante la fase di partenza a freddo dei veicoli a motore. Un parametro correntemente utilizzato per definire l'attività di un catalizzatore è la temperatura di light-off che è definita come la temperatura del gas reagente in ingresso al catalizzatore alla quale avviene il 50% di conversione degli inquinanti. Il riscaldamento del catalizzatore per giungere alla temperatura di light-off avviene in circa un minuto, durante il quale si ha l'emissione in atmosfera di circa il 60-80% della massa di idrocarburi in ingresso al catalizzatore (Heck, Farraute, 1995).

Un altro problema legato al funzionamento efficiente dei catalizzatori sono le fasi di transitorio (accelerazioni e decelerazioni dei veicoli). Infatti l'efficienza è massima solo in condizioni di guida stazionaria e a catalizzatore nuovo. Ad ogni fase di accelerazione o decelerazione si rende necessaria la regolazione del tenore di ossigeno nella miscela reagente in ingresso al catalizzatore; tale operazione è controllata dalla cosiddetta sonda "lambda", però il suo tempo di reazione caratteristico è superiore a 1 secondo. Il che vuol dire che ci vuole del tempo per aggiustare i parametri di combustione onde permettere una alta efficienza di conversione dei gas reagenti.

Pertanto per far fronte a queste variazioni di richiesta di ossigeno da parte della miscela reagente si rende necessario che il catalizzatore abbia capacità di immagazzinare questo gas e di utilizzarlo quando serve.

A questo fine si ricorre a composti chimici che hanno la capacità di immagazzinamento di ossigeno come il  $Ce_2O_3$  (ossido di cerio), secondo la seguente reazione:



Il cerio viene utilizzato in associazione con  $ZrO_2$  (ossido di zirconio) per accrescere la stabilità termica.

Oltre al cerio si possono usare altri composti, come NiO (ossido di nichel) ed FeO (ossido di ferro).

Il processo di deattivazione di un catalizzatore nel tempo, ovvero la perdita di funzionalità, è legato a diverse concause fra cui emergono senz'altro la sinterizzazione termica e l'avvelenamento.

La temperatura del catalizzatore può raggiungere valori molto alti, superiori a 800-1000°C specie in condizioni di carico elevato. Ciò causa un processo di sinterizzazione del catalizzatore con conseguente perdita della superficie attiva dove sono allocati i metalli nobili responsabili della conversione chimica gas dei reagenti.

Nei gas esausti vi sono molte sostanze chimiche che lentamente avvelenano il catalizzatore, reagendo direttamente con la sua parte attiva o semplicemente bloccandone fisicamente l'accessibilità ad altri composti. Ad esempio l'olio lubrificante, il combustibile e l'aria stessa contengono piccole frazioni di materia inorganica che negli anni si accumulano impedendo così al catalizzatore di funzionare. Così il fosforo e lo zinco, tipici componenti degli additivi degli oli lubrificanti, sono insieme allo zolfo tra quelle sostanze che causano seri danni al catalizzatore.

Il limite della reversibilità dei danni dipende dalla concentrazione di zolfo nella benzina, dalla composizione del catalizzatore, dalla sua geometria, dalla sua allocazione, dal sistema di controllo del flusso del combustibile, dalla calibrazione del sistema motore, dalla maniera in cui viene guidato il veicolo.

Lo zolfo tende ad aderire meglio sulla superficie del catalizzatore a temperature sotto i 500°C, facilmente riscontrabili nella guida urbana. Inoltre lo zolfo può penetrare nello strato di metallo nobile compromettendo la possibilità di immagazzinare ossigeno, con conseguente perdita di efficienza nella riduzione degli NO<sub>x</sub>.

In conclusione si possono quindi elencare quelle misure necessarie nel prossimo futuro, al fine di garantire l'efficienza dei catalizzatori e quindi la riduzione delle emissioni di benzene, soprattutto in previsione di un parco veicolare che sarà caratterizzato totalmente dalla presenza del catalizzatore.

Occorrerà, ad esempio, migliorare la composizione dei catalizzatori al fine di renderli efficienti già alle basse temperature, e questo avrà particolare rilevanza per le emissioni in ambito urbano.

La eliminazione dal mercato della benzina con il piombo e quindi della presenza di piombo, sia pur in tracce, anche dalla benzina "verde", contribuirà al miglior funzionamento del catalizzatore, in quanto come già sottolineato, i composti del piombo agiscono da deattivatori dello stesso.

Allo stesso fine è auspicabile l'immissione sul mercato di miscele combustibili originate da fonti rinnovabili, come i biofuels, le quali sono già prive alla fonte di metalli pesanti e di zolfo nonché di composti aromatici tra cui il benzene ed il toluene.

Le normative relative alle tecnologie dei veicoli ed alla composizione delle benzine, prevedono comunque un miglioramento delle caratteristiche chimico-fisiche dei combustibili, in particolare la riduzione del tenore di zolfo nelle benzine che dovrebbe arrivare fino a 50 ppm.

## 7. CONCLUSIONI

Il presente documento ha come obiettivo principale quello di fornire le stime relative alle emissioni del benzene in atmosfera, con particolare riferimento al territorio nazionale, complete di informazioni relative alle metodologie utilizzate per realizzare tali stime.

Si forniscono inoltre indicazioni generali sulla produzione industriale del benzene, sugli effetti sulla salute legati all'esposizione e approfondimenti relativi al rilascio nel settore dei trasporti e ai sistemi di abbattimento.

In sintesi dal documento si evidenzia che le emissioni di benzene in atmosfera stanno costantemente diminuendo. Nel periodo 1990-2000 le stime nazionali hanno mostrato una riduzione percentuale pari ad oltre il 60%. Tale riduzione è da attribuire prevalentemente al settore dei trasporti stradali, a causa della progressiva catalizzazione del parco auto e alla riduzione della percentuale di benzene contenuta nei carburanti.

Anche negli altri settori le riduzioni sono evidenti, anche se il loro peso relativo sul totale è comunque poco significativo.

Nel documento sono riportati i fattori di emissione utilizzati per le stime nazionali e le fonti di riferimento o le metodologie di elaborazione degli stessi necessarie per renderli applicabili alla realtà nazionale.

In relazione alle aspettative future ed agli scenari di emissione, sia pur in considerazione di continui incrementi delle percorrenze previste, le normative che introducono nuovi limiti di emissione per i veicoli introdotti nel mercato dopo il 2001 ed il 2006, e che indicano per le stesse date le composizioni delle benzine in termini di contenuto di zolfo, benzene ed aromatici, contribuiranno alla riduzione delle emissioni di benzene anche nei prossimi anni.

## **BIBLIOGRAFIA**

ACI, 2001, “Annuario Statistico – Automobilismo e Trasporti”, Direzione Centrale Coordinamento Centro Studi, Ufficio Statistica, Roma, 2001.

APAT, 2002, “Inventario delle emissioni”, disponibile su internet all’indirizzo [www.sinanet.apat.it](http://www.sinanet.apat.it).

ARPAER, 1999, ARPA Emilia Romagna sezione di Parma, “Studio su biossido di azoto e benzene in Parma mediante campionatori passivi, 8-13 febbraio 1998”.

Avella F., 2000, “Origine e contenimento dell’inquinamento da autoveicoli in relazione alla qualità dei carburanti”, Convegno Nazionale Traffico e Ambiente, Trento, 21-25 febbraio 2000.

AUTO OIL, 1999, “Auto Oil road transport base case, Italy”, DRI.

Carletti R., Romano D., 2002, “Assessing health risk from benzene pollution in an urban area”, Environmental, Monitoring and Assessment Vol. 80, 135-148.

Clayton G.D., Clayton F.E., 1981, “Patty's Industrial Hygiene and Toxicology”, Vol. 2A, 2B, 2C: Toxicology, 3<sup>rd</sup> ed. New York, John Wiley Sons, 1981-1982.

CONCAWE, 1980, “The rational utilization of fuels in private transport (RUFIT). Extrapolation to unleaded gasoline case”, report n. 8/80.

CONCAWE, 1995, “Motor vehicle emission regulation and fuel specifications in Europe and in the United States”, 1995 update, report n. 5/95.

CONCAWE, 1996, “The influence of gasoline benzene and aromatics content on benzene exhaust emissions from non-catalyst equipped cars, a study of European data”, report n. 96/51.

CORINAIR, 1988, “European Inventory of emissions of pollutants into the atmosphere”, Commission of the European Communities – CORINAIR project, DG XI, 30/3/1988.

EMEP/CORINAIR, 2001, “Atmospheric Emission Inventory Guidebook”, third edition, November 2001.

ENICHEM, 2001, comunicazione personale.

EPA, 1994, “Health Effects Notebook for Hazardous Air Pollutants”, EPA-452/D-95-00, PB95-503579, December 1994.

EPA, 1997, “Compilation of Air Pollutant Emission Factors”, AP-42, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC, October 1997.

Heck R.M., Farraute R.J., 1995, "Catalytic Air Pollution Control - Commercial Technology", Van Nostrand Reinhold, New York 1995.

IARC, 1974, "Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man", Geneva, World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, V7 211 (1974).

ICP, 2000, Rivista dell'industria chimica, ed. ERIS C.T. s.r.l., pag.15, Aprile 2000.

Kang J.M., Grizzle J.W., 2000, "Dynamic Control of a SI Engine with Variable Intake Valve Timing", IEEE Transactions on Control Systems Technology, VOL. XX, NO.Y. MONTH 2000.

MICA, Ministero Industria Commercio e Artigianato, "Bilancio Energetico Nazionale", anni dal 1990 al 2000.

MIT, 1994, "Current research at the energy laboratory MIT. Assessing regulatory strategies for controlling auto emissions", Cambridge, MA 02139 October 1993-March 1994.

National Science and Technology Council, 1997, Ufficio esecutivo del presidente degli Stati Uniti d'America, "Interagency assessment of oxygenated fuels".

NERI, 2000, Technical Report 309-2000 pag.16, Ministry of Environment and Energy, Denmark.

Ntziachristos L., Samaras Z., 1999, "COPERT III, Computer Programme to Calculate Emissions from Road Traffic – Methodology and Emission Factors", Final Draft, European Topic Centre on Air Emissions, Thessaloniki, July 1999, in: <http://vergina.eng.auth.gr/mech/lat/copert/copert.html> .

Ott W.R., Roberts J.W., 1998, "Everyday exposure to Toxic Pollutant", Scientific American, February 1998.

Prati M., Raponi M., Violetti N., 2000, "Regulated and benzene emissions of in-use two-stroke mopeds and motorcycles", presentato al convegno SAE, Detroit 6-9 marzo 2000, PAPER 2000-01-0862.

Prati M., 2001, comunicazione personale.

Saija S., Contaldi M., De Lauretis R., Ilacqua M., Liburdi R., 2000, "Le emissioni in atmosfera da trasporto stradale", ANPA, Serie Stato dell'Ambiente n. 12/2000.

Thienes C., Haley T.J., 1972, "Clinical Toxicology", 5<sup>th</sup> ed., Philadelphia, Lea and Febiger.

Verschuere K., 1983, "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals", Van Nostrand Reinhold, New York 1983.

UK Department of Environment, 1994, Expert panel on Air quality Atabdards: Benzene, HMSO, London, 1994.

Unione Petrolifera, 1997, "Il Benzene e la qualità dell'aria", Acqua-Aria, febbraio 1997.

Unione Petrolifera, 1998, "Benzene, rischi sanitari e ambientali e impegno dell'industria per la loro riduzione".

Unione Petrolifera, 2001, "Rapporto Ambientale 2000", dicembre 2001.

### Allegato 1: Emissioni di benzene in Italia dal 1990 al 2000

<b>Benzene (Mg)</b>	<b>1990</b>	<b>1991</b>	<b>1992</b>	<b>1993</b>	<b>1994</b>	<b>1995</b>	<b>1996</b>	<b>1997</b>	<b>1998</b>	<b>1999</b>	<b>2000</b>
<b>04 Processi produttivi</b>	<b>2240</b>	<b>2179</b>	<b>2087</b>	<b>1869</b>	<b>1915</b>	<b>1888</b>	<b>1890</b>	<b>1928</b>	<b>1846</b>	<b>1747</b>	<b>1666</b>
0401 Processi nell'industria petrolifera	538	541	561	497	491	486	506	500	451	382	406
0402 Processi nelle industrie del ferro e dell'acciaio	899	858	774	715	762	754	714	752	750	719	666
0403 Processi nelle industrie di metalli non ferrosi (alluminio)	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0404 Processi nelle industrie chimiche inorganiche (ammoniaca)	146	139	136	89	61	59	53	55	50	45	51
0405 Processi nelle industrie chimiche organiche	652	636	611	563	596	584	611	614	589	595	538
0406 Processi nelle altre industrie (pavimentazione con asfalto)	5	5	5	4	5	5	5	6	6	6	5
<b>05 Distribuzione combustibili fossili</b>	<b>639</b>	<b>571</b>	<b>582</b>	<b>590</b>	<b>602</b>	<b>472</b>	<b>398</b>	<b>281</b>	<b>144</b>	<b>99</b>	<b>50</b>
0505 Distribuzione di benzina	639	571	582	590	602	472	398	281	144	99	50
<b>06 Uso solventi</b>	<b>1361</b>	<b>1355</b>	<b>1323</b>	<b>1223</b>	<b>1209</b>	<b>1264</b>	<b>1267</b>	<b>1244</b>	<b>1238</b>	<b>1277</b>	<b>1283</b>
0601 Verniciatura	558	557	552	531	532	531	513	513	475	479	486
0602 Sgrassaggio, pulitura a secco, elettronica	95	89	86	72	62	59	56	53	51	48	47
0603 Sintesi o lavorazione di prodotti chimici	668	670	645	576	571	629	654	630	663	698	698
0604 Altro uso di solventi e relative attività (industria della stampa)	40	39	41	44	44	45	44	48	49	51	53
<b>07 Trasporti stradali</b>	<b>35294</b>	<b>33726</b>	<b>35519</b>	<b>34518</b>	<b>33110</b>	<b>27977</b>	<b>26357</b>	<b>23004</b>	<b>18146</b>	<b>15905</b>	<b>12267</b>
0701 Automobili	25237	24938	26429	25268	23834	20618	19326	16842	13742	11726	9380
0702 Veicoli leggeri < 3,5t	664	601	605	586	528	484	470	437	381	350	348
0703 Veicoli pesanti > 3,5t e autobus	35	35	35	33	33	33	32	33	30	30	29
0704 Motocicli e ciclomotori < 50 cm3	4943	4241	4366	4848	5150	4214	4161	3787	2758	2655	1662
0705 Motocicli > 50 cm3	900	787	814	765	764	588	570	501	373	402	321
0706 Motori a benzina - emissioni evaporative	3516	3125	3271	3019	2801	2040	1798	1404	862	741	527
<b>08 Trasporti off-road</b>	<b>7049</b>	<b>6007</b>	<b>5489</b>	<b>5085</b>	<b>5114</b>	<b>4316</b>	<b>4247</b>	<b>3694</b>	<b>2778</b>	<b>2683</b>	<b>2389</b>
0801 Militari	97	94	98	103	92	93	86	198	69	71	34
0802 Ferrovie	18	18	18	17	17	18	16	18	17	13	13
0803 Vie di navigazione interne	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
0804 Attività marittime	3639	3111	2951	2829	2884	2448	2409	2114	1617	1594	1460
0805 Aereoporti (LTO)	16	16	18	18	19	21	23	24	26	28	31
0806 Off-road Agricoltura	2535	2083	1692	1420	1406	1174	1178	859	672	606	517
0807 Off-road Foreste	309	279	293	284	284	217	203	176	123	122	104
0808 Off-road Industria	130	130	130	130	130	130	130	130	130	127	127
0809 Off-road Giardinaggio	303	274	287	279	279	213	199	173	121	120	102
<b>TOTALE</b>	<b>46583</b>	<b>43838</b>	<b>45001</b>	<b>43284</b>	<b>41951</b>	<b>35917</b>	<b>34159</b>	<b>30151</b>	<b>24151</b>	<b>21711</b>	<b>17656</b>

## **RINGRAZIAMENTI**

Si ringraziano l'ing. Giuseppe Riva del CESI (Centro Elettrotecnico Sperimentale Italiano) e l'ing. Franco Del Manso dell'Unione Petrolifera per il contributo alla revisione del documento e i suggerimenti forniti.