

Idrocarburi non metanici nell'atmosfera in prossimità di impianti di primo trattamento del greggio

Atmospheric non-methane hydrocarbons near plants of crude oil first treatment

Elisa Bustaffa,¹ Annamaria De Marinis Loiotile,² Genoveffa Farella,³ Stefania Petraccone,² Gianluigi De Gennaro,² Fabrizio Bianchi¹

¹ Unità di epidemiologia ambientale e registri di patologia, Istituto di fisiologia clinica, Consiglio nazionale delle ricerche, Pisa

² Dipartimento di biologia, Università degli Studi di Bari "Aldo Moro", Bari

³ Lenviros S.r.l., spin off dell'Università degli Studi di Bari "Aldo Moro", Molfetta (BA)

Corrispondenza: Elisa Bustaffa; elisa.bustaffa@ifc.cnr.it

RIASSUNTO

La continua espansione delle attività di perforazione ai fini dell'estrazione petrolifera in prossimità di aree abitate ha fatto sì che negli ultimi anni l'attenzione si focalizzasse sull'impatto di questo processo fortemente industrializzato sulla salute pubblica. Le comunità che vivono nei dintorni di impianti di questo tipo devono, infatti, fronteggiare diversi problemi, quali l'inquinamento atmosferico e acustico, la contaminazione del suolo e delle acque sotterranee, il traffico dei camion da e verso il sito, incidenti e malfunzionamenti all'interno dell'impianto.

In questo contesto, la valutazione del rischio per la salute è ostacolata dal fatto che l'esposizione alle sostanze chimiche presenti non può essere valutata in via definitiva, poiché non sempre si è a conoscenza di tutti i composti immessi nell'ambiente né delle loro concentrazioni, per non parlare del problema delle coesposizioni ad altri inquinanti.

Nonostante l'oramai conclamato e vasto interesse generato da questo argomento, ad oggi esistono pochi studi basati su popolazioni riguardanti gli effetti sulla salute delle comunità che vivono in prossimità dei siti di perforazione ed estrazione; ciò genera la necessità di condurre campagne di monitoraggio mirate e studi epidemiologici che verifichino l'eventuale esistenza e natura di *pattern* di malattie associati a tali attività.

La presente rassegna bibliografica individua, quindi, i principali inquinanti atmosferici presenti in prossimità di un impianto di primo trattamento del greggio e cerca di fornire un quadro generale delle loro potenziali sorgenti e caratteristiche.

Parole chiave: petrolchimico, raffineria, inquinamento atmosferico, idrocarburi non metanici

ABSTRACT

Recently, the continuous expansion of the drilling activity to oil extraction purposes in the proximity of residential areas has led to focus the attention on the impact of this highly industrialized pro-

cess on public health. In fact, people living near this kind of plants must cope with various problems, such as air and noise pollution, contamination of soil and groundwater, heavy traffic to and from the site, accidents and malfunctions in the plant.

In this context, the health risk assessment is hampered by the fact that exposure to chemicals cannot be definitively assessed due both to the inability in defining type and concentrations of all the compounds released into the environment and to the problem of the coexposure to other pollutants.

Despite the now overt and widespread interest generated by this subject, to date there are not so many studies based on populations regarding health effects on the communities living in the vicinity of drill and extraction sites, and this creates the need to conduct monitoring campaign and epidemiological studies that verify the possible existence and nature of pattern of diseases associated with these activities. This review identifies the main atmospheric pollutants in the vicinity of a plant of first crude oil treatment and seeks to provide an overview of their sources and their characteristics.

Keywords: petrochemical, refinery, atmospheric pollution, non-methane hydrocarbon

Cosa si sapeva già

- Gli idrocarburi non metanici sono idrocarburi leggeri, contenenti da 2 a 12 atomi di carbonio.
- Oltre a essere i precursori chiave dell'ozono troposferico, sono tra i principali inquinanti emessi da impianti petrolchimici e raffinerie e possono essere liberati anche durante le fasi di perforazione ed estrazione del greggio.

Cosa si aggiunge di nuovo

- Questa rassegna riguarda i principali composti organici volatili emessi da impianti di primo trattamento del greggio, ne descrive le altre sorgenti (traffico veicolare), le loro caratteristiche e l'effetto imprevisto della formazione dell'ozono troposferico.

INTRODUZIONE

L'Italia possiede discrete riserve di petrolio e gas naturale dislocate lungo una sorta di mezzaluna che segue il fianco orientale dell'Appennino, dalla Pianura Padana fino a Molise, Basilicata e Puglia, toccando la Calabria ionica e arrivando in Sicilia, tra Siracusa e Ragusa. In particolare, Puglia e Basilicata rappresentano la maggiore realtà italiana in quanto a produzione di idrocarburi, che si attesta a circa 82.600 barili di olio e quasi 4 milioni di metri cubi di gas al giorno.¹

Nel 2013, l'Italia ha visto una produzione giornaliera media di petrolio di 113.000 barili al giorno (bbl/g), collocandosi al quarto posto in Europa fra le nazioni produttrici, dietro a Norvegia (1.835.000 bbl/g), Regno Unito (860.000 bbl/g) e Danimarca (175.000 bbl/g), e davanti alla Romania (89.000 bbl/g). La stima di 582 milioni di barili di riserve provate di petrolio colloca il nostro Paese al quarto posto nella graduatoria europea assieme alla Romania (600 milioni di barili), dietro a Norvegia (5.825 milioni di barili), Regno Unito (2.956 milioni di barili) e Danimarca (805 milioni di barili) e davanti all'Ucraina (395 milioni di barili).²

Negli ultimi decenni, lo sviluppo delle tecnologie di perforazione ed estrazione ha facilitato il raggiungimento delle riserve di olio e gas naturale, tant'è che tali attività, compresa la prima lavorazione del greggio in impianti di desolforazione, avvengono oramai sempre più vicino ai luoghi in cui le persone vivono e lavorano, aumentando così la probabilità di esposizione alle sostanze inquinanti emesse. Queste attività, infatti, sono caratterizzate da varie fonti di fattori di stress fisico (rumore, luce, vibrazioni) da emissioni di sostanze tossiche che danno origine a inquinamento atmosferico e a un conseguente impoverimento della qualità dell'aria.³ Anche se i composti fossero chiaramente identificati nell'ambiente, gli effetti delle miscele e gli effetti a basse concentrazioni sarebbero di difficile valutazione. Inoltre, le aree caratterizzate da un'intensa attività di perforazione hanno pozzi abbastanza vicini tra loro, così che il rischio non può essere modellato considerando una semplice fonte puntuale, ma devono essere considerate più fonti puntuali di rischio.^{4,5}

Poiché l'estrazione e la prima lavorazione del greggio vengono, ad oggi, effettuate in aree popolate, senza una valutazione completa dei rischi per la salute di coloro che risiedono in queste zone e che sono oramai diventati integratori biologici delle sostanze chimiche rilasciate da questa tipologia di attività industriale,^{4,5} gli obiettivi principali della rassegna sono quelli di individuare i principali inquinanti emessi da tali attività, fornire una visione di insieme di questi composti individuandone le altre potenziali sorgenti ed eventuali effetti collaterali della loro presenza

in atmosfera, come la produzione di ozono troposferico. In particolare, i composti organici volatili (COV), soprattutto gli idrocarburi non metanici (*non-methane hydrocarbons*, NMHCs) risultano i composti chimici ai quali prestare maggiore attenzione all'interno di un impianto di primo trattamento del greggio, poiché alcuni sono classificati come cancerogeni o potenziali cancerogeni per l'uomo dall'Agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (IARC).

Al fine di individuare i possibili rischi sulla salute umana in queste aree, si rende necessario un approccio epidemiologico che analizzi gli effetti sulla salute dell'uomo in prossimità di aree di estrazione e di lavorazione del petrolio caratterizzate dalla presenza, oltre che di pozzi, anche di impianti di primo trattamento del greggio.

PRINCIPALI INQUINANTI EMESSI DA IMPIANTI ESTRATTIVI E DI PRIMO TRATTAMENTO DEL GREGGIO

Le attività estrattive e gli impianti di primo trattamento del greggio sono fonti emissive di inquinanti e si trovano spesso a ridosso dei centri abitati. È, quindi, fondamentale individuare i potenziali inquinanti emessi e i loro effetti sulla salute delle popolazioni residenti interessate. Per perseguire tali obiettivi, la seguente rassegna prenderà in considerazione studi che valutano la qualità dell'aria in prossimità di pozzi petroliferi e raffinerie, sia perché in letteratura non esistono studi di monitoraggio dell'aria in prossimità di impianti di primo trattamento del greggio, sia perché questa tipologia di impianto ha un'attività in comune con le raffinerie, ovvero il processo di primo trattamento. Questa operazione viene effettuata "a bocca di pozzo", cioè in fase di estrazione, ma viene ripetuta più accuratamente prima di qualsiasi lavorazione in raffineria. In particolare, il petrolio estratto può essere direttamente convogliato in raffineria mediante oleodotti oppure passare preventivamente in un impianto di primo trattamento, ovvero un centro di raccolta oli, per poi essere trasferito in raffineria. Il fluido estratto dal giacimento è una miscela multifase, ossia contenente diverse proporzioni delle tre fasi (oleosa, acquosa e gassosa). Il processo di primo trattamento si basa sulla separazione trifase del petrolio grezzo dal quale vengono estratti gas, petrolio grezzo trattato e acqua. All'uscita dei separatori il petrolio grezzo è inviato alle colonne di stabilizzazione e, da qui, viene stoccato in serbatoi a tetto galleggiante in attesa della spedizione in raffineria mediante oleodotto. Il gas di media e bassa pressione associato all'olio, separato all'ingresso in stabilimento e contenente acido solfidrico, è convogliato e inviato agli impianti di desolforazione da cui si ottiene gas desolforato che viene inviato a una colonna di disidratazione,

dove cede l'acqua contenuta. Il gas desolfurato e disidratato viene successivamente raffreddato per eliminare le frazioni più pesanti, quindi viene compresso e conferito alla rete di distribuzione nazionale. L'acqua di strato, separata dal grezzo previo trattamento, è raccolta in serbatoi e reiniettata nel pozzo.

Le operazioni che avvengono nelle raffinerie e negli impianti di primo trattamento sono associate all'emissione in atmosfera dei COV, in particolare di NMHC, principalmente originati dai processi produttivi, dai serbatoi di stoccaggio, dai gasdotti e dalle aree di scarico.⁵⁻⁷ Nelle raffinerie, in particolare, le operazioni più critiche durante le quali possono avvenire emissioni diffuse sono la movimentazione dei prodotti, il riempimento e lo svuotamento di serbatoi e il trattamento delle acque di scarico industriali.⁷ Queste operazioni avvengono anche negli impianti di trattamento del greggio; tuttavia, nelle raffinerie vengono stoccati anche i prodotti della distillazione e le acque di scarico provengono anche dai processi industriali. Un'altra sorgente di inquinanti è rappresentata dalle torce di sicurezza, presenti sia negli impianti di trattamento oli sia nelle raffinerie.

I COV sono importanti inquinanti *outdoor*, ma anche *indoor*, dove sono prodotti dall'evaporazione a temperatura ambiente di pitture, legno, tessuti, detersivi, deodoranti, cosmetici, arredamenti, rivestimenti di pavimenti/pareti; i loro livelli *indoor* possono talvolta risultare più elevati di quelli *outdoor*.^{9,10} I COV sono, inoltre, considerati importanti inquinanti atmosferici, rivestono un ruolo fondamentale nel sistema terrestre¹¹ e vengono emessi da fonti sia antropogeniche sia biogeniche.¹² Le fonti antropogeniche più importanti sono correlate alle emissioni convogliate da impianti termici industriali e domestici, alle emissioni da traffico e alle emissioni convogliate e diffuse da cicli produttivi. I composti biogenici vengono, invece, emessi dalla vegetazione (isoprene, monoterpeni, sesquiterpeni e composti ossigenati), dagli oceani (ioduro di metile, nitrato di metile, dimetil solfuro) e dai suoli (solfuro di carbonile). In alcune regioni le fonti biogeniche possono contribuire in modo sostanzioso alla quantità di COV totali presenti, mentre nell'atmosfera urbana questo contributo è solitamente inferiore se confrontato con le emissioni antropogeniche.¹³

Gli NMHC rappresentano la sottoclasse principale dei COV: sono idrocarburi leggeri, contenenti cioè dai 2 ai 12 atomi di carbonio,¹⁴ costituiscono la classe principale di inquinanti organici, alcuni sono i precursori chiave dell'ozono (O₃) nell'atmosfera¹⁵⁻¹⁷ e possono influire in modo significativo sulla fotochimica atmosferica e sulla salute umana.¹⁸⁻²⁰ Gli NMHC possono essere categorizzati in due ampie classi: naturali e antropogenici. I primi contribuiscono per il 69% alle emissioni totali di NMHC, mentre il

rimanente 31% è fornito dalle sorgenti antropogeniche.²¹ Nelle industrie petrolchimiche, la maggior parte dei composti organici deriva da frazioni del petrolio e da pochi idrocarburi di base, quali metano, etano, propano, benzene, toluene e xilene.^{22,23} Nelle raffinerie, infatti, avviene la separazione fisica, termica e chimica del petrolio greggio (miscela di idrocarburi di diverso peso molecolare, soprattutto idrocarburi paraffinici e naftenici) nei suoi componenti, detti tagli, successivamente trattati fino all'ottenimento di prodotti commerciali. Questi ultimi possono essere di tre tipologie:

1. carburanti per autotrazione (benzina, gasolio, GPL) e per aerei (cherosene);
2. prodotti finiti come solventi, oli lubrificanti, grassi, cera, vaselina, asfalto e coke;
3. materie prime per le industrie chimiche come nafta, etano, propano, butano, etilene, propilene, butilene, butadiene, benzene, toluene e xilene.

Le fonti principali di inquinanti in queste tipologie di impianti sono rappresentate dalle emissioni che hanno luogo durante i processi di combustione, riscaldamento e raffinazione.²⁴ All'interno di una raffineria, le emissioni di COV possono generarsi durante numerose fasi, a seguito, per esempio, di evaporazione di idrocarburi dovuta a un difetto di tenuta delle varie apparecchiature e dei serbatoi di contenimento. Le operazioni più critiche durante le quali possono avvenire emissioni diffuse sono la movimentazione dei prodotti, il riempimento e lo svuotamento di serbatoi e il trattamento delle acque di scarico industriali.⁷ Le emissioni diffuse di inquinanti gassosi possono provenire anche dai serbatoi a tetto galleggiante e a tetto fisso, dalle vasche API (*American Petroleum Institute*) (in cui avviene la fase preliminare di trattamento delle acque di scarico industriali dove i prodotti oleosi più leggeri sono separati dall'acqua e recuperati mediante distillazione a pressione atmosferica, detta *topping*) e dai flottatori (in cui avviene la seconda fase del trattamento delle acque di scarico). Anche le torce contribuiscono alle emissioni di CO₂, CO, NO_x, SO_x e in maniera significativa alle emissioni dei COV.²⁵ La composizione di tali emissioni dipende principalmente dalla composizione del gas inviato in torcia e dall'efficienza di combustione che avviene mediante un bruciatore, collocato sulla sommità del camino di scarico, con l'innesco di una fiamma pilota, fortemente influenzata dalla presenza del vento. Le torce sono, infatti, sistemi di sicurezza che possono essere utilizzati quando si verificano blocchi di impianti per mancanza di energia elettrica, di aria, di acqua di raffreddamento, o a seguito di altre disfunzioni che possono determinare un aumento della pressione oltre i limiti consentiti dalle norme di sicurezza.²⁵ In questi casi i composti gassosi presenti nei vari

impianti, previa separazione delle specie solide e liquide, fluiscono al sistema di *blow down* (torce), dove sono combuste sulla sommità utilizzando l'ossigeno atmosferico.²⁵ Quando ciò accade, la manifestazione più evidente è l'elevata luminosità della fiamma, dovuta alla presenza di particelle carboniose e idrocarburi policiclici aromatici (IPA) che ad alta temperatura emettono fortemente nel visibile. Quando poi la temperatura si abbassa, le particelle carboniose non emettono più nel visibile e ciò che rimane molto appariscente è il caratteristico fumo nero da esse provocato.²⁵ Queste particelle carboniose si originano in seguito alla reazione di *cracking* e polimerizzazione ad alta temperatura e in ambiente riducente. Poiché la combustione in torcia non avviene in maniera controllata (insufficiente tempo di permanenza a elevata temperatura, insufficiente apporto di ossigeno), essa può determinare la produzione anche di numerosi altri prodotti di combustione incompleta.²⁵ L'eventuale presenza nei gas inviati alle torce di composti aromatici e di composti solforati, azotati o clorurati, anche cancerogeni, può determinare un ulteriore peggioramento della situazione ambientale.²⁵ La parte relativa alle torce di *gas flaring* (GF) verrà trattata in modo più approfondito nel paragrafo seguente.

In base alle considerazioni precedenti è, quindi, necessaria una costante attività di monitoraggio della qualità dell'aria in zone caratterizzate dalla presenza di tali impianti, così come riportato da numerosi lavori presenti in letteratura.^{5,6,26-28}

In particolare, risulta molto interessante uno studio di monitoraggio delle concentrazioni dei COV in prossimità di una raffineria e di un complesso petrolchimico situati a Izmir, Turchia.²² In questo studio, l'1,2-dicloroetano è risultato il composto più abbondante, seguito da alcol etilico e acetone. All'interno di un complesso petrolchimico, l'1,2-dicloroetano viene sintetizzato nel ciclo produttivo del cloruro di vinile come composto intermedio a partire da etilene e Cl₂ ed è, inoltre, un additivo per le benzine utilizzato nelle raffinerie come *scavenger* per il piombo (tabella 1).²⁹ La concentrazione media di 1,2-dicloroetano misurata a Izmir (9,51 parti per milione in volume – ppbv) è più alta dei valori precedentemente riportati in prossimità di un complesso petrolchimico in Corea (2,1 ppbv).³⁰ Per quanto riguarda l'esano, il valore medio rilevato in prossimità della raffineria e del complesso petrolchimico a Izmir (0,88 ppbv)²² risulta inferiore a quello rilevato vicino a un complesso petrolchimico nell'area di Ulsan, Corea (3,5 ppbv),³⁰ mentre è simile a quello misurato in prossimità di una raffineria nella città di Corinto, Grecia (1,46 ppbv).⁵ Nello studio greco è, inoltre, emerso che gli idrocarburi aromatici totali (benzene, toluene, etilbenzene, trimetilbenzeni e xileni; 3,89 ppbv) sono più

abbondanti degli idrocarburi totali saturi (esano, eptano, ottano; 2,36 ppbv). In Grecia, poi, il toluene è risultato il più abbondante tra tutti gli idrocarburi misurati (1,67 ppbv), mentre l'esano il più abbondante tra gli idrocarburi saturi (1,46 ppbv), seguito dall'eptano (0,50 ppbv) (tabella 1). Tali concentrazioni si spiegano facilmente considerando che gli idrocarburi aromatici (BTEX) sono tipici prodotti di combustione dei derivati del petrolio, mentre gli idrocarburi saturi derivano principalmente dall'evaporazione di prodotti oleosi e di solventi organici.^{5,31} In questo studio è molto interessante il confronto tra le concentrazioni medie degli idrocarburi aromatici totali (benzene, toluene, etilbenzene, xileni e trimetilbenzene) e le concentrazioni medie degli idrocarburi saturi (esano, eptano e ottano), misurate in prossimità della raffineria e in due centri urbani, Atene e Tessalonica.⁵ Il confronto di questi valori indica che i livelli di idrocarburi in prossimità della raffineria sono piuttosto bassi, soprattutto per quanto concerne gli idrocarburi aromatici. Bisogna tenere conto del fatto che le misure nei centri urbani di Atene e Tessalonica sono state effettuate in prossimità di una strada caratterizzata da elevato traffico. Il livello di idrocarburi aromatici in prossimità della raffineria è almeno di un ordine di grandezza inferiore rispetto alle concentrazioni misurate nel centro di Tessalonica e Atene.⁵ Tuttavia, la raffineria è responsabile per quasi la metà dei BTEX misurati nell'area circostante, il che suggerisce che per quanto riguarda la qualità dell'aria non ci sono problemi derivanti dalla presenza di idrocarburi intorno a questa particolare raffineria. Anche il livello degli idrocarburi saturi misurati in prossimità della raffineria è 2 o 3 volte inferiore rispetto a quello misurato nel centro di Atene e Tessalonica.⁵ In questo studio la raffineria rappresenta una sorgente di idrocarburi ed è responsabile delle concentrazioni di idrocarburi saturi a parecchi chilometri sottovento, che sono sei volte più elevate dei livelli di *background* stimati per gli idrocarburi saturi e due volte più elevate per gli idrocarburi aromatici. Il livello relativamente alto dei valori di *background* degli idrocarburi aromatici può essere attribuito alle emissioni da traffico provenienti dalla vicina strada nazionale, dal momento che i BTEX rappresentano una quota importante degli scarichi delle auto.⁵

Dallo studio condotto presso una raffineria situata in Valle Galeria (Roma) è emerso che i composti più abbondanti tra quelli misurati sono gli alcani C₄ e C₅ (C₂-C₃ non sono stati analizzati perché troppo volatili per il metodo utilizzato): iso-pentano, n-pentano, n-butano e n-esano rappresentano il 70% degli idrocarburi C₄-C₁₀.²⁷ Tra i composti elencati, l'n-butano è risultato il composto più abbondante (valore medio diurno: 32,52 ppbv), seguito dall'iso-pentano (valore medio diurno: 25,82 ppbv).²⁷ In uno studio

AREA GEOGRAFICA	SORGENTE EMISSIVA	PERIODO CAMPIONAMENTO	SITO CAMPIONAMENTO	MODALITÀ CAMPIONAMENTO	MODALITÀ ANALISI	COMPOSTI	CONCENTRAZIONI MEDIE GIORNALIERE (PPBV)	RFI.
Izmir (Turchia)	Raffineria. Complesso petrolchimico	settembre 2000 settembre 2001	3 siti: • a Sud-Ovest rispetto agli impianti; • tra i due impianti; • vicino a un'area abitata vicino all'impianto petrolchimico. Tutti e 3 i siti si trovano intorno al complesso petrolchimico e alla raffineria, a circa 60 km dalla città di Izmir.	Assorbimento a carbone attivo	GC-FID	8 COV: • 1,2-dicloroetano; • alcol etilico; • acetone; • etilacetato; • alcol n-butilico; • butilacetato; • n-esano; • metilisobutilchetone	9,51±14,70 15,66±18,47 9,86±12,73 4,8±9,63 4,55±7,69 1,37±1,56 1,16±1,42 0,68±0,90	Cetin 200322
Ulsan (Corea)	Complesso petrolchimico	3-15 giugno 1997	2 siti: • nel centro di Ulsan a circa 200 m da una strada a 4 corsie e a circa 5,5 km del complesso petrolchimico; • nell'area industriale al limite Nord del complesso petrolchimico.	Canister	GC-FID	Idrocarburi C ₂ -C ₉ , tra i 20 più abbondanti: • toluene; • n-esano; • 1,2-dicloroetano; • benzene	3,9±0,9 3,5±2,1 2,1±1,6 2,1±0,8	Na 200130
Corinto (Grecia)	Raffineria	Campionamento settimanale nei mesi di febbraio, maggio, settembre e ottobre 1997	6 siti: • 5 siti a 3 km dal centro della raffineria, posizionati nelle direzioni E, NE, N, NO e O; • 1 sito a 8 km dalla raffineria in direzione SO.	Assorbimento a carbone attivo	GC-FID	• esano; • epiano; • ottano; • benzene; • toluene; • etilbenzene; • m,p-xileni; • o-xilene; • 1,3,5-trimetilbenzene	1,46±4,43 0,50±1,13 0,29±0,52 0,81±0,70 1,67±1,43 0,31±0,34 0,72±0,71 0,63±0,68 0,14±0,22	Bamberger 20155
Roma (Italia)	Raffineria	19-25 luglio 2003	2 siti: • a Nord rispetto all'inceneritore dei rifiuti ospedalieri: il sito si trova tra il confine della raffineria e la strada principale che attraversa l'area, a circa 2 km sia dal centro della discarica (Est) sia dal cammino dell'inceneritore municipale (Sud); • a Sud dell'inceneritore dei rifiuti ospedalieri: il sito si trova all'interno di una fattoria, a circa 1,5 km a Sud del cammino dell'inceneritore comunale e a 3 km a Sud sia della raffineria sia della discarica comunale.	Assorbimento a carbone attivo	GC-FID	44 COV; i più abbondanti: • n-butano; • n-pentano; • n-esano; • toluene; • benzene	32,52 25,82 6,89 0,96 0,75	Gaiazzo 200527
Terragona (Spagna)	Raffineria	marzo 2006 febbraio 2007	7 siti: • 4 siti in area urbana: centro città, vicino al porto, area residenziale, centro storico; • 3 siti in area industriale: all'interno del complesso industriale molto lontano dalla strada, a sud della zona industriale, a nord dell'area industriale vicino alla raffineria.	Assorbimento a carbone attivo	GC-MS	66 COV; i più abbondanti: • xileni; • etilbenzene; • benzene; • toluene	33,41 4,05 15,09 4,38 9,55	Ras 201022
Salamanca (Messico)	Raffineria	21 febbraio 2003 9 marzo 2003	5 siti: • strada principale di Salamanca: 2 km a Ovest della raffineria e dell'impianto termico; • 7 km a Sud-Ovest della raffineria e della centrale elettrica e a 200 m da una strada utilizzata principalmente da mezzi pesanti; all'interno dell'Università, a 400 m da una strada a 4 corsie con traffico leggero e pesante; • 22 km a Nord-Est di Salamanca in un'area commerciale con edifici di 4/6 m con moderato traffico veicolare; • 6,5 km a Nord di Salamanca in area aperta con campi di grano.	Canister	GC-MS	Circa 200 COV; i più abbondanti: • propano; • n-butano; • toluene; • n-pentano	27,0±11,4 11,6±4,9 5,4±2,4 6,8±3,1	Vega 201133
Denver (Colorado)	Pozzi petroliferi	marzo-giugno 2013	7 siti: • 5 siti in abitazioni nella città di Erie, in cui le 5 case distano dal pozzo più vicino 105, 125, 165, 206 e 424 m, rispettivamente; • 1 sito a Nord di Erie: il pozzo più vicino dista 206 m; • 1 sito nei terreni agricoli a metà strada tra Erie e Longmont: il pozzo più vicino dista 335 m.	Canister	GC-FID	30 campi; gli idrocarburi più abbondanti: • etano; • propano; • n-butano; • n-pentano; • n-pentano; • esano	27,0 18,5 8,09 2,98 2,55 1,12	Thompson 201435
Kaohsiung (Taiwan)	Raffineria	aprile-maggio 2001	26 siti: • 22 siti all'interno e in prossimità della raffineria: 2 presso l'inceneritore, 1 presso i serbatoi di stoccaggio dei residui di combustione, 3 in prossimità dell'impianto di depurazione delle acque, 7 al confine della raffineria, 1 presso il serbatoio di petrolio, 3 presso l'unità di desolfurazione, 1 presso l'unità di estrazione aromatica, 3 presso l'impianto di nafta cracking; • 4 siti in zone residenziali, situate a Nord, Est e Ovest	Canister	GC-FID	11 COV; i più abbondanti: • etilene (mattina); • propene (mattina)	369 (inceneritore); 193 (serbatoio di petrolio); 112 (zona residenziale); 105 (unità di nafta cracking) 203 (inceneritore); 200 (unità di nafta cracking); 61,3 (serbatoio di petrolio); 46,6 (zona residenziale)	Wu 199541

ppbv: parti per milione in volume / parts per billion by volume; GC-FID: gas chromatography flame ionization detector; GC-MS: gas chromatography mass spectrometry; COV: composti organici volatili / volatile organic compounds

Tabella 1. Metadati relativi alle campagne di monitoraggio sulla qualità dell'atmosfera in prossimità di impianti petrolchimici e raffinerie. **Table 1.** Metadata of monitoring campaigns on air quality carried out close to petrochemical plants and refineries.

effettuato in prossimità di una raffineria in Spagna, l'isopentano è l'idrocarburo più abbondante con una concentrazione massima di 33,41 ppbv, seguito dall'etilbenzene con una concentrazione massima di 15,09 ppbv (tabella 1).³² Nello studio condotto a Salamanca, un'area urbana a 2 km da una raffineria in Messico, i composti più abbondanti misurati sono propano, n-butano, toluene e i-pentano (emessi durante i processi di combustione).³³ In particolare propano ed n-butano sono composti associati all'ampio uso di GPL per cucinare, mentre toluene e i-pentano sono dovuti sia al traffico veicolare sia alle emissioni da parte delle industrie (tabella 1).³³ In questo studio, i valori dei COV misurati sono stati confrontati con quelli di alcune città del Messico, anche se i campionamenti sono stati effettuati in momenti diversi. Dal confronto è emerso che le concentrazioni osservate a Salamanca erano simili a quelle di alcune città del Messico. Per quanto riguarda la distribuzione dei COV per tipo, si è osservato lo stesso ordine di abbondanza (alcani>aromatici>olefine), sebbene la concentrazione di olefine a Salamanca sia due volte quella misurata nelle città del Messico. Inoltre, propano ed n-butano risultano le specie più abbondanti nell'atmosfera delle città messicane,³⁴ con concentrazioni simili a quelle osservate in questo studio.³³

Infine, in un recente studio condotto in una zona residenziale situata a circa 400 m di distanza da pozzi petroliferi in Colorado³⁵ sono stati misurati gli NMHC, mentre non sono stati presi in considerazione né i carbonili, né i composti NMHC alogenati od ossigenati, poiché precedenti studi in questo sito hanno stabilito che gli alcani costituiscono la frazione più abbondante.^{36,37} In particolare, tra gli NMHC considerati sono state misurate concentrazioni medie di etano e propano pari a 27,0 ppbv e a 18,5 ppbv, rispettivamente. In confronto, le concentrazioni misurate in primavera nelle regioni limitrofe (non caratterizzate dalla presenza di pozzi) sono 1,51 ppbv per l'etano e 0,37 ppbv per il propano. Inoltre, i valori medi di etano, propano, i-butano, n-butano, i-pentano ed n-pentano sono 17,9, 49,4, 61,2, 80,9, 53,9 e 77,3 volte superiori rispetto a quelli misurati nelle regioni limitrofe.³⁵ Questi alcani leggeri, infatti, provengono in prevalenza da operazioni di trattamento del petrolio e del gas, nonché da industrie correlate, e non costituiscono una frazione rappresentativa per quanto riguarda le emissioni urbane o veicolari. Gli alcheni e i composti aromatici, che hanno fonti veicolari e urbane, rappresentano una piccola frazione della composizione degli NMHC, con una percentuale media di 4,5% e 3,8%, rispettivamente (tabella 1).³⁵

Se scendiamo come livello di dettaglio all'interno di una raffineria, la letteratura riporta che etano, propano, n-i-pentano e toluene sono emessi dai processi che avvengono

all'interno della raffineria.³⁸ L'impianto di trattamento delle acque reflue in una raffineria, infatti, è generalmente considerato una delle principali fonti di emissioni di COV.²⁸ In particolare, i principali COV emessi da questa tipologia di impianto sono i BTEX e alcuni composti benzenici sostituiti come trimetil-Benzene.²⁸ Nello studio di Pandya et al., il campionario collocato in prossimità dei serbatoi di stoccaggio dei liquidi rileva elevate concentrazioni di benzene (57,9 ppbv), toluene (11,76 ppbv), etilbenzene (1,2 ppbv) e xileni (4,01 ppbv) dovute alle emissioni evaporative.²⁸ I serbatoi a tetto galleggiante esterno e interno sono, infatti, fonte di emissioni, perché durante lo stoccaggio e il prelievo di prodotto dal serbatoio si hanno perdite per evaporazione.³⁹ Uno studio analogo è stato effettuato in una raffineria in Cina dove, attraverso il metodo della fattorizzazione positiva, ai vari COV sono state attribuite le possibili sorgenti.⁴⁰ In particolare, l'emissione di benzene, toluene, n-esano, propene e m,p-xileni è determinata dall'impianto di trattamento delle acque reflue; mentre le emissioni di Propano, n-butano, etano, iso-butano, n-pentano, iso-pentano ed n-esano provengono dai serbatoi.⁴⁰ In un altro studio condotto a Taiwan sono stati misurati, sia all'interno di una raffineria sia in prossimità dell'impianto, somme di COV con valori pari a 2.506 ppbv in prossimità dell'inceneritore, 2.154 ppbv nell'impianto di trattamento delle acque e 1.045 ppbv al confine orientale dell'impianto. Questi valori superano di 10-18 volte quelli trovati nella città di Kaohsiung.⁴¹

Dai lavori revisionati, inoltre, è emersa una certa variabilità giornaliera (tabella 2): per gli idrocarburi saturi il valore medio nelle stagioni più calde è di circa 3 volte più elevato rispetto al valore medio delle stagioni fredde, mentre per gli idrocarburi aromatici ciò vale solo per il mese di maggio, con valori che risultano essere il doppio rispetto agli altri periodi dell'anno. La variazione diurna degli idrocarburi, inoltre, è più pronunciata per gli idrocarburi saturi, con un valore minimo a mezzanotte e massimo a mezzogiorno. Le variazioni di carattere stagionale e diurno delle concentrazioni degli idrocarburi saturi mostrano una buona correlazione con le variazioni di temperatura: dunque, l'evaporazione è la fonte principale degli idrocarburi saturi.^{5-7,22} Le concentrazioni di NMHC misurate in una zona industriale a Taiwan caratterizzata dalla presenza di 3 raffinerie sono 2 volte superiori rispetto a quelle misurate nell'area non industriale nel mese di giugno e 1,4-1,7 volte superiori per il resto dell'anno, con le concentrazioni degli alcheni più elevate in prossimità della raffineria, tranne che a gennaio (tabella 2).²⁶ Le raffinerie, infatti, sono identificate come le sorgenti principali della maggior parte dei precursori dell'ozono, soprattutto degli alcheni.⁴² Anche nello studio di Lin et al. è emerso che le con-

centrazioni degli idrocarburi misurate durante la mattina presentano valori più elevati rispetto a quelli misurati nelle ore pomeridiane (tabella 2).⁴³ Gli alcani rappresentano il gruppo più abbondante tra gli idrocarburi e, in generale, sono state misurate elevate concentrazioni per tutti gli idrocarburi alifatici.⁴³ In particolare, la concentrazione di etilene misurata nelle ore diurne presenta un valore medio di 369 ppbv nei pressi dell'inceneritore, 193 ppbv in prossimità del serbatoio del petrolio, 112 ppbv nei pressi della zona residenziale e 105 ppbv in prossimità dell'unità di nafta *cracking*.⁴³ La presenza di etilene nelle zone residenziali può essere attribuita alla dispersione del vento di COV provenienti dall'inceneritore, dal serbatoio di petrolio e dall'unità di nafta *cracking*.⁴³ Una tendenza simile si osserva per la distribuzione di propene. Poiché i valori misurati in questo studio per etilene e propene sono in forte contraddizione con valori di altri studi che considerano l'etilene come inquinante da traffico veicolare anche in prossimità di raffinerie,⁴⁴⁻⁴⁶ gli autori considerano l'etilene e il propene inquinanti tipicamente associati alle emissioni da parte di una raffineria.⁴³

Riassumendo, si evince che i principali composti che risultano essere caratteristici di impianti petrolchimici e di raffinerie e anche in una certa misura, tenendo conto delle diversità delle attività svolte nei vari impianti, di impianti di primo trattamento sono:

- i BTEX, tra cui il composto presente a maggiore concentrazione è il toluene;
- gli idrocarburi a catena lineare: propano, butano, pentano, esano, ottano; tra essi il composto più abbondante è l'esano;
- gli alcheni, in particolare: etilene, propene, 1-butene, 1-pentene, trans-2-pentene, 2-metil-1,3-butadiene, 1-otene, oltre al derivato alogenato 2-metil-dicloroetilene;
- gli alcani ramificati, in particolare l'iso-pentano;
- acetilene;
- acetone;
- etanolo.

TORCE DI GAS FLARING

Con il termine *gas flaring* (GF) si identifica la pratica di bruciare gas indesiderati infiammabili mediante combustione in atmosfera in fiamma non pre-miscelata.⁷ È un'attività comunemente svolta in campo petrolifero in tutto il mondo, in particolare nelle regioni ricche di petrolio dove non sono disponibili le infrastrutture necessarie a immagazzinare e utilizzare il gas prodotto.

Il GF è stato definito «enorme spreco» dall'iniziativa della Banca mondiale contro il GF («Global Gas Flaring Reduction», GGFR), in quanto comporta un'iniezione diretta di carbon fossile nell'atmosfera senza cattura e utilizzazione

TIPOLOGIA	VARIABILITÀ* (CONCENTRAZIONE MEDIA IN PPBV)		RIF.
	STAGIONALE (MESI)	GIORNALIERA (ORE)	
Idrocarburi saturi	febbraio: 1,23 maggio: 4,27 settembre: 4,41 ottobre: 1,51	00.00: 1,37 06.00: 1,61 12.00: 3,74 18.00: 2,12	Bamberger 2015 ⁵
Idrocarburi aromatici	febbraio: 3,00 maggio: 6,18 settembre: 3,52 ottobre: 4,38	00.00: 3,47 06.00: 3,91 12.00: 3,62 18.00: 3,95	
Idrocarburi	area industriale gennaio: 2.693,7 marzo: 1.216,2 giugno: 1.366,7 novembre: 1.779,9		Chang 2005 ²⁶
	area non industriale gennaio: 860,9 marzo: 871,2 giugno: 662,1 novembre: 1.037,8		
Alcani		mattina: 8.478,9 pomeriggio: 2.833,8 solo mattina area industriale: 7.000,5 area residenziale: 1.478,4 solo pomeriggio area industriale: 1.904,0 area residenziale: 929,5	Lin 2004 ⁴³

* Concentrazione media in parti per milione in volume (ppbv). / Average concentration in parts per billion by volume (ppbv).

Tabella 2. Variabilità stagionale e/o giornaliera degli idrocarburi.

Table 2. Hydrocarbons seasonal and/or daily variability.

del calore prodotto dalla combustione. Nonostante questa definizione, l'enorme perdita di energia e gli impatti ambientali negativi, le industrie del petrolio hanno continuato a praticare il GF per motivi tecnico-economici. Esistono diverse iniziative di finanziamento da parte del settore privato per porre fine al GF, ma i dati recenti, sia a livello nazionale sia mondiale, mostrano che le emissioni da GF stanno continuando a ritmo costante e in maniera insostenibile.⁴⁸ Considerando, però, i *target* imposti dal Protocollo di Kyoto di riduzione della CO₂, il GF nelle raffinerie sarà probabilmente proibito o fortemente limitato.⁴⁹ Il GF industriale può essere classificato come «di emergenza», «di processo» o «di prodotto».⁵⁰⁻⁵² Quello di emergenza non è pianificato, è per definizione intermittente e solitamente effettuato in impianti di grandi dimensioni per scopi di sicurezza. È caratterizzato da alte velocità di flusso ma di breve durata e potrebbe essere accompagnato da eventi sonori. Il GF di processo coinvolge piccole o medie quantità di gas indesiderati e ha una durata che può variare da ore a giorni, con portate spesso basse. Avviene solitamente durante le fasi di avvio e arresto dell'unità di processo. Il GF di produzione è generalmente caratterizzato da volumi di gas più piccoli con durate molto più lunghe che possono esten-

dersi a tempo indefinito, per esempio anche per anni, durante le fasi di ricerca ed *exploitation* dei pozzi di petrolio.⁵¹ La combustione dei combustibili fossili, come il petrolio in torcia, provoca l'emissione di gas a effetto serra, quali biossido di carbonio (CO₂), metano (CH₄) e protossido di azoto (N₂O), che causano il riscaldamento globale. A seconda della composizione dei gas di scarico e di altri fattori, inoltre, il GF costituisce una sorgente di gas precursori dell'ozono, COV, IPA e particolato sottoforma di fuliggine (*soot*),⁵³⁻⁵⁷ accompagnati da metalli pesanti, come mercurio e nichel, e diverse altre impurità, quali composti dello zolfo, alcuni sali inorganici (principalmente clorati e solfati di potassio, magnesio, sodio e calcio),⁵⁸ preoccupanti per la salute dell'uomo e dell'ambiente.⁵⁹⁻⁶³ L'efficienza di combustione dipende dalla quantità di queste emissioni. Il rendimento della combustione, generalmente espresso in percentuale, è essenzialmente la quantità di idrocarburi convertiti in CO₂:⁶⁴ è il rapporto tra la massa di carbonio in forma di anidride carbonica che viene prodotta dalla fiammata e la massa di carbonio in forma di carburante che entra nella fiammata (Progetto Alberta sull'obiettivo Research). Una fiammata adeguata si ha quando si ottiene almeno il 98% dell'efficienza di combustione nel pennacchio; ciò significa che le emissioni di idrocarburi e CO sono inferiori al 2% nel gas.⁶³ Quando si verifica una combustione incompleta vi è l'emissione di *black carbon* (BC), il componente del particolato atmosferico che più fortemente assorbe luce.^{52,57,65-70} Si tratta di una particella di aerosol, anziché un gas a effetto serra, ed è il secondo più grande *climate forcer* nell'atmosfera attuale dopo l'anidride carbonica. Il contributo di BC al riscaldamento globale è pari a circa il 70% del contributo di anidride carbonica. Sebbene il BC rimanga nell'atmosfera per pochi giorni, un grammo di BC riscalda l'atmosfera centinaia di volte di più durante la sua breve vita che un grammo di anidride carbonica durante 100 anni. Il BC contribuisce al riscaldamento globale in due modi: in primo luogo, riscalda l'aria assorbendo la radiazione dalla luce solare; in secondo luogo, goccioline di nube si formano intorno alle particelle di BC, aumentando così il livello e il grado di formazione delle nuvole disturbando il gradiente termico.⁷¹

Il modello *Greenhouse gas Air pollution Interactions and Synergies* (GAINS) ha stimato che il GF contribuisce per circa il 4% alle emissioni totali di BC antropogenico, la maggior parte del quale proviene dalle nazioni leader di GF, ovvero Russia, Nigeria e alcuni Paesi del Medio Oriente.^{66,72} Studi hanno dimostrato che i contributi all'inquinamento atmosferico della lavorazione del petrolio e del gas, in particolare torce a gas, sono stati gravemente sottovalutati^{52,72-75} e, nonostante la grande diffusione di GF nel mondo, esistono pochi studi sulle loro

emissioni,⁷⁶⁻⁸¹ la maggior parte dei quali concentrati sulla quantificazione dell'efficienza di conversione di carbonio in fase gassosa.

Gli studi sulle emissioni sono resi difficili dalla vastissima gamma di condizioni operative che si hanno nelle diverse applicazioni. In termini di emissioni, infatti, ci sono numerosi fattori chiave che influenzano le *performance* della fiamma come velocità di uscita, condizioni meteo, composizioni e portate del carburante, regione di produzione del greggio, pressione e temperatura dell'olio nel serbatoio sotterraneo,⁷⁹ dimensione della fiamma, forma del pennacchio.^{76,80} Esse vengono generalmente stimate utilizzando semplici fattori di emissione (*emission factors*, EF) che specificano l'unità di inquinante emessa per unità di carburante consumato. Tali fattori, però, risultano troppo generici e indipendenti dalle specifiche del sito e, data l'ampia variazione delle emissioni da fiamma connesse con le grandi variazioni citate precedentemente, questo approccio alla stima delle emissioni è, nella migliore delle ipotesi, eccessivamente semplificato. Pertanto, si avverte la necessità di approfondire gli studi sulle stime degli EF che possono variare in relazione alla composizione del gas combustibile e alle caratteristiche del processo di combustione. Su scala locale, misure effettuate a livello del suolo a un chilometro sottovento dai siti di combustione hanno indicato un'elevata concentrazione di particolato e inquinanti gassosi.^{73,82,83} Allo stesso modo, su scala regionale una campagna aerea durante il progetto "Arctic Climate Change Economy and Society" (ACCESS) intorno a installazioni petrolifere e di gas a Heidrun (Norvegia) ha riportato elevate concentrazioni di monossido di azoto (NO), biossido di zolfo (SO₂) e monossido di carbonio (CO) nella bassa troposfera.⁸⁴ Misurazioni *in situ* a terra di inquinanti atmosferici intorno ai tipici impianti petroliferi e di gas, in cui l'entità del GF è variabile, sono stati effettuati negli Stati Uniti,^{73,74} in Norvegia⁸⁴ e in Nigeria.^{55,82,83,85} Attorno ad alcuni siti di GF in Nigeria, inoltre, sono stati osservati anche livelli di rumore continuo superiori al limite dell'Organizzazione mondiale della sanità (OMS), cioè superiori a 70 dB.^{60,86} Un campionamento di 4 mesi di tre inquinanti (SO₂, CO e NO₂) intorno a sei stazioni nell'area del delta del Niger sono state condotte da Obanijesu et al.⁸² e Sonibare et al.⁸³ Le misure sono state condotte a 60, 200 e 500 metri sottovento dai siti. La natura e l'estensione della dispersione degli inquinanti provenienti dalla sorgente fissa dipendono dalla meteorologia locale e dalla topografia della zona. L'andamento delle misure in questi siti è simile a quello ottenuto da uno studio con modelli di dispersione in cui le concentrazioni di inquinanti decrescono esponenzialmente con la distanza dalla sorgente.⁸⁷

RIF.	CONCENTRAZIONI DI INQUINANTI							
	BC (ng/kg)	O ₃ (ppbv)	COV (ppbv)	IPA (ng/m ³)	NO (ppbv)	NO ₂ (ppbv)	SO ₂ (ppbv)	CO (ppbv)
Edwards 2013 ⁷³	–	>120	100-350	–	>3,5	>7,5	–	>80
Roiger 2015 ⁸⁴	>40	>25	–	–	>1,2	–	>1,2	>90
Ana 2012 ⁵⁵	–	–	–	0,34-3,3x10 ⁴	–	–	–	–

BC: black carbon / black carbon; O₃: ozono / ozone; COV: composti organici volatili / volatile organic compounds; IPA: idrocarburi policiclici aromatici / polycyclic aromatic hydrocarbons; NO: monossido di azoto / nitrogen monoxide; NO₂: biossido di azoto / nitrogen dioxide; SO₂: biossido di zolfo / sulfur dioxide; CO: monossido di carbonio / carbon monoxide

Tabella 3. Concentrazioni di inquinanti presenti in siti caratterizzati da gas f aring (GF).

Table 3. Concentrations of pollutants around several oil and gas facilities with gas f aring (GF).

Una sintesi delle poche misure disponibili *in situ* a terra sottovento dei siti del GF in alcune regioni del mondo sono riportate nella tabella 3.

In Italia, misurazioni di BC contenuto nella frazione PM_{2,5} sono state effettuate in due siti nel Sud Italia (Basilicata) mediante un etalometro,⁸⁸ uno dei quali è caratterizzato da un impianto di pre-trattamento di petrolio greggio fresco che brucia continuamente i prodotti derivati dal petrolio, contribuendo così a emissioni sia di materiale carbonioso sia dei suoi componenti organici. In questo sito i valori massimi rilevati di BC variano nel range 1.000-8.000 ng/m³, in relazione alla tipologia di processo che sta avvenendo nell'impianto di trattamento di olio fresco. In conclusione, tali concentrazioni di BC, CO, H₂S, SO₂, NO, NO₂ e IPA misurati in aree rurali intorno ai siti di *flaring* dimostrano l'impatto negativo del processo di GF sull'ambiente.

Considerando l'ampio spettro, la quantità e gli effetti degli inquinanti emessi dal GF, è sorprendente che siano stati compiuti sforzi così esigui per comprendere in modo adeguato la quantità di inquinanti, in particolare BC, emessi dal processo in situazioni reali. L'ampia variazione di composizione del gas combustibile, oltre che della natura e temperatura della fiamma di combustione, nelle stazioni in tutto il mondo suggerisce l'importanza di sviluppare strategie in grado di tenere conto di questi fattori determinanti nel processo di stima delle emissioni.

Occorre soffermarsi a considerare i fattori di emissione utilizzati per la stima di tali inquinanti e, pertanto, valutare modalità per far rientrare tali fattori nei modelli di dispersione e inventari delle emissioni.⁵²

UN'ALTRA POTENZIALE SORGENTE DI NMHC: IL TRAFFICO VEICOLARE

Per identificare le sorgenti degli NMHC, sono stati creati molti inventari delle emissioni a livello sia globale sia regionale (Emission Database for Global Atmospheric Research – EDGAR, European Monitoring and Evaluation Program – EMEP eccetera).⁸⁹ Le emissioni antropogeniche di NMHC sono presenti in tutti gli inventari delle emissioni come "COV totali", un insieme di alcani, alcheni, alchini, alcoli, aldeidi, chetoni e composti aromatici.⁸⁹

Nelle aree urbane sono presenti molte sorgenti antropogeniche che contribuiscono all'aumento dei livelli degli idrocarburi nell'atmosfera.⁸⁹ In queste aree le sorgenti degli NMHC sono costituite prevalentemente dalle emissioni antropogeniche, come la dispersione dei gas di petrolio liquefatti (GPL), l'utilizzo di solventi e le emissioni dei veicoli.^{13,91-94} In particolare, gli alcheni e gli alchini sono prodotti caratteristici di motori a combustione interna, gli NMHC saturati C₅-C₈ sono generalmente associati alle emissioni di incombusti veicolari,⁹⁵ gli alcani sono emessi dall'evaporazione della benzina, dalle fuoriuscite di GPL e di gas naturale.^{29,91,96} Gli idrocarburi aromatici (IA), che rappresentano una frazione significativa degli NMHC totali (20%-30%),⁹⁷ sono emessi dalla combustione della benzina e dall'evaporazione della benzina e dei solventi. Uno studio, infatti, individua il traffico come sorgente principale degli NMHC, data la buona correlazione riscontrata tra NMHC totali, monossido di carbonio (CO) e altri inquinanti associati alle emissioni di motori dei veicoli.⁹⁶ Nella città di Lille (Francia), la media giornaliera dei 37 NMHC C₂-C₉ monitorati è compresa tra 20 e 900 ppbC (ppbv per il numero di atomi di carbonio); inoltre, risultano confrontabili con i risultati ottenuti a Londra e in altre città.⁴⁶ Anche in questo studio il traffico è considerato la sorgente principale di NMHC, poiché tra i vari NMHC misurati si osserva un picco della concentrazione oraria per propano, etano, propene e iso-butano, evento che si osserva solo in presenza dei principali componenti del GPL (tabella 3).⁴⁶ In Cina si osserva che la combustione e l'evaporazione della benzina sono tra le sorgenti antropogeniche principali per i 39 NMHC C₂-C₁₀ monitorati.¹³ Il contributo dello scarico dei motori a benzina, inoltre, è tipicamente 4 volte di più rispetto allo scarico dei motori diesel. I componenti più abbondanti in queste tipologie di emissioni sono etene, acetilene, 1-butene, iso-butene, propano, propene, iso-pentano, n-pentano, toluene, etilbenzene, m e p-xylene eccetera (tabella 3). In Finlandia, sulla base del profilo di emissione e delle misure di concentrazione di 71 COV monitorati, sono stati stimati i contributi delle diverse sorgenti, dimostrando che quelle principali sono il traffico e altre sorgenti distanti.⁹⁷ In particolare, a livello residenziale il contributo dovuto al traffico è minore, mentre le altre sorgenti distan-

ti, la distribuzione di benzina presso le stazioni di servizio di benzina liquida e la combustione del legno forniscono il maggior contributo.⁹⁷ Se si considerano le aree suburbane, lo scarico dei veicoli rappresenta la sorgente predominante di inquinamento: gran parte del propano viene rilasciata dall'ampio utilizzo di veicoli che fanno uso di GPL; altri fattori importanti per l'inquinamento da NMHC sono l'influenza del vento e le emissioni biogeniche.⁹⁸ Per quanto riguarda le aree rurali, la maggior parte degli NMHC derivano da processi di mescolamento e di trasformazione fotochimica di inquinanti trasportati per lunghe distanze provenienti da aree in cui sono presenti le sorgenti emissive.⁹⁹ Tali concentrazioni, inoltre, sono confrontabili con quelle riscontrate in altri siti designati come rurali.¹⁰⁰⁻¹⁰³ In alcuni siti rurali con un *background* marino,¹⁰⁴ come nel Canada settentrionale¹⁰⁵ e nella Finlandia settentrionale,¹⁰⁶ le concentrazioni degli NMHC sono, però, significativamente più basse. Secondo uno studio recente, l'89%-94% degli IA osservati in siti urbani, suburbani e rurali è dato dall'utilizzo di solventi, dagli scarichi dei veicoli e dalla combustione di biomassa.¹⁰⁷ In particolare, l'emissione dei veicoli rappresenta la principale fonte di benzene, con una quota pari al 43%-70%, mentre la combustione di biomassa contribuisce per il 30% al benzene nel sito rurale sopravvento; il toluene, gli IA C₈ e C₉, comunque, derivano principalmente dall'utilizzo di solventi e contribuiscono al benzene per il 47%-59%, 52%-59% e 41%-49%, rispettivamente.¹⁰⁷ Le aree urbane possono essere interessate, oltre che dall'intenso traffico veicolare, anche da episodi di particolare inquinamento che portano alla produzione della nebbia urbana e a un conseguente comportamento degli NMHC che non è attualmente ancora ben chiaro, ma che va tenuto in considerazione durante eventuali campagne di monitoraggio della qualità dell'aria, così come deve essere considerata la variabilità diurna e/o stagionale degli NMHC. La nebbia urbana è definita come un fenomeno meteorologico che porta la visibilità a meno di 10 km¹⁰⁸ ed è formata da una miscela di polvere e vapore nell'atmosfera; si tratta generalmente del risultato di un'emissione eccessiva di inquinanti atmosferici da parte delle sorgenti antropogeniche e dalla conversione gas-particelle.¹⁰⁹⁻¹¹⁰ In particolare, la nebbia è strettamente legata alle condizioni meteorologiche e all'inquinamento atmosferico, differenziandosi da quelle dei giorni normali,^{111,112} poiché è influenzata dai contaminanti atmosferici con caratteristiche particolari.^{113,114} Recentemente, l'inquinamento da nebbia sta diventando una preoccupazione crescente a causa del suo impatto negativo sulla visibilità, sulla salute e anche sul clima a livello globale.¹¹⁵⁻¹¹⁷ Il crescente smog sia fotochimico sia nebbioso che coinvolge gli NMHC è diventato il principale oggetto di interesse per

quanto riguarda l'inquinamento atmosferico nella regione delta del fiume Pearl in Cina (*Pearl River Delta*, PRD). Lì, durante i giorni di nebbia sono stati studiati alcuni inquinanti atmosferici, come carbonili e PM₁₀,^{114,118,119} ma sono stati effettuati pochi studi sugli NMHC, nonostante i giorni nebbiosi si presentino con una frequenza abbastanza elevata soprattutto durante il periodo invernale.^{114,119} In particolare, non sono disponibili molti dati sugli NMHC a Foshan, la città più inquinata della PRD caratterizzata da un'industrializzazione intensa.¹²⁰ Negli ultimi trent'anni, questa città ha vissuto un rapido sviluppo economico e, di conseguenza, una mole ingente di inquinanti atmosferici è stata rilasciata in atmosfera causando l'impoverimento della qualità dell'aria. Solo recentemente uno studio condotto in questa città ha valutato le caratteristiche delle variazioni degli NMHC durante i giorni con la nebbia rispetto ai giorni normali.¹²¹ Gli autori osservano che etano, propano, i-pentano, etene, propene, etino, benzene e toluene sono gli otto idrocarburi più abbondanti sia nei giorni con nebbia sia nei giorni normali, responsabili del 71%-85% degli NMHC totali. Le concentrazioni della maggior parte degli idrocarburi nei giorni con nebbia sono più elevate di quelle durante i giorni normali, insieme alle variazioni diurne e ai rapporti idrocarburo/etino, indicando che i giorni con nebbia sono dominati maggiormente dalle emissioni dei veicoli rispetto ai giorni normali.¹²¹ Per valutare l'impatto dei veicoli sui livelli di idrocarburi si calcola, per ogni idrocarburo, il rapporto medio idrocarburo/etino (quest'ultimo è un tracciante delle emissioni veicolari⁸¹ durante i giorni nebbiosi e i giorni normali). Le analisi indicano che etano, propano, propene, benzene e gli NMHC totali sono principalmente correlati alle emissioni veicolari, anche se l'utilizzo di solventi è responsabile della presenza del toluene e di altri IA.¹²¹ Il rapporto medio benzene/toluene (B/T) è 0,44±0,23 durante l'intero campionamento, indicando nuovamente la natura dominante delle emissioni veicolari. Tale rapporto mostra un valore più basso (0,30±0,14) durante i giorni con nebbia rispetto a quello durante i giorni senza nebbia (0,58±0,21). Nei giorni nebbiosi, la velocità del vento e la scarsa diffusione atmosferica potrebbero aver causato l'accumulo di toluene rispetto ai bassi livelli di benzene, nonostante il primo sia molto più reattivo in atmosfera e abbia tempi di degradazione circa 5 volte più brevi del benzene. La riduzione del rapporto B/T nei giorni nebbiosi, dunque, potrebbe essere attribuita al largo uso di solventi che, in attività commerciali come la pittura, la stampa e la pulitura a secco, molto diffuse a Foshan, emettono toluene.¹²¹ Per quanto riguarda la variabilità giornaliera e stagionale degli NMHC, secondo uno studio condotto a Lille le distribuzioni giornaliere e stagionali degli NMHC a sca-

la urbana, per esempio, sono controllate da una combinazione di fattori di emissione, condizioni di dispersione e meccanismi chimici. Gli autori identificano alcune fonti importanti e specifiche di NMHC a seconda della stagione e della tipologia del sito:

- le emissioni degli scarichi dei veicoli, la combustione stazionaria e i relativi processi come la dispersione di gas naturale di etano e propano contribuiscono principalmente ai livelli degli NMHC durante l'inverno;
- etano e propano sono correlati alla dispersione di gas naturale anche in estate;
- al contrario, l'assenza di componenti significative che si riferiscono alla combustione stazionaria in estate correla bene con gli alcani e gli alcheni da C₄ a C₅ e gli idrocarburi aromatici indicano il potenziale contributo dell'evaporazione del carburante e del solvente.⁴⁶

In un sito urbano a Guangzhou (Cina), nel periodo marzo-dicembre 2005 gli alcani hanno fornito il contributo maggiore sul totale degli NMHC, rappresentando più del 49%.¹²² Gli alcheni, gli alchini e gli idrocarburi aromatici e biogenici rappresentano, rispettivamente, il 14%, 12%, 23% e 2% sul totale delle concentrazioni degli NMHC. Etano, propano e toluene rappresentano i 3 idrocarburi più abbondanti nell'atmosfera urbana di Guangzhou (tabella 3).¹²² I trend di variazione stagionale della maggior parte delle emissioni antropogeniche di NMHC mostrano generalmente concentrazioni elevate in autunno e basse concentrazioni in primavera. Questi comportamenti stagionali vengono attribuiti soprattutto al cambiamento dei venti monsonici nella regione PRD. L'isoprene manifesta la concentrazione più alta durante l'estate, suggerendo la sua ben nota emissione biogenica, mentre le sorgenti predominanti degli NMHC sono le emissioni del traffico, poiché i loro profili di concentrazione diurni mostrano generalmente un primo picco durante la mattina e un secondo picco nel pomeriggio, entrambi corrispondenti alle ore di punta del traffico a Guangzhou.¹²² Le concentrazioni di isoprene, così come la rimozione fotochimica, seguono una curva bimodale diurna diversa da quella degli NMHC antropogenici, significativamente influenzata dalle condizioni meteorologiche e dalle emissioni delle sorgenti. Propene, etene, m,p-xylene e toluene forniscono il maggior contributo per la potenziale formazione di O₃, indicando che la riduzione delle emissioni dei veicoli potrebbe probabilmente controllare l'inquinamento da O₃.¹²² Le emissioni biogeniche, inoltre, possono contribuire anche alla formazione dell'O₃, dato che l'isoprene contribuisce alla sua potenziale formazione a Guangzhou.¹²² Un altro studio condotto a Shanghai analizza i rapporti di miscela di alcuni dei maggiori NMHC e alocarburi durante l'ora di punta della mattina, i campioni di aria durante l'intera giornata raccolti nel

centro urbano e le loro potenziali fonti.¹²³ Propano, toluene, acetato di etile e benzene risultano i composti più abbondanti. L'ampio utilizzo del GPL nei taxi e nei motocicli leggeri è un'ulteriore importante fonte di propano e di n-butano. Alcuni rapporti di miscela tra i principali idrocarburi analizzati risultano bassi a causa del traffico e delle attività industriali. Durante il Chinese New Year del 2007 si sono verificati aumenti e diminuzioni dei livelli di NMHC e di alocarburi a causa dell'attività industriale prima e durante la sospensione dell'attività durante le vacanze, rispettivamente.¹²³ Le misurazioni durante il periodo del Chinese New Year forniscono una piattaforma per lo studio delle caratteristiche degli NMHC e degli alocarburi nell'atmosfera di *background* urbano nel caso in cui ci siano poche attività industriali. Capire la differenza tra l'attività industriale normale e quella elevata può aiutare le autorità a sviluppare strategie di controllo per la riduzione degli NMHC e degli alocarburi emessi.¹²³ I cambiamenti nelle attività industriali sono la principale causa delle variazioni del rapporto B/T nei tre periodi di campagna (giorni normali, periodi di lavoro prima del Chinese New Year e periodo di vacanza). Si riscontrano elevati valori di cloro metano nei campioni sia sulle 24 ore sia nella mattina; la sua buona correlazione con il toluene, con il diclorometano e con 1,2-dicloroetano suggerisce che le emissioni industriali siano le sorgenti principali, nonostante fonti aggiuntive possano provenire dalla combustione di biomassa, fenomeno esteso nelle zone rurali della regione del delta del fiume Yangtze (tabella 4).¹²³

UN EFFETTO COLLATERALE IMPREVISTO: LA PRODUZIONE DI OZONO (O₃) TROPOSFERICO

L'O₃ è un componente chiave in tracce della troposfera e ha un ruolo vitale nel controllo della composizione chimica della troposfera stessa;¹²⁴ inoltre, è un gas serra che contribuisce direttamente al riscaldamento globale e influenza il bilancio radiativo della parte più alta della troposfera e della parte più bassa della stratosfera.¹²⁵ L'O₃ al livello del suolo si forma durante la reazione fotochimica che avviene tra gli NMHC reattivi e gli NO_x in presenza di luce solare.

In prossimità del suolo, O₃ è un inquinante atmosferico pericoloso che non solo può indurre effetti avversi sulla salute,¹²⁶⁻¹²⁸ ma può esercitare anche un pesante impatto sui raccolti e sulla crescita delle piante.^{126,129-131} Nei Paesi in via di sviluppo l'inquinamento da O₃ sta diventando sempre più preoccupante, in particolare nelle megacittà e nelle loro regioni sottovento.¹³²⁻¹³⁴ Nella regione PRD i livelli di O₃ ambientale osservati superano frequentemente il valore fornito come linea guida di 200 µg/m³ o 102 ppbv (media su 1 ora),¹³⁵⁻¹³⁷ e anche i livelli di *background* di O₃ sono molto aumentati negli ultimi anni.^{138,139}

AREA GEOGRAFICA	PERIODO CAMPIONAMENTO	SITO CAMPIONAMENTO	MODALITÀ CAMPIONAMENTO	MODALITÀ ANALISI	COMPOSTI	CONCENTRAZIONI MEDIE GIORNALIERE (ppbv)	RIF.
Lille (Francia)	2 campagne: • maggio-aprile 1997 (sito 1); • luglio 1999-giugno 2000 (sito 2)	2 siti: • sito 1: centro urbano a 6 m da una strada a 4 corsie a senso unico e a 300 m da un'area verde; • sito 2: 3 km a Est del sito 1, in area residenziale con attività industriali relative a macchinari ferroviari e tipografie; a 500 m si trova la tangenziale.	Assorbimento a carbone attivo	GC-FID	37 C ₂ -C ₁₀ ; i più abbondanti: • propano; • i-butano; • n-butano; • i-pentano; • n-pentano; • propene; • 1-butene; • benzene; • toluene; • etilbenzene; • (m+p)-xileni; • o-xylene	2,5 1,6 3,1 5,2 1,5 2,0 0,6 2,4 5,1 0,8 2,6 1,0	Borbon 2002 ⁴⁶
43 città cinesi	gennaio-febbraio 2001	• 158 campioni in 43 città diverse: i campioni sono stati prelevati lontano dalle sorgenti di COV che costituiscono l'aria ambientale, perché rappresentativi di un'area urbana particolare; • 27 campioni in 25 città diverse sono stati prelevati vicino a strade con intenso traffico.	Canister	GC-FID	39 C ₂ -C ₁₀ ; i più abbondanti: • propano; • i-butano; • n-butano; • i-pentano; • n-pentano; • propene; • 1-butene; • benzene; • toluene; • etilbenzene; • (m+p)-xileni; • o-xylene	1,5-20,8 0,4-4,6 0,6-18,8 0,3-18,8 0,2-7,7 0,2-8,2 0,1-2,4 0,7-10,4 0,4-11,2 0,1-2,7 0,4-15,3 0,1-6,9	Barletta 2005 ¹³
Guangzhou (Cina)	marzo-dicembre 2005	1 sito presso l'Istituto di geochimica: l'area è circondata da scuole, esercizi commerciali e zone residenziali; a Est, Sud e Ovest si trovano grandi fabbriche (tra cui anche impianti petrolchimici).	Canister	GC-MS	59 NMHC; i più abbondanti: • propano; • i-butano; • n-butano; • i-pentano; • n-pentano; • propene; • 1-butene; • benzene; • toluene; • etilbenzene; • (m+p)-xileni; • o-xylene	4,49 1,35 2,54 1,81 1,18 2,26 – 1,73 4,19 1,03 1,65 0,66	Li 2012 ¹²²
Shanghai (Cina)	dicembre 2006-febbraio 2007	1 sito urbano, caratterizzato da attività commerciali con elevati flussi di traffico di taxi, auto e autobus; il punto di campionamento dista 50 m a Est da una delle strade più trafficate.	Canister	GC-MS	COV; i più abbondanti: • propano; • i-butano; • n-butano; • i-pentano; • n-pentano; • propene; • 1-butene; • benzene; • toluene; • etilbenzene; • (m+p)-xileni; • o-xylene	4,49 1,35 2,54 1,81 1,18 2,26 – 1,73 4,19 1,03 1,65 0,66	Song 2012 ¹²³

GC-FID: gas cromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma / *gas chromatography-flame ionization detector*; GC-MS: gas cromatografia con rivelatore a spettrometria di massa / *gas chromatography mass spectrometry*; NMHC: idrocarburi non metanici / *non-methane hydrocarbons*; COV: composti organici volatili / *volatile organic compounds*

Tabella 4. Metadati relativi alle campagne di monitoraggio sulla qualità dell'atmosfera in alcune are urbane.

Table 4. Metadata of monitoring campaigns on air quality carried out in urban areas.

Gli NMHC antropogenici e naturali costituiscono una porzione del combustibile per la fotochimica atmosferica^{140,141} e quelli naturali hanno un ruolo significativo nella produzione di O₃.¹⁴² Nelle aree rurali dove la concentrazione di NO_x è bassa, anche la produzione di O₃ è minima. Nelle aree urbane, invece, a causa dell'inquinamento industriale e veicolare, la concentrazione di NO_x raggiunge un livello tale da contribuire molto facilmente

alla produzione di O₃ anche in presenza di piccole quantità di NMHC.¹⁴³ Nelle aree inquinate con concentrazioni di NO_x relativamente alte, infatti, gli ossidanti fotochimici degli NMHC iniziano una complessa serie di reazioni fotochimiche (meccanismo di smog fotochimico) che porta alla produzione di O₃ e di altri inquinanti ossidanti secondari.^{144,145} Il contributo di ogni NMHC alla produzione locale di O₃ può basarsi sulla massima reattività

incrementale (*maximum incremental reactivity* - MIR).¹⁴⁶ La MIR di un composto moltiplicata per il suo peso molecolare fornisce la produttività relativa dell'ozono (*relative ozone productivity*, ROP) per quel composto.⁹¹

Il monitoraggio di COV in siti urbani, suburbani e rurali nella regione PRD rivela che gli alcheni C₂-C₄ sono i precursori predominanti per la formazione di O₃.¹⁴⁷ Gli alcheni C₂-C₄ costituiscono il 10%-20% dei rapporti di miscela totali degli NMHC, ma sono responsabili del 46%, 58% e 65% del potenziale di formazione dell'O₃ da parte degli NMHC presso il sito urbano, suburbano e rurale sopravento, rispettivamente.¹⁴⁷ Presso il sito rurale sottovento, gli IA contribuiscono con una percentuale un po' più alta (39%) nel potenziale di formazione dell'O₃ rispetto agli alcheni C₂-C₄ (38%). L'etilene, come alchene più abbondante, costituisce il 7%-15% dei rapporti di miscela totale degli NMHC e contribuisce per il 30%, 33%, 46% e 25% dei potenziali di formazione dell'O₃ presso il sito urbano, suburbano, rurale sopravento e rurale sottovento, rispettivamente.¹⁴⁷ Così come l'inquinamento da O₃ a livello della superficie sta diventando sempre più un problema, nella regione PRD gli alcheni reattivi C₂-C₄ sono precursori significativi della formazione dell'O₃ e devono essere ridotti.¹⁴⁷ Le correlazioni tra gli alcheni C₂-C₄ e i tipici traccianti delle sorgenti di emissione suggeriscono che l'etilene potrebbe essere ampiamente legato agli scarichi dei veicoli e alle attività industriali, mentre il propene e il butene sono influenzati più dalla dispersione e dalla combustione del GPL.¹⁴⁷

DISCUSSIONE

La bibliografia internazionale, soprattutto quella italiana, relativa a studi effettuati su impianti di estrazione e trattamento del greggio risulta piuttosto scarna, poiché si concentra principalmente su impianti di raffinazione che, seppure in una dimensione più ampia che coinvolge anche altri processi ed emissioni, comunque include in sé i processi di primo trattamento del greggio. Si è resa, pertanto, necessaria una rassegna ampliata anche a questo tipo di impianti, al fine dell'identificazione delle criticità in termini di impatto sulla qualità dell'aria e sulla salute. Gli articoli consultati hanno messo in evidenza che all'interno di tali impianti le emissioni di COV in atmosfera possono generarsi a seguito dell'evaporazione di idrocarburi dovuta a un difetto di tenuta dei serbatoi di contenimento; le operazioni più critiche considerate responsabili delle emissioni diffuse sono la movimentazione dei prodotti, il riempimento e lo svuotamento di serbatoi e il trattamento delle acque di scarico industriali. In particolare, le emissioni diffuse di inquinanti gassosi e volatili possono provenire da serbatoi a tetto galleggiante e a tetto fisso (nei serbatoi a tetto galleg-

giante, il tetto è costruito in modo tale che galleggi sul liquido seguendo le sue variazioni di livello; in questo modo si riduce lo spazio di testa sopra il liquido e le perdite per evaporazione), dai separatori acqua-olio di tipo API e dai flottatori. Anche le torce costituiscono un'importante sorgente emissiva. Esse sono impianti di sicurezza che possono essere utilizzati quando si verificano blocchi di impianti per mancanza di energia elettrica, di aria, di acqua di raffreddamento o a seguito di altre disfunzioni che possano determinare un aumento della pressione oltre i limiti consentiti dalle norme di sicurezza. In questi casi, i composti gassosi presenti nei vari impianti fluiscono verso le torce, dove sono combuste sulla sommità. Queste ultime contribuiscono alle emissioni di ossidi di carbonio (CO₂, CO) e di azoto (NO_x) e in maniera significativa alle emissioni dei COV. La composizione di tali emissioni dipende principalmente dalla composizione del gas inviato in torcia e dall'efficienza di combustione che si realizza nella torcia, che può essere fortemente influenzata dalla presenza di vento. Quando i gas bruciano in torcia, la manifestazione più evidente è l'elevata luminosità della fiamma, dovuta alla presenza di particelle carboniose e IPA che emettono fortemente nel visibile ad alta temperatura. Nel momento in cui la temperatura si abbassa, le particelle carboniose non emettono più nel visibile e ciò che rimane è il caratteristico fumo nero da esse provocato. Poiché la combustione in torcia non avviene in maniera controllata, essa può determinare la produzione anche di numerosi altri prodotti di combustione incompleta. L'eventuale presenza nei gas inviati alle torce di composti aromatici e di composti solforati, azotati o clorurati, anche cancerogeni, può determinare un ulteriore peggioramento della situazione ambientale.

Dalla revisione di numerosi articoli scientifici si evince che, all'interno della vasta famiglia dei COV, i composti che sono ubiquitari nelle aree in oggetto sono gli NMHC. In tutti i lavori revisionati, inoltre, è emersa anche una certa stagionalità:

- per gli idrocarburi saturi il valore medio nelle stagioni più calde è circa 3 volte più elevato del valore medio delle stagioni fredde;
- per gli idrocarburi aromatici il valore medio nelle stagioni più calde è circa 2 volte più elevato del valore medio delle stagioni fredde;
- la variazione diurna degli idrocarburi è più pronunciata per gli idrocarburi saturi, con un valore minimo a mezzanotte e massimo a mezzogiorno. Gli idrocarburi saturi, infatti, derivano principalmente dall'evaporazione di prodotti oleosi e di solventi organici, mentre gli idrocarburi aromatici (BTEX) sono tipici prodotti di combustione dei derivati del petrolio.

Come ampiamente descritto precedentemente, esistono

anche altre sorgenti emissive per gli NMHC. In particolare, nelle aree urbane e suburbane la fonte emissiva principale risulta il traffico veicolare, anche se nelle ultime il vento e le emissioni biogeniche svolgono un ruolo importante. Nelle aree rurali, invece, gli attori principali sono i processi di mescolamento e la trasformazione chimica di inquinanti trasportati da fonti distanti. Nelle aree urbane, soprattutto se consideriamo le metropoli, bisogna tenere conto anche dello smog fotochimico costituito da composti con caratteristiche particolari e che ormai è diventato fonte di grande preoccupazione, in quanto influisce negativamente sulla salute umana e sul clima globale. Il traccante principale dello smog fotochimico è l'O₃ troposferico. Gli NMHC, inoltre, rappresentano alcuni dei suoi precursori principali.

Quando si vogliono valutare gli NMHC nell'atmosfera, oltre alle diverse tipologie di sorgenti e alla formazione dell'O₃ troposferico, è necessario anche tenere in considerazione la loro variabilità diurna e stagionale. Le concentrazioni degli NMHC in atmosfera nell'arco della giornata aumentano tendenzialmente in corrispondenza dei picchi di traffico intorno a mezzogiorno; durante l'anno sono più elevate sia in corrispondenza dei periodi di maggior attività industriale sia in inverno, a causa del contributo degli scarichi dei veicoli.

Dalla revisione bibliografica risulta che i composti principalmente presenti in un impianto di estrazione e di primo trattamento del greggio ai quali prestare particolare attenzione, in quanto classificati dalla IARC come cancerogeni certi (gruppo 2), probabili (gruppo 2A) o plausibili (gruppo 2B) per l'uomo, sono:

- **gruppo 1: cancerogeno certo per l'uomo**
 - benzene (C₆H₆)
 - 1,3-butadiene (C₄H₆)
 - tricloroetilene (C₂HCl₃)
 - 1,2-dicloropropano (C₃H₆Cl₂)
- **gruppo 2A: probabile cancerogeno per l'uomo**
 - diclorometano (CH₂Cl₂)
 - 1,2,3-tricloropropano (C₃H₅Cl₃)
- **gruppo 2B: possibile cancerogeno per l'uomo**
 - etilbenzene (C₆H₅CH₂CH₃)
 - 1,2-dicloroetano (Cl(CH₂)₂Cl)
 - 1,4-diclorobenzene (C₆H₄Cl₂)
 - stirene (C₈H₈).

CONCLUSIONI

La rassegna mette in evidenza che i fattori, chimici e non, coinvolti in impianti di estrazione e prima lavorazione del greggio hanno un certo impatto sulla salute dell'uomo. Gli effetti avversi che queste attività possono avere sull'uomo sono ben noti tra i lavoratori, ma esistono pochi studi che

si focalizzano sulle popolazioni residenti esposte. Nella loro globalità gli effetti sulla salute della popolazione interessata dalla presenza di questi impianti dipende da molteplici fattori, quali la via di esposizione, ma anche l'entità e l'impatto di ogni sostanza rilasciata che può estendersi a livello locale, regionale e anche globale. Le vie di esposizione chiave e gli effetti sulla salute sono regolati dal tasso di emissione, dal trasporto, dalla persistenza nell'ambiente e dalla frequenza e durata del contatto con l'uomo. Gli studi epidemiologici attualmente presenti in letteratura sono, purtroppo, caratterizzati da una serie di limitazioni scientifiche come popolazioni auto-selezionate, numerosità limitata del campione, periodi di follow-up relativamente brevi, carenza di valutazioni delle esposizioni limitate e/o di accesso a dati rilevanti. Se esistessero, inoltre, dati relativi al monitoraggio di questi contaminanti da poter mettere in relazione con misure di esposizione, si potrebbero stimare i potenziali effetti sulla salute delle comunità che vivono e lavorano in prossimità di siti di estrazione e/o prima lavorazione del greggio. Tali limitazioni, la carenza di monitoraggi mirati e la richiesta da parte delle popolazioni di risposte sui potenziali effetti di queste attività sulla salute mettono in luce la necessità di capire prima di tutto la tipologia e l'entità delle esposizioni, per poi stimare l'entità dell'impatto di tutto ciò sulla salute mediante studi epidemiologici osservazionali e di biomonitoraggio umano. La ricerca futura in questo campo, quindi, dovrà essere caratterizzata da monitoraggi mirati e studi più robusti dal punto di vista metodologico, soprattutto in Italia, poiché, come si evince dalle tabelle riportate in questo articolo, è caratterizzata da poche campagne di monitoraggio e da pochi studi sulla salute delle popolazioni coinvolte. Da un lato, le attività di monitoraggio costituiranno la base per studi epidemiologici ai fini della valutazione dell'esposizione della popolazione a queste sostanze tossiche e potranno essere utilizzati anche per verificare l'efficienza delle politiche di controllo sulle emissioni; dall'altro, gli studi epidemiologici dovranno includere valutazioni di esposizioni ambientali (con il supporto delle attività di monitoraggio sopraccitate) e misure di biomarcatori di esposizione e di effetto (livelli di metalli nel sangue e nelle urine, presenza di addotti PAH-DNA, valutazione del danno cromosomico attraverso saggio della cometa o test del micronucleo). Questa tipologia di studi consentirà di valutare i rischi per la salute delle popolazioni esposte associati alle attività di estrazione e lavorazione del greggio, di supportare politiche efficienti di controllo delle emissioni e di sostenere raccomandazioni e *policy* per la salute pubblica con lo scopo di evitare un'ulteriore esposizione nelle aree già contaminate.

Conflitti di interesse dichiarati: nessuno.

BIBLIOGRAFIA

- Ente Nazionale Idrocarburi. *Eni in Basilicata. Local Report 2014*. Disponibile all'indirizzo: https://www.eni.com/docs/en_IT/enicom/publications-archivio/sustainability/reports/local-report-basilicata-2014.pdf
- Ente Nazionale Idrocarburi. *World Oil and Gas Review 2014*. Disponibile all'indirizzo: <http://www.slideshare.net/enicomcom/world-oil-and-gas-review-2014>
- Macey GP, Breech R, Chernak M et al. Air concentrations of volatile compounds near oil and gas production: a community-based exploratory study. *Env Health* 2014; 13:82.
- Bamberger M, Oswald RE. Impacts of gas drilling on human and animal health. *New Solut* 2012; 22(1):51-77.
- Bamberger M, Oswald RE. Long-term impacts of unconventional drilling operations on human and animal health. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 2015;50(5):447-59.
- Kalabokas PD, Hatzianestis J, Bartzis JG, Papagiannakopoulos P. Atmospheric concentrations of saturated and aromatic hydrocarbons around a Greek oil refinery. *Atmos Environ* 2001;35:2545-55.
- Colborn T, Kwiatkowski C, Schultz K, Bachran M. Natural Gas Operations from a Public Health Perspective. *Hum Ecol Risk Assess* 2011;17:1039-56.
- Adgate JL, Goldstein BD, McKenzie LM. Potential public health hazards, exposures and health effects from unconventional natural gas development. *Environ Sci Technol* 2015;48(15):8307-20.
- Zhang J, Smith KR. Indoor air pollution: a global health concern. *Br Med Bull* 2003; 68:209-25.
- Franklin PJ. Indoor air quality and respiratory health of children. *Paediatr Respir Rev* 2007;8(4):281-86.
- Laothawornkitkul J, Taylor JE, Paul ND, Hewitt CN. Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. *New Phytol* 2009;183(1):27-51.
- Hewitt CN. *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*. London, Academic Press, 1999.
- Barletta B, Meinardi S, Rowland FS. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities. *Atmos Environ* 2005;39(32):5979-90.
- Watson JG, Chow JC, Fujita EM. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. *Atmos Environ* 2001;35(9):1567-84.
- Poisson N, Kanakidou M, Crutzen PJ. Impact of nonmethane hydrocarbons on tropospheric chemistry and the oxidizing power of the global troposphere: 3-dimensional modelling results. *J Atmos Chem* 2000;36(2):157-230.
- Xiao H, Zhu B. Modeling study of photochemical ozone creation potential of non-methane hydrocarbon. *Water Air Soil Pollut* 2003;145:3.
- Caselli M, de Gennaro G, Marzocca A, Trizio L, Tutino M. Assessment of the impact of the vehicular traffic on BTEX concentration in ring roads in urban areas of Bari (Italy). *Chemosphere* 2010;81(3):306-11.
- Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmos Environ* 2000;34 (12-14):2063-101.
- Elbir T, Cetin B, Cetin E, Bayram A, Odabasi M. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) and their sources in the air of Izmir, Turkey. *Environ Monit Assess* 2007;133(1-3):149-60.
- Mudliar S, Giri B, Padoley K et al. Bioreactors for treatment of VOCs and odours – a review. *J Environ Manage* 2010;91(5):1039-54.
- Middelton P. Sources of Air Pollutants. In: Singh HB, Nriager J (eds.) *Composition, Chemistry and Climate of Atmosphere*. New York, John Wiley and Sons, 1995.
- Cetin E, Odabasi M, Seyfioglu R. Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery. *Sci Total Environ* 2003;312(1-3):103-12.
- Tiwari V, Hanai Y, Masunaga S. Ambient levels of volatile organic compounds in the vicinity of petrochemical industrial area of Yokohama, Japan. *Air Qual Atmos Health* 2010;3(2):65-75.
- US Environmental Protection Agency (EPA) Profile of the petroleum refining industry, Enforcement and Compliance Assurance. EPA 310-R-95-013. 1995.
- Mininni G. L'esercizio della raffineria di Gela e il suo impatto sull'ambiente. In *Ambiente e salute a Gela: stato delle conoscenze e prospettive di studio*. *Epidemiol Prev* 2009;33(3) Suppl 1:1-160.
- Chang CC, Sree U, Lin YS, Lo JG. An examination of 7:00-9:00 PM ambient air volatile organics in different seasons of Kaohsiung city, southern Taiwan. *Atmos Environ* 2005; 39(5):867-84.
- Gariazzo C, Pelliccioni A, Di Filippo P, Sallusti F, Cecinato A. Monitoring and analysis of volatile organic compounds around an oil refinery. *Water Air Soil Poll* 2005;167(1-4):17-38.
- Pandya GH, Gavane AG, Bhanarkar AD, Kondawar VK. Concentrations of volatile organic compounds (VOCs) at an oil refinery. *Int J Environ Stud* 2006;63(3):337-51.
- Barletta B, Meinardi S, Simpson IJ, Khwaja HA, Blake DR, Sherwood Rowland F. Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan. *Atmos Environ* 2002;36:3429-43.
- Na K, Kim YP, Moon KC, Moon I, Fung K. Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea. *Atmos Environ* 2001;35:2747-56.
- Colbeck I, Mackenzie AR. *Air Pollution by Photochemical Oxidants*. Air Quality Monographs, Vol. I. Amsterdam, Elsevier, 1994.
- Ras MR, Marcé RM, Borrull F. Volatile organic compounds in air at urban and industrial areas in the Tarragona region by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *Environ Monit Assess* 2010;161(1-4):389-402.
- Vega E, Sánchez-Reyna G, Mora-Perdomo V et al. Air quality assessment in a highly industrialized area of Mexico: Concentrations and sources of volatile organic compounds. *Fuel* 2011;90(12):3509-20.
- Velasco E, Lamb B, Westberg H et al. Distribution, magnitudes, reactivities, ratios and diurnal patterns of volatile organic compounds in the Valley of Mexico during the MCMA 2002 & 2003 field campaigns. *Atmos Chem Phys* 2007;7:329-53.
- Thompson CR, Hueber J, Helmig D. Influence of oil and gas emissions on ambient atmospheric non-methane hydrocarbons in residential areas of Northeastern Colorado. *Elem Sci Anth* 2014;2:000035.
- Gilman J, Lerner B, Kuster W, de Gouw J. Source signature of volatile organic compounds from oil and natural gas operations in Northeastern Colorado. *Environ Sci Technol* 2013;47(3):1297-305.
- Swarthout RF, Russo RS, Zhou Y, Hart AH, Sive BC. Volatile organic compound distributions during the NACHTT campaign at the Boulder Atmospheric Observatory: Influence of urban and natural gas sources. *J Geophys Res-Atmos* 2013;118(10): 614-10.
- Fujita EM. Hydrocarbon source apportionment for the 1996 Paso del Norte Ozone Study. *Sci Total Environ* 2001;276(1-3):171-84.
- Paulauskiene T, Zabukas V, Vaitiekunas P. Investigation of volatile organic compound (VOC) emission in oil terminal storage tank parks. *J Environ Eng Lands* 2009; 17(2):81-88.
- Wei W, Cheng S, Li G, Wang G, Wang H. Characteristics of ozone and ozone precursors (VOCs and NOx) around a petroleum refinery in Beijing, China. *J Environ Sci* 2014;26(2):332-42.
- Wu RT, Chang SY, Chung YW, Tzou HC, Tso TL. FTIR remote sensor measurements of air pollutants in the petrochemical industrial park. *Proc. SPIE* 2552. *Infrared Technology XXI* 1995.
- Ryerson TB, Trainer M, Angevine WM et al. Effect of petrochemical industrial emissions of reactive alkenes and NOx on tropospheric ozone formation in Houston, Texas. *J Geophys Res-Atmos* 2003;108(D8):4249.
- Lin TY, Sree U, Tseng SH, Chiu KH, Wu CH, Lo JG. Volatile organic compound concentrations in ambient air of Kaohsiung petroleum refinery in Taiwan. *Atmos Environ* 2004;38(25):4111-22.
- Nelson PF, Quigley SM. The hydrocarbon composition of exhaust emitted from gasoline fueled vehicles. *Atmos Environ* 1984;18:79-87.
- Hanai Y, Katou T. Distribution and variation of atmospheric ethylene in the Ichihara petrochemical plant. *Yokohama Kokuritsu Daigaku Kankyo Kagaku Kenkyu Senta Kiyo* 1985;12:1-9.
- Borbon A, Locoge N, Veillerot M, Galloo JC, Guillermo R. Characterisation of NM-HCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources. *Sci Total Environ* 2002;292(3):177-91.
- McEwen JD, Johnson MR. Black carbon particulate matter emission factors for buoyancy-driven associated gas flares. *J Air Waste Manag Assoc* 2012;62(3):307-21.
- Soltanieh M, Zohrabian A, Gholipour MJ, Kalnay E. A review of global gas flaring and venting and impact on the environment: Case study of Iran. *Int J Green Gas Control* 2016;49:488-509.
- Comodi G, Renzi M, Rossi M. Energy efficiency improvement in oil refineries through flare gas recovery technique to meet the emission trading targets. *Energy* 2016;109(C):1-12.
- Brzustowski TA. Flaring in the energy industry. *Progress in Energy and Combustion Science* 1976;2:129-41.
- Johnson MR, Coderre AR. An analysis of flaring and venting activity in the Alberta upstream oil and gas industry. *J Air Waste Manag Assoc* 2011;61(2):190-200.
- Fawole OG, Cai XM, MacKenzie AR. Gas flaring and resultant air pollution: A review focusing on black carbon. *Environ Pollut* 2016;216:182-97.
- United States Environmental Protection Agency. *Emission Estimation Protocol for Petroleum Refineries. Version 2.1.1*. Washington DC, US EPA, 2011. Disponibile all'indirizzo: https://www3.epa.gov/ttnchie1/efpac/protocol/Emission_Estimation_Protocol_for_Petroleum_Refinerie_052011.pdf

54. United States Environmental Protection Agency. *Report to Congress on Black Carbon*. Research Triangle Park NC, US EPA, 2012. Disponibile all'indirizzo: <https://www3.epa.gov/blackcarbon/2012report/fullreport.pdf>
55. Ana GR, Sridhar MK, Emerole GO. Polycyclic aromatic hydrocarbon burden in ambient air in selected Niger Delta communities in Nigeria. *J Air Waste Manag Assoc* 2012;62(1):18-25.
56. McEwen JD, Johnson MR. Black carbon particulate matter emission factors for buoyancy-driven associated gas flames. *J Air Waste Manag Assoc* 2012;62(3):307-21.
57. Johnson MR, Devillers RW, Thomson KA. A generalized sky-LOSA method to quantify soot/black carbon emission rates in atmospheric plumes of gas flames. *Aerosol Sci Technol* 2013;47(9):1017-29.
58. Leahey DM, Preston K, Strosher M. Theoretical and observational assessments of flame efficiencies. *J Air Waste Manag Assoc* 2001;51(12):1610-16.
59. Villasenor R, Magdaleno M, Quintanar AI, Barchet WR. An air quality emission inventory of offshore operations for the exploration and production of petroleum by the Mexican oil industry. *Atmos Environ* 2003;37(26):3713-29.
60. Abdulkareem AS, Odigure JO. Deterministic model for noise dispersion from gas flaming: a case study of Niger – Delta area of Nigeria. *Chem Biochem Eng Q* 2006;20(2):157-64.
61. Mansha M, Saleemi AR, Javed SH, Ghauri BM. Prediction and measurement of pollutant emissions in CNG fired internal combustion engine. *J Nat Gas Chem* 2010;19(5):539-47.
62. Wilk M, Magdziarz A. Ozone effects on the emissions of pollutants coming from natural gas combustion. *Polish J of Environ Stud* 2010;19(6):1331-36.
63. United States Environmental Protection Agency. *Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume 1: Stationary Point and Area Sources, CH 13: Miscellaneous Sources*. Office of Air and Radiation, AP 42, fifth edition. US EPA 1995. Disponibile all'indirizzo: <https://www.epa.gov/air-emissions-factors-and-quantification/ap-42-compilation-air-emission-factors#older>
64. Umukoro E, Ismail OS. Modelling combustion reactions for gas flaming and its resulting emissions. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences* 2016;28(2):130-40.
65. Smith D, Chughtai A. The surface structure and reactivity of black carbon. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects* 1995;105(1):47-77.
66. Bond TC, Doherty SJ, Fahey DW et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: a scientific assessment. *J Geophys Res-Atmos* 2013;118(1):5380-552.
67. Chung SH, Seinfeld JH. Climate response of direct radiative forcing of anthropogenic black carbon. *J Geophys Res* 2005;110(11):1-25.
68. Jacobson MZ. Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming. *J Geophys Res* 2002;107(19):4410.
69. Ramanathan V, Carmichael G. Global and regional climate changes due to black carbon. *Nat Geosci* 2008;1(4):221-27.
70. Seinfeld J. Atmospheric science: black carbon and brown clouds. *Nat Geosci* 2008;1(1):15-16.
71. Giwa SO, Adama OO, Akinyemi OO. Baseline black carbon emissions for gas flaming in the Niger Delta region of Nigeria. *J Nat Gas Sci Eng* 2014;20:373-79.
72. Stohl A, Klimont Z, Eckhardt S et al. Black carbon in the Arctic: the underestimated role of gas flaming and residential combustion emissions. *Atmos Chem Phys* 2013;13(17):8833-55.
73. Edwards PM, Young CJ, Aikin K et al. Ozone photochemistry in an oil and natural gas extraction region during winter: simulations of a snow-free season in the Uintah Basin, Utah. *Atmos Chem Phys* 2013;13(17):8955-71.
74. Johansson JKE, Mellqvist J, Samuelsson J et al. Emission measurements of alkenes, alkanes, SO₂, and NO₂ from stationary sources in Southeast Texas over a 5 year period using SOF and mobile DOAS. *J Geophys Res Atmos* 2014;119(4):1973-91.
75. Schultz C. Texas refinery air pollution emissions are being severely underestimated. *Eos Trans Am Geophys Union* 2014;95(24):208.
76. Johnson MR, Kostiuk LW. Efficiencies of low-momentum jet diffusion flames in crosswinds. *Combust Flame* 2000;123(1-2):189-200.
77. Kostiuk LW, Majeski AJ, Poudrenx P, Johnson MR, Wilson DJ. Scaling of wake-stabilized jet diffusion flames in a transverse air stream. *Proceedings of the Combustion Institute* 2000;28(1):5335-9.
78. Strosher MT. Characterization of emissions from diffusion flame systems. *J Air Waste Manag Assoc* 2000;50(10):1723-33.
79. Johnson MR, Kostiuk LW, Spangelo JL. A characterization of solution gas flaming in Alberta. *J Air Waste Manag Assoc* 2001;51(8):1167-77.
80. Johnson MR, Kostiuk LW. A parametric model for the efficiency of a flame in crosswind. *Proceedings of the Combustion Institute* 2002;29(2):1943-50.
81. Kostiuk LW, Johnson MR, Thomas G. *University of Alberta Flare Research Project. Final Report*. Edmonton, University of Alberta, 2004. Disponibile all'indirizzo: <http://www.mece.ualberta.ca/groups/combustion/flare/papers/Final%20Report2004.pdf>
82. Obanijesu EOO, Adebiji F, Sonibare J, Okelana O. Air-borne SO₂ pollution monitoring in the upstream petroleum operation areas of Niger-Delta, Nigeria. *Energy Sources Part A* 2009;31(3):223-31.
83. Sonibare J, Adebiji F, Obanijesu EOO, Okelana OA. Air quality index pattern around petroleum production. *Manag Environ Qual An Int J* 2010;21(3):379-92.
84. Roiger A, Thomas JL, Schlager H et al. Quantifying emerging local anthropogenic emissions in the Arctic region: the ACCESS aircraft campaign experiment. *Bull Am Meteorol Soc* 2015;96(3):441-60.
85. Nwaichi EO, Uzazobona MA. Estimation of the CO₂ level due to gas flaming in the Niger Delta. *Res J Environ Sci* 2011;5(6):565-72.
86. Awiri GO, Nte F. Environmental sound quality of some selected flow stations in the Niger delta of Nigeria. *J Appl Sci Environ Manag* 2004;7(2):75-77.
87. Hodgson S, Nieuwenhuijsen MJ, Colville R, Jarup L. Assessment of exposure to mercury from industrial emissions: comparing "distance as a proxy" and dispersion modelling approaches. *Occup Environ Med* 2007;64(6):380-88.
88. Pavese G, Calvello M, Esposito F. Black carbon and organic components in the atmosphere of southern Italy: comparing emissions from different sources and production processes of carbonaceous particles. *AAQR* 2012;12(6):1146-56.
89. D'Angiola A, Von Schneidmesser E, Granier C, Law KS, Monks P. *The impact of anthropogenic VOC speciation on the composition of the troposphere*. ACCENT-Plus Symposium on Air Quality and Climate Change: Interactions and Feedbacks. Urbino 2011.
90. Field RA, Goldstone ME, Lester JN, Perry R. The source and behaviour of tropospheric anthropogenic volatile hydrocarbons. *Atmos Environ* 1992;26(A):2983-96.
91. Blake DR, Rowland FS. Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico city air quality. *Science* 1995;269(5226):953-56.
92. Chan CY, Chan LY, Wang XM, FU JM. Volatile organic compounds in roadside micro-environments of metropolitan Hong Kong. *Atmos Environ* 2002;36(12):2039-47.
93. Tang J, Chan LY, Chan CY, Li YD. Characteristics and diurnal variations of NMHCs at urban, suburban, and rural sites in the Pearl River Delta and a remote site in South China. *Atmos Environ* 2007;41:8620-32.
94. Duan J, Tan J, Yang L, Wu S, Hao J. Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing. *Atmos Res* 2008;88(1):25-35.
95. Mayrsohn D, Crabtree JH. Source reconciliation of atmospheric hydrocarbons. *Atmos Environ* 1976;10(2):137-43.
96. Chen TY, Simpson IJ, Blake DR, Rowland FS. Impact of the leakage of liquefied petroleum gas (LPG) on Santiago air quality. *Geophys Res Lett* 2001;28(11):2193-96.
97. Hellén H, Hakola H, Pirjola L, Laurila T, Pystynen KH. Ambient air concentrations, source profiles, and source apportionment of 71 different C₂-C₁₀ volatile organic compounds in urban and residential areas of Finland. *Environ Sci Technol* 2006;40(1):103-08.
98. Zhang J, Wang Y, Wu F, Lin H, Wang W. Nonmethane hydrocarbon measurements at a suburban site in Changsha City, China. *Sci Total Environ* 2009;408(2):312-17.
99. Khwaja HA, Narang A. Carbonyls and non-methane hydrocarbons at a rural mountain site in northeastern United States. *Chemosphere* 2008;71(11):2030-43.
100. Bottenheim JW, Shepherd MF. C₂-C₆ hydrocarbon measurements at four rural locations across Canada. *Atmos Environ* 1995;29(6):647-64.
101. Solberg S, Dye C, Schmidbauer N, Herzog A, Gehrig R. Carbonyl and nonmethane hydrocarbons at rural European sites from the Mediterranean to the Arctic. *J Atmos Chem* 1996;25(1):33-66.
102. Gong Q, Demerjian KL. Measurement and analysis of C₂-C₁₀ hydrocarbons at Whiteface Mountain, New York. *J Geophys Res* 1997;102(D23):28059-69.
103. Moschonas N, Glavas S. Non-methane hydrocarbons at a high-altitude rural site in the Mediterranean (Greece). *Atmos Environ* 2000;34:973-84.
104. Bonsang B, Lambert G. Nonmethane hydrocarbons in an oceanic atmosphere. *J Atmos Chem* 1985;2(3):257-71.
105. Jobson BT, Wu Z, Niki H, Barrie LA. Seasonal trends of isoprene, C₂-C₅ alkanes, and acetylene at a remote boreal site in Canada. *J Geophys Res* 1994;99(D1):1589-99.
106. Laurila T, Hakola H. Seasonal cycle of C₂-C₅ hydrocarbons over the Baltic Sea and Northern Finland. *Atmos Environ* 1996;30(10-11):1597-607.
107. Zhang Y, Wang X, Barletta B et al. Source contributions of hazardous aromatic hydrocarbons in urban, suburban and rural areas in the Pearl River Delta (PRD) region. *J Hazard Mater* 2013;250-251:403-11.
108. China Meteorological Administration (CMA). *Specification of Surface Meteorological Observation, Beijing*. China, Meteorological Press, 2003.
109. Watson JG. Visibility: Science and regulation. *J Air Waste Manag Assoc* 2002;52(6):628-713.
110. Fu Q, Zhuang G, Wang J, Streets DG. Mechanism of formation of the heaviest pollution episode ever recorded in the Yangtze River Delta, China. *Atmos Environ* 2008;42(9):2023-36.

111. Sun YL, Zhuang GS, Tang AH, Wang Y, An Z. Chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in haze-fog episodes in Beijing. *Environ Sci Technol* 2006;40(10):3148-55.
112. Ting M, Yue-Si W, Jie J, Fang-kun W, Mingxing W. The vertical distributions of VOCs in the atmosphere of Beijing in autumn. *Sci Total Environ* 2008;390(1):97-108.
113. Wang Y, Zhuang G, Sun Y, An Z. The variation of characteristics and formation mechanisms of aerosols in dust, haze and clear days in Beijing. *Atmos Environ* 2006;40:6579-91.
114. Lu H, Cai QY, Wen S et al. Carbonyl compounds in the ambient air of hazy days and clear days in Guangzhou, China. *Atmos Res* 2009;94:363-72.
115. Yadav AK, Kumar K, Kasim A, Singh MP, Parida SK, Sharan M. Visibility and incidence of respiratory diseases during the 1998 haze episode in Brunei Darussalam. *Pure Appl Geophys* 2003;160(1):265-77.
116. Kang CM, Lee HS, Kang BW, Lee SK, Sunwoo Y. Chemical characteristics of acidic gas pollutants and PM_{2.5} species during hazy episodes in Seoul, South Korea. *Atmos Environ* 2004;38(28):4749-60.
117. Che H, Zhang X, Li Y, Zhou Z, Qu JJ, Hao X. Haze trends over the capital cities of 31 provinces in China, 1981-2005. *Theor Appl Climatol* 2009;97(3):235-42.
118. Tan JH, Bi XH, Duan JC, Kenneth AR, Sheng GY, Fu JM. Seasonal variation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM₁₀ in Guangzhou, China. *Atmos Res* 2006;80:250-62.
119. Tan JH, Duan JC, Chen DH et al. Chemical characteristics of haze during summer and winter in Guangzhou. *Atmos Res* 2009;94:238-45.
120. Guang Dong province Environmental protection Monitoring Center (GDEMC). *Pearl River Delta Regional Air Quality Monitoring Network, a Report of Monitoring Results in 2006*. China, Province Press, 2008.
121. Guo S, Yang F, Tan J, Duan J (2012) Nonmethane Hydrocarbons in Ambient Air of Hazy and Normal Days in Foshan, South China. *Environ Eng Sci* 2012;29(4):262-69.
122. Li L, Wang X. Seasonal and diurnal variations of atmospheric non-methane hydrocarbons in Guangzhou, China. *Int J Environ Res Public Health* 2012;9(5):1859-73.
123. Song P, Geng FH, Sang XF, Chan CY, Chan LY, Yu Q. Characteristics and sources of non-methane hydrocarbons and halocarbons in wintertime urban atmosphere of Shanghai, China. *Environ Monit Assess* 2012;184(10):5957-70.
124. Logan JA. Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. *J Geophys Res* 1985;90(D6):10463-82.
125. Solomon S, Qin D, Manning M et al (eds). Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate change. Cambridge, United Kingdom and New York, Cambridge University Press, 2007.
126. Lippmann M. Health-effects of ozone. A critical-review. *JAPCA* 1989;39(5):672-95.
127. Beckett WS. Ozone, air-pollution, and respiratory health. *Yale J Biol Med* 1991;64(2):167-75.
128. United States Environmental Protection Agency. *Air quality criteria for ozone and related photochemical oxidants*. US EPA 2006. Disponibile all'indirizzo: <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=149923>
129. Chameides WL, Kasibhatla PS, Yienger J, Levy H 2nd. Growth of continental-scale metro-agro-plexes, regional ozone pollution, and world food production. *Science* 1994;264(5155):74-77.
130. Wang X, Manning W, Feng Z, Zhu Y. Ground-level ozone in China: distribution and effects on crop yields. *Environ Pollut* 2007;147(2):394-400.
131. Wang X, Zheng Q, Yao F, Chen Z, Feng Z, Manning WJ. Assessing the impact of ambient ozone on growth and yield of a rice (*Oryza sativa* L.) and a wheat (*Triticum aestivum* L.) cultivar grown in the Yangtze Delta, China, using three rates of application of ethylenediurea (EDU). *Environ Pollut* 2007;148(2):390-95.
132. Beig G, Singh V. Trends in tropical tropospheric column ozone from satellite data and MOZART model. *Geophys Res Lett* 2007;34(17):L17801.
133. Kulkarni PS, Ghude SD, Bortoli D. Tropospheric ozone (TOR) trend over three major inland Indian cities: Delhi, Hyderabad and Bangalore. *Ann Geophys* 2010;28(10):1879-85.
134. Lal DM, Ghude S, Patil SD, Srivastava MK. Tropospheric ozone and aerosol long-term trends over the Indo-Gangetic Plain (IGP), India. *Atmos Res* 2012;116:82-92.
135. Wang X, Lu W, Wang W, Leung AY. A study of ozone variation trend within area of affecting human health in Hong Kong. *Chemosphere* 2003;52(9):1405-10.
136. Lam KS, Wang TJ, Wu CL, Li YS. Study on an ozone episode in hot season in Hong Kong and transboundary air pollution over Pearl River Delta region of China. *Atmos Environ* 2005;39(11):1967-77.
137. Zheng J, Zhong L, Wang T, Louie PKK, Li Z. Ground-level ozone in the Pearl River Delta region: analysis of data from a recently established regional air quality monitoring network. *Atmos Environ* 2010;44(6):814-23.
138. Chan CY, Chan LY, Harris JM. Urban and background ozone trend in 1984-1999 at subtropical Hong Kong, South China. *Ozone Sci Eng* 2003;25(6):513-22.
139. Wang T, Wei XL, Ding AJ et al. Increasing surface ozone concentrations in the background atmosphere of Southern China, 1994-2007. *Atmos Chem Phys* 2009;9(16):6217-27.
140. Parish DD, Trainee M, Young V et al. Internal consistency test for evaluation of measurements of anthropogenic hydrocarbons in the troposphere. *J Geophys Res* 1998;103(D17):22339-59.
141. Blake DR, Hurst DF, Smith Jr. TW et al. Summertime measurements of selected non-methane hydrocarbons in the Arctic and Subarctic during 1988 Arctic Boundary Layer Expedition (ABLE 3A). *J Geophys Res* 1992;97(D15):16559-88.
142. Trainer M, Hsieh EY, McKeen SA et al. Impact of natural hydrocarbons on hydroxyl and peroxy radicals at a remote site. *J Geophys Res* 1987;11:11879-94.
143. Donahue NM, Prinn RG. Nonmethane hydrocarbons chemistry in the remote marine boundary layer. *J Geophys Res* 1990;95(D11):18378-411.
144. Haagen-smith AJ. Chemistry and physiology of Los Angeles smog. *Ind Eng Chem Res* 1952;44(6):1342-46.
145. Bowman FM, Seinfeld JH. Ozone productivity of atmospheric organics. *J Geophys Res* 1994;99(D3):5309-24.
146. Carter WPL. Development of ozone reactivity scale for volatile organic compounds. *J Air Waste Manage Assoc* 1994;44:881-99.
147. Zhang Y, Wang X, Zhang Z, Lu S, Huang Z, Li L. Sources of C₂-C₄ alkenes, the most important ozone nonmethane hydrocarbon precursors in the Pearl River Delta region. *Sci Total Environ* 2015;502:236-45.