



ARPA PUGLIA  
Agenzia regionale per la prevenzione  
e la protezione dell'ambiente

DS

Sede legale  
Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
[www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)  
C.F. e P.IVA. 05830420724

**Direzione Scientifica**  
**CENTRO REGIONALE ARIA**

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

POSTA INTERNA

c.a. **Direttore Scientifico**  
**f.f. Direttore Generale**  
Dr. Massimo Blonda  
SEDE

**OGGETTO:** Trasmissione della relazione sulla campagna di monitoraggio odori 24 – 26 maggio 2016  
– Eni SpA Raffineria di Taranto.

Si trasmette, in allegato alla presente, la relazione sulle attività della campagna di monitoraggio odori, condotta presso Eni SpA – raffineria di Taranto nelle date 24 – 26 Maggio 2016, durante la visita ispettiva di controllo ordinario.

Il Dirigente Responsabile  
Centro Regionale Aria  
(dott. Roberto GIUA)



ARPA PUGLIA  
Agenzia regionale per la prevenzione  
e la protezione dell'ambiente

Sede legale  
Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
[www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)  
C.F. e P.IVA. 05830420724

Direzione Scientifica  
CENTRO REGIONALE ARIA

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

**ENI SpA - Raffineria di Taranto**  
Visita ispettiva di controllo ordinario 24-26 Maggio 2016

**Campagna di monitoraggio odori**  
**- Relazione -**

<b>Redatto:</b> Dott.ssa M. Brattoli, Dott. A. Mazzone, Dr.ssa M. Placentino, Dr.ssa A. Marzocca, Dr. P.R. Dambruoso
<b>Approvato:</b> Dott. Roberto Giua



ARPA PUGLIA  
Agenzia regionale per la prevenzione  
e la protezione dell’ambiente

Sede legale  
Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
[www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)  
C.F. e P.IVA. 05830420724

Direzione Scientifica  
CENTRO REGIONALE ARIA

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

Indice

1. Premessa ..... p. 3

2. Introduzione..... p. 3

    2.1 Approcci al monitoraggio..... p. 4

3. Campagna di monitoraggio odori ..... p. 6

    3.1 Aspetti generali..... p. 6

    3.2 Dispositivi impiegati..... p. 7

        3.2.1 Sensori per la determinazione dei COV totali..... p. 7

        3.2.2 Analizzatore di vapori di Solfuro di Idrogeno (H<sub>2</sub>S)..... p. 7

4. Monitoraggio..... p. 9

5. Esiti della campagna di misura..... p. 13

    5.1 Monitoraggio dei COV totali ..... p. 13

    5.2 Monitoraggio di H<sub>2</sub>S ..... p. 14

6. Conclusioni..... p. 18

Bibliografia ..... p. 19



**ARPA PUGLIA**  
 Agenzia regionale per la prevenzione  
 e la protezione dell'ambiente

Sede legale  
 Corso Trieste 27, 70126 Bari  
 Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
[www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)  
 C.F. e P.IVA. 05830420724

**Direzione Scientifica**  
**CENTRO REGIONALE ARIA**

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
 Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

## 1. Premessa

Nell'ambito della visita ispettiva di controllo ordinario ai sensi dell'art. 29-decies c.3 del D.Lgs. 152/06 e s.m.i., presso l'impianto di raffinaria di ENI S.p.A. in Taranto, avviata con nota ISPRA Prot. n.28841 del 17/05/2016 e condotta nei giorni 24-26/05/2016 dal Gruppo Ispettivo costituito da ISPRA ed ARPA Puglia, è stata prevista l'esecuzione di un'attività di monitoraggio delle emissioni odorigene a cura dell'UOS Particolato atmosferico ed olfattometria del Centro Regionale Aria, con l'obiettivo di identificare le principali sorgenti all'interno dell'impianto responsabili della maggiore concentrazione di odore in aria ambiente.

La scelta dei luoghi da monitorare è stata eseguita tenendo conto delle aree che trattano, producono, movimentano o stoccano miscele odorigene, come anche delle evidenze emerse nel corso della precedente visita ispettiva, di cui al verbale Prot. n.69858 del 30/11/2015.

Tutti i dettagli sui luoghi, sui periodi temporali e sulle modalità di conduzione del monitoraggio sono riportati nel verbale ARPA Prot. n. 56505 del 27/09/2016.

## 2. Introduzione

La molestia olfattiva, generata da molteplici tipologie di attività industriali, rappresenta uno degli aspetti emergenti nella gestione della qualità dell'aria. Infatti, la presenza di un odore molesto rappresenta un indicatore di un ambiente insalubre ed è fortemente percepito dalla popolazione. Sebbene non sia stato ancora dimostrato un effettivo rischio per la salute umana, l'esposizione prolungata a cattivi odori può generare alcuni sintomi a livello psico-fisico, quali stati d'ansia, mal di testa, irritazioni agli occhi, problemi respiratori, nausea, etc. [Shiffman, 1998; Sucker et al., 2008; Stenlund et al., 2009; Aatamila et al., 2011]. L'impatto può essere ulteriormente aggravato per effetto dell'assorbimento delle molecole odorigene dai materiali domestici e da costruzione e il loro lento rilascio nel tempo [Schiffman, 1995].

Per questa ragione, le emissioni odorigene sono considerate come una delle più importanti cause di lamentele della popolazione e la loro valutazione rappresenta un tema molto complesso da affrontare, data la natura soggettiva della percezione olfattiva [Brattoli et al., 2011] e la difficoltà di identificare con certezza la sorgente delle emissioni.

Alla complessità del monitoraggio delle emissioni odorigene contribuiscono, inoltre, diversi fattori:

- la notevole quantità di composti chimici che compongono le miscele odorigene;



**ARPA PUGLIA**  
 Agenzia regionale per la prevenzione  
 e la protezione dell'ambiente

Sede legale  
 Corso Trieste 27, 70126 Bari  
 Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
[www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)  
 C.F. e P.IVA. 05830420724

**Direzione Scientifica**  
**CENTRO REGIONALE ARIA**

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
 Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

- le reazioni, spesso ignote e imprevedibili, che possono avvenire tra i numerosi composti e che danno luogo ad interazioni di tipo sinergico, additivo o di mascheramento. Tali effetti sono alla base della sensazione complessiva di odore;
- i livelli di concentrazione dei singoli componenti della miscela, che spesso possono essere molto basse (ad es. per H<sub>2</sub>S, mercaptani e altri solfuri, scatolo...) e non rivelabili con le tradizionali metodologie analitiche;
- la difficoltà a porre in relazione le misure analitiche con l'intensità dell'odore percepito dall'uomo.

Le predette ragioni rivelano la necessità di usare metodi e parametri di misura differenti da quelli utilizzati per gli altri inquinanti atmosferici e il passaggio da un approccio più rigorosamente analitico ad uno sensoriale e sensoristico per la valutazione della molestia olfattiva.

### **2.1 Approcci al monitoraggio**

L'olfattometria dinamica rappresenta l'unico metodo standardizzato (UNI EN 13725:2004) per la determinazione oggettiva e quantitativa della concentrazione dell'odore di un campione gassoso. Si tratta di una tecnica sensoriale, basata sull'impiego del naso di un panel di valutatori, selezionati relativamente ad una sostanza di riferimento (n-butanolo), mediante l'uso di uno strumento chiamato olfattometro.

Nonostante la metodologia olfattometrica sia riconosciuta come la tecnica più idonea per il monitoraggio delle emissioni odorigene, in alcuni casi la sua applicazione non è sufficiente a valutare pienamente i casi di molestia olfattiva; infatti, non è in grado di effettuare monitoraggi in continuo, che spesso si rendono necessari in situazioni di controllo di processo. Inoltre, l'analisi olfattometrica dovrebbe essere effettuata immediatamente dopo il campionamento, al massimo entro 30 ore, in modo da ridurre il rischio di modificazione del campione durante il periodo di stoccaggio. La norma tecnica tedesca VDI 3880:2011 sul campionamento olfattometrico, infatti, riduce a 6 ore il periodo di stoccaggio per campioni per i quali non è possibile verificare la stabilità (come nel caso di composti odorigeni solforati di cui è noto il ridotto tempo di vita [Blunden, 2006; Liang, 2008]).

A questo proposito, infatti, occorre considerare, che recenti studi in Letteratura [Bakhtari, 2014; Harreveld, 2003] hanno posto l'attenzione sugli aspetti di degradazione generale del campione per effetto di diverse cause, tra le quali anche le perdite di concentrazione di odore nelle bag di campionamento, così riassumibili:

- perdita di campione per motivi di permeabilità delle bag utilizzate per il campionamento;
- contaminazione del campione da parte di sostanze rilasciate dalle bag (odore di background);



**ARPA PUGLIA**  
 Agenzia regionale per la prevenzione  
 e la protezione dell'ambiente

Sede legale  
 Corso Trieste 27, 70126 Bari  
 Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
[www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)  
 C.F. e P.IVA. 05830420724

**Direzione Scientifica**  
**CENTRO REGIONALE ARIA**

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
 Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

- contaminazione incrociata dei campioni meno concentrati per effetto della prossimità a campioni più concentrati;
- decomposizione del campione a causa dell'interazione con l'ossigeno o con altri gas.

Risulta evidente come le prime tre categorie indicate siano direttamente influenzate dalla scelta del materiale delle bag di campionamento; ad esempio, il Nalophan (materiale più diffuso per la raccolta del campione), pur influenzando in misura trascurabile sull'odore di fondo (scarso rilascio di sostanze chimiche), presenterebbe notevole permeabilità ad alcune molecole fortemente odorigene, caratterizzate da ridotte dimensioni e/o particolari caratteristiche chimico-fisiche, come ad esempio l'Ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ) e l'Idrogeno solforato ( $\text{H}_2\text{S}$ ) [Zarra et al., 2012; Sironi et al., 2014]. Alcuni studi parlano di perdite di campione pari al 50-90%, nell'arco di 24 ore a partire dall'istante del campionamento fino al momento dell'analisi, in termini di Fenoli, Acidi carbossilici e Indoli, e del 30% per l'Idrogeno solforato ( $\text{H}_2\text{S}$ ) [Hansen et al., 2011].

In situazioni di controllo di processo e di presenza di sorgenti diffuse e soprattutto fuggitive (perdite accidentali da es. valvole, flange, ecc...), il ricorso al monitoraggio di parametri surrogati rispetto alla misura della concentrazione di odore è ritenuto un approccio efficace, come descritto nel documento "*H4 Odour Management - Environment Agency UK, 2011*". Tale misura è indicata nel caso in cui il campione contenga composti chimici odorigeni, definiti traccianti (es. solfuro di idrogeno o ammoniaca) o composti chimici non odorigeni, relazionabili con la concentrazione di odore (es. metano da siti di discarica).

Di seguito è presentato un elenco non esaustivo di sistemi di monitoraggio in continuo, che possono essere utilizzati per seguire l'andamento delle concentrazioni di odore, così come indicato nel sopracitato documento:

- a) Strumenti non specifici (rivelatori a ionizzazione di fiamma [FID] o a fotoionizzazione [PID], per la determinazione dei composti organici totali o degli NMHC;
- b) Gold foil instruments per la determinazione di  $\text{H}_2\text{S}$ ;
- c) Analizzatori di  $\text{NH}_3$ ;
- d) Gas cromatografi da campo per la determinazione di mercaptani;
- e) Sistemi integrati di rivelatori elettrochimici (nasi elettronici);
- f) Sistemi di monitoraggio long path-length (es. LIDAR).



**ARPA PUGLIA**  
 Agenzia regionale per la prevenzione  
 e la protezione dell'ambiente

Sede legale  
 Corso Trieste 27, 70126 Bari  
 Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
[www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)  
 C.F. e P.IVA. 05830420724

**Direzione Scientifica**  
**CENTRO REGIONALE ARIA**

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
 Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

### **3. Campagna di monitoraggio odori**

#### **3.1 Aspetti generali**

In un sito di raffineria gli odori sono generalmente prodotti, in gran parte, da composti solforati (es. solfuro di idrogeno, mercaptani, solfuri, disolfuri), composti azotati (es. ammoniaca, ammine), idrocarburi e Composti Organici Volatili (COV) [Jafarinejad, 2016].

In considerazione del ciclo produttivo della raffineria e delle informazioni rilevate nelle precedenti visite ispettive, è possibile individuare alcune fasi di lavorazione come potenziali sorgenti di odore: le unità di impianto dedicate al processo di desolforazione, il parco serbatoi per lo stoccaggio dei prodotti idrocarburici, gli impianti di trattamento delle acque e le aree di movimentazione dei prodotti.

In particolare, nel corso della visita ispettiva ordinaria AIA svoltasi in data 24-25 Novembre 2015, il sopralluogo presso le principali sorgenti di emissione odorigene aveva già evidenziato alcuni elementi di criticità presso:

- gli impianti di trattamento acque, denominati TAE A - TAE B e TAE C, in corrispondenza della presenza di punti di discontinuità fra i teli in PVC, costituenti il materiale di copertura di alcune vasche, e in prossimità delle aree degli stramazzi coperte da grigliato;
- il parco serbatoi, costituito da circa 130 serbatoi fuori terra di diversa tipologia: a tetto galleggiante, a tetto fisso, sferici o cilindrici per lo stoccaggio del GPL, di cui solo n. 9 serbatoi a tetto mobile erano risultati dotati di sistemi di contenimento delle emissioni odorigene/calze e n. 28 serbatoi a tetto fisso, provvisti di collegamento al sistema di recupero vapori.

Il sopralluogo conoscitivo effettuato nella stessa sede, quindi, aveva evidenziato che tali elementi di criticità potevano essere relazionati, in gran parte, ad emissioni diffuse e fugitive. Pertanto la strategia di monitoraggio programmata per la visita ispettiva del 24-26 Maggio 2016 si è focalizzata su un'attività di screening, condotta attraverso strumentazione a misura diretta in grado di lavorare in continuo, al fine di permettere l'acquisizione del trend emissivo delle sorgenti e rilevare in tempi rapidi le variazioni di concentrazione nelle diverse aree dell'impianto.



ARPA PUGLIA  
Agenzia regionale per la prevenzione  
e la protezione dell'ambiente

Sede legale  
Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
[www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)  
C.F. e P.IVA. 05830420724

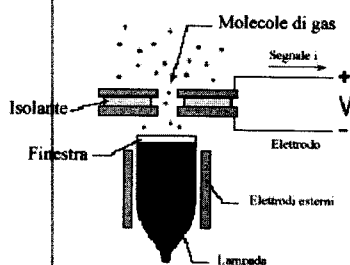
**Direzione Scientifica**  
**CENTRO REGIONALE ARIA**

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

### 3.2 Dispositivi impiegati

#### 3.2.1 Sensori per la determinazione dei COV totali

In particolare, per la rilevazione di COV totali sono stati utilizzati n. 2 detector portatili (Phocheck TIGER) e n. 10 mini-monitor (Phocheck CUB), certificati ATEX. Tali strumenti sono basati su tecnologia PID (Photolonization Detector) e consistono in rivelatori a fotoionizzazione che impiegano luce ultravioletta quale sorgente di energia per rimuovere un elettrone dalle molecole neutre dei COV (Fig. 1); gli ioni così formati sono raccolti in un campo elettrico producendo una corrente ionica proporzionale alla concentrazione. I dispositivi descritti non sono selettivi e non sono in grado di differenziare i diversi Composti Organici Volatili; essi si limitano a misurare i livelli di concentrazione di una serie di COV (aventi potenziale di ionizzazione minore o uguale di 10.6 eV) fornendo una risposta in termini di concentrazione di COV totali, espressi come ppm di un COV di riferimento, l'isobutilene (gas di calibrazione).



**Figura 1: principio di funzionamento dei rivelatori per COV totali**

#### 3.2.2 Analizzatore di vapori di Solfuro di Idrogeno (H<sub>2</sub>S)

Per la misura della concentrazione di Acido Solfidrico (H<sub>2</sub>S) sono stati impiegate n.2 unità di analizzatore portatile, nome commerciale Jerome® J605, della ditta Arizona Instrument LLC (Fig. 2). Il dispositivo è in grado di misurare il tenore di H<sub>2</sub>S nella matrice aria, anche in concentrazioni molto basse, eliminando le interferenze dovute al Biossido di zolfo, Anidride carbonica, Monossido di carbonio e vapor d'acqua, e provvedendo ad una risposta immediata; è costituito da un sensore a lamina d'oro brevettato e consente di rilevare concentrazioni nell'intervallo 3 ppb - 10 ppm, con una risoluzione di 20 ppt, suddiviso in tre sotto-intervalli (3-100 ppb; 0.10-1.0 ppm; 1.0-10 ppm).





ARPA PUGLIA  
Agenzia regionale per la prevenzione  
e la protezione dell’ambiente

Sede legale  
Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
[www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)  
C.F. e P.IVA. 05830420724

Direzione Scientifica  
CENTRO REGIONALE ARIA

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

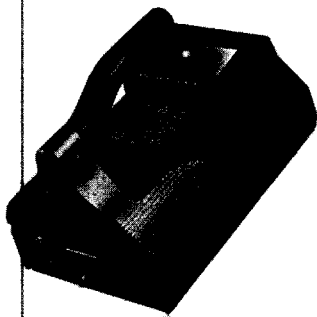


Fig. 2: Jerome® J605

Una sottile pellicola d'oro, in presenza di idrogeno solforato, subisce un incremento di resistenza elettrica proporzionale alla massa di idrogeno solforato nel campione; al momento dell’attivazione del campionamento, un flusso di aria ambiente (diluata oppure tal quale, a seconda del range di misura impostato) viene aspirata dal Jerome® J605 e fatta passare sul sensore a lamina d’oro per un determinato periodo di tempo (Fig. 3). In tal modo la lamina adsorbe l’H<sub>2</sub>S contenuto nel campione di aria e lo strumento è in grado di determinarne la quantità, provvedendo alla visualizzazione della concentrazione espressa in parti per milione (ppm) o parti per miliardo (ppb), a seconda del campo di utilizzo.

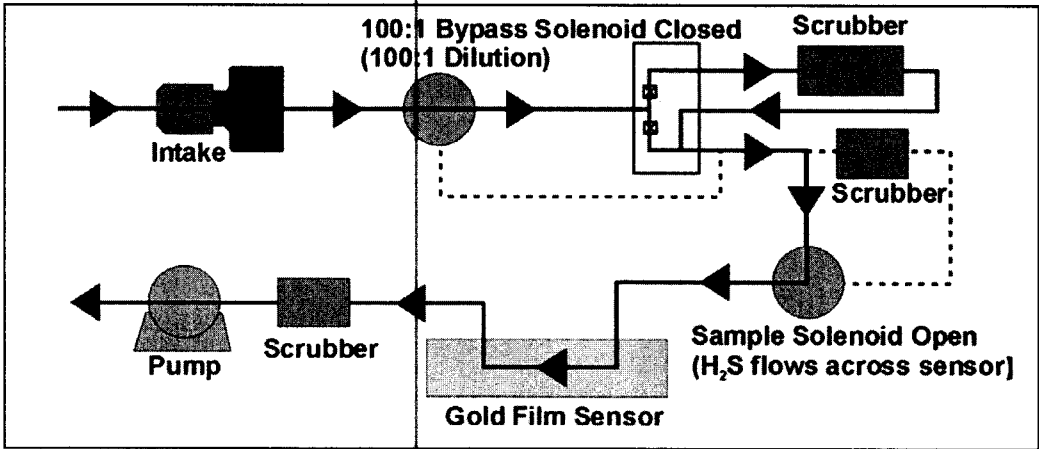


Fig. 3: principio di funzionamento dell’analizzatore Jerome® J605 – schema

Il dispositivo è provvisto di un sistema in grado di monitorare il livello di saturazione della lamina, ai fini dell’attivazione di un processo di rigenerazione del sensore, per la rimozione dell’H<sub>2</sub>S adsorbito; durante tale



ARPA PUGLIA  
Agenzia regionale per la prevenzione  
e la protezione dell’ambiente

Sede legale  
Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
[www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)  
C.F. e P.IVA. 05830420724

Direzione Scientifica  
CENTRO REGIONALE ARIA

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

fase l’H<sub>2</sub>S adsorbito viene abbattuto da uno scrubber interno che previene, pertanto, contaminazioni esterne da H<sub>2</sub>S desorbito.

Tutti i dispositivi impiegati nella campagna di misura sono stati contrassegnati con i codici identificativi mostrati in Tabella 1, come da verbale di ispezione allegato (Prot. ARPA n. 56505 del 27/09/2016).

TIPOLOGIA DISPOSITIVO	NUMERO SERIALE	CODICE IDENTIFICATIVO
Sensore PID mod. TIGER per misura VOC	T-110132	Tiger 1
Sensore PID mod. TIGER per misura VOC	T-110133	Tiger 2
Sensore mini PID mod. CUB per misura VOC	TC101502	CUB 1
Sensore mini PID mod. CUB per misura VOC	TC101503	CUB 2
Sensore mini PID mod. CUB per misura VOC	TC101504	CUB 3
Sensore mini PID mod. CUB per misura VOC	TC101505	CUB 4
Sensore mini PID mod. CUB per misura VOC	TC101506	CUB 5
Sensore mini PID mod. CUB per misura VOC	TC101507	CUB 6
Sensore mini PID mod. CUB per misura VOC	TC101508	CUB 7
Sensore mini PID mod. CUB per misura VOC	TC101509	CUB 8
Sensore mini PID mod. CUB per misura VOC	TC101510	CUB 9
Sensore mini PID mod. CUB per misura VOC	TC101511	CUB 10
Analizzatore H <sub>2</sub> S mod. Jerome® 605	60500358	J1
Analizzatore H <sub>2</sub> S mod. Jerome® 605	60500359	J2

Tabella 1: dispositivi utilizzati durante l’ispezione e relativi codici identificativi

4. Monitoraggio

La campagna di misura è stata condotta in presenza di personale ENI e loro referenti. I funzionari di ARPA, previa verifica delle condizioni di accessibilità e sicurezza, hanno ispezionato le seguenti aree dell’impianto:

1. Impianto TAE C;
2. Impianto TAE B;
3. Serbatoio T3008 a tetto galleggiante contenente greggio in fase di discesa al momento della misurazione, come dichiarato dal Gestore;
4. Serbatoio T3102 a tetto galleggiante contenente benzina, in fase di salita al momento della misurazione e dotato di calze per il contenimento delle emissioni odorigene, come dichiarato dal Gestore;



**ARPA PUGLIA**  
Agenzia regionale per la prevenzione  
e la protezione dell'ambiente

Sede legale  
Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
[www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)  
C.F. e P.IVA. 05830420724

**Direzione Scientifica**  
**CENTRO REGIONALE ARIA**

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

5. Serbatoio T3109 a tetto galleggiante contenente nafta;
6. Serbatoio T3002 a tetto galleggiante contenente greggio;
7. Impianto TAE A;
8. Impianto SOI3 - Area desolforazione/recupero zolfo.

Nel corso del monitoraggio, ciascuna coppia di dispositivi (coppia n. 1: J1/Tiger 1; coppia n.2: J2/Tiger 2) è stata condotta manualmente da altrettante coppie di operatori ARPA che procedevano affiancati. La modalità di monitoraggio in ciascun sito ispezionato, nell'ordine riportato in precedenza, ha sostanzialmente previsto una fase iniziale di "walking around" lungo il perimetro dell'area, seguita da soste lungo il percorso in alcuni punti definiti, ritenuti più significativi, contrassegnati nelle planimetrie allegate al verbale di ispezione (Prot. ARPA n. 56505 del 27/09/2016). Gli intervalli temporali riferiti alle misurazioni effettuate sono riportati nelle Tabelle 2 e 3; in particolare, la Tabella 2 si riferisce alla misura dei VOC effettuata con i sensori Tiger (Tiger 1, Tiger 2) e CUB (CUB 1 - CUB 10), mentre la Tabella 3 si riferisce alle misure di H<sub>2</sub>S effettuata con gli analizzatori di Acido Solfidrico (J1 e J2). I sensori per VOC (Tiger e CUB), certificati ATEX, hanno acquisito i dati in modalità continua durante la visita ispettiva nelle diverse aree, anche durante gli spostamenti, mentre i due analizzatori per Acido Solfidrico (J1 e J2) hanno richiesto una preliminare verifica di sicurezza operata dai referenti di ENI presso ciascuna area, e sono stati attivati a seguito di positivo riscontro.



ARPA PUGLIA  
Agenzia regionale per la prevenzione  
e la protezione dell’ambiente

Sede legale  
Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
[www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)  
C.F. e P.IVA. 05830420724

Direzione Scientifica  
CENTRO REGIONALE ARIA

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

PIANO MONITORAGGIO VOC ENI-Taranto  
25-26/05/2016

25/05/2016	11:53	12:10-12:57	13:03-13:34	13:39-14:50	14:57-15:33	15:38-16:08	16:11-16:36	16:40-17:02	17:06-17:52	17:56
CUB1, CUB4, CUB9	avvio acquisizione	TAEC	TAEB	ufficio	T3008	T3102	T3109	T3002	TAEA	termine acquisizione
TIGER1 e TIGER2	-	-	avvio acquisizione e TAEB	ufficio	T3008	T3102	T3109	T3002	TAEA	termine acquisizione

25/05/2016	14:41	14:41-15:00	15:00-15:33	15:38-16:00	16:00-16:12	16:12-16:22	16:30-18:18	18:18
CUB8	avvio acquisizione	stazione QA ENI4	T3008	T3102	stazione QA ENI3	T3109	ufficio	termine acquisizione

26/05/2016	11:20	11:22-15:05	15:11
CUB2, CUB5, CUB6, CUB8, CUB10	avvio acquisizione	TAEA	termine acquisizione

26/05/2016	11:42-45	11:54	12:01	12:04-12:13	12:14	12:16	12:18-12:25	12:26-12:30	12:31	12:33	12:35	12:36	12:38	12:42-58	12:44-58
CUB1 CUB3 CUB4 CUB7 e CUB9	avvio acquisizione	posizione 1	posizione 2	posizione 3	posizione 4	posizione 5	posizione 6	posizione 7	posizione 8	posizione 9	posizione 10	posizione 11	posizione 1	ufficio	termine acquisizione
TIGER1 e TIGER2	avvio acquisizione	posizione 1	posizione 2	posizione 3	posizione 4	posizione 5	posizione 6	posizione 7	posizione 8	posizione 9	posizione 10	posizione 11	posizione 1	ufficio	termine acquisizione

Tabella 2: dettaglio temporale delle misure di VOC effettuate con i sensori PID (Tiger e CUB)



ARPA PUGLIA  
Agenzia regionale per la prevenzione  
e la protezione dell'ambiente

Sede legale  
Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460111 Fax 080  
[www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)  
C.F. e P.IVA. 05830420724

Direzione Scientifica  
CENTRO REGIONALE ARIA

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

Analizzatore H2S Jerome (J1) Serial Number: 605-00358		Data: 25 Maggio 2016	
IMPIANTO		INTERVALLO ORARIO	
area	dettaglio	da	a
TAE C	intera area e zona grigliati	12:12	12:57
TAE B	intera area e zona grigliati	13:03	13:24
T3008	sommità serbatoio	14:58	15:23
T3008	area base serbatoio	15:24	15:30
T3102	sommità serbatoio	15:38	16:02
T3109	sommità serbatoio	16:09	16:35
T3002	sommità serbatoio	16:37	16:52
TAE A	intera area e zona grigliati	17:04	17:29
TAE A	uscita disidratazione fanghi (in quota)	17:30	17:36
TAE A	uscita disidratazione fanghi - area base	17:37	17:43

Analizzatore H2S Jerome (J1) Serial Number: 605-00358		Data: 26 Maggio 2016	
IMPIANTO		INTERVALLO ORARIO	
area	dettaglio	da	a
SOI 3	POSIZIONE 3 (vedere Allegato 5)	12:01	12:13
SOI 3	POSIZIONE 6 (vedere Allegato 5)	12:15	12:17
SOI 3	Impianto CLAUS	12:18	12:23

Analizzatore H2S Jerome (J2) Serial Number: 605-00359		Data: 25 Maggio 2016	
IMPIANTO		INTERVALLO ORARIO	
area	dettaglio	da	a
TAE C	intera area e zona grigliati	12:12	12:50
TAE B	intera area e zona grigliati	13:03	13:28
T3008	sommità serbatoio	15:01	15:28
T3102	sommità serbatoio	15:41	15:48
T3109	sommità serbatoio	16:10	16:25
T3002	sommità serbatoio	16:37	16:51
TAE A	intera area e zona grigliati	17:06	17:20
TAE A	uscita disidratazione fanghi (in quota)	17:21	17:28
TAE A	uscita disidratazione fanghi - area base	17:34	17:39

Analizzatore H2S Jerome (J2) Serial Number: 605-00359		Data: 26 Maggio 2016	
IMPIANTO		INTERVALLO ORARIO	
area	dettaglio	da	a
SOI 3	POSIZIONE 3 (vedere Allegato 5)	12:02	12:12
SOI 3	POSIZIONE 6 (vedere Allegato 5)	12:15	12:18
SOI 3	Impianto CLAUS	12:19	12:27

Tabella 3: dettaglio temporale delle misure di Acido Solfidrico effettuate con analizzatori Jerome



**ARPA PUGLIA**  
 Agenzia regionale per la prevenzione  
 e la protezione dell'ambiente

Sede legale  
 Corso Trieste 27, 70126 Bari  
 Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
[www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)  
 C.F. e P.IVA. 05830420724

**Direzione Scientifica**  
**CENTRO REGIONALE ARIA**

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
 Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

## 5. Esiti della campagna di misura

Nella giornata del 25 Maggio, i funzionari ARPA hanno ispezionato le seguenti aree: gli impianti TAE A, TAE B e TAE C e i serbatoi T3008, T3102, T3109 e T3002. Con le modalità descritte precedentemente, il dispositivo Tiger 1 è stato sempre affiancato a J1, così come il Tiger 2 a J2. In aggiunta a tali dispositivi, i funzionari ARPA hanno indossato n. 3 mini-monitor CUB (CUB 1, CUB 4 e CUB 9) lungo tutto il percorso ispettivo che ha incluso le aree indicate. Un quarto mini-monitor CUB (CUB 8) è stato, inoltre, indossato da un funzionario ARPA solo per alcune ore della giornata, percorrendo un itinerario che, in parte, si è differenziato da quello indicato per gli altri, come specificato nel verbale di ispezione (Prot. ARPA n. 56505 del 27/09/2016).

Nella giornata del 26 maggio, il monitoraggio con i dispositivi Tiger 1 - J1 e Tiger2 - J2 ha riguardato l'area dell'impianto SOI3 - desolforazione/recupero zolfo. L'itinerario percorso ed i punti di sosta per le misurazioni, sono indicati nel verbale allegato; lungo tale percorso, in aggiunta ai Tiger 1 e 2 e J1 e 2, i funzionari ARPA hanno indossato n. 5 mini-monitor CUB (CUB1, CUB3, CUB4, CUB7 e CUB9).

### 5.1 Monitoraggio dei COV totali

Le concentrazioni di COV totali (esprese in ppm equivalenti di isobutilene) rilevate il 25 Maggio, mediante dati raccolti in modalità screening, mostrano valori più elevati in corrispondenza delle vasche di trattamento acque TAE A e TAE B, in prossimità delle aree degli stramazzi coperte da grigliato. Le altre zone di interesse sono localizzate nei pressi del serbatoio T3109 a tetto galleggiante contenente nafta e del serbatoio T3002 a tetto galleggiante contenente greggio.

Nella giornata del 26 maggio, il monitoraggio con i dispositivi Tiger 1 - J1 e Tiger2 - J2 ha riguardato l'area dell'impianto SOI3 - desolforazione/recupero zolfo. L'itinerario percorso ed i punti di sosta per le misurazioni, sono indicati nel verbale allegato; lungo tale percorso, in aggiunta ai Tiger 1 e 2 e J1 e 2, i funzionari ARPA hanno indossato n. 5 mini-monitor CUB (CUB1, CUB3, CUB4, CUB7 e CUB9). Inoltre, per alcune ore della giornata, n. 5 mini-monitor sono stati posizionati presso l'impianto TAE A in postazioni fisse, segnalate nel verbale con i relativi intervalli temporali ed il posizionamento nei siti di misurazione.

Le concentrazioni di COV totali rilevate dai monitor portatili sono da considerarsi irrilevanti come previsto considerando che la zona esplorata consiste in un impianto di desolforazione/recupero zolfo.

L'impianto TAE A comprende la zona caratterizzata dalla presenza del pozzetto P6004 che durante lo studio di screening delle giornate precedenti ha mostrato la maggiore criticità; pertanto uno dei mini monitor (CUB



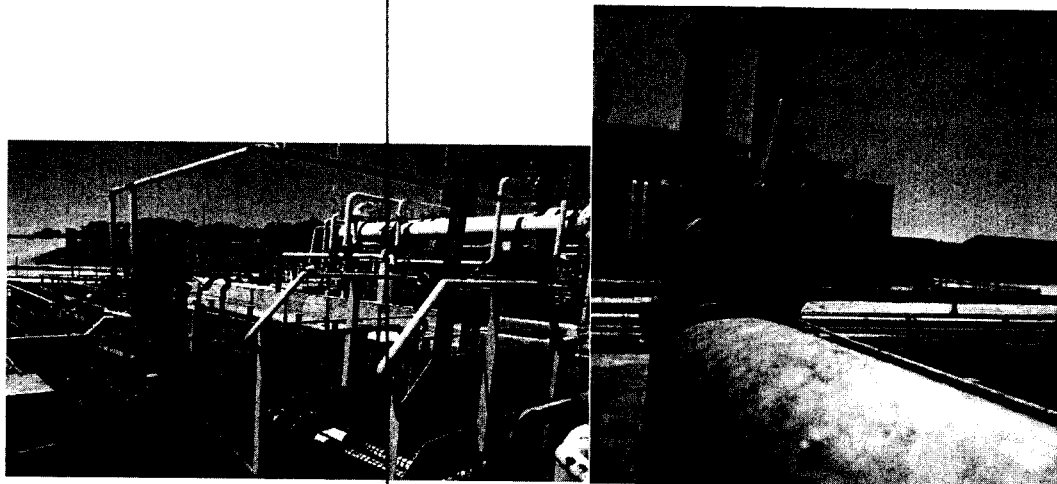
**ARPA PUGLIA**  
 Agenzia regionale per la prevenzione  
 e la protezione dell'ambiente

Sede legale  
 Corso Trieste 27, 70126 Bari  
 Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
[www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)  
 C.F. e P.IVA. 05830420724

**Direzione Scientifica**  
**CENTRO REGIONALE ARIA**

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
 Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

10) è stato posizionato in prossimità di tale pozzetto (Figura 4). Gli altri 4 sensori sono stati sistemati lungo il perimetro dell'impianto in questione.



**Figura 4: Posizionamento del CUB 10, vasca raccolta acque.**

Il CUB 10 ha rilevato una costante presenza di COV, al contrario degli altri sensori che mostrano concentrazioni più elevate, ma solo in corrispondenza di ristretti intervalli temporali, molto probabilmente dovuti all'attivarsi di altre sorgenti.

## 5.2 Monitoraggio di H<sub>2</sub>S

Di seguito si riportano i dati di concentrazione di H<sub>2</sub>S rilevati nel corso della campagna di monitoraggio presso le aree ispezionate dell'impianto. Le Tabelle 4 e 5 riportano il dettaglio dell'area ispezionata, l'orario in cui la misura è stata effettuata e i valori di concentrazione di H<sub>2</sub>S misurati con gli analizzatori Jerome®. In particolare, la Tabella 4 si riferisce ai dati registrati dai due dispositivi J1 e J2, condotti da due diversi operatori nella giornata del 25 Maggio, mentre la Tabella 5 si riferisce agli analoghi relativi al giorno 26 Maggio. I valori di concentrazione di H<sub>2</sub>S sono espressi in ppb. La strategia di misura, in ciascuna area ispezionata, ha previsto una fase di "walking around", finalizzata all'individuazione delle aree di maggiore criticità in termini di concentrazione di H<sub>2</sub>S rilevata, nelle quali, successivamente, è stata effettuata una registrazione in continuo della durata di qualche minuto. Sostanzialmente, la Tabella 4 mostra che l'area in cui è stata registrata un'emissione apprezzabile di H<sub>2</sub>S è l'area denominata "TAE A-uscita disidratazione fanghi" relativamente alla misura effettuata in quota, all'altezza della vasca. In tale area entrambi gli operatori, seppur in orari diversi, hanno rilevato concentrazioni significative di H<sub>2</sub>S; in particolare, il dispositivo J1 ha registrato valori di



**ARPA PUGLIA**  
Agenzia regionale per la prevenzione  
e la protezione dell'ambiente

Sede legale  
Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
[www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)  
C.F. e P.IVA. 05830420724

**Direzione Scientifica**  
**CENTRO REGIONALE ARIA**

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

concentrazione significativamente più alti (da 23.51 ppb a 470 ppb) rispetto al dispositivo J2 (da 5.23 ppb a 35.16 ppb), avendo ispezionato l'aria ambiente più prossima alla sorgente. Relativamente alle altre aree esaminate il giorno 25 Maggio, si rileva che sono state registrate concentrazioni di H<sub>2</sub>S, di più bassa entità, dal dispositivo J2 nell'area "TAE B-intera area e zona grigliati" (da 3.47 ppb a 8.99 ppb) e nell'area "T3002-sommità serbatoio" (da 3.00 ppb a 3.48 ppb).

Le misure effettuate nel giorno 26 maggio, relativamente all'impianto SOI3 evidenziano la presenza di emissioni di H<sub>2</sub>S diffuse, registrate da entrambi i dispositivi J1 (da 1.00 ppb a 10.92 ppb) e J2 (da 3.20 ppb a 15.77 ppb) nei punti "posizione 3", "posizione 6" e "impianto Claus" indicate in planimetria (Allegato 6).





ARPA PUGLIA  
Agenzia regionale per la prevenzione  
e la protezione dell’ambiente

Sede legale  
Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
www.arpa.puglia.it  
C.F. e P.IVA. 05830420724

ARPA PUGLIA

Direzione Scientifica  
CENTRO REGIONALE ARIA

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

Analizzatore H2S Jerome (J1)				Serial Number: 605-00358		Data: 25 Maggio 2016									
IMPIANTO		INTERVALLO ORARIO		Valori misurati - concentrazione di H <sub>2</sub> S (ppb)											
area	dettaglio	da	a												
TAE C	intera area e zona grigliati	12:12	12:57	0.00											
TAE B	intera area e zona grigliati	13:03	13:24	0.00											
T3008	sommità serbatoio	14:58	15:23	0.00											
T3008	area base serbatoio	15:24	15:30	0.00											
T3102	sommità serbatoio	15:38	16:02	0.00											
T3109	sommità serbatoio	16:09	16:35	0.00											
T3002	sommità serbatoio	16:37	16:52	0.00											
TAE A	intera area e zona grigliati	17:04	17:29	0.00											
TAE A	uscita disidratazione fanghi (in quota)	17:30	17:36	23.51	98.87	226	172	401	392	470					
TAE A	uscita disidratazione fanghi - area base	17:37	17:43	0.00											

Analizzatore H2S Jerome (J2)				Serial Number: 605-00359											
IMPIANTO		INTERVALLO ORARIO		Valori misurati - concentrazione di H <sub>2</sub> S (ppb)											
area	dettaglio	da	a												
TAE C	intera area e zona grigliati	12:12	12:50	0.00											
TAE B	intera area e zona grigliati	13:03	13:28	5.38	3.74	8.99	3.47	5.04	5.60	3.96					
T3008	sommità serbatoio	15:01	15:28	0.00											
T3102	sommità serbatoio	15:41	15:48	0.00											
T3109	sommità serbatoio	16:10	16:25	0.00											
T3002	sommità serbatoio	16:37	16:51	3.48	3.00										
TAE A	intera area e zona grigliati	17:06	17:20	0.00											



ARPA PUGLIA

ARPA PUGLIA  
Agenzia regionale per la prevenzione  
e la protezione dell’ambiente

Sede legale  
Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
www.arpa.puglia.it  
C.F. e P.IVA. 05830420724

Direzione Scientifica  
CENTRO REGIONALE ARIA  
Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

TAE A	uscita disidratazione fanghi (in quota)	17:21	17:28	5.23	17.97	23.51	6.74	26.70	35.16	13.73	23.86	21.83	21.09	13.49	20.90	7.62
TAE A	uscita disidratazione fanghi - area base	17:34	17:39	6.72												

Tabella 4: valori di H2S registrati nelle aree ispezionate il 25 Maggio, con dettaglio temporale

Analizzatore H2S Jerome (J1) Serial Number: 605-00358		Data: 26 Maggio 2016														
IMPIANTO		INTERVALLO														
		ORARIO														
area	dettaglio	da	a	Valori misurati - concentrazione di H2S (ppb)												
SOI 3	POSIZIONE 3 (vedere Allegato 5)	12:01	12:13	4.16	6.00	3.84	9.77	1.00	9.50	9.61	7.70	9.57	3.60			
SOI 3	POSIZIONE 6 (vedere Allegato 5)	12:15	12:17	3.90	3.24	5.33	4.72	4.73								
SOI 3	Impianto CLAUS	12:18	12:23	3.59	10.92	7.15	3.21	4.48	3.63	3.06	4.43					

Analizzatore H2S Jerome (J2) Serial Number: 605-00359		Data: 26 Maggio 2016														
IMPIANTO		INTERVALLO														
		ORARIO														
area	dettaglio	da	a	Valori misurati - concentrazione di H2S (ppb)												
SOI 3	POSIZIONE 3 (vedere Allegato 5)	12:02	12:12	8.64	3.87	4.44	3.29	11.32	10.29							
SOI 3	POSIZIONE 6 (vedere Allegato 5)	12:15	12:18	4.06	6.10	3.90										
SOI 3	Impianto CLAUS	12:19	12:27	14.50	15.77	9.36	5.67	10.86								

Tabella 5: valori di H2S registrati nelle aree ispezionate il 26 Maggio, con dettaglio temporale



ARPA PUGLIA  
Agenzia regionale per la prevenzione  
e la protezione dell'ambiente

Sede legale  
Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
[www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)  
C.F. e P.IVA. 05830420724

**Direzione Scientifica**  
**CENTRO REGIONALE ARIA**

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

## 6. Conclusioni

L'attività di monitoraggio condotta in corrispondenza della visita ispettiva programmata nei giorni 24 -26 Maggio 2016 si è configurata come attività di screening, condotta attraverso strumentazione a misura diretta in grado di lavorare in continuo, e di restituire informazioni circa il trend emissivo delle sorgenti, rilevando in tempi rapidi le variazioni di concentrazione. Come tale, quindi, non è stata valutata l'entità delle concentrazioni rilevate quanto l'andamento delle registrazioni in modo da individuare le aree più critiche. In particolare, sono stati utilizzati detector portatili per la rilevazione di COV totali e di H<sub>2</sub>S, in prossimità delle fasi di lavorazione, individuate come potenziali sorgenti di odore: le unità di impianto dedicate al processo di desolforazione, il parco serbatoi per lo stoccaggio dei prodotti idrocarburici e gli impianti di trattamento delle acque. I dati registrati hanno mostrato criticità in termini di VOC e H<sub>2</sub>S presso gli impianti di trattamento delle acque, in particolare presso il TAE A. Si sottolinea, in merito all'entità delle concentrazioni degli inquinanti monitorati, che una programmazione dei campionamenti non è indicativa della distribuzione e dell'origine dei fenomeni olfattivi e non consente di effettuare una rilevazione rappresentativa delle condizioni che determinano la molestia. Poiché gli eventi di molestia olfattiva possono avvenire in corrispondenza di condizioni operative, anche transitorie, legate al processo produttivo, una puntuale attribuzione di tali eventi alle sorgenti può essere realizzato in modo opportuno con un campionamento contestuale al verificarsi degli eventi odorigeni segnalati da parte della popolazione.



ARPA PUGLIA  
Agenzia regionale per la prevenzione  
e la protezione dell'ambiente

Sede legale  
Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
[www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)  
C.F. e P.IVA. 05830420724

**Direzione Scientifica**  
**CENTRO REGIONALE ARIA**

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

## Bibliografia

- Aatamila M.**, Verkasalo P.K., Korhonen M. J., Suominen A. L., Hirvonen M.R., Viluksela M.K., Nevalainen A., 2011, Odour annoyance and physical symptoms among residents living near waste treatment centres. Environmental Research, 111, 164-170.
- Schiffman S.S.**, Miller E.A.S., Suggs M.S., Graham B.G., 1995. The effect of environmental odors emanating from commercial swine operations on the mood of nearby residents. Brain Research Bulletin, 37, 369 – 375.
- Bakhtari A.**, 2014, Managing Odour Sample Degradation through On-Site Olfactometry and Proper Sample Transportation and Storage, Chemical Engineering Transactions , vol. 40, 163-168.
- Blunden J.**, 2006, Measurement, analysis, and modeling of Hydrogen sulfide emissions from a swine facility in North Carolina, PhD Thesis (<http://repository.lib.ncsu.edu/ir/bitstream/1840.16/4022/1/etd.pdf>).
- Brattoli M.**, de Gennaro G., de Pinto V., Demarinis Loiotile A., Lovascio S., Penza M., 2011, Odour Detection Methods: Olfactometry and Chemical Sensors. Sensors, 11, 5290-5322.
- EN13725:** Air Quality—Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry; Committee for European Normalization (CEN), Brussels, Belgium, 2003.
- Decreto Legislativo n. 152** del 3 aprile 2006. Norme in materia ambientale.
- Environmental Agency UK**, 2011. H4 Odour management.
- Hansen M.J.**, Adamsen A.P., Feilberg A., Jonassen K.E., 2011, Stability of odorants from pig production in sampling bags for olfactometry, Journal of Environmental Quality, 40(4), 1096-102.
- Harreveld T.V.**, 2003, Odor Concentration Decay and Stability in Gas Sampling Bags, Air and Waste Management Association, vol. 53, 51-60.
- Jafarinejad, S.**, 2016. Odour emission and control in the petroleum refinery: a review. Current Science Perspective 2 (3), 78 – 82.
- Legge Regionale della Regione Puglia, n. 23 del 16 aprile 2015.** “Modifiche della legge regionale 22 gennaio 1999 n.7, come modificata e integrata dalla legge regionale 14 giugno 2007, n. 17”.
- Liang C.C.V**, 2008, Reduced Sulphur Compounds in Ambient Air and in Emissions from Wastewater Clarifiers at a Kraft Pulp Mill, Degree of Master of Applied Science ([https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/10434/1/Liang Chien Chi Victor MASC 200803 th esis.pdf](https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/10434/1/Liang%20Chien%20Chi%20Victor%20MASC%20200803%20thesis.pdf))



ARPA PUGLIA  
Agenzia regionale per la prevenzione  
e la protezione dell'ambiente

Sede legale  
Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150  
[www.arpa.puglia.it](http://www.arpa.puglia.it)  
C.F. e P.IVA. 05830420724

Direzione Scientifica  
CENTRO REGIONALE ARIA

Corso Trieste 27, 70126 Bari  
Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

Schiffman S.S. Livestock odors: Implications for human health and well-being. J. Anim. Sci. 1998, 76, 1343-1355.

Sironi S., Eusebio L., Capelli L., Boiardi E., Del Rosso R., 2014, Odour Sample Diffusion Through Double Nalophan™ Bags, Chemical Engineering Transactions, vol. 40, 169-174.

Stenlund T., Liden E., Andresson K., Garvill J., Nordin S., 2009, Annoyance and health symptoms and their influencing factors: a population based air pollution intervention study. Public Health, 123, 339 – 345.

Sucker K., Both K., Winneke G., 2009, Review of adverse health effects of odours in field studies. Water Sci. Technol. 59, 1281 – 1289.

VDI 3880:2011-10. Olfactometry – Static sampling. Technical rule, Germany.

Zarra T., Reiser M., Naddeo V., Belgiorno V., Kranert M., 2012, A comparative and Critical Evaluation of Sampling Materials in Measurement of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry, Chemical Engineering Transactions , vol. 30, 307-312.