



**ISAB S.r.l.**

*Spettabile,*

**Ministero dell’Ambiente e della Sicurezza Energetica**  
**Direzione Generale Valutazioni Ambientali**  
DIVISIONE II – RISCHIO RILEVANTE E  
AUTORIZZAZIONE INTEGRATA AMBIENTALE  
[VA@pec.mite.gov.it](mailto:VA@pec.mite.gov.it)

p.c. **ISPRA**  
[protocollo.ispra@ispra.legalmail.it](mailto:protocollo.ispra@ispra.legalmail.it)

**ARPA Sicilia**  
Dipartimento Attività Produttive e Impatto sul Territorio  
UOC AERCA e SIN  
[arpa@pec.arpa.sicilia.it](mailto:arpa@pec.arpa.sicilia.it)

**Procura della Repubblica Presso il Tribunale di Siracusa**  
[prot.procura.siracusa@giustiziacert.it](mailto:prot.procura.siracusa@giustiziacert.it)

Priolo Gargallo, 10 agosto 2023

**OGGETTO:** Autorizzazione integrata ambientale (AIA) rilasciata con D.M. n.67 del 3 marzo 2018 per l'esercizio Complesso raffinerie impianti nord e impianti sud della Società ISAB s.r.l. sito nel comune di Priolo Gargallo. Risposta alla “diffida ai sensi art. 29-decies del D. lgs. 152/06 inerente a superamento valore limite al lo scarico EM/N4 – protocollo MASE 0122322 del 26-7-2023.

La scrivente, facendo seguito alla Diffida del Ministero dell’Ambiente e della Sicurezza Energetica emessa in data 25/07/2023 ai sensi art. 29-decies del D.lgs.152/06, inerente il preteso superamento del valore limite (come previsto dalla tab. 3, all.5 alla parte terza del D.Lg. 152.06) allo scarico EM/N4, **limitatamente al solo parametro “tensioattivi totali”**, riscontrato sui campioni prelevati da ARPA Sicilia in data 23 maggio 2023, comunica di aver condotto un’accurata indagine, in maniera retroattiva, in merito a quanto avesse potuto originare tale superamento.

Tale indagine è stata condotta analizzando le possibili fonti, all'interno della Raffineria ISAB – Impianti Sud, in grado di influire sul valore finale allo scarico, che, secondo il Rapporto di Prova ARPA n. 202303679.02 del 21/6/2023, allegato alla nota ISPRA Protocollo n.0040912/2023 del 25/07/2023, avente per oggetto “Esito attività di controllo ordinaria effettuata da ISPRA ed ARPA Sicilia in data 23 e 24 maggio 2023 - Accertamento violazioni e proposta di diffida.”, ha indicato un valore in concentrazione di  $3,12 \text{ mg/l} \pm 0,47 \text{ mg/l}$ , per la sola quota parte dei tensioattivi anionici, determinando di conseguenza il superamento del limite di  $2 \text{ mg/l}$  sul parametro tabellare “tensioattivi totali”.

I filoni d' indagine, e le conclusioni della stessa, sono riportati nella relazione tecnica allegata.

Si rimane a disposizione per eventuali richieste di ulteriori chiarimenti.

Distinti Saluti

**ISAB s.r.l.**  
**Operations**  
**GESTORE IMPIANTI SU**  
**Ernesto Agliano**

Allegato:

relazione tecnica “*Osservazioni in merito al preteso superamento limite tensioattivi totali allo scarico EM/N-4*”.

Data 08/08/2023

Da M. Scianna

Funzione TECPRO3

Oggetto: Osservazioni in merito al preteso superamento limite tensioattivi totali alla scarico EM/N-4

## INTRODUZIONE

Facendo seguito alla Diffida del Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica emessa in data 25/07/2023 ai sensi art. 29-decies del D.lgs.152/06, inerente il preteso superamento del valore limite (come previsto dalla tab. 3, all.5 alla parte terza del D.Lg. 152.06) allo scarico EM/N4, **limitatamente al solo parametro "tensioattivi totali"**, riscontrato sui campioni prelevati da ARPA Sicilia in data 23 maggio 2023, si è condotta un'accurata indagine, in maniera retroattiva, in merito a quanto avesse potuto originare tale superamento, cercando possibili fonti all'interno della Raffineria ISAB – Impianti Sud, che possano avere influito sul valore finale allo scarico, che, secondo il RdP allegato alla nota ISPRA Protocollo N.0040912/2023 del 25/07/2023 avente per oggetto "Esito attività di controllo ordinaria effettuata da ISPRA ed ARPA Sicilia in data 23 e 24 maggio 2023 - Accertamento violazioni e proposta di diffida.", si sarebbe attestato, secondo il rapporto di prova ARPA n°202303679.02 del 21/6/2023, a un valore di 3,12 mg/l  $\pm$ 0,47 mg/l per la sola quota parte dei tensioattivi anionici, determinando di conseguenza il superamento del limite di 2 mg/l sul parametro tabellare "tensioattivi totali" (il cui valore analitico non è stato determinato, ma che comunque includerebbe i tensioattivi anionici).

Si rappresenta, ad ogni buon fine, che il campione prelevato in contraddittorio in data 23 maggio u.s., è stato fatto analizzare dalla scrivente presso il laboratorio accreditato Centro Analisi POA, e tale analisi ha restituito, per il parametro tensioattivi totali, oggetto della contestazione, un valore inferiore al limite di rilevabilità (0,2 mg/l).  
**Tale rapporto di prova viene allegato alla presente per esserne parte integrante e sostanziale.**

## POTENZIALI EVENTI CARATTERIZZANTI LA PRESENZA DI TENSOATTIVI ALLO SCARICO

La presenza di tensioattivi in raffineria, in particolare anionici, è normalmente legata alla quota parte di **scarichi civili** provenienti dalle palazzine i cui scarichi confluiscono all'unità di trattamento, ma i cui volumi risultano talmente esigui che è da escludere una possibile influenza sulla qualità dei reflui e quindi sul valore finale allo scarico.

Il reparto antincendio di raffineria utilizza in caso di emergenze, o durante gli addestramenti, **liquidi schiumogeni** che hanno certamente potere tensioattivo, di natura anionica. Se pur alla data di campionamento e nei giorni immediatamente precedenti ad essa non sono state registrate attività con uso di schiumogeno, non è tuttavia possibile escludere che esigue quantità residuali di schiumogeno, utilizzato in precedenza, possano essere rimaste segregate in zone potenzialmente colettibili alle fogne oleose e che, in un secondo tempo, possano essere state addotte all'unità di trattamento per via di un flusso acquoso di qualunque natura.

Si rileva, anche, che alcune attività manutentive di pulizia di apparecchiatura possono impiegare l'utilizzo di tensioattivi **detergenti** (cleaning/degasing di apparecchiature, lavaggi esterni di air-cooler, ecc.); ed alla data di campionamento e nei giorni immediatamente precedenti ad essa, sono state effettuate alcune attività di pulizia su scambiatori di calore, di cui una parte presso il parco lavaggi che, però, non impiega alcun tipo di tensioattivo, ma solo acqua ad alta pressione, e una parte in opera presso l'unità 1800, dove gli air-cooler 1800E112A/B/C/D (in data 22 e 23 maggio 2023) e gli air-cooler 1800E110A/B e 1800E109A/B (in data 23 e 24 maggio 2023), sono stati sottoposti a lavaggi dall'esterno con l'utilizzo di una soluzione diluita di tensioattivi non ionici (a base etossilati).

È stata ricercata anche la possibile natura tensioattiva in alcuni dei **chemicals** utilizzati in raffineria e che potrebbero essere solubili in fase acquosa, ma nessuno di essi è riconducibile nella sua formulazione a tensioattivi. Tuttavia è noto come durante la trivellazione ed estrazione dei grezzi possano essere utilizzati tensioattivi, che, se considerevolmente impiegati potrebbero permanere sino alla lavorazione in raffineria e passare in fase acquosa all'interno dei desalters dell'unità topping e, quindi, pervenire all'unità di trattamento.

Infine, è stata presa in considerazione la possibilità che siano avvenute **reazioni indesiderate di saponificazione** presso l'unità di trattamento acque, per via della contemporanea presenza di idrossido di sodio (normalmente utilizzato per condizionare il pH all'unità di trattamento) e di molecole di acidi grassi, trigliceridi, esteri, che per la natura delle lavorazioni presenti in raffineria, non possono essere escluse, sebbene in piccole concentrazioni.

## CONCLUSIONI E AZIONI CONSEGUENTI

In conclusione, dalla disamina delle possibili fonti e degli eventi storicizzati, **non è stato trovato un nesso causa-effetto (diretto e incontrovertibile)** che possa avere dato luogo al presunto superamento del parametro tensioattivi totali e, in particolare, della componente anionica, sebbene non sia totalmente escludibile *a priori*, vista la possibile presenza di sostanze tensioattive in raffineria. **Invece, l'esito analitico riscontrato sul campione prelevato in contraddittorio in data 23 maggio u.s. e analizzato da laboratorio certificato, che ha restituito un valore di tensioattivi totali al di sotto della soglia di rilevabilità (<0,2 mg/l), lascia margine all'ipotesi di un valore spurio analitico e, dunque, non associabile ad eventi impiantistici.**

A conforto di tali tesi, si evidenzia che, negli ultimi cinque anni, non si sono mai registrati superamenti per il citato parametro. Tale affermazione trova conferma nei Rapporti Annuali regolarmente trasmessi all'Autorità Competente e di cui si riassumono brevemente i valori riscontrati nella tabella seguente.

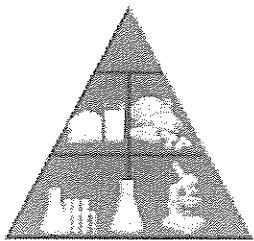
PUNTO DI PRELIEVO	ANNO/SEMESTRE	TENSIOATTIVI TOTALI [mg/l]
EM/N-4	2018/II SEM	0,6
	2019/I SEM	0,6
	2019/II SEM	0,6
	2020/I SEM	0,3
	2020/II SEM	<0,1
	2021/I SEM	<0,2
	2021/II SEM	<0,5
	2022/I SEM	1,03
	2022/II SEM	<0,2

In ogni caso, la **specificata campagna analitica** che prenderà avvio a breve, come da succitata diffida, darà luogo a valori analitici che consentiranno di meglio comprendere tali fenomeni, creando una "baseline" delle condizioni normali di esercizio, con l'obiettivo finale di provare a correlare variazioni di tali valori analitici con particolari eventi impiantistici.

Allegato:

Rapporto di Prova citato in narrativa





Centro Analisi P.Q.A. srl



LAB N° 1187 L

**RAPPORTO DI PROVA N° 230523053**

**Committente**

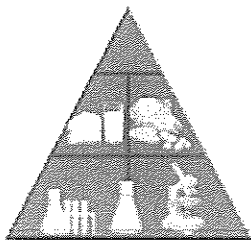
ISAB s.r.l.  
ex S.S. 114 km 146 - Priolo Gargallo (Siracusa)  
96010 PRIOLO GARGALLO (SR)

**Categoria Merceologica** ACQUE DI SCARICO  
**Descrizione campione** SCARICO ACQUE MN4 MEDIO DELLE 3 ORE  
**Quantità campione** 4000ml  
**Confezione campione** 1 FLACONE IN PLASTICA STERILE MONOUSO + 3 BOTTIGLIE IN VETRO SCURO + FALCON + 1 VIAL  
**Data accettazione** 23/05/2023 **Data prelievo** 23/05/2023  
**Data Inizio Analisi** 23/05/2023 **Verbale di prelievo n°** 230523053 del 23/05/2023  
**Data Fine Analisi** 16/06/2023 **Quaderno di Laboratorio** 230523053 del 23/05/2023  
**Campionamento eseguito da** LABORATORIO  
**Procedura di campionamento** IO 36 rev 7 - Non soggetta ad accreditamento ACCREDIA\*  
**Date prelievo:** 23-05-2023  
**Ore Prelievo** 10:30 - 11:30 - 12:30 - 13:30

**Protocollo Campione** 230523053 del 23/05/23

Parametro	U.M	Risultato	Incertezza	Limiti
<b>Metodo di prova</b>				
<b>pH</b> APAT CNR IRSA 2060 MAN 29 2003	unità di pH	7,97	± 0,08	[5,5 - 9,5]
<b>Temperatura*</b> APAT CNR IRSA 2100 Man 29 2003	°C	19,4		
<b>Colore*</b> APAT CNR IRSA 2020A Man 29 2003	Tasso diluizione	n.p.		n.p. 1:20
<b>Odore*</b> APAT CNR IRSA 2050 Man 29 2003	Tasso diluizione	non molesto		no molestie
<b>Materiali grossolani*</b> Metodo indicato Legge 319/76		Assente		Assenti
<b>Solidi sospesi totali</b> APAT CNR IRSA 2090B Man 29 2003	mg/l	<10		≤ 80
<b>Richiesta biochimica di ossigeno (bod5)*</b> APAT CNR IRSA 5120 Man 29 2003	mg/l	10,4		≤ 40
<b>Richiesta chimica di ossigeno (COD)</b> ISO 15705:2002	mgO <sub>2</sub> /l	89	± 9	≤ 160
<b>Alluminio</b> EPA 3005A 1992, EPA 6010D 2018	mg/l	0,108	± 0,009	≤ 1

Data emissione 16/06/2023



Centro Analisi P.Q.A. srl



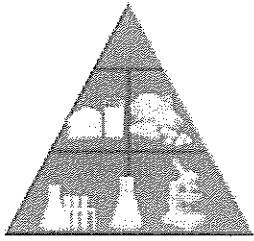
LAB N° 1187 L

**SEGUE RAPPORTO DI PROVA N° 230523053**

Parametro	U.M	Risultato	Incertezza	Limiti
<i>Metodo di prova</i>				
<b>Arsenico</b> <i>EPA 3005A 1992, EPA 6010D 2018</i>	mg/l	0,025	± 0,003	≤ 0,5
<b>Bario*</b> <i>EPA 3005A 1992, EPA 6010D 2018</i>	mg/l	0,121		≤ 20
<b>Boro</b> <i>EPA 3005A 1992, EPA 6010D 2018</i>	mg/l	0,670	± 0,045	≤ 2
<b>Cadmio</b> <i>EPA 3005A 1992, EPA 6010D 2018</i>	mg/l	<0,0025		≤ 0,02
<b>Cromo totale</b> <i>EPA 3005A 1992, EPA 6010D 2018</i>	mg/l	<0,015		≤ 2
<b>Cromo esavalente</b> <i>APAT CNR IRSA 3150C Man 29 2003</i>	mg/l	<0,1		≤ 0,2
<b>Ferro</b> <i>EPA 3005A 1992, EPA 6010D 2018</i>	mg/l	0,445	± 0,034	≤ 2
<b>Manganese</b> <i>EPA 3005A 1992, EPA 6010D 2018</i>	mg/l	0,064	± 0,007	≤ 2
<b>Mercurio</b> <i>APAT CNR IRSA 3200 A1 Man 29 2003</i>	mg/l	<0,0005		≤ 0,005
<b>Nichel</b> <i>EPA 3005A 1992, EPA 6010D 2018</i>	mg/l	<0,015		≤ 2
<b>Piombo</b> <i>EPA 3005A 1992, EPA 6010D 2018</i>	mg/l	<0,015		≤ 0,2
<b>Rame</b> <i>EPA 3005A 1992, EPA 6010D 2018</i>	mg/l	<0,015		≤ 0,1
<b>Selenio</b> <i>EPA 3005A 1992, EPA 6010D 2018</i>	mg/l	0,017	± 0,007	≤ 0,030
<b>Stagno*</b> <i>EPA 3005A 1992, EPA 6010D 2018</i>	mg/l	<0,015		≤ 10
<b>Zinco</b> <i>EPA 3005A 1992, EPA 6010D 2018</i>	mg/l	0,018		≤ 0,5
<b>Cianuri totali (come CN)*</b> <i>EPA 335.2</i>	mg/l	<0,01		≤ 0,5
<b>Cloro attivo libero*</b> <i>APAT CNR IRSA 4080 MAN 29 2003</i>	mg/l	<0,05		≤ 0,2
<b>Solfuri*</b> <i>ISO 10530:1992</i>	mg/l	<0,1		≤ 1
<b>Solfiti*</b> <i>APAT CNR IRSA 4150 MAN 29 2003</i>	mg/l	0,2		≤ 1

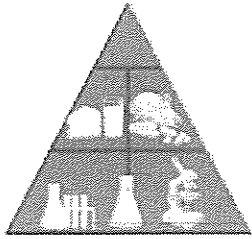
Data emissione 16/06/2023



**SEGUE RAPPORTO DI PROVA N° 230523053**

Parametro	U.M	Risultato	Incertezza	Limiti
<b>Metodo di prova</b>				
<b>Solfati (come SO<sub>4</sub>)</b> APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003	mg/l	90,7	± 3,8	Nota 3_Tab.3 All.5 Parte terza_D.Lgs. 152/06 e s.m.i.
<b>Cloruri</b> APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003	mg/l	1036	± 36	Nota 3_Tab.3 All.5 Parte terza_D.Lgs. 152/06 e s.m.i.
<b>Fluoruri</b> APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003	mg/l	0,3	± 0,1	≤ 6
<b>Fosforo totale*</b> APAT CNR IRSA 4110A2 Man 29 2003	mg/l	<0,1		≤ 10
<b>Azoto Ammoniacale (come NH<sub>4</sub>)</b> APAT CNR IRSA 3030 Man 29 2003	mg/l	4,9	± 0,9	≤ 15
<b>Azoto nitroso*</b> APAT CNR IRSA 4020 MAN 29 2003	mg/l	<0,03		≤ 0,6
<b>Azoto nitrico</b> APAT CNR IRSA 4020 MAN 29 2003	mg/l	5,7	± 2,5	≤ 20
<b>Grassi e olii animali - vegetali*</b> APAT CNR IRSA 5160 A1 Man 29 2003	mg/l	<0,5		≤ 20
<b>Idrocarburi totali</b> APAT CNR IRSA 5160B2 MAN 29 2003	mg/l	1,9	± 0,4	≤ 5
<b>Fenoli*</b> EPA 420.1	mg/l	<0,5		≤ 0,5
<b>Aldeidi*</b> APAT CNR IRSA 5010 Man 29 2003	mg/l	<0,1		≤ 1
<b>Solventi organici aromatici</b> APAT CNR IRSA 5140 Man 29 2003	mg/l	<0,02		≤ 0,2
Benzene		<0,01		
Toluene		<0,01		
Etilbenzene		<0,01		
Xilene		<0,02		
Stirene		<0,01		
<b>Solventi organici azotati*</b> EPA 3510C 1996, EPA 8270E 2018	mg/l	0,004		≤ 0,1
Anilina		0,002		
1-Metil-2-Pirrolidone		<0,0001		
o-Toluidina		0,001		
p-Toluidina		0,0006		
Difenilammina		<0,0001		

Data emissione 16/06/2023



Centro Analisi P.Q.A. srl



LAB N° 1187 L

**SEGUE RAPPORTO DI PROVA N° 230523053**

Parametro <i>Metodo di prova</i>	U.M	Risultato	Incertezza	Limiti
<b>Tensioattivi totali*</b> <i>APAT CNR IRSA 5180 Man 29 2003 + APAT CNR IRSA 5170 Man 29 2003</i>	mg/l	<0,2		≤ 2
<b>Pesticidi fosforati*</b> <i>EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2018</i>	mg/l	<0,0001		≤ 0,10
<b>Pesticidi totali (esclusi i fosforati)*</b> <i>EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2018</i>	mg/l	<0,0001		≤ 0,05
<b>Aldrin</b> <i>EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2018</i>	mg/l	<0,0001		≤ 0,01
<b>Dieldrin</b> <i>EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2018</i>	mg/l	<0,0001		≤ 0,01
<b>Endrin</b> <i>EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2018</i>	mg/l	<0,0001		≤ 0,002
<b>Isodrin*</b> <i>EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2018</i>	mg/l	<0,0001		≤ 0,002
<b>Solventi organici clorurati</b> <i>APAT CNR IRSA 5150 Man 29 2003</i>	mg/l	<0,01		≤ 1
Tetraclorometano (Tetracloruro di carbonio)		<0,01		
Tricloroetilene (Trielina)		<0,01		
Triclorometano (Cloroformio)		<0,01		
1-2 dicloroetano		<0,01		
tetracloroetilene		<0,01		
dibromoclorometano		<0,01		
bromodiclorometano		<0,01		
<b>Escherichia coli</b> <i>APAT CNR IRSA 7030F Man 29 2003</i>	UFC/100 ml	0		≤ 5000
<b>Saggio tossicità acuta (Artemia salina)*</b> <i>APAT CNR IRSA 8060 Man 29 2003</i>	% di o.i.	0		dopo 24h n° organismi immobili ≤ 50%

**Legenda**

U.M = unità di misura

ND = non determinabile

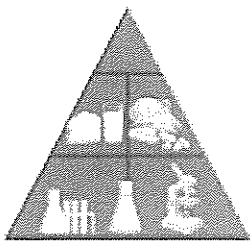
(\*) Prova non accreditata da ACCREDIA

(\*) Campionamento non oggetto di accreditamento ACCREDIA

**Note legislative**

Tab.3 All.5 Parte terza\_D.Lgs. 152/06 e s.m.i.

Data emissione 16/06/2023



Centro Analisi P.Q.A. srl



LAB N° 1187 L

---

## SEGUE RAPPORTO DI PROVA N° 230523053

---

### Sommatorie Presenti sul Rapporto di Prova:

**Pesticidi totali (esclusi i fosforati):** B-bhc -, G-bhc -, ALDRIN, A-bhc, CIS-CLORDANO, ENDOSULFAN I, P,p'-DDE, O,p'-DDD, DIELDRIN, ENDRIN, ENDOSULFAN II, P,p'-DDD, O,p'-DDT, ENDOSULFAN SULFATE, P,p'-DDT, METOSSICLORO, MIREX, ESACLOROBENZENE, PENTACLORONITROBENZENE, EPTACLORO, D-bhc -, OSSICLORDANO, EPTACLOROEOSSIDO ISOMERO A, EPTACLOROEOSSIDO ISOMERO B, TRANS-CLORDANO, O,p'-DDE

**Solventi organici aromatici:** Benzene, Etilbenzene, Stirene, Toluene, Xilene

**Solventi organici azotati:** Anilina, 1-Metil-2-Pirrolidone, o-Toluidina, p-Toluidina, Difenilammina

**Solventi organici clorurati:** 1-2 dicloroetano, tetracloroetilene, dibromoclorometano, bromodichlorometano, Tetraclorometano (Tetracloruro di carbonio), Tricloroetilene (Trielina), Triclorometano (Cloroformio)

Il limite inferiore dei misurandi viene calcolato in funzione di pesate, diluizioni e primo punto della retta (LR adjusted).

I risultati si riferiscono esclusivamente al/i campione/i sottoposti a prova.

Nel caso di campionamento non eseguito dal Laboratorio, quest'ultimo non è responsabile del campionamento stesso né degli aspetti e delle informazioni connesse ed i risultati di riferiscono al campione così come ricevuto.

Il presente Rapporto di Prova non deve essere riprodotto, senon integralmente, senza l'approvazione scritta del laboratorio.

E' fatto assoluto divieto di modificare anche parzialmente i dati contenuti.

L'incertezza di misura è espressa come incertezza estesa con un livello di fiducia di circa il 95% e  $k_p=2$

Per le prove microbiologiche: nella matrice acque, l'incertezza di misura è calcolata in accordo con la ISO 8199:2018; nelle matrici alimenti e superfici l'incertezza di misura estesa è stimata in conformità con la 19036:2019, mentre l'incertezza di tipo composta è stata assunta come uguale allo scarto di riproducibilità intralaboratorio.

Nel caso di campionamento di superfici eseguito dal cliente, il risultato, così come espresso in unità di misura, è stato ottenuto mediante elaborazione dei dati espressamente dichiarati da chi ha eseguito il campionamento.

Nel formulare l'eventuale giudizio di conformità il Laboratorio non tiene conto dell'incertezza associata.

Per i parametri chimici, il recupero dei singoli analiti è compreso fra l'80% ed il 120%.

Data emissione 16/06/2023

Il responsabile tecnico  
Dott.ssa Margherita Siringo

Il Direttore del Laboratorio  
Dott.ssa Maria Grazia Micieli

Fine Rapporto di prova

Modello RDP Rev 14 01/07/2022

Pagina 5 di 5

Centro Analisi P.Q.A. srl  
Sede Operativa: Corso Gelone, 82 - 96100 Siracusa (SR)  
P.I. 01624410898; e-mail: centroanalisiipqa@gmail.com

