



# Ministero dell' Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare

DIREZIONE GENERALE PER LA PROTEZIONE DELLA NATURA E DEL MARE

DEC/PNM

MINISTERO DELL'AMBIENTE E DELLA TUTELA  
DEL TERRITORIO E DEL MARE  
Direzione Generale per la Protezione della Natura e del Mar

REGISTRO UFFICIALE - USCITA  
Prot. 0042899/PNM del 12/08/2013  
DIV VI

- Vista** la Legge 31 dicembre 1982, n. 979;
- Vista** la Legge 8 luglio 1986, n. 349;
- Visto** il D.M. 28 luglio 1994, in attuazione del DPR 886 del 24 maggio 1979, con il quale è data concreta attuazione alla disciplina degli scarichi nelle acque del mare dei materiali derivanti da unità di prospezione, ricerca e coltivazione di giacimenti di idrocarburi liquidi e gassosi, e successive modificazioni;
- Visto** il D.M. 3 marzo 1998, di modifica al D.M. 28 luglio 1994, recante: "disciplina della garanzia fidejussoria per le attività di scarico in mare dei materiali derivanti da attività di prospezione, ricerca e coltivazione di giacimenti di idrocarburi liquidi e gassosi";
- Visto** il D.Lgs. 3 aprile 2006, n. 152 e ss.mm.ii.;
- Vista** il Decreto Interministeriale del 12 novembre 1974 con il quale è stata conferita alla Società ENI S.p.A. la concessione per la coltivazione di idrocarburi liquidi e gassosi denominata "A.C 7.AS" e ss.mm.ii.;
- Vista** la fidejussione bancaria n. 7693901 della Banca Monte dei Paschi di Siena con la quale, in data 6 marzo 2007, la medesima Banca Monte dei Paschi di Siena si costituisce fidejussore della Società ENI S.p.A. - Divisione Exploration & Production a favore del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare per le attività di prospezione, ricerca e coltivazione di giacimenti di idrocarburi svolte dalla Società, ai sensi di quanto previsto dalle norme contenute nella Parte quarta e nella Parte sesta del D.Lgs. 3 aprile 2006, n. 152 e ss.mm.ii.;
- Visto** il decreto del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare Prot. DEC/DPN/990 del 10/06/2008, notificato alla Società Eni S.p.A. dalla Capitaneria di Porto di Ancona in data 10/07/2008;
- Vista** le istanze prot. n. 909 del 06/09/2011 e prot. n. 1312 del 21/12/2011 ed i relativi allegati, presentati dalla Società Eni S.p.A. e trasmessi per il tramite della Capitaneria di Porto di Ancona al fine di ottenere modifica e rinnovo all'autorizzazione allo scarico in mare delle acque di produzione derivanti dalle operazioni di estrazione di idrocarburi gassosi dall'impianto fisso di produzione *off-shore* denominato "Barbara C";

- Vista** l'istanza prot. n. 403 del 16/04/2013, presentata dalla Società ENI S.p.A. e trasmessa per il tramite della Capitaneria di Porto di Ancona, al fine di ottenere autorizzazione allo scarico in mare delle acque di produzione derivanti dalle operazioni di estrazione di idrocarburi gassosi dall'impianto fisso di produzione *off-shore* denominato "Barbara C"; per un quantitativo totale pari a 156.950 metri cubi per il quadriennio 2013-2016;
- Visto** il piano di monitoraggio volto a verificare "l'assenza di pericoli per le acque e per gli ecosistemi acquatici derivanti dallo scarico diretto a mare delle acque risultanti dall'estrazione di idrocarburi" del 24/07/2013 prodotto dalla Società Eni S.p.A.;
- Vista** la relazione comprovante la non disponibilità di pozzi idonei alla reiniezione delle acque di strato in giacimento del dicembre 2011 presentata dalla società Eni S.p.A.;
- Vista** la relazione sul ciclo delle acque di strato prodotte dalle piattaforme "Barbara C", "Barbara T", "Barbara T2" e "Calypso", e scaricate in mare dalla piattaforma "Barbara C" del 15/04/2013;
- Vista** la scheda tecnica B/2 aggiornata al 31/12/2012 (all. B/2 del D.M. 28/07/1994);
- Vista** la nota prot. n. 0032350 del 05/08/2013 con la quale ISPRA esprime il proprio parere favorevole riguardo al piano di monitoraggio ed alla scheda tecnica B/2 allegati all'istanza prot. n. 1312 del 21/12/2011;
- Vista** la nota del Ministero dello Sviluppo Economico, prot. n. 0015585 del 01/08/2012 con la quale si esprime il proprio nulla osta all'autorizzazione in parola, considerata la mancata disponibilità di pozzi utili per la reiniezione in unità geologica profonda;
- Vista** la nota prot. n. 14175 del 02/05/2013 con la quale la Capitaneria di Porto di Ancona ha espresso il proprio nulla osta al rilascio dell'autorizzazione in argomento;
- Considerato** la dichiarazione della Soc. ENI S.p.A. "il volume delle acque di strato scaricato durante il regime di *prorogatio*, a partire dal 10/07/2012 e fino al 31/03/2013, è pari a m<sup>3</sup> 872, corrispondente a 3,30 m<sup>3</sup>/g, nel rispetto del quantitativo massimo giornaliero previsto dall'autorizzazione in godimento";
- Considerato** che tra la fine del precedente decreto autorizzativo e l'inizio di validità del presente, viste le risultanze del monitoraggio relative al regime di *prorogatio*, si prende atto che le attività di scarico in mare risultano svolte secondo la normativa;
- Ritenuto** che, sulla base degli elementi su visti, sussistano le condizioni per il rinnovo dell'autorizzazione;

## DECRETA

### Art. 1

La Società ENI S.p.A. è autorizzata allo scarico in mare delle acque di strato prodotte durante le operazioni di estrazione di idrocarburi gassosi dall'impianto fisso di produzione denominato "Barbara C", ubicato nel Mare Adriatico distante circa 52 Km dalla costa e sito nel punto individuato dalle seguenti coordinate geografiche:

lat. 44° 04' 34" N – long. 13° 46' 55" E

### Art. 2

Le acque di strato di cui si autorizza lo scarico sono esclusivamente quelle prodotte sulla piattaforma "Barbara C" e quelle prodotte sulle piattaforme "Barbara T, Barbara T2 e Calypso"; convogliate, tramite condotta dedicata, all'impianto situato sulla piattaforma "Barbara C".

### Art. 3

Le attività oggetto della presente autorizzazione devono essere effettuate nel rispetto delle seguenti modalità:

- a) lo scarico autorizzato deve essere effettuato in un'area circolare con raggio 100 metri, centrata nel punto individuato dalle coordinate geografiche riportate nel precedente art. 1;
- b) lo scarico può essere effettuato solo dopo un preventivo trattamento delle acque di strato nell'impianto situato sulla piattaforma "Barbara C"; in tale impianto, le tubature che convogliano le acque di strato, in entrata e in uscita, devono essere chiaramente identificabili, così pure le tubature che convogliano le acque provenienti dalle piattaforme "Barbara T, Barbara T2 e Calypso";
- c) la composizione, la quantità delle acque di strato e le modalità di trattamento e di scarico in mare devono essere conformi a quanto dichiarato dalla Società ENI S.p.A. nella documentazione tecnica sulle acque di strato prodotte dalle piattaforme "Barbara C" e "Barbara T, Barbara T2 e Calypso", trasmessa dalla suddetta Società ENI S.p.A. ed allegata al presente decreto;
- d) devono essere adottate tutte le possibili precauzioni per prevenire l'accidentale contaminazione delle acque di produzione con qualsiasi sostanza utilizzata che possa alterare le caratteristiche dell'effluente;
- e) le sostanze additive indispensabili impiegate nella separazione degli idrocarburi dalle acque di strato e i rispettivi quantitativi di soglia devono essere esclusivamente quelli indicati nella documentazione tecnica presentata dalla Società ENI S.p.A.;
- f) devono essere poste in essere tutte le misure necessarie a minimizzare la presenza di glicole dietilenico nelle acque di produzione, la cui concentrazione non può essere superiore a 3.500 ppm (tremilacinquecento);
- g) la quantità totale massima di effluenti scaricati al giorno non deve essere superiore a quanto riportato nella relazione sul ciclo delle acque di strato prodotte dalle piattaforme "Barbara C" e "Barbara T, Barbara T2 e Calypso" allegata al presente decreto;

- h) tutte le operazioni devono essere svolte nel pieno e totale rispetto delle normative vigenti in materia di tutela e salvaguardia dell'ambiente e comunque nel rispetto di quanto riportato nel presente decreto di autorizzazione e nei relativi allegati che ne sono parte integrante; e che restano depositati agli atti del Comando del Compartimento Marittimo di Ancona ai sensi dell'articolo 10 anche ai fini dell'attività di controllo degli organi preposti alla vigilanza;
- i) il monitoraggio ambientale, secondo il Piano di monitoraggio presentato dalla Società ENI S.p.A con nota prot. 2013/692/SICS del 29 luglio 2013 ed allegato al presente decreto deve essere realizzato da un Ente o Istituto scientifico pubblico specializzato nelle materie afferenti la tutela delle acque e degli ecosistemi marini, a fronte di specifico incarico conferito dalla Società ENI S.p.A. Conseguentemente l'Ente o Istituto in parola deve redigere una relazione tecnica circa i risultati ottenuti e trasmetterla annualmente al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare per il tramite del Capo del Compartimento Marittimo di Ancona.
- j) la Società ENI S.p.A. deve tenere costantemente e preventivamente informato l'Ente o l'Istituto pubblico incaricato del monitoraggio dei quantitativi e della frequenza dello scarico al fine di consentire lo svolgimento delle attività;
- l) la Società ENI S.p.A. deve comunicare al Capo del Compartimento Marittimo di Ancona le operazioni di manutenzione ordinaria e straordinaria che possono determinare variazioni quali/quantitative delle acque scaricate a mare; tale comunicazione deve includere le descrizioni e le motivazioni degli interventi, indicando l'eventuale utilizzo di additivi e/o di altre sostanze chimiche con le caratteristiche tecniche e i quantitativi utilizzati; per la manutenzione ordinaria la comunicazione deve essere inviata con almeno 48 ore di anticipo; per la manutenzione straordinaria la comunicazione deve essere inviata non appena si siano determinate le problematiche e gli interventi da effettuare, comunque preventivamente rispetto all'inizio delle operazioni;
- m) è cura della Società ENI S.p.A. compilare un apposito registro sul quale devono essere riportati:
- i quantitativi, la data e l'ora o gli intervalli di utilizzo delle sostanze additive di cui al comma e) del presente articolo;
  - i quantitativi giornalieri degli effluenti scaricati di cui al comma c) del presente articolo;
  - gli interventi di manutenzione, ordinaria e straordinaria, relativi ad attività di trasporto, di trattamento e di scarico degli effluenti di cui al comma l) del presente articolo;
  - i quantitativi di additivi e/o di altre sostanze chimiche eventualmente utilizzati nel corso delle operazioni di manutenzione ordinaria e straordinaria di cui al comma l) del presente articolo;
  - le informazioni relative ai controlli analitici previsti dal Piano di monitoraggio, riportando: data, punto di prelievo, tipo e codice identificativo del campione;

- copie dei registri dovranno essere trasmesse con cadenza trimestrale, per il tramite della Capitaneria di Porto competente, al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e dovranno, altresì, essere resi disponibili presso la piattaforma in parola su richiesta degli organi deputati al controllo.
- n) la Società ENI S.p.A. ha l'obbligo di aggiornare annualmente, a partire dalla data di emanazione del presente decreto, pena la decadenza del decreto medesimo, la scheda tecnica B/2 allegata alla domanda di rinnovo dell'autorizzazione allo scarico in mare ai sensi del D.M. del 28 luglio 1994.

#### **Art. 4**

La Società ENI S.p.A. deve informare tempestivamente e preventivamente il Capo del Compartimento Marittimo di Ancona di eventuali modifiche apportate alle operazioni di trattamento e scarico e comunicare gli eventuali nuovi elementi di conoscenza acquisiti in relazione alle operazioni autorizzate dal presente decreto o a esse connessi.

La Società ENI S.p.A. ha facoltà di sospendere le operazioni autorizzate per ragioni di dimostrata necessità; in tal caso l'efficacia del presente decreto è sospesa sino alla data di ripresa delle operazioni.

La Società ENI S.p.A. è tenuta a dare comunicazione della sospensione come pure della ripresa delle operazioni al Comando del Compartimento Marittimo di Ancona che, a sua volta, ne darà comunicazione al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare.

In ogni caso la somma dei periodi di sospensione non può superare i dodici mesi.

Qualora sopravvengano nuove esigenze di controllo e/o di carattere scientifico nel periodo di efficacia della presente autorizzazione, il Piano di monitoraggio di cui al comma i) dell'art. 3 del presente decreto può essere modificato e/o ampliato su richiesta e preventiva approvazione del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare.

#### **Art. 5**

Il Capo del Compartimento Marittimo di Ancona è incaricato dell'esecuzione del presente decreto.

Il Comando del Compartimento Marittimo di Ancona, avvalendosi degli organismi tecnici preposti in materia di vigilanza e controllo degli scarichi nelle acque e sulla base delle informazioni contenute nell'allegato B/2 del D.M. del 28 luglio 1994, provvede alla verifica:

- delle caratteristiche delle acque di formazione e/o di processo destinate allo scarico in mare e del contenuto in oli minerali, la cui concentrazione deve essere inferiore ai 40 mg/l;
- del rispetto delle prescrizioni contenute negli articoli 3 e 4 del presente decreto.

In caso di dichiarata o accertata impossibilità operativa da parte degli organismi tecnici preposti in materia, le analisi di controllo possono essere demandate a istituti universitari e scientifici specializzati ovvero ad altri laboratori pubblici individuati dalle regioni.

I risultati analitici così conseguiti devono essere comunque trasmessi ai predetti organismi tecnici, i quali sono tenuti a fornire al Capo del Compartimento Marittimo di Ancona il proprio parere in merito.

Gli esiti della vigilanza e dei controlli sopra effettuati e i relativi pareri devono essere inviati dal Capo del Compartimento Marittimo di Ancona al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare.

#### **Art. 6**

Tutte le spese relative all'attività di controllo e di verifica sono a completo carico della Società ENI S.p.A..

La Società ENI S.p.A. è tenuta a collaborare e a realizzare qualsivoglia intervento sia considerato necessario dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, dal Capo del Compartimento Marittimo di Ancona o dagli organi da essi incaricati al fine di esercitare l'attività di controllo.

#### **Art. 7**

Le prescrizioni indicate nel presente decreto non esonerano la Società ENI S.p.A. dalle responsabilità derivanti da ogni evento che, provocato direttamente o indirettamente dalle operazioni autorizzate, dia luogo a risarcimento di danni da parte di terzi.

La Società ENI S.p.A. è tenuta a manlevare le Amministrazioni dello Stato da qualsiasi pretesa avanzata dai soggetti che si ritenessero danneggiati.

#### **Art. 8**

Il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare si riserva il diritto di accedere in qualunque momento agli impianti con proprio personale o con personale di organismi delegati, compiendo ispezioni ed effettuando ogni altro accertamento correlato all'attività autorizzata con il presente decreto.

#### **Art. 9**

L'autorizzazione concessa con il presente decreto è efficace per un periodo massimo di quattro anni a decorrere dalla data di notifica, per un quantitativo massimo giornaliero di m<sup>3</sup> 125 (centoventicinque) al giorno e per un quantitativo massimo totale di effluenti scaricati pari a m<sup>3</sup> 156.950 (centocinquantaseimilanovecentocinquanta).

#### **Art. 10**

La notifica del presente decreto, trasmesso in duplice copia, è effettuata alla Società ENI S.p.A. a cura del Comando del Compartimento Marittimo di Ancona entro dieci giorni dalla data di ricevimento del presente decreto, con mezzo che assicuri la prova dell'avvenuta comunicazione.

Il Comando del Compartimento Marittimo di Ancona ne restituirà copia al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare debitamente sottoscritta e datata dalla persona designata dalla Società ENI S.p.A. quale proprio rappresentante.

#### **Art. 11**

L'autorizzazione può essere sospesa a giudizio insindacabile del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare o, in caso di necessità e urgenza, del Capo del Compartimento Marittimo con immediata comunicazione al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare.

L'autorizzazione può, per qualsiasi motivo, essere modificata in merito alle prescrizioni e ai termini da rispettare, come pure essere revocata, a giudizio insindacabile dell'autorità che l'ha emessa.

In ogni caso la Società ENI S.p.A. non può avere nulla a pretendere per l'avvenuta sospensione, modifica o revoca dell'autorizzazione.

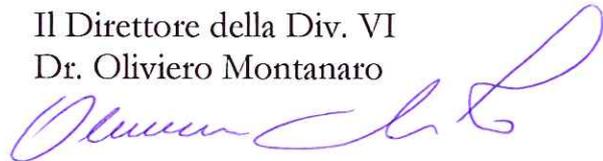
**Art. 12**

Le disposizioni contenute nel presente decreto non esonerano la Società Eni S.p.A. dal dover acquisire eventuali ulteriori autorizzazioni, nulla osta e/o pareri rilasciati da altri enti e/o amministrazioni ai sensi della normativa vigente.

**Art. 13**

L'eventuale rinnovo dell'autorizzazione è subordinato alla presentazione della relativa istanza, accompagnata dalla documentazione tecnico-amministrativa debitamente aggiornata, almeno sei mesi prima della scadenza del presente decreto.

Il Direttore della Div. VI  
Dr. Oliviero Montanaro





eni eni spa  
divisione exploration & production  
Distretto Centro Settentrionale

Istanza di autorizzazione allo scarico in mare di effluenti derivanti da  
impianto fisso di produzione off-shore Barbara C

## PIANO DI MONITORAGGIO della Piattaforma "BARBARA C"

Ai sensi dell'ART. 104, COMMA 7 DEL DECRETO LEGISLATIVO 03 APRILE 2006, N.  
152 E S.M.I.

	SICS PROD/CS/OFF	PROD/CS/OFF	SICS
	C. Suffredini	G. Lo Presti	
	E. Valli	SICS	
Data: 24/07/2013	S. Guidotti A. Zaccaria	Mauri	L. Bari
AGGIORNAMENTI	PREPARATO DA	CONTROLLATO DA	APPROVATO DA

## INDICE

PREMESSA _____	3
Sezione A-I GENERALITÀ E AMBITI DI APPLICAZIONE _____	4
Ambiti di applicazione _____	4
Oggetto del Piano di Monitoraggio _____	4
Risultati del Piano di Monitoraggio _____	4
Variazioni/aggiornamenti del Piano di Monitoraggio _____	4
Sezione A-II INFORMAZIONI GENERALI _____	5
relative alla piattaforma oggetto del Piano di Monitoraggio _____	5
Informazioni relative alla piattaforma _____	5
Informazioni relative allo scarico e all'ambiente marino ricevente _____	5
Quantitativo e volumi delle acque da scaricare _____	5
Caratterizzazione quali-quantitativa delle acque di strato _____	5
Caratteristiche dei prodotti di prevedibile e/o possibile impiego nel corso delle operazioni di produzione _____	6
SEZIONE B - PIANO DI MONITORAGGIO _____	7
Sezione B-I REDAZIONE DEL PIANO _ Scarico a mare delle acque di strato _____	8
Area da indagare _____	8
Matrici da investigare _____	8
Disegno di campionamento _____	8
Frequenza di campionamento _____	9
Parametri chimici e fisici _____	10
GLOSSARIO _____	12
QUADRO SINOTTICO _____	13
BIBLIOGRAFIA _____	14
ALLEGATI _____	15

## PREMESSA

La disposizione normativa definita ai sensi dell'art. 104, comma 7, del D.lgs. 3 aprile 2006 n. 152 e s.m.i. stabilisce che, ai fini del rilascio da parte del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, di seguito indicato come MATTM, dell'autorizzazione allo scarico diretto in mare delle acque di strato derivanti da attività di estrazione di idrocarburi, la Società Eni S.p.A. Divisione Exploration & Production presenti all'Amministrazione un Piano di Monitoraggio volto a verificare *"l'assenza di pericoli per le acque e per gli ecosistemi acquatici"*.

Il presente Piano è stato elaborato seguendo le Indicazioni fornite dalle Linee Guida prodotte dall'ISPRA (rev. 2009) ai sensi **dell'ART. 104, COMMA 7 DEL DECRETO LEGISLATIVO 03 APRILE 2006, N. 152 E S.M.I.**

La revisione 2009 delle "Linee Guida" prodotta da ISPRA modifica, integra ed approfondisce la versione elaborata nell'anno 2000, a sua volta già revisionata nel 2004, a seguito della valutazione dei risultati osservati nei primi anni delle attività di monitoraggio nonché a seguito dell'entrata in vigore del D.lgs. 152/06 e s.m.i. .

Il presente Piano di Monitoraggio è relativo alla piattaforma BARBARA C, che ricade nella seguente tipologia di impianti, per i quali è prevista la redazione dello stesso:

- *Piattaforme che prevedono lo scarico diretto a mare delle acque di strato (art.104, comma 5 e 7 D.lgs. 152/06 e s.m.i.);*

**Sezione A-I GENERALITÀ E AMBITI  
DI APPLICAZIONE**

**AMBITI DI APPLICAZIONE**

Il Piano di Monitoraggio previsto dall'art.104, comma 7, del D.lgs. 3 aprile 2006 n. 152 e s.m.i. è redatto per la piattaforma BARBARA C, che ricade nel seguente caso:

- *Piattaforme per l'estrazione di idrocarburi che prevedono lo scarico diretto in mare delle acque di strato (art. 104, comma 5 e 7 D.lgs. 152/06 e s.m.i.).*

**OGGETTO DEL PIANO DI MONITORAGGIO**

Il Piano di Monitoraggio riguarda la piattaforma Barbara C, dalla quale avviene lo scarico in mare, la piattaforma Calipso, che convoglia le proprie acque di strato alla piattaforma Barbara C e le piattaforme Barbara T e Barbara T2, che convogliano le acque di strato condensate, provenienti dai separatori situati sulla linea del gas a monte dei compressori del gas delle piattaforme stesse, alla piattaforma Barbara C.

**RISULTATI DEL PIANO DI MONITORAGGIO**

I risultati ottenuti dalle attività di monitoraggio, raccolti in relazioni tecniche, saranno trasmessi al MATTM, per il tramite della Capitaneria di Porto.

Nelle Relazioni tecniche inoltre, sono riportati in sintesi i risultati ottenuti per ciascun anno di monitoraggio.

**VARIAZIONI/AGGIORNAMENTI DEL PIANO DI MONITORAGGIO**

L'ISPRA, incaricato di eseguire il Piano di Monitoraggio e/o la società Eni S.p.A. Divisione Exploration & Production titolare della concessione di coltivazione, laddove se ne ravvisi la necessità ed a seguito di manifestate evidenze tecnico-scientifiche, potrà proporre integrazioni e/o modifiche al Piano di Monitoraggio. Tali proposte di modifiche verranno inoltrate al MATTM, ai fini dell'approvazione.

**Sezione A-II INFORMAZIONI GENERALI  
relative alla piattaforma oggetto del Piano di Monitoraggio**

La Società Eni S.p.A. Divisione Exploration & Production, titolare della concessione di coltivazione, richiede la modifica dell'autorizzazione allo scarico in mare della piattaforma Barbara C, comprensiva delle acque di strato prodotte dalla stessa, dalla piattaforma Calipso e delle acque di strato condensate provenienti dalle piattaforme Barbara T e Barbara T2, fornendo i dati e le informazioni tecniche, di seguito indicati.

**INFORMAZIONI RELATIVE ALLE PIATTAFORME**

Le informazioni riguardanti denominazione, ubicazione, natura della produzione e struttura delle piattaforme Barbara C, Calipso, Barbara T e Barbara T2 sono elencate nelle Tabelle 1A, 1B, 1C e 1D - Sezione Allegati.

**INFORMAZIONI RELATIVE ALLO SCARICO E ALL'AMBIENTE MARINO RICEVENTE**

Lo scarico è posizionato sulla piattaforma Barbara C. Le informazioni riguardanti lo scarico, le caratteristiche tecniche e geometriche del tubo che convoglia le acque di strato in mare e la sua posizione rispetto al livello del mare sono elencati nella Tabella 2 - Sezione Allegati; l'indicazione della posizione dello scarico è riportata in planimetria semplificata Figura 1 - Sezione Allegati e le caratteristiche dell'ambiente marino ricevente nella Tabella 3 - Sezione Allegati.

**QUANTITATIVO E VOLUMI DELLE ACQUE DA SCARICARE**

Per ogni piattaforma le informazioni sulle previsioni dei volumi di acque di strato da scaricare, per il rimanente periodo di validità dell'Autorizzazione in essere, sono riportati nella Tabella 4 - Sezione Allegati.

I dati sulle portate giornaliere previste sono riportati nello schema di flusso, in Figura 2 - Sezione Allegati.

**CARATTERIZZAZIONE QUALI-QUANTITATIVA DELLE ACQUE DI STRATO**

Le acque di strato sono caratterizzate a Monte (Prima) e a Valle (Dopo) dell'unità di trattamento secondo i valori dei parametri riportati nelle Tabelle 6A e 6B - Sezione Allegati.

I valori dei parametri delle Tabelle 6A e 6B - Sezione Allegati- sono ottenuti da analisi e da misurazioni sui campioni di acqua di strato prelevati nel corso dell'anno 2013.

I valori annuali dei parametri delle Tabelle 6A e 6B -Sezione Allegati- sono ottenuti da analisi e da misurazioni sui campioni di acqua di strato, prelevati sulla piattaforma Barbara C, con una

frequenza minima quadrimestrale. Trattandosi di due aliquote prelevate puntualmente a monte e a valle del trattamento, i risultati dei due campioni non sono direttamente correlabili fra loro.

Tutti i dati di caratterizzazione delle acque di strato raccolti dalla società Eni S.p.A. titolare dell'autorizzazione, saranno comunicati annualmente ad ISPRA e, per il tramite del Compartimento Marittimo di competenza, al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare con la trasmissione della scheda tecnica B/2.

**CARATTERISTICHE DEI PRODOTTI DI PREVEDIBILE E/O POSSIBILE IMPIEGO NEL CORSO DELLE OPERAZIONI DI PRODUZIONE**

L'unica sostanza additiva di prevedibile e/o possibile impiego nel corso delle operazioni di produzione sarà il glicole dietilenico.

In particolare, le informazioni relative al glicole dietilenico sono dettagliate nelle Tabelle 7, 8, 9A e 9B - Sezione Allegati come di seguito specificato:

- informazioni sulla modalità d'utilizzo:  
Vedi Tabella 7 - Sezione Allegati;
- caratteristiche chimico-fisiche e composizione:  
Vedi Tabella 8 - Sezione Allegati;
- principio attivo ed eventuali altre sostanze presenti nella formulazione  
Vedi Tabella 8 - Sezione Allegati;
- schema semplificato del processo di formazione e trattamento dell'effluente:  
Vedi Figura 2 - Sezione Allegati;
- concentrazioni medie nell'effluente:  
Vedi Tabelle 6A e 6B - Sezione Allegati;
- valori di tossicità a breve termine delle sostanze additive impiegate:  
Vedi Tabelle 9A e 9B - Sezione Allegati;
- schema semplificato del trattamento delle acque di strato:  
Vedi Figura 3 - Sezione Allegati;
- metodi per le determinazioni analitiche:  
Vedi Allegato 1;
- scheda di sicurezza del glicole dietilenico:  
Vedi Allegato 2;

<b>SEZIONE B - PIANO DI MONITORAGGIO</b>
--

Il Piano di Monitoraggio ambientale è uno strumento essenziale per il controllo dei potenziali effetti indotti sull'ecosistema marino dallo scarico delle acque di strato derivanti dalla produzione di idrocarburi.

Il Piano di Monitoraggio in termini di disegno di campionamento, di selezione dei parametri chimici e fisici e delle matrici da investigare, è definito sulla base delle caratteristiche chimico-fisiche e del destino finale delle acque di strato nell'ambiente marino.

- 1. SCARICO A MARE DELLE ACQUE DI STRATO E/O INIEZIONE/ RE-INIEZIONE PARZIALE (SEZIONE B-I).**

**Sezione B-I REDAZIONE DEL PIANO \_ Scarico  
a mare delle acque di strato**

Per la richiesta di autorizzazione allo scarico a mare delle acque di strato, il Piano di Monitoraggio prevede indagini chimiche e fisiche su colonna d'acqua, su sedimenti e su organismi marini filtratori.

**AREA DA INDAGARE**

L'area d'indagine si svilupperà per un'area di 500 metri di raggio dalla piattaforma.

**MATRICI DA INVESTIGARE**

- COLONNA D'ACQUA
- SEDIMENTI
- ORGANISMI MARINI FILTRATORI

**DISEGNO DI CAMPIONAMENTO**

Il disegno di campionamento garantirà la rappresentatività dell'area da indagare e si differenzierà in base alla matrice da investigare.

- COLONNA D'ACQUA

Il disegno di campionamento prevederà l'esecuzione di **un unico transetto** la cui direzione coincide con quella della corrente presente al momento del campionamento, preventivamente identificata in superficie attraverso l'uso di semplici derivanti e in profondità attraverso l'uso di un correntometro. Sul transetto saranno posizionati un numero minimo di **4 stazioni di campionamento**; le stazioni di campionamento saranno posizionate a distanze di 0<sup>1</sup>, 25, 50 e 500 m rispetto al punto di scarico delle acque di strato.

In ciascuna stazione saranno prelevati campioni di acqua a due differenti quote di campionamento:

- la prima quota di campionamento sarà stabilita a 40 metri sotto la superficie;
- la seconda quota sarà stabilita in superficie.

In merito alle metodologie di campionamento della matrice acqua, si precisa che la scelta del posizionamento in superficie della seconda quota di campionamento è suggerita dalla necessità di

<sup>1</sup> Per distanza 0m, s'intende la minima distanza possibile dalla proiezione del punto di scarico sulla superficie del mare. Tale punto rappresenta l'origine del transetto di campionamento della colonna d'acqua.

Anno 2013

selezionare la quota in cui risulti più elevata la probabilità di individuare la plume di scarico delle acque di produzione in relazione alle condizioni idrodinamiche presenti durante il monitoraggio e alle caratteristiche fisico-chimiche dell'effluente scaricato così come indicato nelle linee guida ISPRA edizione 01/2009. In particolare la plume di scarico della piattaforma è tipicamente caratterizzata da una densità minore o prossima a quella ambientale (temperatura maggiore di quella ambientale e presenza di sostanze molto volatili), la dinamica degli effluenti scaricati da diffusori sottomarini, quindi, fa sì che la plume più "leggera" del fluido ambientale tenda a risalire nella colonna d'acqua, aumentando il suo diametro proporzionalmente alla distanza dalla sorgente (Cianelli *et al.*, 2003 in press, Cianelli *et al.* 2008).

- **SEDIMENTI**

Il disegno di campionamento prevederà l'esecuzione di **un transetto** orientato secondo la direzione della *corrente dominante*, rappresentata dalla corrente con direzione da Nord-Est, direzione individuata in base allo studio della circolazione principale dell'intero bacino in esame ed in particolare della zona di studio. Sul transetto saranno posizionati un numero minimo di **4 stazioni di campionamento**, posizionate a distanze di 0<sup>1</sup>, 25, 50 e 500 m rispetto al punto di scarico delle acque di strato. In ogni stazione di campionamento saranno effettuati due sub campionamenti su due livelli del sedimento:

- livello superficiale: 0-2 cm di profondità del sedimento;
- livello profondo: 8-10 cm di profondità del sedimento.

- **ORGANISMI MARINI FILTRATORI**

Le indagini sugli organismi filtratori prevedono l'utilizzo di popolazioni naturali dei mitili adesi sui piloni dell'installazione Indenni più vicini allo scarico delle acque di strato. La stazione di campionamento dei mitili sarà ubicata sulla gamba della piattaforma più vicina allo scarico delle acque di strato. Gli organismi saranno prelevati a due quote, una fissata a livello del battente idrico marino e l'altra alla profondità di 12 metri, per un numero complessivo di **2 prelievi**.

### **FREQUENZA DI CAMPIONAMENTO**

La frequenza di campionamento consisterà in:

- **un campionamento** l'anno per gli anni di autorizzazione, da eseguirsi durante il periodo di massima stratificazione della colonna d'acqua (periodo estivo).

Anno 2013

Non si ritiene applicabile l'esecuzione della campagna di bianco, da eseguire "prima dell'inizio delle attività di scarico" né i due campionamenti nel corso del primo anno poiché si intendono riferiti al primo anno di attività di scarico delle acque di strato.

### PARAMETRI CHIMICI E FISICI

Al fine di definire "l'assenza di pericoli per le acque e per gli ecosistemi acquatici", così come previsto dall'art.104, comma 7, del D.lgs. 3 aprile 2006 n. 152 e s.m.i., il piano di monitoraggio prevederà la ricerca dei parametri di seguito elencati, specificamente identificati in funzione della matrice investigata.

L'Ente esecutore delle attività di monitoraggio utilizza metodi validati per le determinazioni analitiche condotte, fornendo i limiti di quantificazione relativi ai metodi utilizzati. Tali metodi vengono allegati in appendice al presente Piano di Monitoraggio. Tutte le informazioni sono riportate nelle Relazioni Tecniche elaborate dall'Ente esecutore delle attività di monitoraggio.

- ANALISI CHIMICO-FISICHE NELLA COLONNA D'ACQUA

Nella tabella seguente sono riportati i parametri chimico-fisici che saranno acquisiti in continuo lungo la colonna d'acqua e le determinazioni analitiche che saranno effettuate nei campioni di acqua marina prelevati.

Parametri chimico-fisici nella colonna d'acqua	
<b>Acquisizione in continuo</b>	
Salinità	
Temperatura	
Densità	
pH	
Trasmittanza	
Fluorescenza	
Ossigeno disciolto	
<b>Determinazioni analitiche</b>	
Nutrienti	Azoto ammoniacale
	Azoto nitroso
	Azoto nitrico
	Fosfati
Idrocarburi Totali	
Idrocarburi alifatici (C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> e C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub> )	
BTEX (Benzene, Toluene, Etilbenzene, o,m,p-Xilene)	
Glicole dietilenico	

- ANALISI CHIMICO-FISICHE DEI SEDIMENTI

Anno 2013

Nella tabella seguente sono riportati i parametri chimico-fisici che saranno determinati nei campioni di sedimento marino.

<b>Parametri Chimico-Fisici da determinare nella matrice sedimento</b>
Analisi visiva e descrittiva del sedimento
Analisi granulometrica
Carbonio Organico Totale (TOC)
Idrocarburi Totali
Idrocarburi alifatici C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> e C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub>
BTEX (Benzene, Toluene, Etilbenzene, o,m,p-Xilene)
Idrocarburi Policiclici Aromatici*
Metalli <sup>§</sup>

\* Naftalene; Acenaftilene; Acenaftene; Fluorene; Fenantrene; Antracene; Fluorantene; Pirene; Benzo(a)antracene; Crisene; Benzo(b)fluorantene; Benzo(k)fluorantene; Benzo(a)pirene; Dibenzo(a,h)antracene; Benzo(g,h,i)perilene; Indenopirene

§ Piombo; Vanadio; Cromo; Bario; Rame; Ferro; Mercurio; Arsenico; Cadmio; Zinco; Nichel;

• ANALISI DEL BIOACCUMULO SUGLI ORGANISMI MARINI FILTRATORI

Nella tabella seguente sono riportati i parametri che saranno determinati nei tessuti di mitili prelevati nei piloni della piattaforma.

<b>Parametri da determinare nei tessuti di mitili</b>
Contenuto Lipidico
Idrocarburi Totali
Idrocarburi alifatici
BTEX (Benzene, Toluene, Etilbenzene, o,m,p-Xilene)
Idrocarburi Policiclici Aromatici*
Metalli <sup>§</sup>

\* Naftalene; Acenaftilene; Acenaftene; Fluorene; Fenantrene; Antracene; Fluorantene; Pirene; Benzo(a)antracene; Crisene; Benzo(b)fluorantene; Benzo(k)fluorantene; Benzo(a)pirene; Dibenzo(a,h)antracene; Benzo(g,h,i)perilene; Indenopirene

§ Piombo; Vanadio; Cromo; Bario; Rame; Ferro; Mercurio; Arsenico; Cadmio; Zinco; Nichel;

**GLOSSARIO**

**Acque di strato:** acque risultanti dall'estrazione di idrocarburi nelle unità geologiche profonde. Sono costituite da acque di formazione, acque fossili presenti nelle formazioni geologiche associate agli idrocarburi e acque di processo, acque iniettate durante la produzione per mantenere elevata la pressione di giacimento (D.M. 28 luglio del 1994).

**Ambiente ricevente:** ambiente che riceve lo scarico delle acque di strato provenienti dalla piattaforma petrolifera oggetto del Piano di Monitoraggio.

**Corrente dominante:** direzione lungo la quale, nell'arco di un anno, si registra il trasporto maggiore di massa d'acqua.

$K_{o/w}$ : costante adimensionale che misura l'idrofobicità di un composto, ovvero la propensione e capacità di una sostanza ad abbandonare la fase acquosa per ripartirsi in una fase lipofila apolare. Il coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua viene generalmente indicato con il valore del suo logaritmo ( $\log K_{o/w}$ ), che varia da -3 a 7.

**Idrocarburi Totali:** l'insieme degli idrocarburi che, dopo opportuni processi di estrazione e purificazione, vengono rilevati in gascromatografia su colonna capillare non polare, con tempi di ritenzione compresi tra quelli del n-decano ( $C_{10}H_{22}$ ) e del n-tetracontano ( $C_{40}H_{82}$ ). Questa definizione si estende anche al parametro "idrocarburi  $C > 12$ " presente nella tab.A o D.Lgs.152/2006 e s.m.i. partendo però dal composto n-dodecano ( $C_{12}H_{26}$ ).

**Piattaforme vicine:** due o più piattaforme si considerano vicine quando la distanza che le separa è inferiore ad un chilometro.

<b>QUADRO SINOTTICO</b>
-------------------------

<b>SEZIONE B-I</b>					
<b>situazione di scarico a mare delle acque di strato</b>					
TIPOLOGIA INDAGINE	STAZIONI	POSIZIONE STAZIONI <i>(rispetto al p.to di scarico)</i>	QUOTA DI PRELIEVO	PARAMETRI	FREQUENZA CAMPIONAMENTO
<b>COLONNA D'ACQUA</b>	4 staz.	0, 25, 50 e 500 m	1) "40 m al di sotto del livello del mare 2) superficiale	salinità, temperatura, densità, pH, trasmittanza, fluorescenza, ossigeno disciolto, nutrienti, idrocarburi totali, BTEX, idrocarburi alifatici C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> e C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub> , glicole dietilenico	n.1 campagna annuale
<b>SEDIMENTI</b>	4 staz.	0, 25, 50 e 500 m	1) superficiale (0-2 cm) 2) profonda (8- 10 cm)	analisi visiva e descrittiva, analisi granulometrica, TOC, idrocarburi totali, BTEX, idrocarburi policiclici aromatici (singoli componenti e sommatoria), idrocarburi alifatici C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> e C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub> , piombo, cromo, rame, mercurio, zinco, cadmio, nichel, vanadio, bario, ferro, arsenico.	
<b>BIOTA</b>	MITILI ADESI 1 staz.	Pilone prossimale allo scarico	1) superficiale 2) "12 m al di sotto del livello del mare"	piombo, cromo, rame, arsenico, mercurio, zinco, cadmio, nichel, vanadio, bario, ferro, BTEX, contenuto lipidico, idrocarburi totali, idrocarburi policiclici aromatici (singoli componenti e sommatoria), idrocarburi alifatici.	
	MITILI TRAPIANTATI da definire per ogni caso	Il più vicino possibile	da definire per ogni caso		

**BIBLIOGRAFIA**

- 1 **APAT-IRSA, 2003** *Metodo 5160B1. Determinazione mediante spettrofotometria infrarossa. Sostanze oleose totali.* In *Metodi analitici per le acque; Manuali e linee guida - 29/2003*, Volume secondo APAT - IRSA/CNR ISBN 88-448-0083-7
- 2 **APAT IRSA-CNR 2003** *Metodi analitici per le acque Manuali e Linee guida 29/2003.* Vol. Terzo Metodo 8060.
- 3 **D.Lgs. 152/2006 e s.m.i. - Allegato tecnico, 2008.** *Modalità di progettazione dei programmi di monitoraggio e selezione dei siti di monitoraggio per i corpi idrici superficiali-* Allegato tecnico al DLgs 152/2006.
- 4 **ICRAM e Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio - Servizio Difesa Mare.** *Metodologie analitiche di riferimento in relazione al Programma di monitoraggio per il controllo dell'ambiente marino costiero (triennio 2001-2003).*
- 5 **Studio di Impatto Ambientale - Progetto di coltivazione Campo ELETTRA. Doc. SICS/194 - Dicembre 2010.**
- 6 **ICRAM dicembre 2006** *"Valutazione ecotossicologica del glicol dietilenico presente nelle acque di produzione prodotte da piattaforme offshore e degli effetti potenziali su specie marine mediterranee"* Virno Lamberti C., Maggi C., Bianchi J., Faraponova O., Onorati F., Catalano B, Manfra L., Mannozi M., Mariani L. Moltedo G., Regoli F., Savorelli F., Tornambè A.
- 7 **Kent R.A., Andersen D., Caux P.Y., Teed S., 1999.** Canadian Water Quality Guidelines for Glycols. *An Ecotoxicological Review of Environ. Toxicol.* 14: 481-522.

## ALLEGATI

**PIANO DI MONITORAGGIO DELLA PIATTAFORMA "BARBARA C"**  
 Ai sensi dell'art. 104, comma 7 del Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n.152  
 e s.m.i.

### INFORMAZIONI GENERALI DELLA PIATTAFORMA

TABELLA 1A		
Identificativi Piattaforma	Denominazione	Barbara C
	Tipologia di produzione	Gas naturale
	Distretto di Produzione	Distretto Centro-Settentrionale (DICS)
	Capitaneria di Porto di Competenza	Ancona
Ubicazione	Mare	Adriatico
	Bacino	Mediterraneo
	Coordinate (WGS84)	Latitudine: 44° 04' 34",360 N Longitudine: 13° 46' 55",266 E
	Profondità del fondale (m)	70
	Distanza dalla costa (km)	60
Struttura Piattaforma	Dimensioni (m)	Il piano principale è di dimensioni 46,6 m x 22,4 m, l'altezza massima è pari a circa 33000 mm
	Numero di Piloni	8
	Sistema di Trattamento delle acque di strato	SI
Tipologia Piattaforma	Presenza del terminale dello scarico	SI
	Piattaforma di convogliamento delle acque di strato	NO

TABELLA 1B		
Identificativi Piattaforma	Denominazione	Calipso
	Tipologia di produzione	Gas naturale
	Distretto di Produzione	Distretto Centro-Settentrionale (DICS)
	Capitaneria di Porto di Competenza	Ancona
Ubicazione	Mare	Adriatico
	Bacino	Mediterraneo
	Coordinate (WGS84)	Latitudine: 43° 49' 36",390 N Longitudine: 13° 51' 49",020 E
	Profondità del fondale (m)	70
	Distanza dalla costa (km)	35
Struttura Piattaforma	Dimensioni (m)	Il piano principale è di dimensioni 17 m x 15,4 m, l'altezza massima è pari a circa 19300 mm
	Numero di Piloni	4
	Sistema di Trattamento delle acque di strato	NO
Tipologia Piattaforma	Presenza del terminale dello scarico	NO

	Piattaforma di convogliamento delle acque di strato	SI
--	---	----

TABELLA 1C		
Identificativi Piattaforma	Denominazione	Barbara T
	Tipologia di produzione	Gas naturale
	Distretto di Produzione	Distretto Centro-Settentrionale (DICS)
	Capitaneria di Porto di Competenza	Ancona
Ubicazione	Mare	Adriatico
	Bacino	Mediterraneo
	Coordinate (WGS84)	Latitudine: 44° 04' 35",867 N Longitudine: 13° 46' 53",386 E
	Profondità del fondale (m)	70
	Distanza dalla costa (km)	60
Struttura Piattaforma	Dimensioni (m)	Il piano principale è di dimensioni 27 m x 21 m, l'altezza massima è pari a circa 29200 mm
	Numero di Piloni	4
	Sistema di Trattamento delle acque di strato	NO
Tipologia Piattaforma	Presenza del terminale dello scarico	NO
	Piattaforma di convogliamento delle acque di strato	SI

TABELLA 1D		
Identificativi Piattaforma	Denominazione	Barbara T2
	Tipologia di produzione	Gas naturale
	Distretto di Produzione	Distretto Centro-Settentrionale (DICS)
	Capitaneria di Porto di Competenza	Ancona
Ubicazione	Mare	Adriatico
	Bacino	Mediterraneo
	Coordinate (WGS84)	Latitudine: 44° 04' 37",456 N Longitudine: 13° 46' 55",853 E
	Profondità del fondale (m)	70
	Distanza dalla costa (km)	60
Struttura Piattaforma	Dimensioni (m)	Il piano principale è di dimensioni 34,8 m x 28,5 m, l'altezza massima è pari a circa 24500 mm
	Numero di Piloni	4
	Sistema di Trattamento delle acque di strato	NO
Tipologia Piattaforma	Presenza del terminale dello scarico	NO
	Piattaforma di convogliamento delle acque di strato	SI

## INFORMAZIONI RELATIVE ALLO SCARICO

TABELLA 2		
Denominazione Piattaforma		Barbara C
Ubicazione punto di scarico	Indicazione Posizione del terminale dello scarico rispetto alla piattaforma	All'interno del perimetro in vicinanza del Pilone Ovest
	Profondità/altezza del terminale dello scarico rispetto al livello del mare (m)	40 m sotto il livello del mare
	Inclinazione del terminale dello scarico rispetto alla superficie del mare	Perpendicolare alla superficie del mare.
Specifiche tecniche del terminale dello scarico #		Diametro interno : 52,5 mm circa

\* Sezione dello scarico in uscita dai filtri a carbone attivo.

FIGURA 1

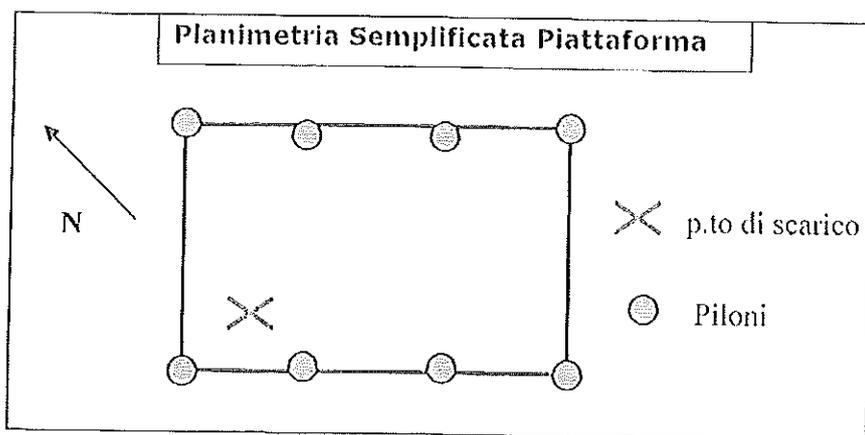


Tabella 3

## INFORMAZIONI RELATIVE ALLA CARATTERIZZAZIONE DELL'AMBIENTE RICEVENTE

La piattaforma "Barbara C" è ubicata nel Mare Adriatico Centrale (Lat. 44° 04' 34",360 N; Long. 13° 46' 55",266 E) a 60 km di distanza dalla costa e a circa 70 metri di profondità.

Il Mare Adriatico si estende per circa 800 km di lunghezza, è relativamente poco profondo ed è largo tra i 120 e i 200 km. Si presenta un bacino allungato il cui asse maggiore si trova in direzione NW-SE, collocato tra la penisola italiana e i Balcani, con una superficie di 138595 km<sup>2</sup>. Esso occupa una depressione causata dallo sprofondamento di un'antica area continentale conseguente a forze compressionali e convergenti, che ai margini di questa hanno dato origine alle due catene montuose degli Appennini e delle Dinaridi che bordano il bacino.

Si presenta come una regione relativamente piccola dell'area mediterranea e costituisce un'entità a se stante che, tuttavia, è dinamicamente collegata a tutto il Mediterraneo, dal quale si differenzia per le sue particolari caratteristiche.

Anno 2013

Le correnti che interessano questo Mare sono diverse, con effetti che risultano combinati: correnti di gradiente (le più importanti, generate dall'incontro tra acque aventi densità differente); correnti di deriva (dovute ai venti regnanti e dominanti); correnti legate alle maree ed alle sesse (oscillazioni libere che corrispondono ai periodi propri di oscillazione del bacino); correnti inerziali e, localmente, e, talora, anche imponenti, correnti legate ai deflussi fluviali presso le foci principali. Tutte queste correnti hanno importanza per la diluizione ed il mescolamento delle acque e per il trasporto dei materiali sospesi. È soltanto la circolazione legata alla corrente di gradiente, però, che interessa il ricambio generale del mare Adriatico.

L'apporto di grandi quantità di acque dolci, dovute ai fiumi che sfociano nella parte settentrionale del bacino, determina una diminuzione della salinità in quell'area, mentre nella zona più meridionale sono presenti acque più calde e salate che si mescolano con quelle che provengono dallo Ionio.

Tutto ciò provoca la presenza di tre strati d'acqua a differente densità che, unitamente al moto di rotazione della Terra e dei venti, instaurano un sistema ciclonico di circolazione generale delle acque in senso antiorario, con un ramo ascendente lungo le coste balcaniche ed un ramo discendente lungo le coste italiane. Distinguiamo, infatti, uno strato superficiale del bacino settentrionale (influenzato da acque di origine fluviale e quindi poco salato); uno strato intermedio di origine ionica più caldo e salato, che penetra attraverso il Canale d'Otranto, lambisce le coste balcaniche sino al Golfo di Trieste e Venezia, dove parte del suo calore si diluisce con le acque dei fiumi; infine, uno strato profondo, caratterizzato da acque dense, che si origina in inverno nell'Adriatico settentrionale, lambisce le coste italiane e giunge sino allo Ionio.

La circolazione mostra un'evidente stagionalità, specialmente nell'Adriatico centro-settentrionale. In genere il divario di densità si attenua sempre in inverno e, di conseguenza, le correnti di gradiente si attenuano, mentre le correnti di deriva possono essere fortemente sviluppate; in estate acque assai meno dense al nord (per l'aumento di temperatura) e acque più dense che interessano più o meno costantemente il bacino meridionale, aumentano il divario di densità: le correnti di gradiente hanno quindi la massima intensità. Il massimo del ricambio (cioè dei flussi entranti e uscenti) attraverso Otranto si ha, pertanto, d'estate, anche se, ovviamente, con variazioni anche notevoli di anno in anno, dato il carattere di forte variabilità climatica cui l'Adriatico è sottoposto.

Limitati fattori possono determinare effetti particolari talvolta anche in contrasto con le linee generali della circolazione. Nello specifico, la sezione centrale del bacino Adriatico, area dove si trova la piattaforma Barbara C, si presenta come una zona di transizione tra l'area settentrionale e quella meridionale; la fossa di Palagosa coincide con il suo limite meridionale.

Comprende fondali a profondità moderata che costituiscono la continuazione dell'ampia e pianeggiante piattaforma continentale settentrionale fino al largo di San Benedetto dove a 140-150 m di profondità è presente un'improvvisa rottura di pendenza. Ai piedi di questa scarpata si estende la Depressione Meso-Adriatica, che rappresenta la caratteristica morfologica più saliente di questo tratto di mare: è orientata in senso NE-SW, cioè perpendicolarmente all'asse del bacino

**PIANO DI MONITORAGGIO - PIATTAFORMA "BARBARA C"**

Anno 2013

consiste di due bacini minori di diversa grandezza e profondità, separati da un'ampia sella. Quello più occidentale è il meno esteso e il meno profondo (252m). A sud della Depressione Meso-Adriatica sono presenti dorsali sottomarine, sulle quali poggiano alcune isole (Tremiti), faraglioni e colline sottomarine.

L'area è caratterizzata da variazioni medie annuali di temperatura da 10 a 25°C. La minore influenzata degli apporti di acque dolci da terra determina una salinità intorno ai valori pari a 36-38 ‰.

**INFORMAZIONI RELATIVE A QUANTITATIVI E VOLUMI DEGLI SCARICHI DELLE ACQUE DI STRATO**

<b>TABELLA 4</b>									
<b>Piattaforma su cui è ubicato lo scarico BARBARA C</b>									
<b>Previsione volumi acque di strato da scaricare a mare</b>									
Anno	Volume medio giornaliero previsto (m <sup>3</sup> /g)					Scarico totale (m <sup>3</sup> /anno)	Scarico massimo giornaliero (m <sup>3</sup> /g)	Frequenza giornaliera dello scarico	note
	Acque prodotte da Piattaforma BARBARA C	Acque prodotte da Piattaforma CALIPSO	Acque derivanti da Piattaforma BARBARA T	Acque derivanti da Piattaforma BARBARA T2	Totale				
2013	15	40	10	10	75	27375	125	Intermittente in funzione dei volumi dei separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo	
2014	30	45	20	20	115	41975	125	Intermittente in funzione dei volumi dei separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo	
2015	35	45	20	20	120	43800	125	Intermittente in funzione dei volumi dei separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo	
2016	35	45	20	20	120	43800	125	Intermittente in funzione dei volumi dei separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo	

PIANO DI MONITORAGGIO ~ PIATTAFORMA "BARBARA C"

Anno 2013

2017	30	35	15	15	95	34675	125	Intermittente in funzione dei volumi dei separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo
------	----	----	----	----	----	-------	-----	---

TABELLA 5

Piattaforma su cui è ubicato lo scarico BARBARA C

Volumi scaricati negli anni precedenti

Anno	Volume medio giornaliero (m <sup>3</sup> /g)	Volume annuo totale (m <sup>3</sup> /anno)	Scarico massimo giornaliero autorizzato (m <sup>3</sup> /g)	Frequenza giornaliera dello scarico	note
2008*	7,4	1296	50	Intermittente in funzione dei volumi dei separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo	
2009	15,1	5497	50	Intermittente in funzione dei volumi dei separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo	
2010	13,8	5038	50	Intermittente in funzione dei volumi dei separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo	
2011	21,6	7901	60	Intermittente in funzione dei volumi dei separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo	
2012	4,9	1798	60	Intermittente in funzione dei volumi dei separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo	

\* Il quantitativo dei volumi scaricati è riferito al periodo intercorrente dal 10-07-2008 al 31-12-2008.

**INFORMAZIONI RELATIVE ALLA CARATTERIZZAZIONE QUALI-QUANTITATIVA DELLE ACQUE DI STRATO**

Tabella 6A					
Acque scaricate dalla Piattaforma Barbara C – Analisi chimiche delle acque di strato “PRIMA” del Trattamento – campionamento del 15/05/2013					
Parametro	Matrice da analizzare	Risultato PRIMA del Trattamento	Unità di Misura	Metodo analitico	L.Q.
pH	TQ	6,83		APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003	
Solldi sospesi tot.	TQ	35	mg/l	APAT CNR IRSA 2090 Man 29 2003	5
Temperatura	TQ	18	°C	* Metodo esterno	
N.Inorg.Azoto nitroso	D	<0,01	mg/l	EPA 9056A 2007	0,01
N.inorg.Azoto nitrico	D	<0,025	mg/l	EPA 9056A 2007	0,025
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	D	73	mg/l	APAT CNR IRSA 4030 A2 Man 29 2003	0,05
N tot.	TQ	58,9	mg/l	APAT CNR IRSA 4060 Man 29 2003	0,5
Solfati	TQ	41,3	mg/l	EPA 9056A 2007	1
Solfuri	TQ	2,38	mg/l	APAT CNR IRSA 4160 Man 29 2003	0,2
Cloruro di Sodio	TQ	35045	mg/l	EPA 9056A 2007	2
Salinità	TQ	35719	mg/l	APAT CNR IRSA 2090 Man 29 2003	500
Piombo (Pb) *	P	<0,01	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
	TQ	<0,01	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
Rame (Cu) *	P	<0,01	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
	TQ	<0,01	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
Cadmio (Cd) *	P	<0,001	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,001
	TQ	<0,001	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,001
Cromo totale (Cr tot) *	P	<0,01	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
	TQ	<0,01	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
Mercurio (Hg) *	P	0,0004	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,0002
	TQ	0,0004	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,0002
Arsenico (As) *	P	<0,005	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,005
	TQ	0,012	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,005
Nichel (Ni) *	P	<0,01	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
	TQ	<0,01	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
Zinco (Zn) *	P	0,07	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
	TQ	0,52	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01

PIANO DI MONITORAGGIO – PIATTAFORMA "BARBARA C"

Anno 2013

Ferro (Fe) *	P	1,47	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,02	
	TQ	30,18	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,02	
Oli minerali	TQ	2,01	mg/l	UNI EN ISO 9377-2:2002	0,05	
Carbonio Organico Totale	DOC (C organico disciolto)	D	78,2	mg/l	APAT CNR IRSA 5040 Man 29 2003	1
	POC (C organico particolato)	P	10,3	mg/l	APAT CNR IRSA 5040 Man 29 2003	1
BOD <sub>5</sub>	TQ	640	mg/l	APAT CNR IRSA 5120 B1 Man 29 2003	5	
Solventi organici aromatici	TQ	<0,002	mg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,002	
Idrocarburi alifatici > C12 (paraffine)	TQ	1,36	mg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8015D 2003	0,02	
Idrocarburi < C12	TQ	0,32	mg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8015D 2003	0,01	
Glicole Dietilenico	D	<10	mg/l	EPA 8015D 2003	10	

Dove: TQ= scarico tal quale - P= particolato > 45 µm - D= fase disciolta (<45 µm) - L.Q. = limiti di quantificazione.

\* Le concentrazioni rilevate sul residuo solido dopo filtrazione si riferiscono ai solidi presenti in un litro d'acqua e sono espresse in mg/l.

\* Metodo non accreditato.

Tabella 6B

Acque scaricate dalla Piattaforma Barbara C - Analisi chimiche delle acque di strato "DOPO" il Trattamento - campionamento del 15/05/2013

Parametro	Matrice da analizzare	Risultato		Unità di Misura	Metodo analitico	L.Q.
		DOPO	Il Trattamento			
pH	TQ	7,01			APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003	
Solidi sospesi tot.	TQ	199		mg/l	APAT CNR IRSA 2090 B Man 29 2003	5
Temperatura	TQ	18		°C	* Metodo esterno	
N.inorg.Azoto nitroso	D	<0,01		mg/l	EPA 9056A 2007	0,01
N.inorg.Azoto nitrico	D	<0,025		mg/l	EPA 9056A 2007	0,025
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	D	73,6		mg/l	APAT CNR IRSA 4030 A2 Man 29 2003	0,05
N tot.	TQ	58,5		mg/l	APAT CNR IRSA 4060 Man 29 2003	0,5
Solfati	TQ	47,4		mg/l	EPA 9056A 2007	1
Solfuri	TQ	3,06		mg/l	APAT CNR IRSA 4160 Man 29 2003	0,2
Cloruro di Sodio	TQ	36217		mg/l	EPA 9056A 2007	2
Salinità	TQ	36925		mg/l	APAT CNR IRSA 2090 A Man 29 2003	500
Piombo (Pb) *	P	<0,01		mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
	TQ	<0,01		mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
Rame (Cu) *	P	<0,01		mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
	TQ	<0,01		mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
Cadmio (Cd) *	P	<0,001		mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,001
	TQ	<0,001		mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,001

PIANO DI MONITORAGGIO -- PIATTAFORMA "BARBARA C"

Anno 2013

Cromo totale (Cr tot) *	P	<0,01	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01	
	TQ	<0,01	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01	
Mercurio (Hg) *	P	<0,0002	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,0002	
	TQ	<0,0002	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,0002	
Arsenico (As) *	P	0,005	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,005	
	TQ	0,02	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,005	
Nichel (Ni) *	P	<0,01	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01	
	TQ	<0,01	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01	
Zinco (Zn) *	P	0,76	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01	
	TQ	0,80	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01	
Ferro (Fe) *	P	3,76	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,02	
	TQ	37,93	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,02	
Oli minerali	TQ	2,85	mg/l	UNI EN ISO 9377-2:200	0,05	
Carbonio Organico Totale	DOC (C organico disciolto)	D	117,6	mg/l	APAT CNR IRSA 5040 Man 29 2003	1
	POC (C organico particolato)	P	7,5	mg/l	APAT CNR IRSA 5040 Man 29 2003	1
BOD <sub>5</sub>	TQ	1000	mg/l	APAT CNR IRSA 5120 B1 Man 29 2003	5	
Solventi organici aromatici	TQ	0,004	mg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,002	
Idrocarburi alifatici > C12 (paraffine)	TQ	2,33	mg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8015D 2003	0,02	
Idrocarburi < C12	TQ	0,65	mg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8015D 2003	0,01	
Glicole Dietilenico	D	<10	mg/l	EPA 8015D 2003	10	

Dove: TQ= scarico tal quale - P= particolato > 45 µm - D= fase disciolta (<45 µm) - L.Q. = limiti di quantificazione.

\* Le concentrazioni rilevate sul residuo solido dopo filtrazione si riferiscono ai solidi presenti in un litro d'acqua e sono espresse in mg/l.

\* Metodo non accreditato.

**INFORMAZIONI RELATIVE ALLE QUANTITÀ E MODALITÀ DI IMPIEGO DEGLI ADDITIVI**

Nome commerciale additivo	Quantità assoluta impiegata giornalmente	Frequenza di Utilizzo (n°iniezioni/anno)	Concentrazione di utilizzo
Glicole Dietilenico	60 litri/giorno	4	50% ÷ 70% in volume

**CARATTERISTICHE CHIMICO FISICHE DEGLI ADDITIVI CHIMICI DI DICHIARATO IMPIEGO**

Denominazione commerciale		Glicole dietilenico		
Denominazione IUPAC del principio attivo		2.2' ossidietanolo		
Concentrazione del principio attivo nel prodotto		100%		
Denominazione IUPAC delle altre Componenti		-		
		-		
		-		
		-		
Funzione		Disidratazione gas		
Solubilità*	In Acqua	Miscibile in tutte le proporzioni <sup>(2)</sup>		
	In acqua marina	ND <sup>(1)</sup>		
	In olio	Immiscibile <sup>(2)</sup>		
Grado di bioaccumulo*	log Ko/w	1,47 <sup>(2)</sup>		
	Metodo di calcolo	EPA OPPTS 830.7550 <sup>(2)</sup>		
Quantitativi massimi stoccati		Barbara C <sup>(1)</sup> m <sup>3</sup> Calipso 3,9 m <sup>3</sup> Barbara T 0 m <sup>3</sup> Barbara T2 0 m <sup>3</sup>	(*) serbatoio temporaneo solo in caso di necessità	
Modalità di stoccaggio		Serbatoio		
Quantitativi massimi di impiego previsti al giorno		60 litri/giorno		
Caso di Impiego in Continuo	Concentrazione max di utilizzo(ppm)			
	Quantità	60 litri/giorno		
Caso di Impiego Intermittente	Frequenza	4/anno		

(1) Dato non disponibile. E' presumibile una miscelabilità completa come per l'acqua pura.

(2) Dato ricavato in bibliografia

## CARATTERISTICHE TOSSICOLOGICHE DEGLI ADDITIVI CHIMICI DI DICHIARATO IMPIEGO

TABELLA 9A	TEST A BREVE TERMINE		
	BATTERI	CROSTACEI	PESCI
Specie test	<i>Vibrio fischeri</i>	<i>Tigropus fulvius</i>	<i>Dicentrarchus labrax</i>
Stadio dell'organismo impiegato	cellule individuali	nauplii sincronizzati (24-48h)	giovani (età 80 gg.)
Metodo impiegato	Azur Environmental (1994) ISO 11348 (2004)	ISO/FDIS 14669 (1999)	U.S.EPA 600/4-90/027F (1993) OECD 203 (1992)
Durata di esposizione	15 minuti	96 h	96 h
Endpoint misurato	inibizione della bioluminescenza naturale	mortalità	mortalità
EC <sub>50</sub> (g/L)	34,99 ± 3,09	5,9 ± 0,04	40,35 ± 0,34

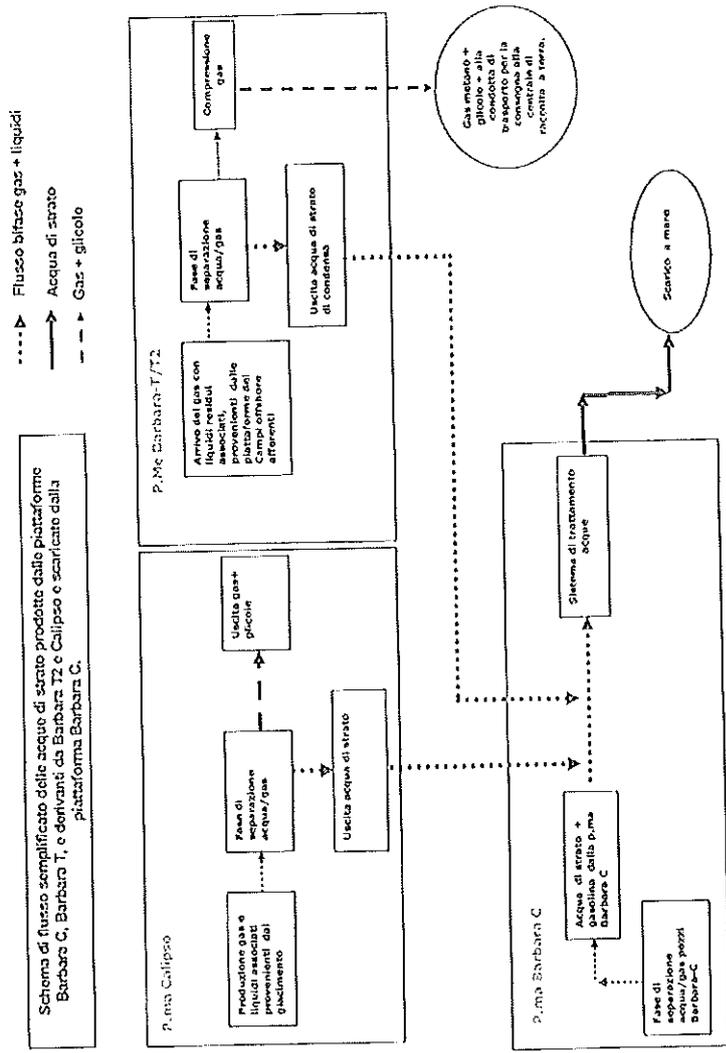
TABELLA 9B	TEST A LUNGO TERMINE		
	CROSTACEI	MOLLUSCHI	PESCI
Specie test	<i>Artemia franciscana</i>	<i>Tapes philippinarum</i>	<i>Dicentrarchus labrax</i>
Stadio dell'organismo impiegato	Larve stadio II-III (età < 48h)	giovani (età 3-4 mesi)	giovani (età 70-80 gg.)
Metodo impiegato per il test	Prot. UNICHIM MU 2244:2010	ASTM E2455-06 (2006) modificato <sup>(1)</sup>	Prot. C142008R0440
Durata di esposizione	14 giorni	28 giorni	28 giorni
Endpoint misurato	mortalità	Mortalità e crescita	crescita
Risultato (g/l)	NOEC = 25 LC <sub>50</sub> 34,34 ± 1,41	<sup>(2)</sup> NOEC mortalità = 25 <sup>(2)</sup> LC <sub>50</sub> = 39,69 (36,11-43,61)	NOEC = 4,47 EC <sub>20</sub> = 8,03 (6,24-9,82) <sup>(3)</sup> LC <sub>50</sub> = 10,81 (10,38-11,26)

<sup>(1)</sup> Metodica standard ASTM E2455-06 (2006) per molluschi dulciacquicoli modificata per organismi marini;

<sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup> Si riporta il dato preliminare di mortalità, in termini di NOEC e LC<sub>50</sub>; il dato sulla crescita verrà inserito al termine della sperimentazione sui molluschi e pesci, attualmente in corso.

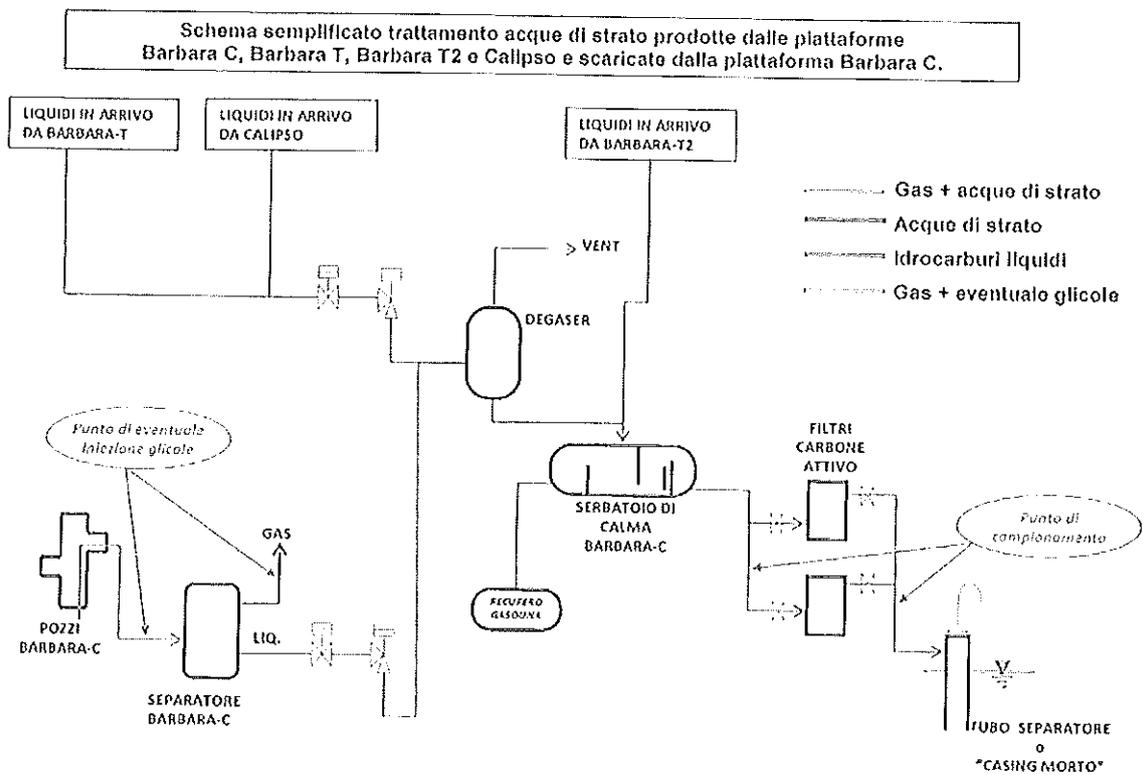
**SCHEMA DI FLUSSO DEI QUANTITATIVI DI ACQUE DI STRATO PRODOTTE DALLE PIATTAFORME "BARBARA C" E "CALIPSO" E DERIVANTI DALLE PIATTAFORME "BARBARA T" E "BARBARA T2"**

**FIGURA 2**



**SCHEMA SEMPLIFICATO DEL TRATTAMENTO DELLE ACQUE DI STRATO SCARICATE IN MARE DALLA PIATTAFORMA "BARBARA C" E PUNTI DI INIEZIONE DI ADDITIVI CHIMICI**

**FIGURA 3**



**Allegato n° 1: Metodi per le determinazioni analitiche.****COLONNA D'ACQUA: METODI DI ANALISI E STRUMENTAZIONE****DETERMINAZIONE DEI NUTRIENTI**

La metodologia analitica prevede l'applicazione di metodiche colorimetriche per la determinazione delle concentrazioni delle componenti disciolte di azoto (nitriti (N-NO<sub>2</sub>), nitrati (N-NO<sub>3</sub>), ammoniaca (N-NH<sub>4</sub>) e fosforo (fosfati (P-PO<sub>4</sub>)). Il metodo si basa sull'impiego di opportuni reattivi

che danno luogo alla formazione di complessi colorati con gli analiti, rilevati attraverso la lettura dei picchi di assorbimento, con lunghezze d'onda specifiche per ogni complesso.

Di seguito sono specificati i metodi per i singoli nutrienti:

- ammoniaca (N-NH<sub>4</sub>): il metodo utilizzato si basa sulla reazione dell'azoto ammoniacale con fenolo alcalino e acido dicloroisocianurico in presenza di sodio nitroprussiato ed EDTA. Tale reazione conduce alla formazione di indofenolo che viene misurato a 660 nm.
- nitriti (N-NO<sub>2</sub>): i nitriti reagiscono con sulfanilamide e N-1-naftiletilendiammina dicloro in condizioni acide formando un diazocomposto di colore fucsia che viene misurato a 550 nm.
- nitrati (N-NO<sub>3</sub>): il metodo consente di determinare la somma di nitriti e nitrati presenti nel campione. I nitrati vengono ridotti a nitriti attraverso il passaggio in colonna di cadmio con rame ridotto e reagiscono con sulfanilamide e N-1-naftiletilendiammina dicloro in condizioni acide formando un diazocomposto di colore fucsia che viene misurato a 550 nm.

La concentrazione dei nitrati si ottiene sottraendo la concentrazione di nitriti dal valore ottenuto.

- fosfati (P-PO<sub>4</sub>): il metodo per la determinazione dei fosfati si basa sulla formazione di un complesso fosfomolibdico di colore blu, che assorbe ad 880 nm.

Le concentrazioni degli analiti vengono espresse in µg/L di N e di P.

La determinazione quali-quantitativa utilizza un analizzatore automatico a flusso BRAN+LUEBBE mod. Autoanalyzer III (Autoanalyzer).

La cella colorimetrica posta tra una sorgente continua di luce visibile, filtrata mediante un filtro colorato, ed un fototubo, effettua la rivelazione del segnale di assorbimento del complesso colorato. L'altezza del picco di assorbimento dei diversi campioni viene trasformata nel corrispondente valore di concentrazione utilizzando la retta di regressione lineare (retta di lavoro), specifica per ogni nutriente.

Il valore del limite di rilevabilità (D.L.-*detection limit*) per ciascun nutriente viene calcolato considerando la minima altezza del picco, pari ad almeno tre volte il valore della linea di base.

Nella tabella seguente vengono riportati i valori dei *detection limit* di ogni singolo analita considerato.

Limiti di rilevabilità dei nutrienti in campioni della colonna d'acqua.

Analita	Limite di rilevabilità (µg/l)
Nitrati N-NO <sub>3</sub>	0,70
Nitriti N-NO <sub>2</sub>	0,14
Ammoniaca N-NH <sub>3</sub>	0,70
Fosfati P-PO <sub>4</sub>	0,31

#### DETERMINAZIONE DEGLI IDROCARBURI

*Idrocarburi volatili aromatici (BTEX - Benzene, Toluene Etilbenzene, Xileni), e idrocarburi alifatici*

*C6-C10 (serie degli omologhi da n-C6 a n-C10)*

Il principio del metodo prevede lo strippaggio dei composti volatili del campione acquoso insufflando elio ad elevato grado di purezza, il loro conseguente intrappolamento su materiale adsorbente ed il successivo desorbimento per effetto dell'elevata temperatura. Gli analiti, quindi, sono inviati allo stato gassoso al gascromatografo per la separazione e la determinazione quali-quantitativa.

Lo strumento utilizzato per l'estrazione-concentrazione è un Purge and Trap "Eclipse" modello 4660 accoppiato ad un autocampionatore per acqua e sedimenti modello 4552 entrambi della OI Analytical®.

Il Gas Cromatografo è un Agilent Technologies® 6890N accoppiato ad un rivelatore a Spettrometria di massa MSD 5973 sempre dell'Agilent Technologies®.

L'autocampionatore in modalità "water" preleva 5 ml di campione dal vial da 40 ml del tipo "EPA Washed", nei quali i campioni sono stati collezionati, e li trasferisce in un tubo di vetro detto "sparger", dove avviene lo strippaggio dei composti volatili in corrente di Elio ad elevato grado di purezza (99,9995%) per un *Purge Time* di 11 minuti, mantenendo il campione alla temperatura di 60°C. I composti volatili strippati vengono concentrati a temperatura ambiente su una trappola "trifasica" (*tenax/sigel/carbosieve*) e quindi desorbiti portando la trappola a 190°C per 2 minuti. Successivamente, gli analiti vengono trasferiti sotto flusso di elio al gascromatografo dove avviene

la separazione basata sul principio della cromatografia di ripartizione (fase mobile gassosa e fase fissa liquida). Per la separazione cromatografica sono state impiegate colonne capillari caratterizzate da grande efficienza ed alta risoluzione, con una fase stazionaria liquida ed avente uno spessore elevato della fase stazionaria in grado di trattenere molecole organiche caratterizzate da basso peso molecolare ed elevata volatilità. La colonna utilizzata è una DB 624 (lunghezza 30 m, diametro interno di 0,25 mm, spessore della fase 1,4 µm); il gas di trasporto (He) è stato impostato ad un flusso costante di 0,9 ml/min. L'iniettore *split/splitless* del gascromatografo è stato settato in modalità *split* alla temperatura di 200°C.

Di seguito è riportata la programmata di temperatura del forno del GC:

Programmata di temperatura per l'analisi di BTEX in campioni di acqua di mare

**PIANO DI MONITORAGGIO – PIATTAFORMA "BARBARA C"**

#	Initial Temp (°C)	Rate (°C/min)	Final Temp (°C)	Anno 2013
				Final Time (min)
0	40	0,00	40	5
1	40	30	220	5

Una volta che gli analiti fuoriescono dalla colonna cromatografica, vengono indirizzati al rivelatore spettrometro di massa attraverso una linea di trasferimento (*transfer line*), che funge da interfaccia tra il GC e lo spettrometro di massa. Attraverso la *transfer line* i soluti vengono inviati nella camera di ionizzazione, dove avviene la ionizzazione delle molecole.

Lo strumento impiegato per le nostre analisi realizza una ionizzazione per impatto elettronico, ed un analizzatore a quadrupolo.

Con il sistema GC-MS si ottiene una doppia informazione per l'analisi qualitativa: la prima, tipica delle separazioni gas-cromatografiche, deriva dal confronto dei tempi di ritenzione delle sostanze eluite, la seconda dall'analisi dello spettro molecolare.

Le condizioni operative dello spettrometro di massa prevedono una termostatazione della *transfer line* a 280°C, della sorgente ionica a 230 °C mentre la temperatura del manifold (il collettore di ioni) viene fissata a 150°C.

L'acquisizione degli spettri, impostata in modalità SIM, è stata realizzata scegliendo opportunamente i rapporti massa/carica (m/z) caratteristici degli analiti di interesse.

L'identificazione dei composti è stata effettuata mediante confronto degli indici di ritenzione dei picchi incogniti con quelli degli standard e mediante confronto delle abbondanze relative degli ioni.

Si è calibrato lo strumento con soluzioni standard contenenti i composti da analizzare (Benzene, Toluene, orto, meta e para Xilene, Etilbenzene, Idrocarburi alifatici a catena lineare da 6 a 10 atomi di Carbonio), preparate in acqua di mare sintetica, aventi un range di concentrazione tale da includere quelle dei campioni in esame. L'analisi quantitativa è stata effettuata mediante metodo dello standard interno, aggiungendo ai campioni da analizzare e agli standard esterni una quantità nota fissa di una miscela di Benzene, Toluene e m-Xilene deuterati e di n-pentano e n-undecano deuterati. L'integrazione ed i calcoli sono effettuati automaticamente dalla ChemStation, con il software in dotazione, previa calibrazione. Il limite di quantificazione del metodo, per i singoli composti, è indicato nella seguente tabella:

Ioni target selezionati per la rivelazione degli analiti e Limiti di Quantificazione del Metodo (LOQ).

**Loni targhet selezionati per la rilevazione degli analiti e Limiti di Quantificazione dei metodo (LOQ)**

Analita	Lon (m/z)	LOQ(ng/l)
Benzene	78, 77, 51	30
Toluene	91, 92	90
Etilbenzene	91, 106	20
m+p-Xilene	91, 106	20
o-Xilene	91, 106	10

		Anno 2013
n-Esano	57, 86	10
n-Eptano	43, 57, 100	15
n-Ottano	43, 114	25
n-Nonano	43, 128	25
n-Decano	43, 142	30

n.b. Il LOQ della sommatoria  $\Sigma$  n-C6-C10 quando tutti i singoli analiti sono non quantificabili per convenzione è stabilito in 0,05  $\mu\text{g/L}$ , pari alla metà della somma dei LOQ dei singoli analiti. Il LOQ della  $\Sigma$  BTEX, è invece, uguale per convenzione a 0,08  $\mu\text{g/L}$ .

### **Idrocarburi alifatici C10-C20 (serie degli omologhi da n-C11 a n-C20)**

#### Estrazione e preconcentrazione degli analiti

La procedura analitica adoperata per l'analisi degli idrocarburi alifatici è la stessa utilizzata per gli oli minerali.

Il principio del metodo prevede l'estrazione degli idrocarburi alifatici dall'acqua di mare tal quale e successiva determinazione gas-cromatografica con rilevatore a ionizzazione di fiamma (FID). L'estrazione viene effettuata su un campione di acqua preventivamente acidificata con acido cloridrico concentrato fino ad ottenere un pH~2, mediante dibattimento con solventi organici. Si prelevano 500 mL di campione in un *imbuto separatore* di vetro decontaminato, si aggiungono 20 mL di n-esano e dopo agitazione manuale di 5 minuti, l'estratto organico, prelevato viene trasferito quantitativamente su una colonna cromatografica impaccata con 5 grammi di sodio solfato anidro e si lascia percolare; si raccoglie l'intero eluato e, un'aliquota dell'estratto così purificato viene trasferita in un *vial* da 1,5 ml e iniettato al gas-cromatografo.

L'analisi quantitativa è stata effettuata mediante gas-cromatografia per interpolazione da una curva di calibrazione ottenuta iniettando miscele standard a concentrazioni variabili. Le miscele sono state preparate per diluizione della soluzione standard contenente tutti i n-alcani compresi tra C10 e C40 a concentrazione nota.

Le condizioni gas-cromatografiche utilizzate sono le stesse utilizzate per gli oli minerali. Il valore dato è espresso come sommatoria dei n-alcani C10-C20. Il limite di quantificazione di singolo idrocarburo è riportato nella Tabella seguente:

Analita	Limiti di quantificazione degli idrocarburi alifatici										
	nC10	nC11	nC12	nC13	nC14	nC15	nC16	nC17	nC18	nC19	nC20
LOQ( $\mu\text{g/l}$ )	0,44	0,05	0,07	0,10	0,06	0,04	0,06	0,06	0,05	0,04	0,04

n.b. Il LOQ della sommatoria  $\Sigma$  n-C10-C20 quando tutti i singoli analiti sono non quantificabili per convenzione è stabilito in 0,50  $\mu\text{g/L}$ , pari alla metà della somma dei LOQ dei singoli analiti.

### **Oli minerali totali**

La determinazione degli oli minerali totali nella matrice acquosa viene effettuata attraverso la tecnica della gas cromatografia e rivelazione a ionizzazione di fiamma previa estrazione con solvente apolare avente punto di ebollizione compreso tra i 36°C ed i 69°C.

La metodica utilizzata, ai fini dell'estrazione e determinazione degli oli totali nelle acque, è stata la ISO 9377-2:2000. Questa prevede una prima estrazione da 500 mL di acqua di mare acidificata tramite una soluzione di acido cloridrico, con n-esano addizionato con quantità note di n-decano e tetracontano.

L'estratto organico viene purificato su colonna di fluorisil per abbattere il carico di sostanze polari. Dopo la purificazione la soluzione organica contenente gli oli da determinare, viene concentrata utilizzando il rotavapor secondo le seguenti modalità operative: pressione 335 mbar e temperatura 40°C.

L'analisi è stata realizzata utilizzando un gas cromatografo della Carlo Erba, modello MFC500, munito di autocampionatore e rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID).

L'autocampionatore impostato sul prelievo di una quantità di analita pari a 5 µL, inietta la dose prelevata nell'iniettore posto nella modalità *splitless* per 1 minuto. Poi il tutto è inviato in colonna cromatografica modello Thermo TR-1 rivestita internamente di un film di dimetilpolisilossano spessore 0,25 µm, lunghezza 30 metri, diametro interno 0,32 mm, in cui fluisce il gas di trasporto He stabilizzato ad un flusso pari a 1mL/min. Altro gas utilizzato per mantenere i flussi costanti in colonna e per mantenere pulito il rivelatore è l'N<sub>2</sub>, fatto scorrere con un flusso pari a 30 mL/min.

La temperatura dell'iniettore e del rivelatore sono state poste rispettivamente a 320 °C e 360°C.

La quantificazione è stata effettuata utilizzando il metodo dello standard esterno, che prevede l'impiego di standard per effettuare la curva di calibrazione. A tal fine, partendo da soluzioni contenenti quantità note di oli (Mineral Oil mixture Standard type A + Type B 10 mg/mL) e quantità note di due alcani lineari, rispettivamente n-decano e n-tetracontano, sono state preparate tre soluzioni standard a 0,1 mg/l, 0,2mg/L e 0,3 mg/L. I due alcani utilizzati all'interno degli standard sono serviti per individuare gli estremi di Integrazione nella quantificazione dell'area relativa alla costruzione della curva di calibrazione.

## **SEDIMENTI: METODI DI ANALISI E STRUMENTAZIONE**

### **GRANULOMETRIA DEI SEDIMENTI**

In laboratorio ogni campione viene sottoposto ad una setacciatura ad umido manuale per separare le pelli (<0,063mm) da sabbie e ghiaie.

La frazione grossolana (sabbia, ghiaia, e/o ciottoli) viene lavata, essiccata in stufa a 105°C, pesata e setacciata attraverso una batteria ASTM 1φ su setacci normalizzati (certificati ISO, ASTM, DIN) da 20 cm di diametro, che vengono posti su di un setacciatore per un tempo opportuno.

Anno 2013

Quindi si raccoglie il materiale trattenuto da ciascun setaccio, si pesa e si determina così la composizione della frazione grossolana del campione.

La frazione fine è analizzata mediante l'utilizzo del Coulter Counter Multisizer III della Coulter Electronics Limited (con software dedicato *Coulter Multisizer Accucomp vers. 2003*).

## DETERMINAZIONE DEI METALLI NEI SEDIMENTI

### *Determinazione dei metalli nei sedimenti*

In laboratorio il sedimento viene essiccato a 35°C per 48 ore e perfettamente omogeneizzato mediante un mulino a sfere di agata. Il metodo analitico prevede la digestione totale del sedimento mediante mineralizzazione con miscela di acidi forti a caldo.

Una volta omogeneizzato, il campione viene sottoposto a digestione acida per la dissoluzione totale della matrice.

Le migliori tecniche di dissoluzione oggi disponibili sono quelle che si basano sull'utilizzo di forni a microonde ad alta e/o a bassa pressione.

Per la dissoluzione della matrice sedimento l'uso del forno a microonde ad alta pressione è quello consigliato, poiché permette di diminuire i tempi di trattamento mantenendo una resa di mineralizzazione molto buona anche senza l'uso di acido fluoridrico (unico acido che permette la completa mineralizzazione del sedimento).

### Procedura Analitica

Dal sedimento essiccato vengono prelevati 0,5g circa e trasferiti in reattori di teflon, dove si aggiungono acido nitrico e acido cloridrico in rapporto di 1:3. I contenitori prima di essere inseriti nel forno a microonde, vengono chiusi utilizzando una coppia serraggio di 22 m/N. Ciò permette alla miscela acido-campione di raggiungere una temperatura molto elevata.

Il ciclo operativo impiegato per la mineralizzazione prevede una rampa iniziale di temperatura di 10 minuti fino a 210°C e 1000 watt di potenza e successivamente uno step di 15 minuti a 210°C e

1000 watt di potenza.

Da ultimo ci sono 20 minuti di ventilazione e raffreddamento. Il contenuto in metalli viene determinato mediante spettrofotometria ad assorbimento atomico con atomizzazione a fornello di grafite e spettrometria di emissione atomica mediante plasma induttivamente accoppiato. Per il mercurio viene utilizzata la tecnica della concentrazione su amalgama d'oro, desorbimento e rivelazione con spettrofotometro UV (spettrometria atomica DMA-80).

Per valutare l'adeguatezza del metodo analitico sono stati stimati alcuni parametri di qualità come l'accuratezza, il limite di determinazione ed il recupero.

Il limite di determinazione per ciascun metallo, relativo alla metodica impiegata, viene riportato nella tabella seguente:

Metalli: limiti di determinazione

Elemento	Limite di quantificazione mg/kg s.s.
Cu	1,5
Zn	1,5
Pb	1,5
Cr	1,5
Mn	1,5
Ni	1,5
Fe	10
Ba	1,5
As	1,5
Cd	0,01
Hg	0,0005

L'accuratezza è stata valutata mediante l'analisi di materiali di riferimento certificati, aventi composizione il più possibile simile ai campioni reali esaminati.

La stima del recupero permette di rilevare eventuali perdite di analita durante la procedura analitica, ed è stata determinata anch'essa mediante l'uso di materiali di riferimento certificati.

È stato utilizzato un materiale di riferimento certificato di sedimento marino di largo (GBW 07314)

prodotto dal *National Research Center for Certified Reference Materials* della Repubblica Popolare Cinese. Di seguito vengono riportate le percentuali di recupero stimate per il GBW 07314.

**GBW 07314: valori certificati e relative percentuali di recupero**

Elemento	Valore certificato GBW 07314 (mg/kg p.s.)	Recupero %
Rame	31 ± 4	98
Bario	425±20	80
Nichel	34,3 ± 4	93
Zinco	87 ± 2	95
Cromo	86 ± 4	83
Cadmio	0,2 ± 0,04	99
Mercurio	0,04 ± 0,012	95
Piombo	25 ± 4	90
Arsenico	10,3 ± 1,4	85

**DETERMINAZIONE DEGLI IDROCARBURI NEI SEDIMENTI**

*Idrocarburi volatili aromatici (BTEX - Benzene, Toluene Etilbenzene, Xileni) ed Idrocarburi alifatici (C6-C10)*

Come indicato nel capitolo relativo al campionamento, i sedimenti per le analisi dei composti volatili sono stati campionati prelevando con una siringa circa 5 grammi di sedimento depositato sul fondo di un vial pre-pesato contenente ancorotta magnetica e 1 grammo di NaHSO<sub>4</sub> in qualità di preservante, ed immediatamente tappato. I campioni sono stati conservati a +4 °C fino al

Anno 2013

momento delle analisi. Prima della determinazione, i vial sono stati ripesati ed il contenuto di sedimento calcolato per differenza.

Il principio del metodo prevede lo strippaggio dei composti volatili insufflando gas He ad elevato grado di purezza nel vial chiuso. I composti vengono intrappolati da un materiale adsorbente, successivamente desorbiti ad alta temperatura ed inviati allo stato gassoso al gascromatografo per

la separazione e la determinazione quali-quantitativa.

Lo strumento utilizzato è un *Purge & Trap* "Eclipse" mod. 4660 accoppiato ad un autocampionatore per acqua e sedimenti mod. 4552 entrambi dell'*OI Analytical*. Il gascromatografo è un Agilent Technologies 6890N accoppiato ad un rivelatore a Spettrometria di massa 5973 della stessa ditta. L'autocampionatore, settato in modalità "soil", aggiunge al campione di sedimento 10 ml di acqua bidistillata, insufflando He nel vial per 11 minuti e mantenendo il campione sotto agitazione alla temperatura di 60°C. I composti strippati vengono prima trattenuti e concentrati, a temperatura ambiente, su una trappola "trifasica" (tenax/sigel/carbosieve) e successivamente desorbiti portando la trappola a 190°C per 2 minuti.

Il passaggio successivo consiste nel trasferimento degli analiti al GC, dove avviene la separazione, tramite il flusso del gas di trasporto (He). Nella tabella che segue è riportata la programmata di temperatura del forno del GC. La temperatura della linea di trasferimento (*transfer line*) tra gascromatografo e rivelatore è impostata a 280°C mentre la sorgente ed il quadrupolo dello spettrometro di massa sono mantenuti rispettivamente a 230°C e 150°C.

Programmata di temperatura per l'analisi di BTEX ed Idrocarburi Alifatici C5+C10 in campioni di sedimento.

#	Initial Temp (°C)	Rate (°C/min)	Final Temp (°C)	Final Time (min)
0	35	0,00	40	5
1	35	30	220	5

Il limite di quantificazione (LOQ) del metodo per ciascuna sostanza è mostrato nella tabella seguente:

Limiti di Quantificazione di BTEX nei sedimenti		LOQ (ng/kg)
Composto		
Aromatici BTEX	Benzene	50
	Toluene	100
	Etilbenzene	60
	m,p-Xilene	200
	o-Xilene	50
	Σ HC Alifatici C6+C10*	125

\* Per la sommatoria del n-C6-C10 il LOQ riportato (125 ng/kg) è pari alla metà della sommatoria dei Limiti di Quantificazione dei singoli analiti.

Sulla base dello stesso principio per la sommatoria dei BTEX il LOQ è di 230 ng/kg.

La stima del recupero del metodo è stata effettuata utilizzando il Materiale Standard Certificato

CRM 615-030 Soils-VOAs Clay Loam; sono stati ottenuti recuperi percentuali variabili tra il 90 ed il 110%.

### ***Oli minerali totali***

Il procedimento analitico per la determinazione quantitativa degli oli minerali totali è stato eseguito secondo il metodo ISO 16703:2004.

Il principio del metodo prevede l'estrazione degli oli minerali dai sedimenti, successiva purificazione e determinazione gas-cromatografica con rilevatore a ionizzazione di fiamma (FID).

L'estrazione viene effettuata su un campione di sedimento, liofilizzato ed omogeneizzato, mediante dibattimento con solventi organici e sonicazione.

Si pesano circa 20 g di campione in un *vial* di vetro decontaminato, si aggiungono 40 ml di acetone

e dopo breve agitazione manuale, altri 10 ml di soluzione di n-eptano contenente n-decano (C10) e

n-tetracontano (C40) a concentrazione nota, che servono a individuare la finestra dei tempi di ritenzione da integrare (soluzione RTW). La sensibilità del metodo può essere aumentata pesando una quantità maggiore di campione.

L'estrazione degli oli avviene sia per agitazione meccanica sia per mezzo di ultrasuoni per 30 minuti alla temperatura di 30°C, quindi si dibatte su agitatore meccanico per 30 minuti e si centrifuga per circa 10 minuti a 600 rpm.

L'estratto organico viene trasferito quantitativamente in un imbuto separatore, dove vengono eseguiti due lavaggi con 100 ml d'acqua MilliQ Organic-free, per rimuovere l'acetone. L'estratto viene quindi raccolto in un *vial* di vetro, dove viene aggiunto il sodio solfato anidro e si agita manualmente. Si trasferiscono 5 ml dell'estratto su una colonna cromatografica impaccata con 1 grammo di Florisil® (attivato in stufa a 130°C) e 1 grammo di sodio solfato anidro e si lascia percolare; si raccoglie l'intero eluato e un'alliquota dell'estratto così purificato viene trasferita in un *vial* per autocampionatore e iniettata al gas-cromatografo.

La purificazione permette di rimuovere tutti i composti che possono interferire con la determinazione degli oli minerali.

L'efficienza del Florisil® adoperato viene controllata mediante confronto delle aree del picco di stearil stearato (ottadecil estere dell'acido n-ottadecanoico) trattato e non; il trattamento prevede l'eluizione di una soluzione standard di stearil stearato in una colonna impaccata con 1 g di Florisil® così come prescritto dalla metodica. Il test di controllo viene effettuato per ogni partita di Florisil® utilizzata.

L'analisi quantitativa viene effettuata mediante gas-cromatografia per interpolazione da una curva

Anno 2013

di calibrazione a 7 punti ottenuta iniettando miscele standard a concentrazioni variabili all'interno del range 10 – 1600 mg/l. Le miscele vengono preparate per diluizione della soluzione standard a concentrazione nota "Mineral oil standart mixture type A and B" della Fluka, e portando a volume con la soluzione standard RTW.

La stima del recupero del metodo è stata valutata utilizzando il materiale certificato ERM-CC015a (Mineral oil contaminated sediment) della BAM ed è pari al  $93 \pm 7 \%$ .

Il Gas cromatografo utilizzato è un GC 6890 Agilent Technologies® con rivelatore FID (Rivelatore a

Ionizzazione di Fiamma).

Di seguito si riportano le condizioni gascromatografiche previste dalla metodica:

Colonna: RTX-5 lunghezza 15 metri, *film thickness* 0,10  $\mu\text{m}$ , diametro interno 0,32 mm della Agilent Technologies®; flusso di Elu in colonna: 2,7 ml/min.

Forno: 60°C per 2 min ed una rampa di 20°C/min fino a 320°C, temperatura mantenuta per 2 min.

Iniettore: *split/splitless* in modalità *splitless* alla T di 280°C; volume iniettato: 1  $\mu\text{l}$

T *Detector*: 340°C.

Ad ogni corsa cromatografia è stata sottratto il bianco della colonna (*column compensation*).

Il limite di quantificazione del metodo (LOQ) è pari a 5 mg/kg.

### **Idrocarburi alifatici (n-alcani C10-C20 e C20-C40)**

La procedura analitica adoperata per l'analisi degli idrocarburi alifatici è la stessa utilizzata per gli oli minerali.

Il principio del metodo prevede l'estrazione degli idrocarburi alifatici dai sedimenti, successiva purificazione e determinazione gas-cromatografica con rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID).

L'estrazione viene effettuata su un campione di sedimento, liofilizzato ed omogeneizzato, mediante dibattimento con solventi organici e sonicazione.

Si pesano circa 20 g di campione in un *vial* di vetro decontaminato, si aggiungono 40 ml di acetone

e dopo breve agitazione manuale, altri 10 ml di soluzione di n-eptano; l'utilizzo di tale solvente è stato subordinato ad uno screening preventivo dei campioni, da cui è risultata l'assenza di idrocarburi alifatici con un numero di atomi di carbonio inferiore a nove.

L'estrazione avviene sia per agitazione meccanica sia per mezzo di ultrasuoni per 30 minuti alla temperatura di 30°C, quindi si dibatte su agitatore meccanico per 30 minuti e si centrifuga per circa 10 minuti a 600 rpm.

L'estratto organico viene trasferito quantitativamente in un imbuto separatore, dove vengono eseguiti due lavaggi con 100 ml d'acqua MilliQ *Organic-free*, per rimuovere l'acetone. L'estratto viene quindi raccolto in un *vial* di vetro, dove viene aggiunto il sodio solfato anidro e agitato manualmente. Si trasferiscono 5 ml dell'estratto su una colonna cromatografica impaccata con 1

Anno 2013

grammo di Florisil® (attivato in stufa a 130°C) e 1 grammo di sodio solfato anidro e si lascia percolare; si raccoglie l'intero eluato e un'aliquota dell'estratto così purificato viene trasferita in un *vial* per autocampionatore e iniettato al gas-cromatografo.

Sono stati eseguiti dei controlli di efficienza del Florisil® adoperato, mediante confronto delle aree

del picco di stearil stearato (ottadecil estere dell'acido n-ottadecanoico) trattato (eluato da una colonna impaccata con 1 g di florisil) e non trattato. Il trattamento prevede l'eluizione di una soluzione standard di stearil stearato in una colonna impaccata con 1 g di Florisil® così come prescritto dalla metodica. Il test di controllo viene effettuato per ogni partita di Florisil® utilizzata.

L'analisi quantitativa è stata effettuata mediante gas-cromatografia, per interpolazione da una curva di calibrazione a 7 punti ottenuta iniettando miscele standard a concentrazioni variabili all'interno del range 0,10 - 10 mg/l. Le miscele sono state preparate per diluizione della soluzione standard a concentrazione nota, contenente tutti i n-alcani compresi tra C10 e C40.

La stima del recupero del metodo è stata valutata addizionando ad un sedimento pulito una soluzione di n-alcani a concentrazione nota; il recupero per la sommatoria C10-C20 è stato valutato

pari a  $105 \pm 10 \%$ , mentre per la sommatoria C21-C40 è stato valutato pari a  $94 \pm 18 \%$ .

Le condizioni gas-cromatografiche utilizzate sono le stesse utilizzate per gli oli minerali. La performance strumentale è stata verificata calcolando il rapporto relativo dell'area del picco del tetracontano (C40) rispetto a quello dell'eicosano (C20) che deve essere almeno pari a 0,8.

Il valore dato è espresso come sommatoria dei n-alcani C10-C20 (serie degli omologhi da C11 a C20) e C20-C40 (serie degli omologhi da C21 a C40).

Il limite di quantificazione (LOQ) è pari a 0,05mg/kg per singolo idrocarburo.

### ***Idrocarburi Policiclici Aromatici***

La determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici nei sedimenti marini è stata eseguita sottoponendo la matrice in questione ad estrazione liquido-solido seguendo il metodo EPA 3550C, seguita dall'analisi GC-MS rispettando le direttive del metodo EPA 8270D. Sono stati presi in esame i seguenti composti: naftalene, acenaftilene, acenaftene, fluorene, fenantrene, antracene, fluorantene, pirene, benzo(a)antracene, crisene, benzo(b), benzo(k)fluorantene, benzo(a)pirene, indeno(1,2,3-cd)pirene, benzo(ghi)perilene e dibenzo(a,h)antracene.

#### Trattamento del campione

Un'aliquota di 5 g di campione, dopo essiccamento ad una temperatura inferiore a 40°C per almeno 12 ore, veniva fortificata con 1000 µl di una soluzione di surrogato di 4 ng/µl di concentrazione di nitrobenzene-d5, 2-fluorobifenile, p-terfenile-d14 solubilizzata in acetone.

Una volta avvenuta la completa e naturale evaporazione dell'acetone usato come solvente si procedeva con la fase di estrazione.

Estrazione

Ogni campione è stato sottoposto a tre estrazioni consecutive in bagno a ultrasuoni per 20 minuti, ciascuna eseguita con circa 50 ml di diclorometano.

Il solvente proveniente dalle tre estrazioni veniva infine raccolto in un unico contenitore e sottoposto ad evaporazione in rotavapor fino al raggiungimento di un volume finale di campione di circa 2 ml; venivano quindi aggiunti 20µL di una soluzione 400ng/µL di standard interno contenente IPA deuterati (naftalene-d8, acenaftene-d10, fenantrene-d10, crisene-d12, perilened12).

Analisi del campione

Per l'analisi è stato impiegato un cromatografo Thermo TRACE GC ULTRA accoppiato con uno spettrometro di massa quadrupolare DSQ II, fatto operare in modalità SIM.

La corsa cromatografia è stata impostata come riportato nella tabella che segue:

Programmata di temperatura del GC nella separazione degli IPA				
#	Initial Temp (°C)	Rate (°C/min)	Final Temp (°C)	Final Time (min)
0	50	0,00	50	3
1	50	30	240	0
2	240	10	335	3

Per l'introduzione del campione, con un volume d'iniezione 1 µl, è stato utilizzato un iniettore di tipo split/ pulsed splitless operante a 280°C con regolazione dell'apertura della valvola di splittaggio a 0.5 minuti dall'avvenuta iniezione.

La modalità operativa del MSD è stata impostata suddividendo la corsa cromatografica in 10 gruppi di acquisizione per ottimizzarne la risposta strumentale, prendendo come riferimento lo ione molecolare e di conferma degli analiti ricercati, dei surrogati e degli standard interni.

Nella tabella seguente è rappresentato nel dettaglio il programma di frammentografia utilizzato per

le analisi.

Programmata di acquisizione SIM per la determinazione degli IPA			
Gruppo	m/z	Inizial time (min)	Final Time (min)
1	54-82-128	5,6	6,5
2	127-128-136	6,5	7,4
3	170-171-172	7,4	7,9
4	151-152-153-154-160-162-164	7,9	8,5
5	165-166-167	8,5	9,1
6	176-178-179-187-188	9,1	10,3
7	101-122-200-202-244-245	10,3	11,9
8	113-120-228-229-236-240	11,9	14,11
9	126-132-252-253-264-265	14,11	16,4
10	138-139-276-277-278	16,4	21,8

Anno 2013

In parallelo sono state eseguite, in accordo ai metodi EPA, le analisi di spike matrice con IPA nativi (matrix spike-matrix spike duplicate) e l'analisi di laboratory control sample con matrice di controllo Interna.

I limiti di determinazione (MDL), per ciascun composto, sono pari a 0.1µg/Kg.

## MITILI: METODI DI ANALISI E STRUMENTAZIONE

### DETERMINAZIONE DEI METALLI NEI TESSUTI DI MITILI

*Arsenico, bario, cadmio, cromo, ferro, nichel, piombo, rame, selenio e zinco*

I pools di mitili campionati vengono essiccati in stufa per 8h alla temperatura di circa 60°C fino all'ottenimento di peso costante; vengono quindi triturati, al fine di rendere il campione omogeneo, e immediatamente sottoposti alla successiva fase di mineralizzazione.

Circa 500 mg di campione secco vengono trasferiti in contenitori di teflon, addizionati con 1ml di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 7ml di HNO<sub>3</sub> (purissimo p.a. plus; T≥65,00%) e lasciati a riposo per circa 15 minuti. La mineralizzazione viene condotta con un forno a microonde CEM MARS con il seguente ciclo operativo:

#### Step di mineralizzazione di tessuti di mitili.

Step	Potenza	Rampa	Temperatura	Durata
1	600W 100%	05:00	110°C	05:00
2	1200W 100%	10:00	160°C	05:00

Successivamente, si lasciano raffreddare i campioni fino a temperatura ambiente e si portano a volume noto con acqua ultrapura.

Ripetute prove di "bianco reagenti" vengono condotte, utilizzando soluzioni composte da 1 ml di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addizionata con 7 ml di HNO<sub>3</sub> e processate con le stesse modalità operative utilizzate per la mineralizzazione dei campioni. L'accuratezza delle determinazioni viene controllata valutando la resa percentuale che si ottiene con materiale certificato di controllo (*Mussel Tissue Standard Reference Material SRM 2977, National Institute of Standards and Technology*).

Il dosaggio di arsenico, bario, cadmio, cromo, nichel, piombo, rame e selenio viene effettuato mediante spettrofotometria in assorbimento atomico con atomizzazione in fornetto di grafite e correzione del fondo mediante effetto Zeeman (*Varian, SpectrAA-300*).

Il contenuto di ferro e zinco è stato determinato utilizzando uno spettrofotometro in assorbimento atomico a fiamma tipo aria-acetilene (*Varian, SpectrAA 220 FS, Atomic Absorption Spectrometer*);

il flusso del campione è di 2,5 ml/min e correzione del rumore di fondo mediante sovrapposizione di spettro ultravioletto generato con lampada al deuterio.

La spettrometria di assorbimento atomico consiste nella misura della concentrazione di un elemento sulla base della capacità di questo di assorbire, allo stato atomico, luce di frequenza caratteristica: l'assorbimento è proporzionale alla concentrazione dell'elemento nel campione da

Anno 2013

analizzare. Le condizioni analitiche ottimali utilizzate per le determinazioni di arsenico, bario, cadmio, cromo, ferro, nichel, piombo, rame, selenio e zinco sono di seguito riportate:

*Arsenico*: temperatura di incenerimento = 450°C, temperatura di atomizzazione = 2800°C, lunghezza d'onda = 197,2 nm, modificatore di matrice Palladio 5 mg/ml in acido citrico 2%, standardizzazione mediante metodo delle aggiunte.

*Cromo*: temperatura di incenerimento = 1300°C, temperatura di atomizzazione = 2600°C, lunghezza d'onda = 357,3 nm, nessun modificatore di matrice, standardizzazione mediante regressione lineare.

*Piombo*: temperatura di incenerimento = 550°C, temperatura di atomizzazione = 2100°C, lunghezza d'onda = 283,3 nm, modificatore di matrice Palladio 1 mg/ml in acido citrico 2%, standardizzazione mediante metodo delle aggiunte.

*Rame*: temperatura di incenerimento = 800°C, temperatura di atomizzazione = 2300°C, lunghezza d'onda = 324,7 nm, nessun modificatore di matrice, standardizzazione mediante regressione lineare.

*Bario*: temperatura di incenerimento = 1100°C, temperatura di atomizzazione = 2800°C, lunghezza d'onda = 553,6 nm, nessun modificare di matrice, standardizzazione mediante regressione lineare.

*Cadmio*: temperatura di incenerimento = 550°C, temperatura di atomizzazione = 1800°C, lunghezza d'onda = 228,8 nm, modificatore di matrice Pd 5 mg/ml in acido citrico al 2%, standardizzazione mediante regressione lineare.

*Nichel*: temperatura di incenerimento = 900°C, temperatura di atomizzazione = 2400°C, lunghezza d'onda = 232,0 nm, modificatore di matrice Pd 5 mg/ml in acido citrico 2%, standardizzazione mediante metodo delle aggiunte.

*Selenio*: temperatura di incenerimento = 900°C, temperatura di atomizzazione = 2700°C, lunghezza d'onda = 196,0 nm, modificatore di matrice Pd 5 mg/ml in acido citrico 2%, standardizzazione mediante metodo delle aggiunte.

*Ferro*: lunghezza d'onda = 372,0 nm. *Zinco*: lunghezza d'onda = 213,9 nm.

Di seguito vengono riportati i limiti di determinazione calcolati per i vari metalli ed i limiti minimi rilevabili nei tessuti di mitilo in accordo alle nostre procedure analitiche, che consentano di ottenere un C.V. <5% (prove effettuate su almeno 5 replicati):

Limiti di determinazione dei metalli rilevati in tessuti di mitili	
Anallita	Limite di determinazione
Arsenico	$1,0 \cdot 10^{-1}$ ng
Bario	$1,7 \cdot 10^{-1}$ ng
Cadmio	$7,0 \cdot 10^{-4}$ ng
Cromo	$3,1 \cdot 10^{-2}$ ng
Ferro	$3,0 \cdot 10^{-1}$ ng
Nikel	$6,4 \cdot 10^{-2}$ ng

Piombo	$6,9 \cdot 10^2$ ng
Selenio	$1,4 \cdot 10^1$ ng
Rame	$6,3 \cdot 10^2$ ng
Zinco	$2,1 \cdot 10^1$ ng

Limiti minimi dei metalli rilevati in tessuti di mitili

Metallo	$\mu\text{g/g}$
Arsenico	0,709
Bario	0,174
Cadmio	0,001
Cromo	0,031
Ferro	3,002
Nikel	0,064
Piombo	0,069
Selenio	0,143
Rame	0,063
Zinco	2,145

**Mercurio**

I campioni di *Mytilus galloprovincialis* vengono scongelati ed omogeneizzati.

Circa 2g di campione addizionati con 1ml di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 2,5ml di HNO<sub>3</sub> (purissimo p.a. plus; T<sub>z</sub>65,00%), vengono accuratamente pesati e trasferiti in appositi contenitori di teflon per essere sottoposti a mineralizzazione, sotto pressione, in forno a microonde (MILESTONE ETHOS 900). Qui, tramite un programma specifico per la matrice dei mitili che prevede una serie di step termici sotto pressione, i campioni subiscono il processo di mineralizzazione. Al termine di questo processo la soluzione viene trasferita in provette da 10 ml e portata a volume con acqua distillata. Durante ogni ciclo di mineralizzazione viene condotta una prova di *bianco*, utilizzando dei contenitori di Teflon contenenti solamente acido nitrico e acqua ossigenata, allo scopo di verificare la purezza dei reagenti e la pulizia dei contenitori.

Per valutare l'accuratezza delle procedure analitiche, in un ulteriore contenitore vengono mineralizzati 120 mg di un materiale standard di riferimento, con certificazione del contenuto di elementi in tracce. Per questo tipo di analisi si utilizza lo *Standard Reference Material (SRM) n° 1566a "Oyster Tissue"*, fornito dal *National Institute of Standard and Tecnology, Gaithersburg, USA*.

Il calcolo della concentrazione di mercurio viene eseguito mediante una retta di taratura ottenuta con il metodo delle «aggiunte interne», ovvero mediante l'aggiunta, prima della mineralizzazione, di quantità note e crescenti di una soluzione standard contenente Hg, a repliche di uno stesso campione. La curva di calibrazione si ottiene aggiungendo diverse concentrazioni (0, 1, 2, 5, 10  $\mu\text{g/L}$ ) di una soluzione standard di mercurio in acqua distillata.

Nel caso di matrici biologiche ed in particolare di organismi marini, il primo problema che si presenta nella determinazione del mercurio totale è costituito dalla distruzione della materia organica e dalla trasformazione del mercurio organico, eventualmente presente, in mercurio

Anno 2013

inorganico. A causa della volatilità del mercurio e dei suoi composti, la tecnica dell'incenerimento del campione non è possibile, a meno che non si faccia ricorso a trappole in grado di trattenere i vapori che si liberano durante l'incenerimento. La determinazione del mercurio mediante spettrofotometria di assorbimento atomico si basa essenzialmente sulla riduzione dei sali di mercurio presenti e sulla possibilità di allontanare i vapori di mercurio mediante una corrente d'aria o gas inerte che li trascina in una cella, con finestre di quarzo, posta sul cammino ottico dello strumento.

Per la determinazione analitica del Hg viene impiegato uno spettrofotometro ad assorbimento atomico *Flow Injection Mercury System* (FIMS 400, Perkin-Elmer), previa generazione, nel campione, del mercurio sotto forma di idruro, effettuata con una soluzione riducente (0,05% NaOH e 0.2% NaBH<sub>4</sub>).

Il limite di rivelabilità del metodo utilizzato è di 5 ng/g di peso fresco.

#### **DETERMINAZIONE DEGLI IDROCARBURI NEI TESSUTI DI MITILI**

##### ***Determinazione di BTEX (Benzene, Toluene, Etilbenzene, o,m,p-Xilene)***

La determinazione analitica del contenuto in benzene, toluene, etilbenzene, (o-, m-, p-)xilene è stata effettuata attraverso la tecnica Head Space-SPME-GC-MS.

##### Estrazione e preconcentrazione degli analiti

In laboratorio, la matrice organica congelata a bordo è stata tritata meccanicamente ed in seguito omogeneizzata mediante l'ausilio di un omogeneizzatore manuale. Tale operazione è stata svolta a bassa temperatura e il più rapidamente possibile per evitare eventuali perdite di composti volatili.

Un'aliquota di circa 4 g (dai 3 ai 6 g, corrispondente al peso medio di una cozza intera) di campione tritato è stata collocata in un vial del volume di 20 mL (Varian S.p.A., Palo Alto, CA, USA) e successivamente posta a contatto con 6 ml di acqua marina sintetica al 33‰ esente da composti organici. In seguito, il campione è stato inquinato artificialmente con una miscela di standard interni deuterati (benzene-d<sub>6</sub>, toluene-d<sub>8</sub>, etilbenzene-d<sub>10</sub>, o-xilene-d<sub>10</sub>) in modo da avere una concentrazione finale di 10 ng/g. Dopo l'aggiunta dello standard interno, il vial è stato sigillato con un tappo in alluminio a pressione dotato di setto in teflon e agitato mediante agitatore magnetico.

L'estrazione e la preconcentrazione degli analiti dalla matrice acquosa sono state effettuate mediante "Microestrazione In Fase Solida" (SPME, Solid Phase Micro Extraction), impiegando fibre trifasiche a base di divinilbenzene/carboxen/polidimetilsilossano (Supelco®, Bellefonte, PA, USA), con superficie adsorbente lunga due centimetri, con spessore 50/30 µm. Le tre fasi della fibra garantiscono un meccanismo di captazione dei composti basato sulle modalità dell'adsorbimento e della ripartizione. Le principali caratteristiche della tipologia di fibre impiegate sono di seguito indicate. Data la volatilità degli analiti l'estrazione viene effettuata per esposizione

della fibra allo spazio di testa del campione.

**Caratteristiche della fibra SPME impiegata per l'estrazione e precocentratura del BTEX in tessuti di mitili.**

Parametri	Valori
spessore della fase stazionaria	50/30µm
fasi stazionarie	Divinilbenzene-Carboxen-Polidimetilsilossano
tipologia della fibra	Stable Flex Fiber
peso molecolare analiti estratti	40 - 350 u.m.a

La procedura utilizzata prevede le seguenti fasi:

A- Fase di condizionamento della fibra:

- 1.A Spurgo della fibra per esposizione della ad alte temperature per 15 minuti (270°C)
- 2.A Controllo del bianco della fibra attraverso l'analisi GC-MS

B- Fase di preconcentrazione del campione:

- 1.B Termostatazione a 35°C del vial e agitazione tramite agitatore magnetico.
- 2.B Introduzione dell'unità SPME nel vial ed esposizione della fibra allo spazio di testa per il tempo di equilibrio del sistema, valutato sperimentalmente in 10 minuti.
- 3.B Ritrazione della fibra nell'ago e dell'unità SPME dal setto del vial.

C- Fase di desorbimento termico:

- 1.C Introduzione della fibra nell'iniettore del gascromatografo impostando la temperatura dell'iniettore a 250°C per un tempo di desorbimento di 5 minuti.
- 2.C Clean up della fibra per esposizione ad elevata temperatura (250°C)

#### Analisi quali-quantitativa

Le determinazioni analitiche vengono mediante gas cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (GC-MS), impiegando un gascromatografo HP 6890 N (Agilent Technologies®, Santa Clara, CA, USA) interfacciato allo spettrometro di massa a quadrupolo 5973 Network (Agilent Technologies®, Santa Clara, CA, USA), operante in frammentografia (SIM).

L'iniezione del campione avviene immediatamente dopo la fase di desorbimento termico. Il sistema d'iniezione, del tipo "a suddivisione di flusso" ("split/splitless") è dotato di un liner di 0,75 mm di diametro interno al fine di garantire un'ottimale focalizzazione del campione in testa alla colonna capillare ed il raggiungimento di sensibilità notevolmente maggiori nelle applicazioni SPME, rispetto ai liner convenzionali.

La colonna usata per la separazione dei Benzene e Toluene è una capillare tipo VOCOL della Supelco®, di 60 m di lunghezza, 0,25 mm di diametro interno, e con uno spessore della fase stazionaria di 1,5 µm.

La separazione cromatografia degli analiti è ottenuta impostando al forno del GC la seguente programmata di temperatura:

**PIANO DI MONITORAGGIO – PIATTAFORMA "BARBARA C"**

Anno 2013

#	Programmata di temperatura nella separazione di BTEX			Final Time (min)
	Initial Temp	Rate	Final Temp (°C)	
	(°C)	(°C/min)		
0	50	0,00	50	2
1	50	10	200	17

Il flusso del gas di trasporto (He) viene settato in modo da ottenere una velocità lineare di 35 cm/s.

Le corse cromatografiche hanno una durata di 34 minuti. All'uscita del sistema gascromatografico gli analiti, attraverso una linea di trasferimento avente una temperatura di 250°C, vengono inviati allo spettrometro di massa per la loro rivelazione. La determinazione quali-quantitativa viene realizzata in modalità SIM (Select Ion Monitoring), impostando i valori di rapporti massa/carica degli ioni dei BTEX:

**Selezione degli Ioni Specifici per l'analisi quali-quantitativa di BTEX.**

Analita	Ione specifico (m/z)
Benzene	78
Benzene-d6	84
Toluene	91, 92
Toluene-d8	84
Etil Benzene	91, 105, 106
Etilbenzene-d10	116
o,m,p-Xilene	91, 105, 106
o-Xilene-d10	116

L'identificazione degli analiti viene eseguita utilizzando i tempi di ritenzione, la corrente ionica prodotta, e dall'abbondanza relativa degli ioni selezionati.

I dati quantitativi nei campioni reali vengono stimati con il metodo dello standard interno, commisurando la loro risposta strumentale a quella degli standard deuterati precedentemente aggiunti nello stesso campione triturato. I limiti di quantificazione e di rivelabilità del metodo sono riportati di seguito; i valori si riferiscono al peso fresco del campione.

Benzene, toluene, ed etilbenzene sono stati quantificati facendo riferimento ai rispettivi omologhi deuterati (benzene-d6, toluene-d8, l'etilbenzene-d10). L'o-xilene, il m-xilene e il p-xilene sono stati tutti stimati rispetto all'o-xilene-d10. Gli Standard utilizzati sono forniti dalla Supelco.

Data la carenza di matrici certificate per i BTEX, nella definizione dei limiti di quantificazione viene considerato l'effetto della complessità della matrice per cui si fissa un valore cautelativamente elevato, sulla base dello studio dei cromatogrammi dei campioni reali.

**BTEX in tessuti di mitili: Limiti di Rivelabilità (DL) e di Quantificazione (LOQ) del metodo analitico**

Parametro Analitico	Composto				
	Benzene	Toluene	Etilbenzene	(m-xilene)+(p-xilene)	o-xilene
LOQ	0.20 ng/g	0.20 ng/g	0.10 ng/g	0.10 ng/g	0.10 ng/g
DL	0.06 ng/g	0.06 ng/g	0.03 ng/g	0.03 ng/g	0.03 ng/g

**Determinazione degli idrocarburi alifatici**

La determinazione degli idrocarburi alifatici totali viene condotta analizzando separatamente le specie volatili (C6-C10) e quelle semi-volatili o non volatili (C10-C40), mediante tecniche gascromatografiche.

Per la componente volatile (C6-C10), un'aliquota omogenea del campione, pari a circa 3 grammi del tessuto fresco, viene introdotta in vials per spazio di testa, a chiusura ermetica, e mantenute alla temperatura di -20°C. Al momento dell'analisi, le provette vengono riscaldate ad 80°C per 30 minuti ed un volume noto di spazio di testa viene campionato mediante siringa a tenuta di gas, ed iniettato nel sistema gas-cromatografico costituito da Perkin Elmer Clarus 500 (Perkin Elmer). Il sistema cromatografico è dotato di una colonna capillare Elite-5 (5% difenile, 95% polisilossano da 30 metri, diametro interno di 0,32 mm, 0,25µm di spessore della fase -Perkin Elmer), ed accoppiato ad un detector a ionizzazione di fiamma (FID). Gli idrocarburi volatili sono identificati mediante standardizzazione di sostanze volatili pure (es.: n-esano) iniettate mediante produzione di spazio di testa.

Per la determinazione degli idrocarburi semivolatili o non volatili totali (C10-C40), un'aliquota omogenea dei tessuti freschi costituenti il campione, di circa 3 grammi, viene estratta utilizzando una miscela di esano-acetone in rapporto 1:1. L'estratto viene purificato utilizzando apposite colonne di estrazione in fase solida, e recuperato in n-esano. Il campione purificato è concentrato mediante evaporatore rotante a 40°C fino a secchezza; i campioni sono recuperati in 0,5 ml di neptano.

L'analisi viene condotta in gascromatografia con detector FID; la colonna cromatografica utilizzata è del tipo Elite-5 (Perkin Elmer). La determinazione quantitativa degli idrocarburi totali viene effettuata calibrando il sistema mediante uno standard puro costituito da un mix di specie chimiche da C10 a C40, conforme alle specifiche EN ISO 9377-3.

I limiti di quantificazione del metodo sono riportati di seguito:

**Limiti minimi degli idrocarburi alifatici rilevabili in tessuti di mltili.**

<b>Idrocarburi Alifatici</b>	<b>ng/g (p.s.)</b>
Idr.volatili C6-C10	5
Idr.alifatici >C10-C24	10
Idr.alifatici >C24-C40	10
Idr.alifatici totali	10

**Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)**

La determinazione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) è stata effettuata utilizzando un'aliquota omogenea del campione, pari a 3 grammi. Al momento della preparazione dei campioni, i tessuti freschi sono stati addizionati di 5 ml di una soluzione di KOH 0,5 M in

Anno 2013

metanolo, per l'idrolisi dei lipidi e l'estrazione solido-liquido. Quindi, i campioni vengono agitati vigorosamente ed, in seguito, mantenuti in movimento per una notte intera alla temperatura di 4°C. Il completamento dell'idrolisi della componente lipidica e l'estrazione solido-liquido viene eseguita mediante microonde a 150W e 55°C, per 15 min.

La fase successiva è costituita dalla centrifugazione dei campioni a 1000 giri per 5-10 min, al fine di eliminare il residuo solido e i sovrantanti, recuperati in nove provette. Il volume dei campioni è stato ridotto a 0,5 ml mediante una centrifuga evaporante per concentrazione, azionata per 60-120 min ed impostata a 45°C. Infine i campioni sono stati purificati e concentrati attraverso una cromatografia a bassa pressione con cartucce SPE (estrazione in fase solida), condizionate con 10 ml di fase mobile (tampone KHCO<sub>3</sub> 10mM in H<sub>2</sub>O mQ e metanolo al 10%) e recuperati con 1 ml di acetonitrile puro per HPLC.

Il sistema cromatografico utilizzato è costituito da una pompa HPLC per gradiente binario e un detector in fluorescenza. La separazione cromatografica è eseguita mediante equilibri di ripartizione utilizzando una colonna analitica Supelcosil LC-PAH (LC-18 modificata e specifica per l'analisi di idrocarburi policiclici aromatici) da 10 cm di lunghezza, 4,6 mm di diametro interno e particelle da 3µm di diametro. L'analisi viene condotta mediante gradiente dinamico utilizzando acqua mQ e acetonitrile come fasi mobili. Il gradiente utilizzato è il seguente: acqua 40% e acetonitrile 60% per 2 min; acetonitrile 60% □ 100% con gradiente lineare per 10 min; acetonitrile 100% per 5 min; acetonitrile 100% □ 60% con gradiente lineare per 2 min; acqua 40% e acetonitrile 60% per 6 min (ricondizionamento). La durata complessiva dell'analisi è di 25 minuti.

La misurazione dei segnali viene eseguita in fluorescenza modulando nel tempo le coppie di lunghezza d'onda applicate in eccitazione ed emissione secondo il seguente programma: 0 min, Ec=280nm, Em=330nm; 6 min, Ec=250nm, Em=370nm; 8 min, Ec=280nm, Em=450nm; 9 min, Ec=265nm, Em=380nm; 13 min, Ec=290nm, Em=410nm; 25 min, Ec=280nm, Em=330nm.

Il volume di campione iniettato è pari a 20µl ed è garantito costante per tutte le analisi utilizzando una loop a volume noto, montata su una valvola d'iniezione.

La determinazione qualitativa e quantitativa degli analiti avviene attraverso il confronto dei cromatogrammi e dei segnali, con quelli ottenuti iniettando soluzioni standard a concentrazioni note e scalari, preparate utilizzando una miscela di idrocarburi aromatici puri (EPA 610). L'accuratezza della procedura analitica e l'efficienza dell'estrazione e preparazione dei campioni è stata controllata attraverso la stima del recupero degli analiti ricercati in Materiale Certificato Standard (SRM-NIST 2977) costituito da tessuti liofilizzati di mitili.

Le sostanze determinate sono suddivise in IPA a basso peso molecolare (Naftalene, Acenafte, Fluorene, Fenantrene ed Antracene) e IPA ad alto peso molecolare (Fluorantrene, Pirene, Benzo[a]Antracene, Crisene, Benzo[b]Fluorantrene, Benzo[k]Fluorantrene, Benzo[a]Pirene, Dibenzo[a,h]Antracene, Benzo[g,h,i]Perilene).

I limiti di quantificazione del metodo sono riportati di seguito:

Limiti minimi degli idrocarburi policiclici aromatici rilevabili in tessuti di mitili.

IPA	ng/g (p.s.)
Naftalene	0,05
Acenafte	0,01
Fluorene	0,02
Fenantrene	0,01
Antracene	0,03
Fluorantene	0,05
Pirene	0,03
Benzo[a]antracene	0,01
Crisene	0,05
Benzo[b]fluorantene	0,01
Benzo[k]fluorantene	0,01
Benzo[a]pirene	0,02
Dibenzo[a,h]antracene	0,05
Benzo[g,h,i]perilene	0,01
IPA basso PM	0,01
IPA alto PM	0,01
IPA tot	0,01

**Allegato n° 2: Scheda di sicurezza del glicole dietilenico**

	GLICOLE DIETILENICO Codica: 11293	
--	--------------------------------------	---

**SEZIONE 1 : IDENTIFICAZIONE DELLA SOSTANZA O DELLA MISCELA E DELLA SOCIETÀ/IMPRESA**

1.1	<u>IDENTIFICATORE DEL PRODOTTO:</u>	GLICOLE DIETILENICO Codice: 11293
1.2	<u>USI PERTINENTI IDENTIFICATI DELLA SOSTANZA E USI SCONSIGLIATI:</u>	Materia prima per l'industria chimico-tecnica. Disidratazione dei gas. Unicamente per uso industriale.
1.3	<u>INFORMAZIONI SUL FORNITORE DELLA SCHEDA DI DATI DI SICUREZZA:</u>	CHIMITEX, S.p.A. Via A.Vespucci, 8 - 21054 - FAGNANO OLONA (VA) - Italia Telefono: 0331 613911 - Fax: 0331 619154 - chimite@chimite.it - <u>Compilatore:</u> Marco Marzetta: marco.marzetta@chimite.it
1.4	<u>NUMERO TELEFONICO DI EMERGENZA:</u>	0331 613911 (9.00-18.30 h.) (ore lavorative)

**SEZIONE 2 : IDENTIFICAZIONE DEI PERICOLI**

2.1	<u>CLASSIFICAZIONE DELLA SOSTANZA O DELLA MISCELA:</u>	Classificazione in base al Regolamento (CE) n° 1272/2008 (GHS/CLP): <b>ATTENZIONE: Acute Tox. (oral) 4:H302</b> Classificazione in base alla Direttiva 67/548/CEE-2001/59/CE (DSP): Xn:R22
2.2	<u>ELEMENTI DELL'ETICHETTA:</u>	<div style="display: flex; align-items: center;">  <p>Il prodotto è etichettato con la parola di avvertenza <b>ATTENZIONE</b> conforme il Regolamento (CE) n° 1272/2008-790/2009 (GHS/CLP)</p> </div> <p><u>Indicazioni di pericolo:</u> H302 Nocivo se ingerito.</p> <p><u>Consigli di prudenza:</u> P270+P264a Non mangiare, né bere, né fumare durante l'uso. Lavare accuratamente le mani dopo l'uso. P301+P312-P330 <b>IN CASO DI INGESTIONE</b> accompagnata da malessere: Contattare un CENTRO ANTIVELENI o un medico. Sciacquare la bocca. P501c Smaltire il prodotto/recipiente come rifiuti pericolosi.</p> <p><u>Ingredienti pericolosi:</u> 2,2'-ossidietanolo EC No. 203-872-2</p>
2.3	<u>ALTRI PERICOLI</u>	Non applicabile.

**SEZIONE 3 : COMPOSIZIONE/INFORMAZIONI SUGLI INGREDIENTI**

3.1	<u>DESCRIZIONE CHIMICA:</u>	2,2'-ossidietanolo. HO-CH2-CH2-O-CH2-CH2-OH		
3.2	<u>INGREDIENTI:</u>	<div style="display: flex; align-items: flex-start;"> <div style="margin-right: 20px;"> <p>&gt; 99 % 2,2'-ossidietanolo   <b>ATTENZIONE: Acute Tox. (oral) 4:H302</b></p> </div> <div> <p>EC 203-872-2 CAS 111-46-6</p> <p>CLP00</p> <p>Indica n° 603-140-00-6</p> </div> </div>		



GLICOLE DIETILENICO  
Codice: 11293



**SEZIONE 4 : MISURE DI PRIMO SOCCORSO**

4.1	<u>DESCRIZIONE DELLE MISURE DI PRIMO SOCCORSO E PRINCIPALI SINTOMI ED EFFETTI</u>		
		In tutti i casi di dubbio o qualora i sintomi di malessere persistono, ricorrere a cure mediche. Non somministrare mai nulla per bocca, se l'infortunato è incosciente.	
4.2	Via di esposizione	Sintomi ed effetti, sia acuti e che ritardati	Descrizione delle misure di primo soccorso
	<u>INALAZIONE:</u>	Inhalation of solvent vapours may produce headache, dizziness, fatigue, muscle weakness, drowsiness and in extreme cases, unconsciousness.	Togliere l'infortunato dalla zona contaminata e trasportarlo all'aria aperta. Ricorrere alle cure mediche.
	<u>CUTANEA:</u>	Il contatto con la pelle può causare arrossamento e nel caso di contatto prolungato, la pelle può risseccarsi.	Togliere immediatamente gli abiti contaminati. Lavare vigorosamente le zone contaminate con abbondante acqua fredda o temperata e sapone neutro, o con un'altro prodotto adeguato per la pulizia della pelle.
	<u>OCULARE:</u>	Il contatto con gli occhi produce arrossamento e dolore.	Rimuovere le lenti a contatto. Lavare per irrigazione gli occhi con abbondante acqua pura e fresca per almeno 15 minuti, tenendo le palpebre ben aperte, fino a che passa l'irritazione. Sollecitare immediatamente assistenza medica specializzata.
	<u>INGESTIONE:</u> 	Se ingerito produce cianosi (labbra, unghie e pelle azzurrata) dovuto alla formazione di metemoglobina nella sangue, con dolori addominali, diarrea, vertigine, dolore di testa, difficoltà respiratoria, vomiti, tachicardie, caduta brusca della pressione sanguinea e perdita di conoscenza.	Risciacquare la bocca con acqua. Provocare il vomito, ma d'accordo all'istruzioni del medico. Mantenere l'infortunato a riposo.
4.3	<u>INDICAZIONE DELLA NECESSITÀ DI CONSULTARE IMMEDIATAMENTE UN MEDICO OPPURE DI TRATTAMENTI SPECIALI.</u> Non disponibile.		

**SEZIONE 5 : MISURE ANTINCENDIO**

5.1	<u>MEZZI DI ESTINZIONE:</u> Polvere estinguente o CO2. Nel caso d'incendi più gravi, anche schiuma resistente all'alcool ed acqua nebulizzata. Non usare per l'estinzione: getti d'acqua diretti.
5.2	<u>PERICOLI SPECIALI DERIVANTI DALLA SOSTANZA O DALLA MISCELA:</u> Come conseguenza della combustione o della scomposizione termica, possono formarsi prodotti pericolosi: monossido di carbonio, diossido di carbonio. L'esposizione ai prodotti di combustione o decomposizione possono comportare danni alla salute.
5.3	<u>RACCOMANDAZIONI PER GLI ADDETTI ALL'ESTINZIONE DEGLI INCENDI:</u> - Dispositivi di protezione speciali: In proporzione alle dimensioni dell'incendio, può essere necessario l'uso d'indumenti protettivi per il calore, equipaggiamento respiratorio autonomo, guanti, occhiali protettivi, maschere facciali e stivali. - Altre raccomandazioni: Raffreddare con acqua le cisterne o recipienti prossimi alla fonte di calore o al fuoco. Tenere in conto la direzione del vento. Evitare che i prodotti utilizzati nella lotta contro l'incendio, defluiscono verso fognature, o corsi d'acqua.

**SEZIONE 6 : MISURE IN CASO DI RILASCIO ACCIDENTALE**

6.1	<u>PRECAUZIONI PERSONALI, DISPOSITIVI DI PROTEZIONE E PROCEDURE IN CASO DI EMERGENZA:</u> Allontanare ogni sorgente di fiamma o scintilla e, se procede, areare la zona. Non fumare. Evitare il contatto diretto con il prodotto. Evitare di respirare i vapori.
6.2	<u>PRECAUZIONI AMBIENTALI:</u> Evitare la contaminazione di fognature, acque superficiali o sotterranee, così come del suolo. In caso di grandi spargimenti, o se il prodotto contamina laghi, fiumi o sistemi fognari, informare l'autorità competente, in conformità alla legislazione locale.
6.3	<u>METODI E MATERIALI PER IL CONTENIMENTO E PER LA BONIFICA:</u> Raccogliere il liquido versato con materiali assorbenti non combustibili (terra, sabbia, vermiculite, farina fossile, ecc.). Riporre i residui in contenitori chiusi.
6.4	<u>REFERIMENTI AD ALTRI SEZIONE:</u> Per il controllo dell'esposizione e dei mezzi protettivi individuali, vedere la sezione 8. Per la successiva eliminazione dei residui, seguire le raccomandazioni della sezione 13.



GLICOLE DIETILENICO  
Codice: 11293



**SEZIONE 7 : MANIPOLAZIONE E IMMAGAZZINAMENTO**

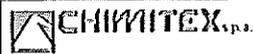
**7.1** PRECAUZIONI PER LA MANIPOLAZIONE SICURA:  
Soddisfare la legislazione vigente sulla prevenzione di rischi lavorativi.  
Raccomandazioni generali:  
Evitare ogni tipo di perdita o fuga. Non lasciare i recipienti aperti.  
Raccomandazioni per prevenire rischi d'incendio ed esplosione:  
Davanti alla possibilità che il prodotto può caricarsi elettrostaticamente, usare sempre i collegamenti a terra quando si trasferisce da un contenitore ad un altro. Non fumare.  

- Punto di infiammabilità	:	124. °C	
- Temperatura autoignizione	:	390. °C	
- Intervallo di esplosività	:	1.8 - 12.3 % Volume 25°C	
- Intervallo di esplosività	:	1.2 - 16.9 % Volume 300°C	
- Richiesta di ventilazione	:	151. m3A	Arial/Preparato

 per mantenersi al di sotto di 1/10 del limite di esplosività inferiore.  
Raccomandazioni per prevenire rischi tossicologici:  
 Non mangiare, bere né fumare durante la manipolazione. Dopo la manipolazione, lavare le mani con acqua e sapone. Per il controllo dell'esposizione e dei mezzi protettivi individuali, vedere la sezione 8.  
Raccomandazioni per prevenire la contaminazione dell'ambiente:  
 Non si considera un pericolo per l'ambiente. Nel caso di fuoriuscita accidentale, seguire le istruzioni della sezione 6.

**7.2** CONDIZIONI PER L'IMMAGAZZINAMENTO SICURO, COMPRESSE EVENTUALI INCOMPATIBILITÀ:  
Vietare l'accesso alle persone non autorizzate. Il prodotto deve essere immagazzinato isolato da sorgenti di calore ed elettricità. Non fumare nell'area di stoccaggio. Se possibile, evitare l'incidenza diretta delle radiazioni solari. Evitare condizioni di umidità estrema. Per evitare perdite, i contenitori che sono stati aperti, devono essere richiusi con cura. Per maggiori informazioni, vedere le sezioni 10.1.  
Classe di magazzino : Conforme le disposizioni vigenti.  
Intervallo fra le temperature : min: 5. °C, max: 40. °C  
Materie incompatibili:  
 Conservare lontano da agenti ossidanti.  
Tipo d'imballaggio:  
 Secondo le disposizioni vigenti.  
Quantità limite, secondo la Direttiva 96/82/CE-2003/105/CE (Seveso III):  
 Non applicabile.

**7.3** USI FINALI SPECIFICI:  
Per l'uso di questo prodotto non ci sono raccomandazioni particolari diverse da quelle già menzionate.



GLICOLE DIETILENICO  
Codice: 11293



SEZIONE 8 : CONTROLLO DELL'ESPOSIZIONE/PROTEZIONE INDIVIDUALE 98/24/CE

8.1	<p><u>PARAMETRI DI CONTROLLO:</u>  <u>Valori limite di esposizione professionale (TLV) AGCIH-2009:</u>                  Non disponibile.  <u>Valori limite biologici:</u>                  Non disponibile  <u>Livello derivato senza effetto (DNEL):</u>                  Non disponibile  <u>Prevedibile concentrazione priva di effetti (PNEC):</u>                  Non disponibile</p>
8.2	<p><u>CONTROLLI DELL'ESPOSIZIONE PROFESSIONALE. DIRETTIVA 89/686/CEE:</u>                  Provvedere ad una ventilazione adeguata. Deve essere assicurata una buona ventilazione locale e un buon sistema di ricambio d'aria generale.  <u>Protezione respiratoria:</u>                  Evitare l'inalazione dei solventi.                  - Maschera                  Maschera filtro per gasi e vapori (EN141). Per ottenere un livello di protezione adeguato, la classe del filtro si deve scegliere in funzione del tipo e della concentrazione degli agenti contaminanti presenti, in accordo con le specifiche del produttore del filtro.  <u>Protezione degli occhi e del viso:</u>                  Installare fonti oculari di emergenza nelle vicinanze della zona d'utilizzazione.                  - Occhiali                  Occhiali di sicurezza con protezione laterale contro gli spruzzi (EN166).                  - Scudo facciale: No.  <u>Protezione delle mani e della pelle:</u>                  Installare docce d'emergenza nelle vicinanze della zona d'utilizzazione. Alcune creme protettive possono essere utili per proteggere le zone della pelle esposte. Non devono essere applicate creme protettive quando il contatto è già avvenuto.                  - Guanti                  Guanti resistenti agli solventi (EN374). Il tempo di penetrazione dei guanti selezionati deve essere in accordo al periodo di uso previsto. Ci sono diversi fattori (per esempio, la temperatura), essi che, in pratica, il tempo di uso dei guanti resistenti ai prodotti chimici è chiaramente inferiore a quello stabilito nella norma EN374. A causa della grande varietà di circostanze o possibilità, bisogna prendere in considerazione il manuale di istruzioni da parte dei fabbricanti di guanti. I guanti devono essere sostituiti immediatamente se si osservano indizi di degradazione.                  - Stivali: No.                  - Grembiule: No.                  - Indumenti:                  Abili adeguati di lavoro che evitano il contatto con il prodotto.</p>
8.3	<p><u>CONTROLLI DELL'ESPOSIZIONE MEDIOAMBIENTALE:</u>                  Evitare qualsiasi versamento nell'ambiente. Evitare l'emissione nell'atmosfera.  <u>Spargimento nel suolo:</u> Evitare l'infiltrazione nel terreno.  <u>Spargimento in acqua:</u> Non si deve permettere che il prodotto arrivi a fognature, scarichi o corsi d'acqua.  <u>Emissioni nell'atmosfera:</u> A seguito della volatilità, si possono produrre emissioni nell'atmosfera durante la manipolazione ed uso, specialmente quando si usa come diluente. Evitare l'emissione di solventi nell'atmosfera.</p>





GLICOLE DIETILENICO  
Codice: 11293



**SEZIONE 9 : PROPRIETÀ FISICHE E CHIMICHE**

9.1	<b>INFORMAZIONI SULLE PROPRIETÀ FISICHE E CHIMICHE FONDAMENTALI:</b>			
	- Stato fisico	:	Liquido.	
	- Colore	:	Incolore.	
	- Odore	:	Incolore.	
	- pH	:	6.8 ± 0.7	a 20°C
	- Punto di fusione	:	-8.	°C
	- Punto di ebollizione	:	245.5	°C a 760 mmHg
	- Punto di infiammabilità	:	124.	°C
	- Velocità di evaporazione	:	0.1	nBuAc=100 25°C
	- Intervallo di esplosività	:	1.8 - 12.3	% Volume 25°C
	- Intervallo di esplosività	:	1.2 - 16.9	% Volume 300°C
	- Pressione di vapore	:	0.05	mmHg a 20°C
	- Pressione di vapore	:	0.03	kPa a 50°C
	- Peso specifico	:	1.12	g/cc a 20°C

Relativa

Miscibile

-1.98 (come log Pow)  
390. °C

37. cSt a 20°C

9.2	<b>ALTRE INFORMAZIONI</b>			
	- Peso Molecolare (numerico)	:	106.12	g/mol
	- Calore di combustione	:	5357.	Kcal/kg
	- COV (fornitura)	:	100.0	% Peso
	- COV (fornitura)	:	1120.0	g/l

I valori indicati non sempre coincidono con le specifiche di prodotto. I dati corrispondono allo specifiche di prodotto possono essere trovate nella scheda tecnica dello stesso. Per maggiori informazioni sulle proprietà fisiche e chimiche relazionale con la sicurezza ed l'ambiente, vedere le sezioni 7 e 12.

**SEZIONE 10 : STABILITÀ E REATTIVITÀ**

10.1	<b>REATTIVITÀ</b>
10.2	<b>STABILITÀ CHIMICA:</b> Stabile alle condizioni raccomandate di stoccaggio e manipolazione.
10.3	<b>POSSIBILITÀ DI REAZIONI PERICOLOSE:</b> Possibile reazione pericolosa con agenti ossidanti.
10.4	<b>CONDIZIONI DA EVITARE:</b> - Calore: Tenere lontano da fonti di calore. - Luce: Se possibile, evitare l'incidenza diretta delle radiazioni solari. - Umidità: Evitare l'umidità. È igroscopico. - Pressione: Non applicabile. - Urti: Non applicabile.
10.5	<b>MATERIALI INCOMPATIBILI:</b>
10.6	<b>PRODOTTI DI DECOMPOSIZIONE PERICOLOSI:</b> Come conseguenza della scomposizione termica, possono formarsi prodotti pericolosi.

**SEZIONE 11 : INFORMAZIONI TOSSICOLOGICHE**

11.1	<b>DOSE E CONCENTRAZIONI LETALI:</b>	<b>DL50 Orale</b>	<b>DL50 Cutanea</b>	<b>CL50 Inalazione</b>
	2,2'-ossidietanolo	mg/kg 12555. Ratto	mg/kg 11890. Coniglio	mg/m3.4ore

11.2	<b>EFFETTI TOSSICOLOGICI</b>			
	- Esposizione a breve termine: L'esposizione ai vapori dei solventi in concentrazioni superiori al limite d'esposizione professionale può provocare danni alla salute, quali irritazione delle mucose e delle vie respiratorie, danni ai reni, al fegato e al sistema nervoso centrale. Il liquido spruzzato negli occhi può provocare irritazioni e danni reversibili. If swallowed, may cause irritation of the throat; other effects may be the same as described in the exposure to vapours. Nocivo per ingestione.			
	- Esposizione prolungata o ripetuta: Il contatto ripetuto o prolungato può provocare la eliminazione del grasso naturale della pelle, causando perciò una dermatite da contatto non allergica ed assorbimento attraverso la pelle.			

- Vie di esposizione: Si può assorbire per inalazione del vapore, attraverso la pelle e per ingestione.

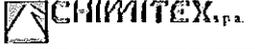
<b>CHIMITEX</b> .p.a.	<b>GLICOLE DIETILENICO</b> Codice: 11293	
-----------------------	---	--

**SEZIONE 12 : INFORMAZIONI ECOLOGICHE**

12.1	<u>ECOTOSSICITÀ</u> 2,2'-ossidietanolo	CL50 (OECD 203) mg/l 96ore 32000. Pesci	CE50 (OECD 202) mg/l 48ore 84000. Dafnia	CE50 (OECD 201) mg/l 72ore
12.2	<u>PERSISTENZA E DEGRADABILITÀ</u> Biodegradabilità: Facilmente biodegradabile. - DCO : 1660.0 mg/g - DBO5/DCO : 6. % 5 giorni - Biodegradazione primaria : > 70. % 28 giorni Idrolisi: L'idrolisi non è un processo di degradazione importante sotto condizioni ambientali normali. Fotodegradabilità: Si ossida indirettamente nell'atmosfera per reazioni fotochimiche, principalmente in contatto con radicali idrossilici, sotto l'influenza della luce solare. Si prevede la degradabilità nel mezzo atmosferico in qualche ore.			
12.3	<u>POTENZIALE DI BIOACCUMULO</u> È improbabile che si bioaccumuli. - Ripartizione octanolo/acqua : -1,98 (come log Pow) - Fattore di bioconcentrazione : 10. BCF (OECD 305)			
12.4	<u>MOBILITÀ</u> Non disponibile. COV (installazione industriale): Si deve verificare se si applica la Direttiva 1999/13/CE, relativa alla limitazione delle emissioni di composti organici volatili dovute all'uso di solventi organici in talune attività e in taluni impianti: Solventi : 100.0% Peso , COV (fornitura) : 100.0% Peso , COV : 45.3% C (determinato come carbonio) , Peso molecolare (medio) : 106.1 , Numero atomi C (medio) : 4.0.			
12.5	<u>RISULTATI DELLA VALUTAZIONE PBT E MPMB</u> Non disponibile.			
12.6	<u>ALTRI EFFETTI NOCIVI</u> Non disponibile.			

**SEZIONE 13 : CONSIDERAZIONI SULLO SMALTIMENTO**

13.1	<u>METODI DI TRATTAMENTO DEI RIFIUTI DIRETTIVA 75/442/CEE-91/156/CE</u> Prendere tutte le misure che siano necessarie alla fine di evitare al massimo la produzione di residui. Analizzare possibili metodi di rivalorizzazione o riciclaggio. Non scaricare nelle fognature o nell'ambiente; smaltire i residui in un punto di raccolta rifiuti autorizzato. I residui devono essere manipolati ed eliminati secondo la normativa locale e nazionale vigente. Per il controllo dell'esposizione e dei mezzi protettivi individuali, vedere la sezione 8.
13.2	<u>ELIMINAZIONE D'IMBALLAGGI VUOTI DIRETTIVA 94/62/CE-2004/12/CE</u> I contenitori vuoti e gli imballaggi devono eliminarsi in accordo con la normativa locale e nazionale vigente.
13.3	<u>PROCEDIMENTI DI NEUTRALIZZAZIONE O DISTRUZIONE DEL PRODOTTO</u> Incenerimento controllato in impianti speciali per residui chimici, secondo la normativa locale.

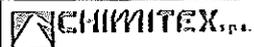
	GLICOLE DIETILENICO Codice: 11293	
--	--------------------------------------	---

SEZIONE 14 : INFORMAZIONI SUL TRASPORTO

14.1	<u>TRASPORTO SU STRADA (ADR 2009):</u> <u>TRASPORTO FERROVIARIO (RID 2009):</u> Esentato
14.2	<u>TRASPORTO VIA MARE (IMDG 34-08):</u> Esentato
14.3	<u>TRASPORTO VIA AEREA (ICAO/IATA 2009):</u> Esentato

SEZIONE 15 : INFORMAZIONI SULLA REGOLAMENTAZIONE

15.1	<p><u>NORME E LEGISLAZIONE UE SU SALUTE, SICUREZZA E AMBIENTE SPECIFICHE:</u>  <u>Pre-registro REACH:</u> Sostanza inclusa nel elenco delle sostanze pre-registrate, pubblicato dall'Agenzia europea per le sostanze chimiche' (ECHA), in accordo con l'Articolo 28 del Regolamento (CE) n° 1907/2006.                  Ulteriori informazioni: <a href="http://apps.echa.europa.eu/preregistered/pre-registered-sub.aspx">http://apps.echa.europa.eu/preregistered/pre-registered-sub.aspx</a>  <u>Sostanze SVHC soggette ad autorizzazione, incluse nell'Allegato XIV del Regolamento (CE) n° 1907/2006:</u> Nessuna  <u>Sostanze SVHC candidato da inserire nell'Allegato XIV del Regolamento (CE) n° 1907/2006:</u> Nessuna</p> <p><u>DIVIETI:</u>                  Restrizioni in materia di fabbricazione, immissione sul mercato e uso, Allegato XVII Regolamento (CE) n° 1907/2006:                  Non applicabile.  <u>Restrizioni d'uso raccomandate:</u>                  Non applicabile.</p> <p><u>ALTRE LEGISLAZIONI:</u>                  Non disponibile</p>
15.2	<p><u>VALUTAZIONE DELLA SICUREZZA CHIMICA:</u>                  Non disponibile</p>



GLICOLE DIETILENICO  
Codice: 11293



SEZIONE 16 : ALTRE INFORMAZIONI

16.1	<p><u>TESTO DELLE FRASI E NOTE RIPORTATE NELLE SEZIONI 2 e/o 3.</u>                  Indicazioni di pericolo secondo il Regolamento (CE) n° 1272/2008 (GHS/CLP), Allegato III:                  H302 Nocivo se ingerito.                  Frasi di rischio secondo la Direttiva 67/548/CEE-2001/59/CE (DSP), Allegato III:                  R22 Nocivo per ingestione.</p>
16.2	<p><u>PRINCIPALI RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI E FONTI DI DATI.</u>                  - European Chemicals Bureau: Existing Chemicals, <a href="http://ecb.jrc.ec.europa.eu/existing-chemicals/">http://ecb.jrc.ec.europa.eu/existing-chemicals/</a>                  - Industrial Solvents Handbook, Ibert Mellan (Noyes Data Co., 1970).</p>
16.3	<p><u>LEGISLAZIONI SULLE SCHEDE DI SICUREZZA:</u>                  Scheda di Sicurezza d'accordo con l'Allegato I del Regolamento (UE) n° 453/2010.</p>
16.4	<p><u>STORICO</u> <span style="float: right;">Data di stampa:</span>                  Versione: Provvisorio <span style="float: right;">02/12/2010</span></p>
16.5	<p>Le informazioni contenute in questa scheda di sicurezza, si basano sulle nostre attuali conoscenze e le leggi vigenti dell'UE o nazionali, mentre le condizioni di lavoro degli utenti è fuori dalla nostra conoscenza e controllo. Il prodotto non va usato per scopi diversi da quelli indicati, senza aver ottenuto preventive istruzioni scritte per la sua manipolazione. È sempre responsabilità dell'utilizzatore conformarsi alle norme d'igiene, sicurezza e protezione dell'ambiente previste dalle leggi vigenti. Le informazioni contenute in questa scheda di sicurezza sono da intendere come descrizione delle caratteristiche del preparato ai fini della sicurezza: non sono da considerarsi garanzie delle proprietà del prodotto stesso.</p>



**PIATTAFORMA: BARBARA C**

**SCHEMA TECNICA AGGIORNATA AL 31/12/2012  
PER LO SCARICO DI MATERIALI DERIVANTI DA  
ATTIVITÀ PETROLIFERE IN MARE  
(all. B/2, D.M. AMB. 28/07/94)**

Decreto del Ministero dell' Ambiente e della Tutela del Territorio  
DIREZIONE PER LA PROTEZIONE DELLA NATURA  
DEC/DPN/990 del 10/06/2008

## 1. Dati anagrafici

### 1.1a **Società titolare della concessione petrolifera:**

Eni S.p.A - Divisione Exploration & Production;

### 1.1b **Società richiedente l'autorizzazione allo scarico:** Eni S.p.A.

Divisione Exploration & Production - Distretto Centro-Settentrionale  
- Via del Marchesato, 13 - 48122 Marina di Ravenna (Ravenna) -  
Tel 0544 512111;

## 2. Dati generali sull'impianto

### 2.1 **Denominazione:** BARBARA C;

### 2.2 **Caratteristiche tecniche, strutturali e funzionali:**

L'impianto è costituito da una piattaforma fissa per l'estrazione di gas naturale, costantemente presidiata da personale. Essa è costituita da una struttura tubolare in acciaio appoggiata sul fondo del mare e sostenuta da n. 8 gambe infisse nel sottofondo marino. La struttura sovrastante è composta da due piani principali, denominati main deck e cellar deck. Barbara C è collegata, tramite un ponte di lunghezza di circa 30 m alla piattaforma di compressione Barbara T, a sua volta collegata tramite un ponte di lunghezza di circa 40 m alla piattaforma di compressione Barbara T2.

### 2.3 **Coordinate geografiche:**

La Piattaforma di produzione denominata 'BARBARA C' è ubicata nel Mare Adriatico al largo della costa di Ancona nel punto di coordinate:

Latitudine : 44° 04' 34", 360 N

Longitudine : 13° 46' 55", 266 E

### 2.4 **Distanza dalla costa:** circa 60 km dalla costa di Ancona.

### 2.5 **Profondità del fondale:** circa 70 m

## 3. Dati generali sulla produzione

- 3.1 Natura della produzione:**  
Gas naturale
- 3.2 Durata complessiva prevedibile della produzione di gas:**  
Si stima che la produzione di gas dalle piattaforme Barbara C e Calipso proseguirà fino all'anno 2035.
- 3.3 Quantità complessiva prevedibile della produzione di gas 2013 - 2017:** 204,08 SMm<sup>3</sup> (comprensiva delle piattaforme Barbara C e Calipso)

<b>Produzione attesa di gas cumulativa dalle piattaforme Barbara C e Calipso</b>		
Anno	Produzione giornaliera (MSm <sup>3</sup> /giorno)	Produzione annua (MSm <sup>3</sup> /anno)
2013	0,04629	16,896
2014	0,030208	11,026
2015	0,077302	28,2151
2016	0,202056	73,7503
2017	0,203255	74,1879

**4. Caratteristiche dei prodotti di prevedibile e/o possibile impiego nel corso delle operazioni di produzione:**

**4.1 Caratteristiche qualitative e quantitative dei materiali:**

Il prodotto di possibile impiego nel corso delle operazioni di produzione è il glicole dietilenico<sup>1</sup> (DEG). A seguire le caratteristiche dell'additivo di possibile utilizzo, estratte dalla scheda di sicurezza del prodotto:

<sup>1</sup> **Glicole dietilenico:** Composto chimico (alcool) utilizzato come inibitore per la formazione di idrati (anticongelante). E' prevista la sua presenza occasionale nelle acque di strato scaricate a mare, nei casi in cui in funzione delle condizioni di temperatura del gas, della temperatura dell'ambiente, della pressione di erogazione e in occasione di manovre di esercizio, si può presentare la necessità di iniettare il glicole a testa pozzo o nel pozzo

Denominazione commerciale	Glicole Dietilenico
Produttore e denominazione tecnica	Chimitec , Glicole di etilenico cod.11293
Funzione	Inibitore di idrati
Solubilità in acqua e olio e coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua	Miscibile in acqua, immiscibile in olio minerale <sup>1</sup> - 1,98 (come log Pow)
Composizione in relazione ai principali costituenti chimici	2,2'-Ossietanolo
Tossicità a 96 h su pesci e crostacei bentonici e tossicità a lungo termine (14 giorni di esposizione) su pesci e crostacei bentonici e molluschi bentonici filtratori indicando la LC50, la specie prescelta e gli eventuali altri effetti osservati	LC50 per i pesci a 96h è >32000 mg/l EC50 per crostacei (daphnia magna) a 48h è pari a 84000 mg/l
Degradabilità biotica ed abiotica	Facilmente biodegradabile: COD (1660mg/g); BOD5/COD (6% 5 giorni); Biodegradazione primaria (>70 % 28giorni)
Bioaccumulabilità in organismi marini	È improbabile che si bioaccumuli
Quantitativi massimi stoccati e previsione di impiego	3,9 m <sup>3</sup> ; Consumo massimo intermittente 60 l/g
<b>Note:</b> 1) Dato ricavato in bibliografia	

**5. Caratteristiche quali- quantitative delle acque di strato prodotte (prima del trattamento):**

Le caratteristiche quali-quantitative delle acque di strato prodotte dalle piattaforme Barbara C e Calipso e derivanti dalle piattaforme Barbara T e Barbara T2, prima dell'impianto di trattamento, sono riferite all'analisi chimico-fisica effettuata nell'anno 2012 e di seguito riportate:

Acque scaricate dalla Piattaforma Barbara C – Analisi chimiche delle acque di strato "PRIMA" del Trattamento – Anno 2012					
Parametro	Matrice da analizzare	Risultato	Unità di Misura	Metodo analitico	L.Q.
		PRIMA del Trattamento			
pH	TQ	7,15		APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003	
Solidi sospesi tot.	TQ	472	mg/l	APAT CNR IRSA 2090 B Man 29 2003	5
Temperatura	TQ	16	°C	* Metodo esterno	
N.inorg.Azoto nitroso	D	<0,01	mg/l	EPA 9056A 2007	0,01
N.inorg.Azoto nitrico	D	<0,250	mg/l	EPA 9056A 2007	0,250
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	D	53,6	mg/l	APAT CNR IRSA 4030 A2 Man 29 2003	0,05
N tot.	TQ	48,4	mg/l	APAT CNR IRSA 4060 Man 29 2003	0,5
Solfati	TQ	< 1	mg/l	EPA 9056A 2007	1
Solfuri	TQ	2,38	mg/l	APAT CNR IRSA 4160 Man 29 2003	0,2
Cloruro di Sodio	TQ	37031	mg/l	EPA 9056A 2007	2
Salinità	TQ	37905	mg/l	APAT CNR IRSA 2090 A Man 29 2003	500
Piombo (Pb) *	P	<0,01	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01

		TQ	<0,01	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
Rame (Cu) *		P	0,075	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
		TQ	0,078	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
Cadmio (Cd) *		P	<0,001	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,001
		TQ	<0,001	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,001
Cromo totale (Cr tot) *		P	0,02	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
		TQ	0,02	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
Mercurio (Hg) *		P	0,0005	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,000
		TQ	0,0005	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,0002
Arsenico (As) *		P	0,047	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,005
		TQ	0,047	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,005
Nichel (Ni) *		P	0,039	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
		TQ	0,039	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
Zinco (Zn) *		P	0,37	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
		TQ	0,37	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01
Ferro (Fe) *		P	64,71	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,02
		TQ	65,13	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,02
Oli minerali		TQ	0,45	mg/l	APAT CNR IRSA 5160 B2 Man 29 2003	0,05
Carbonio Organico Totale	DOC (C organico disciolto)	D	95	mg/l	APAT CNR IRSA 5040 Man 29 2003	1
	POC (C organico particolato)	P	1	mg/l	APAT CNR IRSA 5040 Man 29 2003	1
BOD <sub>5</sub>		TQ	71	mg/l	APAT CNR IRSA 5120 B1 Man 29 2003	5
Solventi organici aromatici		TQ	0,022	mg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,002
Idrocarburi alifatici > C12 (paraffine)		TQ	0,22	mg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8015D 2003	0,02
Idrocarburi < C12		TQ	0,26	mg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8015D 2003	0,01
Glicole Dietilenico		D	<10	mg/l	EPA 8015D 2003	10

Dove: TQ= scarico tal quale - P= particellato > 45 µm - D= fase disciolta (<45 µm) - L.Q. = limiti di quantificazione.

\* Le concentrazioni rilevate sul residuo solido dopo filtrazione si riferiscono ai solidi presenti in un litro d'acqua e sono espresse in mg/l.

\* Metodo non accreditato.

## 6. Descrizione dei sistemi di trattamento e di scarico delle acque di strato e di produzione

Le piattaforme Barbara C e Calipso sono piattaforme di produzione di gas naturale (prevalentemente gas metano) associato ad acqua di strato, estratto rispettivamente da 12 pozzi e 2 pozzi.

Sulle piattaforme Barbara T e Barbara T2 non sono presenti pozzi per la produzione del gas, ma solo i turbocompressori, la cui funzione è quella di comprimere e rilanciare verso terra, presso la Centrale di Falconara, parte o tutto il gas naturale prodotto dalle piattaforme dei Campi offshore afferenti (Barbara, Clara, Bonaccia, Calipso, Calpurnia, Marica).

Attualmente sulle piattaforme Barbara T e Barbara T2 è in corso il progetto di ristadiatura<sup>1</sup> della compressione che porterà a ridurre la pressione di aspirazione dei compressori da 7 bar a circa 3 bar. La conclusione di questa attività è prevista in Settembre 2013 e consentirà un miglior sfruttamento del giacimento, che comporterà un relativo aumento del volume di acqua complessivamente separato dalle due piattaforme.

Anche il gas prodotto da Barbara C e Calipso, una volta compresso, viene trasferito a terra, tramite condotte, alla Centrale di raccolta di Falconara.

La piattaforma Barbara C è dotata di impianto per il trattamento delle acque per lo scarico a mare.

Pertanto il volume delle acque di strato trattate e scaricate in mare dalla piattaforma Barbara C risulterà essere comprensivo delle acque prodotte dalla piattaforma stessa, da Calipso e da quelle derivanti dal processo di compressione delle piattaforme Barbara T e Barbara T2.

La separazione delle acque di strato dal gas prodotto dalle piattaforme Calipso e Barbara C, viene effettuata sulle stesse piattaforme attraverso dei separatori che sfruttano il processo fisico di decantazione dei liquidi, dovuto ad una diminuzione di velocità conseguente all'aumento della sezione del separatore rispetto a quella della condotta di arrivo del gas. Il diverso peso specifico dei liquidi rispetto al gas completa il processo di separazione.

La separazione avviene pertanto meccanicamente senza impiego di prodotti chimici.

La piattaforma Calipso ha la necessità di inviare l'acqua prodotta e separata dal gas all'impianto di trattamento della piattaforma Barbara C.

Questa necessità scaturisce dalla riduzione della pressione dinamica di esercizio dei pozzi dovuta al fenomeno di depletion<sup>2</sup> e all'aumento dei volumi dei liquidi prodotti che contribuiscono ad incrementare le perdite di carico all'interno del sealine e che non permettono più di rilanciare i liquidi verso la Centrale di Falconara.

A valle dei separatori dei liquidi, sulla linea di trasporto del gas metano delle piattaforme Barbara C e Calipso, può esserci la necessità di iniettare il glicole dietilenico.

In questi casi sia il gas metano che il glicole vengono convogliati a terra nella centrale di raccolta di Falconara. Il glicole viene recuperato e rigenerato per il suo

---

<sup>1</sup> **Ristadiatura:** attività di sostituzione delle parti interne dei compressori centrifughi al fine di ottimizzare i punti di funzionamento e consentire l'abbassamento della pressione di aspirazione.

<sup>2</sup> **Depletion:** graduale riduzione della pressione statica di giacimento a seguito dell'estrazione di gas.

successivo riutilizzo. Il gas metano viene trattato e consegnato alla Società di trasporto.

I separatori d'ingresso ai compressori delle piattaforme Barbara T e Barbara T2, denominati slug-catcher, funzionano secondo gli stessi principi dei separatori ubicati sulle piattaforme Barbara C e Calipso.

Infatti, il gas in arrivo alle piattaforme Barbara T e Barbara T2 proveniente dai sea lines delle piattaforme dei campi offshore afferenti, contiene ancora un quantitativo di acqua di strato in saturazione, che viene definitivamente separato prima del processo di compressione. Tali liquidi sono quindi inviati tramite collettore all'impianto di trattamento acqua di Barbara C.

L'impianto funzionale di trattamento liquidi di Barbara C si compone delle seguenti apparecchiature:

- 1) Degaser: ha la funzione separare le frazioni di gas ancora presenti nella fase liquida;
- 2) Serbatoio di calma: dotato di paratie interne ha la funzione di favorire la sedimentazione di eventuali solidi e separare per gravità eventuali idrocarburi liquidi presenti;
- 3) Filtri a carbone attivo: hanno la funzione di trattenere per adsorbimento eventuali frazioni residue di idrocarburi disciolti (il carbone attivo è un filtro selettivo nei confronti degli olii minerali);
- 4) Tubo Separatore o "Casing Morto": è costituito da un tratto di tubo con l'estremità superiore chiusa sulla piattaforma e l'estremità inferiore aperta al di sotto del livello del mare ad una profondità di circa -40 m.

Sulla piattaforma Barbara C dunque i liquidi per gravità attraversano le apparecchiature nell'ordine sopra indicato. Lo schema semplificato è riportato nell'allegato n°2.

Gli eventuali idrocarburi liquidi separati (gasoline) vengono raccolti in apposite bonze per il trasporto a terra e regolarmente smaltiti secondo quanto previsto dal Decreto Legislativo 152/06 e s.m.i.

A monte e a valle dei filtri a carbone attivo sono presenti punti adeguati per il campionamento delle acque, come riportato nello schema semplificato del circuito trattamento delle acque di strato, Allegato n° 2. L'analisi dei campioni prelevati permette di valutare l'efficienza dell'impianto di trattamento, il monitoraggio e controllo del suo funzionamento, nel rispetto dei limiti normativi vigenti.

I carboni attivi contenuti nei citati filtri, una volta esausti, vengono trasportati a terra e regolarmente smaltiti secondo quanto previsto dal Decreto Legislativo 152/06 e s.m.i.

L'acqua di strato così trattata e filtrata viene poi inviata a mare attraverso un'apposita linea che confluisce al casing morto o tubo separatore.

## **7. Caratteristiche quali-quantitative degli scarichi in mare delle acque di strato prodotte (dopo il trattamento):**

### **7.1 Previsione dei volumi annui di acque prodotte dalle piattaforme Barbara C e Calipso, di quelle derivanti dalle piattaforme Barbara**

**T e Barbara T2, e del volume totale scaricato dalla piattaforma Barbara C:**

<b>Piattaforma su cui è ubicato lo scarico _____ BARBARA C</b>					
<b>Anno</b>	<b>Volumi totali di scarico previsti da BARBARA C m<sup>3</sup>/anno</b>	<b>Volumi previsti di acque prodotte da BARBARA C m<sup>3</sup>/anno</b>	<b>Volumi previsti di acque prodotte da CALIPSO m<sup>3</sup>/anno</b>	<b>Volumi previsti di acque derivanti da BARBARA T m<sup>3</sup>/anno</b>	<b>Volumi previsti di acque derivanti da BARBARA T2 m<sup>3</sup>/anno</b>
2013	27375	5475	14600	3650	3650
2014	41975	10950	16425	7300	7300
2015	43800	12775	16425	7300	7300
2016	43800	12775	16425	7300	7300
2017	34675	10950	12775	5475	5475
Scarico totale quadriennale (2013-2016)	<b>156950</b>				

**7.2 Previsione del rateo di scarico giornaliero (medio e massimo) dalla piattaforma Barbara C (tali quantitativi sono comprensivi delle acque provenienti dalle piattaforme Calipso, Barbara T e Barbara T2):**

Piattaforma su cui è ubicato lo scarico _____ BARBARA C		
Anno	Volumi di scarico medi previsti (m <sup>3</sup> /giorno)	Volumi di scarico massimi previsti (m <sup>3</sup> /giorno)
2013	75	125
2014	115	125
2015	120	125
2016	120	125
2017	95	125

### 7.3 Modalità e quota di scarico

L'acqua di strato dopo il trattamento viene inviata direttamente a mare attraverso un'apposita linea, che scarica ad una profondità di 40 m. dalla superficie dell'acqua. Il punto di scarico è ubicato internamente alle n. 8 gambe nella zona centrale.

### 7.4 Caratteristiche quali quantitative delle acque di strato prodotte e scaricate in ordine ai parametri di cui ai paragrafi 5, 7, 7.1 e 7.2.

Nella tabella seguente sono riportate le caratteristiche quali-quantitative delle acque di strato in uscita dall'impianto di trattamento.

Acque scaricate dalla Piattaforma Barbara C – Analisi chimiche delle acque di strato "DOPO" il Trattamento – Anno 2012					
Parametro	Matrice da analizzare	Risultato	Unità di Misura	Metodo analitico	L.Q.
		DOPO il Trattamento			
pH	TQ	7,06		APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003	
Solidi sospesi tot.	TQ	228	mg/l	APAT CNR IRSA 2090 B Man 29 2003	5
Temperatura	TQ	16	°C	* Metodo esterno	
N.inorg.Azoto nitroso	D	<0,01	mg/l	EPA 9056A 2007	0,01
N.inorg.Azoto nitrico	D	<0,250	mg/l	EPA 9056A 2007	0,250
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	D	53,2	mg/l	APAT CNR IRSA 4030 A2 Man 29 2003	0,05
N tot.	TQ	46,4	mg/l	APAT CNR IRSA 4060 Man 29 2003	0,5
Solfati	TQ	1,7	mg/l	EPA 9056A 2007	1
Solfuri	TQ	2,47	mg/l	APAT CNR IRSA 4160 Man 29 2003	0,2
Cloruro di Sodio	TQ	34615	mg/l	EPA 9056A 2007	2
Salinità	TQ	35320	mg/l	APAT CNR IRSA 2090 A Man 29 2003	500

Piombo (Pb) *	P	<0,01	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01	
	TQ	<0,01	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01	
Rame (Cu) *	P	0,051	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01	
	TQ	0,051	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01	
Cadmio (Cd) *	P	<0,001	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,001	
	TQ	<0,001	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,001	
Cromo totale (Cr tot) *	P	<0,01	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01	
	TQ	<0,01	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01	
Mercurio (Hg) *	P	0,0003	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,0003	
	TQ	0,0003	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,0002	
Arsenico (As) *	P	0,031	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,005	
	TQ	0,031	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,005	
Nichel (Ni) *	P	0,019	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01	
	TQ	0,019	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01	
Zinco (Zn) *	P	0,77	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01	
	TQ	0,79	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,01	
Ferro (Fe) *	P	25,09	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,02	
	TQ	25,40	mg/l	EPA 3010A 1992 + EPA 6020A 2007	0,02	
Oli minerali	TQ	0,43	mg/l	APAT CNR IRSA 5160 B2 Man 29 2003	0,05	
Carbonio Organico Totale	DOC (C organico disciolto)	D	89,5	mg/l	APAT CNR IRSA 5040 Man 29 2003	1
	POC (C organico particolato)	P	13,6	mg/l	APAT CNR IRSA 5040 Man 29 2003	1
BOD <sub>5</sub>	TQ	59	mg/l	APAT CNR IRSA 5120 B1 Man 29 2003	5	
Solventi organici aromatici	TQ	0,014	mg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260C 2006	0,002	
Idrocarburi alifatici > C12 (paraffine)	TQ	0,12	mg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8015D 2003	0,02	
Idrocarburi < C12	TQ	0,24	mg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8015D 2003	0,01	
Glicole Dietilenico	D	<10	mg/l	EPA 8015D 2003	10	

Dove: TQ= scarico tal quale - P= particellato > 45 µm - D= fase disciolta (<45 µm) - L.Q. = limiti di quantificazione.  
 \* Le concentrazioni rilevate sul residuo solido dopo filtrazione si riferiscono ai solidi presenti in un litro d'acqua e sono espresse in mg/l.  
 \* Metodo non accreditato.

## 8. Caratteristiche dell'ambiente ricettore

Le informazioni riportate nei paragrafi che seguono sono tratte dall'ultima relazione disponibile di Monitoraggio annuale da parte di ISPRA (Relazione anno 2010, riferita alla campagna di monitoraggio svolta nell'anno 2009) ad eccezione

del paragrafo 8.3 (elaborazione Aecom per lo Studio di impatto ambientale della piattaforma Fauzia).

### **8.1 Regime termico ed alino stagionale della colonna d'acqua**

La colonna d'acqua è ben stratificata tra la superficie e la massima profondità registrata dalla sonda di circa 64 metri. Nei primi 13 metri la massa d'acqua risulta omogenea con valori di temperatura media di 23,6°C; al di sotto di questa quota ha inizio il termoclino stagionale con un gradiente di temperatura tra i 13 e i 18 metri di circa 1°C/m. Al di sotto di questa quota la temperatura continua gradualmente a diminuire fino ad un minimo di 12,5°C misurato in prossimità del fondo.

L'andamento descritto è tipico del periodo estivo quando il riscaldamento provoca una stratificazione della colonna d'acqua; i valori rientrano nei range stagionali.

La salinità presenta valori compresi tra un minimo di 37,1 psu misurato in superficie e un massimo di 38,2 psu registrato al fondo.

Per quanto riguarda il periodo invernale, dati di temperatura rilevati nel corso della campagna di monitoraggio effettuata da ISPRA in corrispondenza della limitrofa piattaforma Barbara E (Relazione anno 2003, riferita alle campagne di monitoraggio svolte nell'anno 2002), mostrano in superficie (fino a circa 15 metri di profondità) una massa d'acqua con valori intorno a 14°C, più calda rispetto a quella con maggiore profondità. Al di sotto i valori decrescono lentamente fino a raggiungere un minimo di 11,4°C in corrispondenza della massima profondità raggiunta dalla sonda.

In tale periodo l'andamento della salinità mostra una situazione omogenea lungo tutta la colonna d'acqua con valori che variano tra un massimo di 38,71 psu e un minimo di 38,54 psu.

### **8.2 Regime correntometrico stagionale delle acque superficiali e di fondo**

Le correnti che interessano questo Mare sono diverse, con effetti che risultano combinati: correnti di gradiente (le più importanti, generate dall'incontro tra acque aventi densità differente); correnti di deriva (dovute ai venti regnanti e dominanti); correnti legate alle maree ed alle sesse (oscillazioni libere che corrispondono ai periodi propri di oscillazione del bacino); correnti inerziali e, localmente, e, talora, anche imponenti, correnti legate ai deflussi fluviali presso le foci principali.

Tutte queste correnti hanno importanza per la diluizione ed il mescolamento delle acque e per il trasporto dei materiali sospesi. È soltanto la circolazione legata alla corrente di gradiente, però, che interessa il ricambio generale del mare Adriatico. L'apporto di grandi quantità di acque dolci, dovute ai fiumi che sfociano nella parte settentrionale del bacino, determina una diminuzione della salinità in quell'area, mentre nella zona più meridionale sono presenti acque più calde e salate che si mescolano con quelle che provengono dallo Ionio.

Tutto ciò provoca la presenza di tre strati d'acqua a differente densità che, unitamente al moto di rotazione della Terra e dei venti, instaurano un sistema ciclonico di circolazione generale delle acque in senso antiorario, con un ramo ascendente lungo le coste balcaniche ed un ramo discendente lungo le coste italiane. Distinguiamo, infatti, uno strato superficiale del bacino settentrionale (influenzato da acque di origine fluviale e quindi poco salato); uno strato intermedio di origine ionica più caldo e salato, che penetra attraverso il Canale

d'Otranto, lambisce le coste balcaniche sino al Golfo di Trieste e Venezia, dove parte del suo calore si diluisce con le acque dei fiumi; infine, uno strato profondo, caratterizzato da acque dense, che si origina in inverno nell'Adriatico settentrionale, lambisce le coste italiane e giunge sino allo Ionio.

La circolazione mostra un'evidente stagionalità, specialmente nell'Adriatico centro-settentrionale.

In genere il divario di densità si attenua sempre in inverno e, di conseguenza, le correnti di gradiente si attenuano, mentre le correnti di deriva possono essere fortemente sviluppate; in estate acque assai meno dense al nord (per l'aumento di temperatura) e acque più dense che interessano più o meno costantemente il bacino meridionale, aumentano il divario di densità: le correnti di gradiente hanno quindi la massima intensità. Il massimo del ricambio (cioè dei flussi entranti e uscenti) attraverso Otranto si ha, pertanto, d'estate, anche se, ovviamente, con variazioni anche notevoli di anno in anno, dato il carattere di forte variabilità climatica cui l'Adriatico è sottoposto.

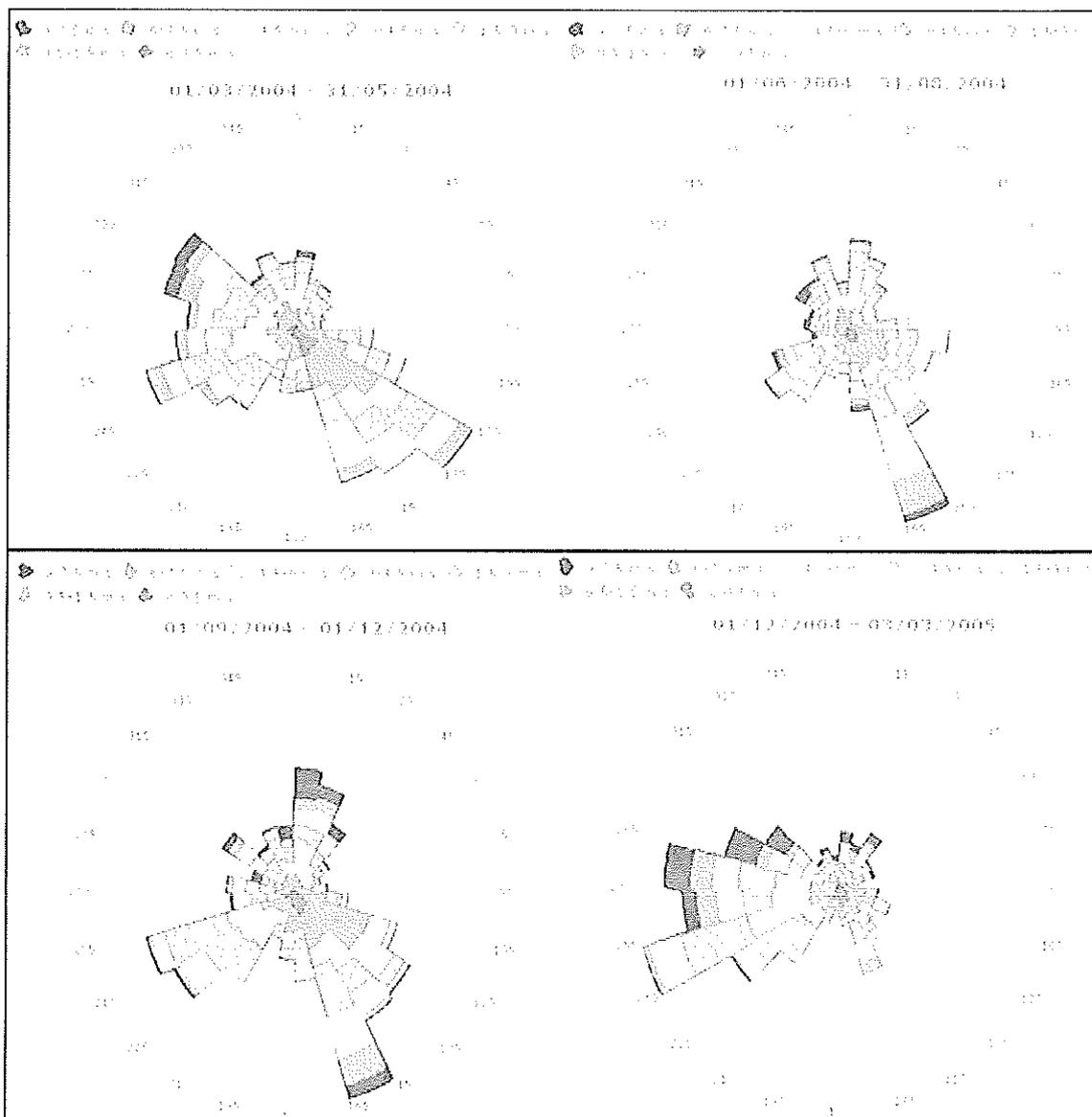
Limitati fattori possono determinare effetti particolari talvolta anche in contrasto con le linee generali della circolazione. Nello specifico, la sezione centrale del bacino Adriatico, area dove si trova la piattaforma Barbara C, si presenta come una zona di transizione tra l'area settentrionale e quella meridionale; la fossa di Palagosa coincide con il suo limite meridionale.

Comprende fondali a profondità moderata che costituiscono la continuazione dell'ampia e pianeggiante piattaforma continentale settentrionale fino al largo di San Benedetto dove a 140-150 m di profondità è presente un'improvvisa rottura di pendenza. Ai piedi di questa scarpata si estende la Depressione Meso-Adriatica, che rappresenta la caratteristica morfologica più saliente di questo tratto di mare: è orientata in senso NE-SW, cioè perpendicolarmente all'asse del bacino e consiste di due bacini minori di diversa grandezza e profondità, separati da un'ampia sella. Quello più occidentale è il meno esteso e il meno profondo (252m). A sud della Depressione Meso-Adriatica sono presenti dorsali sottomarine, sulle quali poggiano alcune isole (Tremiti), faraglioni e colline sottomarine.

L'area è caratterizzata da variazioni medie annuali di temperatura da 10 a 25 °C. La minore influenza degli apporti delle acque dolci da terra determina una salinità intorno a valori pari a 36-38‰.

### **8.3 Regime anemometrico stagionale del sito**

Lo studio del regime dei venti, relativamente all'area del Campo Barbara, è stato effettuato basandosi sulle osservazioni reperite presso la stazione di Ancona (fonte: ISPRA Servizio Idromare). Le informazioni disponibili si riferiscono al periodo compreso tra il 29/08/1986 e il 07/08/2010 .



**Figura 1: distribuzione stagionale della direzione del vento stratificata per classi di intensità (Fonte: ISPRA Servizio IdroMare)**

Prendendo come riferimento un anno a campione, i dati osservati nel 2004, relativi al periodo primaverile (compreso tra Marzo e Maggio) evidenziano un regime anemologico caratterizzato da venti provenienti soprattutto dai settori Sud Orientale e Nord Occidentale, con velocità fino a 7,5 m/s. Anche durante la stagione estiva (compresa tra Giugno e Agosto), si è osservata una predominanza di venti con velocità anche superiori a 7,5 m/s e provenienti da Sud Est.

Relativamente alla stagione autunnale (compresa tra Settembre e Novembre), i venti predominati sono quelli provenienti da Sud, con velocità, in alcuni casi, anche superiori ai 7,5 m/s; simile scenario è stato osservato durante il periodo invernale (compreso tra Dicembre 2004 e Febbraio 2005) dove il regime eolico è stato caratterizzato da venti provenienti soprattutto dal settore Occidentale.

#### **8.4 Caratteristiche tessiturali e granulometriche dei sedimenti**

I risultati delle analisi granulometriche evidenziano eterogenee caratteristiche tessiturali tra i campioni prelevati in prossimità della piattaforma e quelli prelevati a maggiore distanza dalla stessa. Nello specifico, i campioni superficiali prelevati a 0, 25 e 50 m dalla piattaforma, classificati come sabbia, sono caratterizzati da contenuti di sabbia compresi tra 77 e 79 %, da percentuali di limo variabili tra 15 e 19 % e da irrilevanti contenuti di ghiaia ed argilla; il campione sub superficiale prelevato a 50 m dalla piattaforma, classificato come sabbia limosa, è caratterizzato da una percentuale di sabbia del 71% e da un contributo di limo del 27%. I campioni prelevati a 500 m dalla piattaforma, classificati come sabbia limosa, sono invece caratterizzati da una minore percentuale di sabbia (55-56%) e da un maggiore contributo del limo (36-38%); anche l'argilla risulta leggermente superiore (5-6%).

Per ciò che concerne il contenuto di materiale bioclastico, quasi tutti i campioni presentano minimi contributi di tale componente, inferiori al 3%. Differisce solo il campione più prossimo alla piattaforma, caratterizzato da un contributo di frazione bioclastica pari al 10,89%.

#### **8.5 Ubicazione, nel raggio di 5 miglia nautiche dall'installazione, di eventuali zone poste sotto vincoli stabiliti da disposizioni legislative a fini di tutela ecologica, biologica, archeologica o di ricerca scientifica.**

La piattaforma e l'area di 5 miglia nautiche di raggio dall'installazione stessa non sono interessate da aree vincolate e non intercettano zone sottoposte a tutela; inoltre, sempre nel raggio di 5 miglia nautiche dalla piattaforma, non sono segnalati impianti di maricoltura né banchi naturali di molluschi di elevato valore commerciale.

### **9. Dispersione delle effluenze**

I risultati ottenuti nelle campagne di monitoraggio condotte dall'ISPRA nell'area della piattaforma Barbara C, nell'ambito delle prescrizioni autorizzative allo scarico a mare delle acque di produzione, non hanno evidenziato perturbazioni riferibili allo scarico a mare delle acque di produzione. In particolare le concentrazioni dei parametri chimico-fisici analizzati rientrano nei limiti di riferimento, sia nel periodo estivo che in quello invernale, per cui viene esclusa anche una possibile influenza sull'andamento della dispersione da parte dei fenomeni di rimescolamento e stratificazione delle masse d'acqua, tipici del Mare Adriatico.

Nel complesso questi dati dimostrano la capacità del bacino dell'Adriatico di ricevere e disperdere il carico di acque di strato scaricate a mare dalla piattaforma, consentendone una buona e rapida dispersione nell'ambiente marino.

**10. Altre informazioni**

**10.1 Natura ed entità delle acque di strato scaricate nel sito durante il periodo di riferimento (10/07/2008-31/12/2012) nel raggio di 5 miglia nautiche dall'installazione.**

Entro la distanza di 5 miglia nautiche dall'installazione, risultano, oltre allo scarico relativo alla struttura della presente scheda, anche gli scarichi delle seguenti strutture:

<b>Impianto</b>	<b>Volume totale di scarico nel sito (10/07/2008-31/12/2012) (m<sup>3</sup>)</b>
Barbara H	5934
Barbara E	45212
Barbara B	23646
Barbara G	17644
Barbara F	26433
Barbara A	3055
Barbara D	42355





**Relazione sul ciclo delle acque di strato prodotte dalle piattaforme Barbara C e Calipso e derivanti dalle piattaforme Barbara T e Barbara T2, e scaricate in mare dalla piattaforma Barbara C.**

**DISTRIBUZIONE:**

**SICS** Ravenna (Copie n° 1)

**PROD/CS/OFF** Ravenna (Copie n° 1)

		SICS PROD/CS/OFF	PROD/CS/OFF	DICS
		E. Valli	G. Lo Presti	L. Spicci
		S. Guidotti	SICS	
	Data: 15/04/2013	A. Zaccaria	L. Mauri	
	AGGIORNAMENTI	PREPARATO DA	CONTROLLATO DA	APPROVATO DA

 <b>Eni S.p.A.</b> divisione exploration & production	<b>Distretto Centro-Settentrionale</b>	Foglio 2 di 13
---	--	----------------

## Indice

A) Premessa.

B) Descrizione dello schema di flusso del trattamento delle acque di strato prodotte dalle piattaforme Barbara C e Calipso e derivanti dalle piattaforme Barbara T e Barbara T2, e scaricate in mare dalla piattaforma Barbara C.

C) Figura-1: foto delle piattaforme Barbara-C e Barbara-T/T2.

D) Allegato n°1: Schema di flusso semplificato delle acque di strato prodotte dalle piattaforme Barbara C e Calipso e derivanti dalle piattaforme Barbara T e Barbara T2, e scaricate in mare dalla piattaforma Barbara C.

E) Allegato n°2: Schema semplificato trattamento acque di strato prodotte dalle piattaforme Barbara C e Calipso e derivanti dalle piattaforme Barbara T e Barbara T2, e scaricate in mare dalla piattaforma Barbara C.



## A) Premessa

La presente relazione ha lo scopo di illustrare l'impianto di trattamento delle acque di strato presente sulla piattaforma Barbara C, che si intende utilizzare anche per il trattamento delle acque di giacimento ("acqua di strato") e di processo delle piattaforme Barbara T, Barbara T2 e Calipso.

La piattaforma Barbara C è ubicata a circa 60 km dalla costa di Ancona e si trova ad una distanza di circa 29,4 km da Calipso.

La piattaforma Barbara C è collegata tramite un ponte della lunghezza di circa 30 m. alla piattaforma Barbara T, a sua volta collegata tramite un ponte della lunghezza di circa 40 m alla piattaforma Barbara T2 (Figura 1).

Le piattaforme Barbara C e Calipso sono piattaforme di produzione di gas naturale (prevalentemente gas metano) associato ad acqua di strato, estratto rispettivamente da 12 pozzi e 2 pozzi.

Sulle piattaforme Barbara T e Barbara T2 non sono presenti pozzi per la produzione del gas, ma solo i turbocompressori, la cui funzione è quella di comprimere e rilanciare verso terra, presso la Centrale di Falconara, parte o tutto il gas naturale prodotto dalle piattaforme dei Campi offshore afferenti (Barbara, Clara, Bonaccia, Calipso, Calpurnia, Marica).

Attualmente sulle piattaforme Barbara-T e Barbara-T2 è in corso il progetto di ristadiatura<sup>1</sup> della compressione che porterà a ridurre la pressione di aspirazione dei compressori da 7 bar a circa 3 bar. La conclusione di questa attività è prevista in Settembre 2013 e consentirà un miglior sfruttamento del giacimento, che comporterà un relativo aumento del volume di acqua complessivamente separato dalle due piattaforme.

Anche il gas prodotto da Barbara C e Calipso, una volta compresso, viene trasferito a terra, tramite condotte, alla Centrale di raccolta di Falconara.

La piattaforma Barbara-C è dotata di impianto per il trattamento delle acque per lo scarico a mare.

Pertanto il volume delle acque di strato trattate e scaricate in mare dalla piattaforma

---

<sup>1</sup> **ristadiatura**: attività di sostituzione delle parti interne dei compressori centrifughi al fine di ottimizzare i punti di funzionamento e consentire l'abbassamento della pressione di aspirazione.



Barbara C risulterà essere comprensivo delle acque prodotte dalla piattaforma stessa, da Calipso e da quelle derivanti dal processo di compressione delle piattaforme Barbara T e Barbara T2. Lo schema semplificato è riportato nell'allegato n°1.

**B) Descrizione dello schema di flusso del trattamento delle acque di strato prodotte dalle piattaforme Barbara C e Calipso e derivanti dalle piattaforme Barbara T e Barbara T2, e scaricate in mare dalla piattaforma Barbara C.**

La separazione delle acque di strato dal gas prodotto dalle piattaforme Calipso e Barbara-C, viene effettuata sulle stesse piattaforme attraverso dei separatori che sfruttano il processo fisico di decantazione dei liquidi, dovuto ad una diminuzione di velocità conseguente all'aumento della sezione del separatore rispetto a quella della condotta di arrivo del gas. Il diverso peso specifico dei liquidi rispetto al gas completa il processo di separazione.

La separazione avviene pertanto meccanicamente senza impiego di prodotti chimici.

La piattaforma Calipso ha la necessità di inviare l'acqua prodotta e separata dal gas all'impianto di trattamento della piattaforma Barbara C.

Questa necessità scaturisce dalla riduzione della pressione dinamica di esercizio dei pozzi dovuta al fenomeno di *depletion*<sup>2</sup> e all'aumento dei volumi dei liquidi prodotti che contribuiscono ad incrementare le perdite di carico all'interno del sealine e che non permettono più di rilanciare i liquidi verso la Centrale di Falconara.

A valle dei separatori dei liquidi, sulla linea di trasporto del gas metano delle piattaforme Barbara C e Calipso, può esserci la necessità di iniettare il glicole dietilenico<sup>3</sup>.

In questi casi sia il gas metano che il glicole vengono convogliati a terra nella centrale di raccolta di Falconara. Il glicole viene recuperato e rigenerato per il suo successivo riutilizzo. Il gas metano viene trattato e consegnato alla Società di trasporto.

I separatori d'ingresso ai compressori delle piattaforme Barbara T e Barbara T2,

<sup>2</sup> **Depletion:** graduale riduzione della pressione statica di giacimento a seguito dell'estrazione di gas.

<sup>3</sup> **Glicole dietilenico:** Composto chimico (alcol) utilizzato come inibitore per la formazione di idrati (anticongelante). E' prevista la sua presenza occasionale nelle acque di strato scaricate a mare, nei casi in cui in funzione delle condizioni di temperatura del gas, della temperatura dell'ambiente, della pressione di erogazione e in occasione di manovre di esercizio, si può presentare la necessità di iniettare il glicole a testa pozzo o nel pozzo.



denominati slug-catcher, funzionano secondo gli stessi principi dei separatori ubicati sulle piattaforme Barbara C e Calipso.

Infatti, il gas in arrivo alle piattaforme Barbara T e Barbara T2 proveniente dai sea lines delle piattaforme dei campi offshore afferenti, contiene ancora un quantitativo di acqua di strato in saturazione, che viene definitivamente separato prima del processo di compressione. Tali liquidi sono quindi inviati tramite collettore all'impianto di trattamento acqua di Barbara C.

L'impianto funzionale di trattamento liquidi di Barbara-C si compone delle seguenti apparecchiature:

- 1) **Degaser:** ha la funzione di separare le frazioni di gas ancora presenti nella fase liquida.
- 2) **Serbatoio di calma:** dotato di paratie interne ha la funzione di favorire la sedimentazione di eventuali solidi e separare per gravità eventuali idrocarburi liquidi presenti.
- 3) **Filtri a carbone attivo:** hanno la funzione di trattenere per adsorbimento eventuali frazioni residue di idrocarburi disciolti (il carbone attivo è un filtro selettivo nei confronti degli olii minerali).
- 4) **Tube Separatore o "Casing Morto":** è costituito da un tratto di tubo con l'estremità superiore chiusa sulla piattaforma e l'estremità inferiore aperta al di sotto del livello del mare ad una profondità di circa -40 m.

Sulla piattaforma Barbara C dunque i liquidi per gravità attraversano le apparecchiature nell'ordine sopra indicato. Lo schema semplificato è riportato nell'allegato n° 2.

Gli eventuali idrocarburi liquidi separati (gasoline) vengono raccolti in apposite bonze per il trasporto a terra e regolarmente smaltiti secondo quanto previsto dal Decreto Legislativo 152/06 e s.m.i.

A monte e a valle dei filtri a carbone attivo sono presenti punti adeguati per il campionamento delle acque, come riportato nello schema semplificato del circuito trattamento delle acque di strato, Allegato n° 2. L'analisi dei campioni prelevati permette di valutare l'efficienza dell'impianto di trattamento, il monitoraggio e controllo del suo funzionamento, nel rispetto dei limiti normativi vigenti.

I carboni attivi contenuti nei citati filtri, una volta esausti, vengono trasportati a terra e regolarmente smaltiti secondo quanto previsto dal Decreto Legislativo 152/06 e



s.m.i.

L'acqua di strato così trattata e filtrata viene poi inviata a mare attraverso un'apposita linea che confluisce al *casing morto* o tubo separatore.



Nelle tabelle seguenti vengono riportati i quantitativi previsti dell'acqua di strato derivante dalle piattaforme Barbara C, Barbara T, Barbara T2 e Calipso che saranno scaricati in mare dalla piattaforma Barbara C:

Tabella 1: quantitativi annui previsti di acque di strato per singole piattaforme

Anno	Quantitativi previsti di acque prodotte da <b>Barbara C</b> (m <sup>3</sup> /anno)	Quantitativi previsti di acque prodotte da <b>Calipso</b> (m <sup>3</sup> /anno)	Quantitativi previsti di acque derivanti da <b>Barbara T</b> (m <sup>3</sup> /anno)	Quantitativi previsti di acque derivanti da <b>Barbara T2</b> (m <sup>3</sup> /anno)
2013	5475	14600	3650	3650
2014	10950	16425	7300	7300
2015	12775	16425	7300	7300
2016	12775	16425	7300	7300
2017	10950	12775	5475	5475

Tabella 2: quantitativi medi giornalieri previsti di acque di strato per singole piattaforme

Anno	Quantitativi medi previsti di acque prodotte da <b>Barbara C</b> (m <sup>3</sup> /g)	Quantitativi medi previsti di acque prodotte da <b>Calipso</b> (m <sup>3</sup> /g)	Quantitativi medi previsti di acque derivanti da <b>Barbara T</b> (m <sup>3</sup> /g)	Quantitativi medi previsti di acque derivanti da <b>Barbara T2</b> (m <sup>3</sup> /g)
2013	15	40	10	10
2014	30	45	20	20
2015	35	45	20	20
2016	35	45	20	20
2017	30	35	15	15



Tabella 3: quantitativi annui totali previsti di acque di strato scaricate dalla piattaforma Barbara C

Anno	Quantitativi di scarico totale previsti per Barbara C (m <sup>3</sup> /anno)	Quantitativi di scarico totale medio previsti per Barbara C (m <sup>3</sup> /g)	Quantitativi di scarico totale massimo previsti per Barbara C (m <sup>3</sup> /g)
2013	27375	75	125
2014	41975	115	125
2015	43800	120	125
2016	43800	120	125
2017	34675	95	125
<b>Scarico totale quadriennale (2013-2016)</b>	<b>156950</b>		



Eni S.p.A.  
divisione exploration & production

Distretto Centro-Settentrionale

Foglio 9 di 13

Tabella 4: Dati relativi all'impiego del glicole.

Nome piattaforma	Punti di iniezione del Glicole nella linea del gas <sup>(1)</sup>	Quantitativi medi di consumo di Glicole per punto di iniezione	Concentrazione di Glicole prevista come residuo nelle acque di strato scaricate a mare in seguito al trattamento	Presenza dei serbatoi di stoccaggio del Glicole
<b>Barbara C</b>	A valle del separatore sulla linea di trasporto del gas	2500 litri/giorno	0 ppm	Serbatoio temporaneo di volume adeguato in caso di necessità
	A monte del separatore (iniezione a testa pozzo o nel pozzo con accadimento potenziale trimestrale)	60 litri/giorno	1500 ppm <sup>(2)</sup>	
<b>Calipso</b>	A valle del separatore sulla linea di trasporto del gas	2500 litri/giorno	0 ppm	n° 1 da (3,9 m <sup>3</sup> )
	A monte del separatore (iniezione a testa pozzo o nel pozzo con accadimento potenziale trimestrale)	60 litri/giorno	1500 ppm <sup>(2)</sup>	
<b>Barbara T</b>	Non presente iniezione	Non presente iniezione	0 ppm	Non presente
<b>Barbara T2</b>	Non presente iniezione	Non presente iniezione	0 ppm	Non presente

Note: **(1)** Il glicole viene utilizzato come anticongelante nella linea del gas (consumo medio per piattaforma 2500 l/giorno). E' prevista la sua presenza occasionale nelle acque di strato scaricate a mare, nei casi in cui in funzione delle condizioni di temperatura del gas, della temperatura dell'ambiente, della pressione di erogazione e in occasione di manovre di esercizio, si può presentare la necessità di iniettare il glicole a testa pozzo o nel pozzo.

**(2)** Il valore riportato in tabella, che si intende cumulativo per le acque prodotte dalle due piattaforme, è il più alto ad oggi riscontrato sui campioni prelevati presso le nostre piattaforme autorizzate allo scarico a mare (autocontrolli effettuati secondo quanto previsto dal nostro Sistema di Gestione Certificato ISO 14001).

 <b>Eni S.p.A.</b> divisione exploration & production	<b>Distretto Centro-Settentrionale</b>	Foglio 10 di 13
--	--	-----------------

Tabella 5: Informazioni relative all'impianto di trattamento e scarico delle acque di strato prodotte.

Nome piattaforma	Diametro interno dello-scarico in uscita dai filtri a carbone attivo	Profondità dello scarico sotto il livello del mare	Frequenza dello scarico	Presenza ed ubicazione dei punti di prelievo
<b>Barbara C</b>	52,5 mm. circa	- 40 metri	Intermittente in funzione dei volumi dei separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo	A monte e a valle dei filtri a carbone attivo prima dello scarico a mare
<b>Calipso</b>	Non presente	Non presente	Non presente	Non presente
<b>Barbara T</b>	Non presente	Non presente	Non presente	Non presente
<b>Barbara T2</b>	Non presente	Non presente	Non presente	Non presente

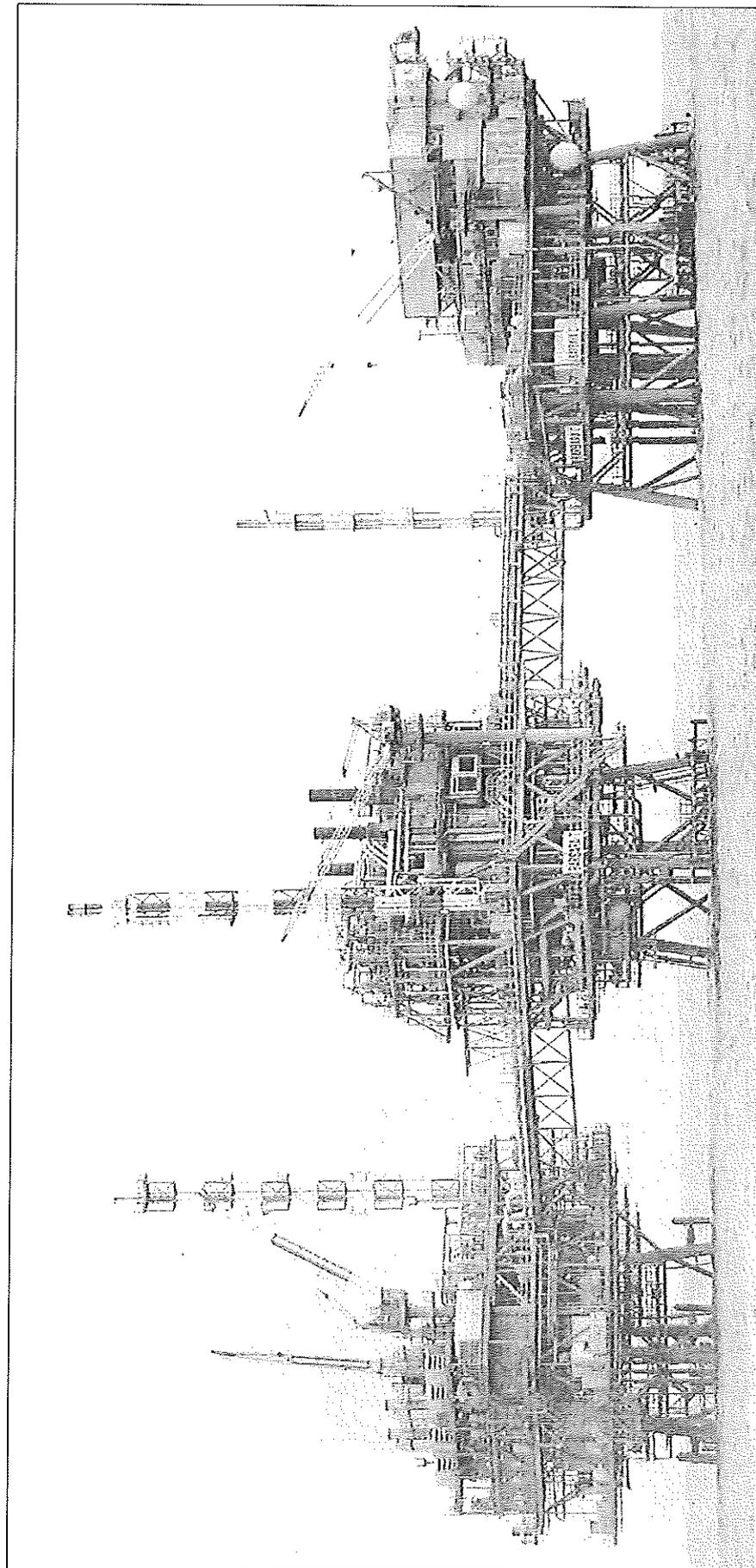


Eni S.p.A.  
divisione exploration & production

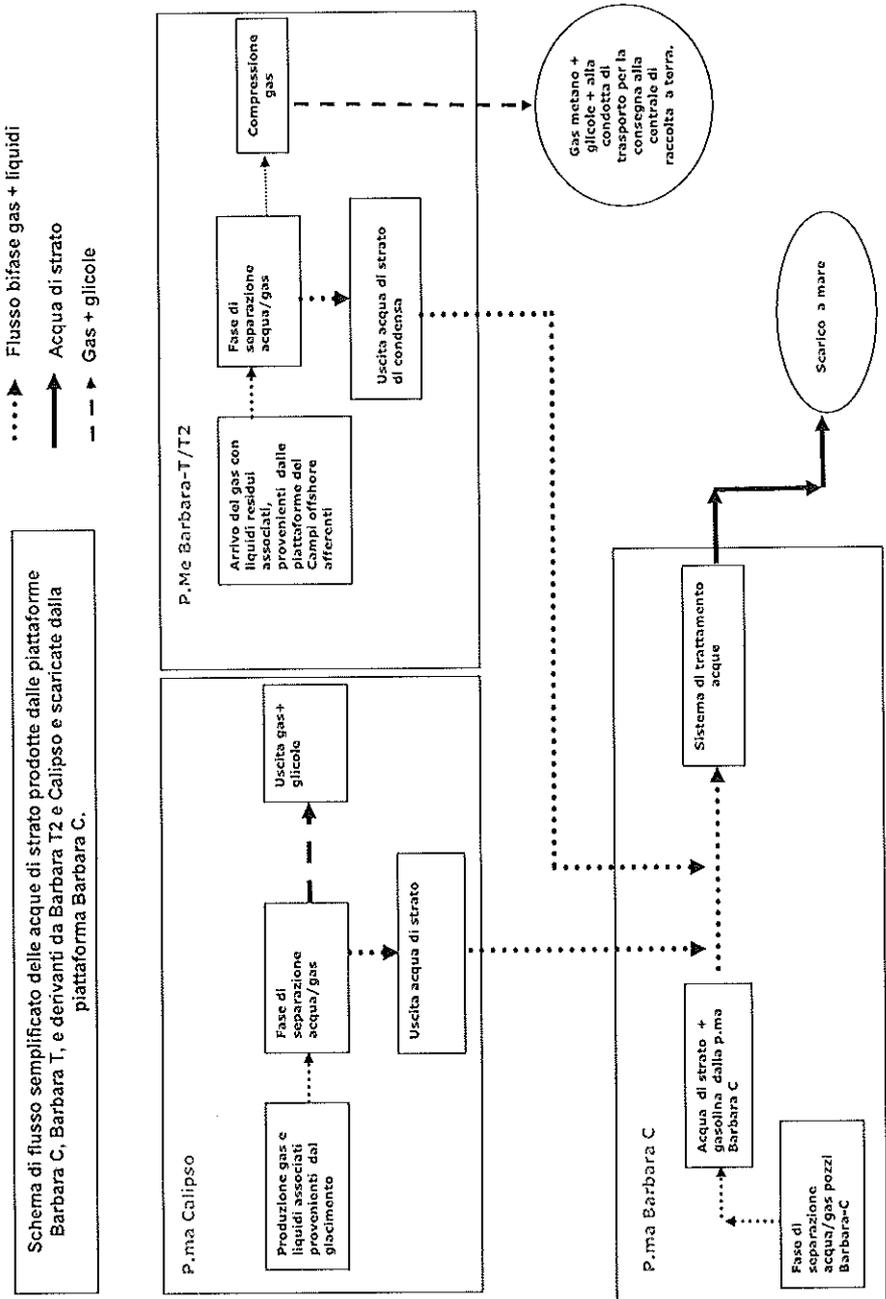
Distretto Centro-Settentrionale

Foglio 11 di 13

C) Figura-1: Piattaforma Barbara-C (produzione) e piattaforme Barbara-T/T2 (compressione)



**D) Allegato n° 1: Schema di flusso semplificato delle acque di strato derivanti dalle piattaforme Barbara C, Barbara T, Barbara T2 e Calipso e scaricate dalla piattaforma Barbara C.**



**D) Allegato n° 2: Schema semplificato trattamento acque di strato derivanti dalle piattaforme Barbara C, Barbara T, Barbara T, Barbara T2 e Calipso e scaricate dalla piattaforma Barbara C.**

