



Eni spa  
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	PROD/CS	SICS
		GdL	D. Lombardi	L. Colella
			SICS	
	Data: 25/09/2018		L. Mauri	
	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 alle piattaforme	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 _____	8
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	10
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. Distretto Centro Settentrionale 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, 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'Ente, incaricato di eseguire il Piano di Monitoraggio e/o la società Eni S.p.A. Distretto Centro Settentrionale titolare della concessione di coltivazione, laddove se ne ravvisi la necessità ed a seguito di manifestate evidenze tecnico-scientifiche, potranno 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. Distretto Centro Settentrionale, titolare della concessione di coltivazione, richiede, nell’ambito del riesame del Decreto AIA delle piattaforme Barbara T1 e T2, il rinnovo dell’autorizzazione allo scarico in mare dalla piattaforma Barbara C delle acque di strato prodotte dalla stessa 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, Barbara T e Barbara T2 sono elencate nelle Tabella 1A, 1B e 1C – 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 periodo di validità dell’autorizzazione, 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 verranno caratterizzate a Monte (Prima) e a Valle (Dopo) dell’unità di trattamento secondo i valori dei parametri riportati nelle Tablelle 6A e 6B – Sezione Allegati.

I valori dei parametri delle Tablelle 6A e 6B – Sezione Allegati– sono ottenuti da analisi e da misurazioni sui campioni di acqua di strato prelevati sulla piattaforma Barbara C nel corso dell’anno 2018. I campionamenti sono effettuati con una frequenza minima quadrimestrale.

Tutti i dati di caratterizzazione delle acque di strato raccolti dalla società Eni S.p.A. titolare dell’autorizzazione, saranno comunicati annualmente, 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 Tablelle 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 di Flusso dei quantitativi di acque di strato prodotte dalle piattaforme “BARBARA C”, “BARBARA T” e “BARBARA T2”:  
Vedi Figura 2 –Sezione Allegati;
- concentrazioni medie nell'effluente:  
Vedi Tablelle 6A e 6B –Sezione Allegati;
- valori di tossicità a breve e a lungo termine delle sostanze additive impiegate:  
Vedi Tablelle 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;

## SEZIONE B - PIANO DI MONITORAGGIO

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 rinnovo di autorizzazione allo scarico in 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



Anno 2018

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 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.

---

<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.

- 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).

#### 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.

<b>Parametri chimico-fisici nella colonna d'acqua</b>	
<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

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; Dibenz(a,h)antracene; Benzo(g,h,i)perilene; Indenopirene

<sup>§</sup> 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; Dibenz(a,h)antracene; Benzo(g,h,i)perilene; Indenopirene

<sup>§</sup> 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 la capacità di una sostanza ad abbandonare la fase acquosa per ripartirsi in una fase lipofila o 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 del 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>
-------------------------

SEZIONE B-I					
situazione di scarico a mare delle acque di strato					
TIPOLOGIA INDAGINE	STAZIONI	POSIZIONE STAZIONI <i>(rispetto al punto 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 dietilico	<b>n.1</b> 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.	

**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 **ISPRA dicembre 2014** *“Caratterizzazione ecotossicologica del glicol dietilenico attraverso test di tossicità a lungo termine con molluschi, crostacei e pesci e studio dei meccanismi di cosolvaneza mediati dal glicol dietilenico nelle acque di produzione”*  
Manfra L., Tornambè A., Canepa S., Martuccio G., Oteri F., Savorelli F., Mannozi M., Maggi C., Berducci M.T., Capriotti F., Famigliani G. Termopoli V. Cicero A.M.
- 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**

<b>TABELLA 1A</b>		
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	SÌ
Tipologia Piattaforma	Presenza del terminale dello scarico	SÌ
	Piattaforma di convogliamento delle acque di strato	NO

<b>TABELLA 1B</b>		
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	SÌ

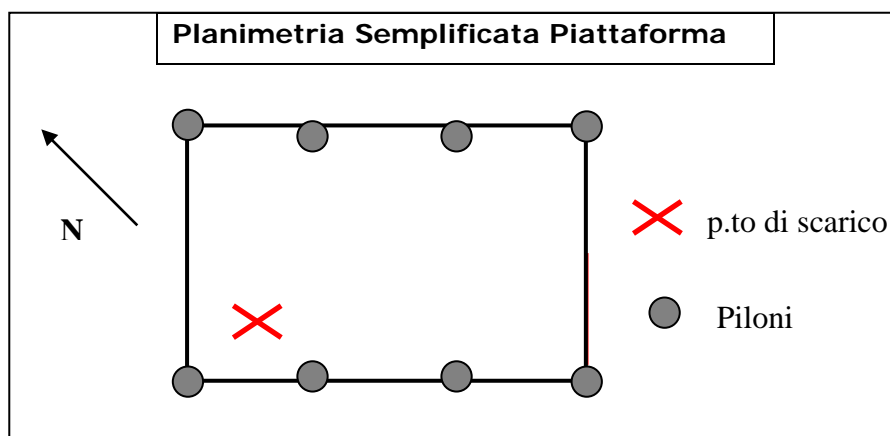
TABELLA 1C		
Identificativi Piattaforma	Denominazione	Barbara T2
	Tipologia di produzione	Gas naturale
	Distretto di Produzione	Distretto Centro-Settentrionale (DICS)
	Capitaneria di Porto di Competenza	Ancona
Ubicazione	Mare	Adriatico
	Bacino	Mediterraneo
	Coordinate (WGS84)	Latitudine: 44° 04' 37",456 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	Sì



**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 Pione 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: 75 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 sè stante che, tuttavia, è dinamicamente collegata a tutto il Mediterraneo, dal quale si differenzia per le sue particolari caratteristiche.

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

Anno 2018

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 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 (Tremi), 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 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 derivanti da Piattaforma BARBARA T	Acque derivanti da Piattaforma BARBARA T2	Totale				
2019	65	30	30	125	45625	125	Intermittente in funzione dei volumi dei separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo	
2020	65	30	30	125	45625	125	Intermittente in funzione dei volumi dei separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo	
2021	65	30	30	125	45625	125	Intermittente in funzione dei volumi dei separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo	
2022	65	30	30	125	45625	125	Intermittente in funzione dei volumi dei separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo	

<b>TABELLA 5</b>					
<b>Piattaforma su cui è ubicato lo scarico BARBARA C</b>					
<b>Volumi scaricati negli anni precedenti</b>					
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
2013	20	7302	125	Intermittente in funzione dei volumi dei	

**PIANO DI MONITORAGGIO – PIATTAFORMA “BARBARA C”**

Anno 2018

				separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo	
2014	52	18947	125	Intermittente in funzione dei volumi dei separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo	
2015	46	16769	125	Intermittente in funzione dei volumi dei separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo	
2016	57	20646	125	Intermittente in funzione dei volumi dei separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo	
2017	67	24283	125	Intermittente in funzione dei volumi dei separatori e dell'acqua di strato prodotta dal pozzo	

**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 04/04/2018**

Parametro	Matrice da analizzare	Risultato PRIMA del Trattamento	Unità di Misura	Metodo analitico	
pH	TQ	7,3	Unità pH	APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003	
Solidi sospesi tot.	TQ	830	mg/l	APAT CNR IRSA 2090 B Man 29 2003	
Temperatura	TQ	13	°C	# Metodo esterno	
N.inorg.Azoto nitroso	D	<0,0026	mg/l	APAT CNR IRSA 4050 Man 29 2003	
N.inorg.Azoto nitrico	D	< 0,38	mg/l	EPA 9056A 2007	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	D	69,9	mg/l	UNI 11669:2017	
N tot.	TQ	54,8	mg/l	UNI 11658:2016	
Solfati	TQ	<0,63	mg/l	EPA 9056A 2007	
Solfuri	TQ	<0,25	mg/l	APAT CNR IRSA 4160 Man 29 2003	
Cloruro di Sodio	TQ	36500	mg/l	APHA Standard methods for the Examination of water and wastewater ed. 22 <sup>nd</sup> 2012, 4500 B	
Salinità (sali disciolti totali)	TQ	40100	mg/l	APAT CNR IRSA 2090 A Man 29 2003	
Piombo (Pb)*	P	0,0102	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
	TQ	0,099	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
Rame (Cu)*	P	0,009	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
	TQ	0,067	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
Cadmio (Cd)*	P	<0,0088	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
	TQ	<0,0088	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
Cromo totale (Cr tot)*	P	0,0104	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
	TQ	0,0104	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
Mercurio (Hg)*	P	<0,0023	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
	TQ	<0,0023	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
Arsenico (As)*	P	0,00630	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
	TQ	0,048	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
Nichel (Ni)*	P	0,0116	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
	TQ	0,110	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
Zinco (Zn)*	P	0,240	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
	TQ	2,04	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
Ferro (Fe)*	P	0,870	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
	TQ	9,5	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
Oli minerali	TQ	<0,49	mg/l	APAT CNR IRSA 5160 B2 Man 29 2003	
Carbonio Organico Totale	DOC (C organico disciolto)	D	125	mg/l	APAT CNR IRSA 5040 Man 29 2003
	POC (C organico particolato)	P	4	mg/l	APAT CNR IRSA 5040 Man 29 2003
BOD <sub>5</sub>	TQ	142	mg/l	APAT CNR IRSA 5120 A Man 29 2003	
Solventi organici aromatici	TQ	<0,33	mg/l	EPA 5021A 2014 + EPA 8260D 2017	
Idrocarburi alifatici > C12 (paraffine)	TQ	<0,054	mg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	
Idrocarburi < C12	TQ	<1,3	mg/l	EPA 5021A 2014 + EPA 8015C 2007	
Glicole Dietilenico	D	11,3	mg/l	M.U. 1367.99	

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.

Tabella 6A

**Acque scaricate dalla Piattaforma Barbara C**  
**Analisi chimiche delle acque di strato “DOPO” il Trattamento**  
**campionamento del 04/04/2018**

Parametro	Matrice da analizzare	Risultato DOPO il Trattamento	Unità di Misura	Metodo analitico	
pH	TQ	7,2	Unità pH	APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003	
Solidi sospesi tot.	TQ	39	mg/l	APAT CNR IRSA 2090 B Man 29 2003	
Temperatura	TQ	13	°C	# Metodo esterno	
N.inorg.Azoto nitroso	D	<0,0026	mg/l	APAT CNR IRSA 4050 Man 29 2003	
N.inorg.Azoto nitrico	D	< 0,38	mg/l	EPA 9056A 2007	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	D	57,7	mg/l	UNI 11669:2017	
N tot.	TQ	49,2	mg/l	UNI 11658:2016	
Solfati	TQ	6,3	mg/l	EPA 9056A 2007	
Solfuri	TQ	<0,25	mg/l	APAT CNR IRSA 4160 Man 29 2003	
Cloruro di Sodio	TQ	32400	mg/l	APHA Standard methods for the Examination of water and wastewater ed. 22 <sup>nd</sup> 2012, 4500 B	
Salinità (sali disciolti totali)	TQ	38900	mg/l	APAT CNR IRSA 2090 A Man 29 2003	
Piombo (Pb)*	P	0,00920	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
	TQ	0,1	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
Rame (Cu)*	P	0,0154	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
	TQ	0,0154	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
Cadmio (Cd)*	P	<0,0088	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
	TQ	<0,0088	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
Cromo totale (Cr tot)*	P	<0,01	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
	TQ	<0,01	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
Mercurio (Hg)*	P	<0,0023	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
	TQ	<0,0023	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
Arsenico (As)*	P	0,00240	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
	TQ	0,039	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
Nichel (Ni)*	P	0,00510	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
	TQ	0,056	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
Zinco (Zn)*	P	0,860	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
	TQ	9,43	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
Ferro (Fe)*	P	1,10	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
	TQ	12,2	mg/l	EPA 3015A 2007 + EPA 6020B 2014	
Oli minerali	TQ	<0,49	mg/l	APAT CNR IRSA 5160 B2 Man 29 2003	
Carbonio Organico Totale	DOC (C organico disciolto)	D	94,6	mg/l	APAT CNR IRSA 5040 Man 29 2003
	POC (C organico particolato)	P	3,40	mg/l	APAT CNR IRSA 5040 Man 29 2003
BOD <sub>5</sub>	TQ	107	mg/l	APAT CNR IRSA 5120 A Man 29 2003	
Solventi organici aromatici	TQ	<0,33	mg/l	EPA 5021A 2014 + EPA 8260D 2017	
Idrocarburi alifatici > C12 (paraffine)	TQ	<0,054	mg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	
Idrocarburi < C12	TQ	<1,3	mg/l	EPA 5021A 2014 + EPA 8015C 2007	
Glicole Dietilenico	D	6,36	mg/l	M.U. 1367.99	

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.

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

<b>TABELLA 7</b>			
Nome commerciale additivo	Quantità assoluta impiegata giornalmente	Frequenza di Utilizzo (n° iniezioni/anno)	Concentrazione di utilizzo
Glicole Dietilenico	850 litri/giorno	4	50% ÷ 70% in volume

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

<b>TABELLA 8</b>			
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 6 m <sup>3</sup> Barbara T 0 m <sup>3</sup> Barbara T2 0 m <sup>3</sup>	
Modalità di stoccaggio		Serbatoio	
Quantitativi massimi di impiego previsti al giorno		850 litri/giorno	
Caso di Impiego in Continuo	Concentrazione max di utilizzo(ppm)		
	Quantità		850 litri/giorno
Caso di Impiego Intermittente	Quantità		850 litri/giorno
	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 2244:2012	ASTM E2455:2006 modificato <sup>(1)</sup>	C14 CE 440-2008 (OECD 215-2000)
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> 34,32 (29,44-40,27)	NOEC m = 10 NOEC ac = 0,36 LC <sub>50</sub> = 40,97 (33,96-49,42) EC <sub>50</sub> = 1,21 (0,86-1,58)	NOEC = 5,66 EC <sub>20</sub> = 7,07 (5,87-8,26)

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

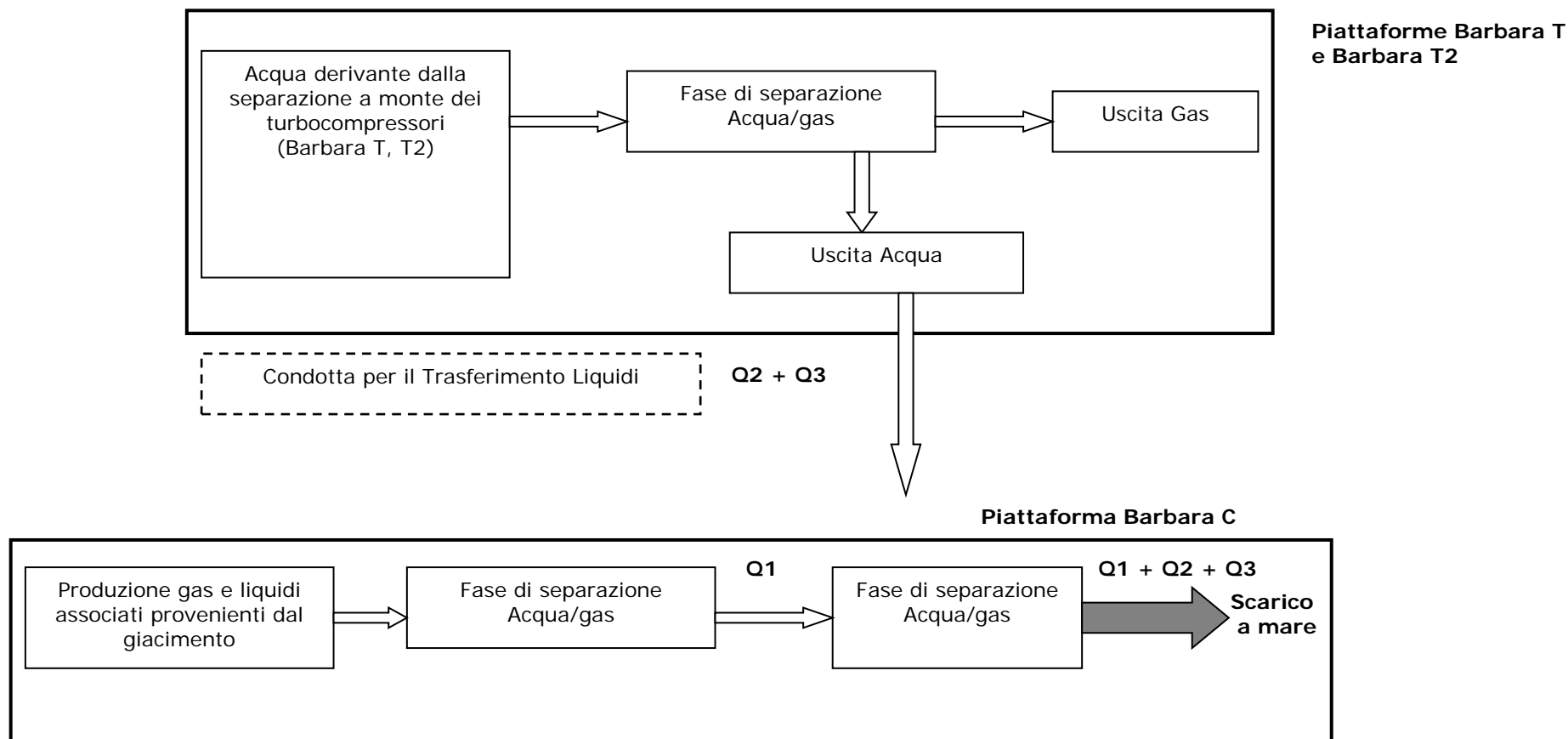
**SCHEMA DI FLUSSO DEI QUANTITATIVI DI ACQUE DI STRATO PRODOTTE DALLA PIATTAFORMA “BARBARA C” E DERIVANTI DALLE PIATTAFORME “BARBARA T” E “BARBARA T2”**  
**FIGURA 2**

**Legenda:**

**Q1 = 65 m<sup>3</sup>/giorno** (media 2019-2022), **Q2 = 30 m<sup>3</sup>/giorno** (media 2019-2022), **Q3 = 30 m<sup>3</sup>/giorno** (media 2019-2022),

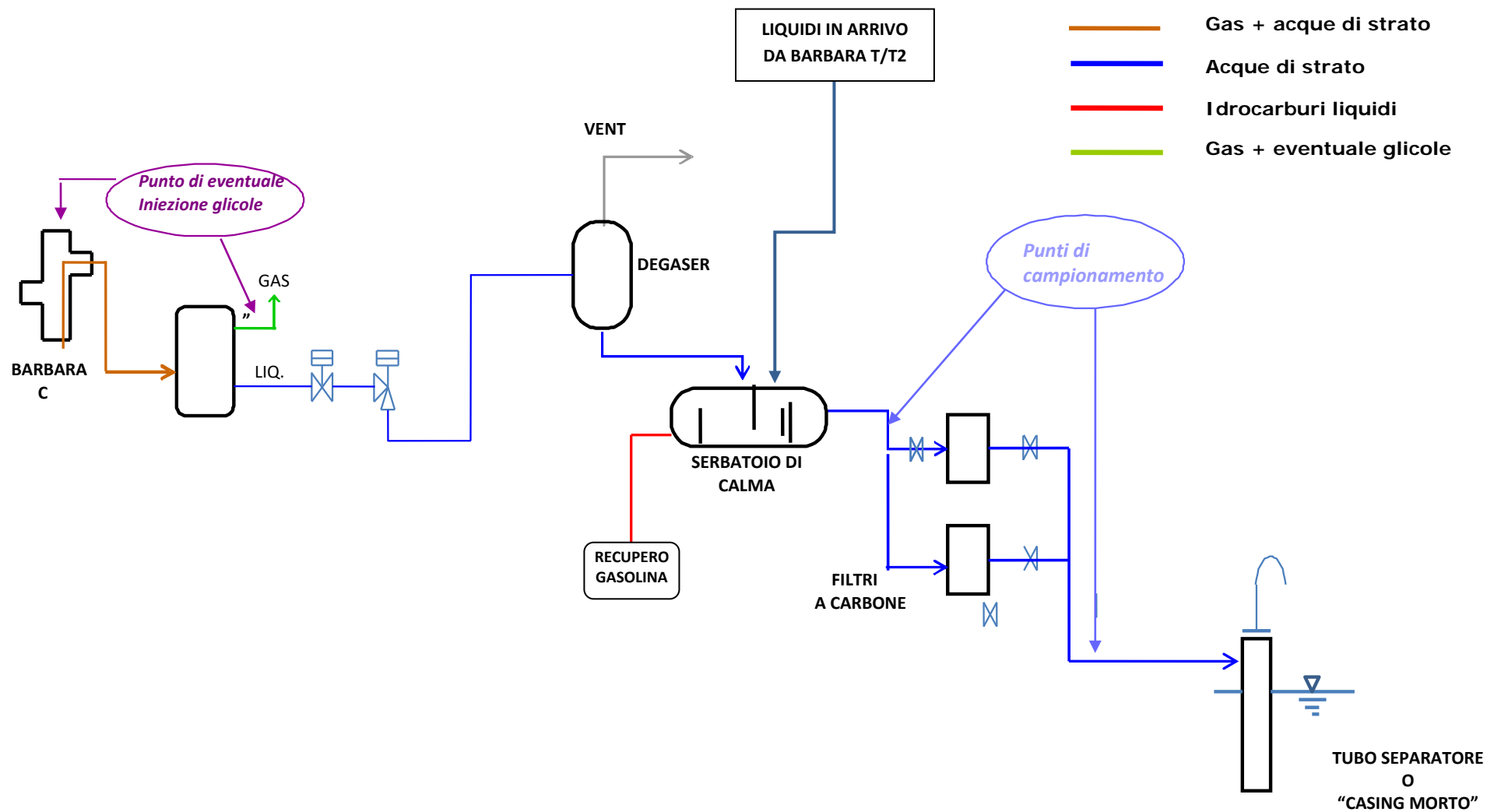
**P.ma Barbara C:** piattaforma dove è ubicato lo scarico

**P.me Barbara T e Barbara T2:** piattaforme che convogliano le acque sulla piattaforma Barbara C



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 colonnina 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 e 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 qualiquantitativa.

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/sigell/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:

<b>Programmata di temperatura per l'analisi di BTEX in campioni di acqua di mare</b>				
#	Initial Temp (°C)	Rate (°C/min)	Final Temp (°C)	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).

**Ioni targhet selezionati per la rilevazione degli analiti e Limiti di Quantificazione del 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
n-Esano	57, 86	10
n-Eptano	43, 57, 100	15
n-Ottano	43, 114	25
n-Nonano	43, 128	25
nDecano	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:

#### **Limiti di quantificazione degli idrocarburi alifatici**

Analita	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 peliti (<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.

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 fornetto 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:

Elemento	Metalli: limiti di determinazione	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 ancoretta 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

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÷C20 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:

<b>Limiti di Quantificazione di BTEX nei sedimenti</b>		LOQ (ng/kg)
Aromatici BTEX	Composto	
	Benzene	50
	Toluene	100
	Etilbenzene	60
	m,p-Xilene	200
	o-Xilene	50
	$\Sigma$ HC Alifatici C6÷C10*	125

\* Per la sommatoria dei 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'aliquota dell'estratto così purificato viene trasferita in un *vial* per autocampionatore e iniettato 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 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 Elio 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 sottratta 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 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

Anno 2018

del picco di stearyl 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 stearyl 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 aggiungendo 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:

<b>Programmata di temperatura del GC nella separazione degli IPA</b>				
#	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.

<b>Programmata di acquisizione SIM per la determinazione degli IPA</b>			
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

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 fornello 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 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**

<b>Analita</b>	<b>Limite di determinazione</b>
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
Nichel	$6,4 \cdot 10^{-2}$ 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	µg/g
Arsenico	0,709
Bario	0,174
Cadmio	0,001
Cromo	0,031
Ferro	3,002
Nichel	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≥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 Technology, 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 µg/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 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

Anno 2018

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 dei 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:

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

I 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 Rilevabilità (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 mitili.**

<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 2018

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, Acenaftene, 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, Dibenz[*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.**

<b>IPA</b>	<b>ng/g (p.s.)</b>
Naftalene	0,05
Acenaftene	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**



**Edizione 2**

**Scheda di sicurezza del 5/10/2015, revisione 1**

**SEZIONE 1: identificazione della sostanza/miscela e della società/impresa**

1.1. Identificatore del prodotto

Identificazione della sostanza:

Nome commerciale: GLICOLE DIETILENICO

Codice Scheda di Sicurezza: M0168

Numero CAS: 111-46-6

Numero EC: 203-872-2

Numero REACH: 01-2119457857-21

1.2. Usi identificati pertinenti della sostanza o della miscela e usi sconsigliati

Usi raccomandati:

Materia prima per l'industria chimico-tecnica.

Disidratazione dei gas.

Usi sconsigliati:

Questo prodotto non è raccomandato per qualsiasi uso o settore di uso industriale, professionale o di consumo diversi da quelli precedentemente indicati come 'Usi previsti o identificati'. Se il suo uso non è coperto, si prega di contattare il fornitore di questa scheda di dati di sicurezza.

1.3. Informazioni sul fornitore della scheda di dati di sicurezza

Fornitore:

CHIMITEX S.p.A.

Via A. Vespucci, 8

21054 Fagnano Olona (VA)

Tel. 0039 0331 613911

Fax 0039 0331 619154

Persona competente responsabile della scheda di sicurezza:

CHIMITEX S.p.A. - infoeach@chimitex.it

1.4. Numero telefonico di emergenza

Tel. 0039 0331 613911

Fax 0039 0331 619154

Centro Antiveneni Ospedale Niguarda (MI) Tel.(+39) 02 66101029 (24/24h)


Centro Antiveneni Ospedale S.Martino (GE) Tel.(+39) 010/352808 (24/24h)


Centro antiveneni – CAV Centro Nazionale di Informazione Tossicologica – Pavia – Tel.(+39) 0382 24444 (24/24h)

**SEZIONE 2: identificazione dei pericoli**

2.1. Classificazione della sostanza o della miscela

Criteri Regolamento CE 1272/2008 (CLP):

 Attenzione, Acute Tox. 4, Nocivo se ingerito.

 Attenzione, STOT RE 2, Può provocare danni ai reni in caso di esposizione prolungata o ripetuta se ingerito.

Effetti fisico-chimici dannosi alla salute umana e all'ambiente:

Nessun altro pericolo

2.2. Elementi dell'etichetta

Simboli:



# Scheda di sicurezza

## GLICOLE DIETILENICO



Attenzione

Indicazioni di Pericolo:  
H302 Nocivo se ingerito.  
H373 Può provocare danni ai reni in caso di esposizione prolungata o ripetuta se ingerito.

Consigli Di Prudenza:  
P264 Lavare accuratamente ... Dopo l'uso.  
P270 Non mangiare, né bere, né fumare durante l'uso.  
P301+P312 IN CASO DI INGESTIONE: contattare un CENTRO ANTIVELENI/un medico/in caso di malessere.  
P314 In caso di malessere, consultare un medico.  
P330 Sciacquare la bocca.  
P501 Smaltire il prodotto/recipiente in conformità alla regolamentazione.

Disposizioni speciali:  
Nessuna

Contiene  
2,2'-ossidietanolo; dietilen glicole

Disposizioni speciali in base all'Allegato XVII del REACH e successivi adeguamenti:  
Nessuna



2.3. Altri pericoli  
Sostanze vPvB: Nessuna - Sostanze PBT: Nessuna

Altri pericoli:  
Nessun altro pericolo

### SEZIONE 3: composizione/informazioni sugli ingredienti

#### 3.1. Sostanze

Identificazione della sostanza:  
Caratterizzazione chimica: GLICOLE DIETILENICO  
Numero CAS: 111-46-6  
Numero EC: 203-872-2  
Numero REACH: 01-2119457857-21

Qtà	Nome	Numero d'identif.	Classificazione
>99%	2,2'-ossidietanolo; dietilen glicole	Numero 603-140-00-6 Index: CAS: 111-46-6 EC: 203-872-2 REACH No.: 01-21194578 57-21	 3.1/4/Oral Acute Tox. 4 H302  3.9/2 STOT RE 2 H373

#### 3.2. Miscela N.A.

### SEZIONE 4: misure di primo soccorso

#### 4.1. Descrizione delle misure di primo soccorso

In caso di contatto con la pelle:

Togliere di dosso immediatamente gli indumenti contaminati.

Lavare immediatamente con abbondante acqua corrente ed eventualmente sapone le aree del corpo che sono venute a contatto con il prodotto, anche se solo sospette.

Lavare completamente il corpo (doccia o bagno).

Togliere immediatamente gli indumenti contaminati ed eliminarli in modo sicuro.

In caso di contatto con la pelle lavare immediatamente con acqua abbondante e sapone.

In caso di contatto con gli occhi:

In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico.

In caso di ingestione:

Non dare nulla da mangiare o da bere.

In caso di inalazione:

Portare l'infortunato all'aria aperta e tenerlo al caldo e a riposo.

4.2. Principali sintomi ed effetti, sia acuti che ritardati

L'inalazione produce tosse, sonnolenza, mal di testa e nausea.

Il contatto con gli occhi produce arrossamento.

Il contatto con gli occhi produce arrossamento e dolore.

Cianosi (sangue bluastro)

Addominalgia

Mal di testa

Vertigine

Mal di testa

Vomito

Perdita di coscienza

4.3. Indicazione dell'eventuale necessità di consultare immediatamente un medico e di trattamenti speciali

In caso d'incidente o malessere consultare immediatamente un medico (se possibile mostrare le istruzioni per l'uso o la scheda di sicurezza).

Trattamento:

Nessuno

---

## **SEZIONE 5: misure antincendio**

5.1. Mezzi di estinzione

Mezzi di estinzione idonei:

Polvere estinguente o CO<sub>2</sub>. Nel caso d'incendi più gravi si può utilizzare anche schiuma resistente all'alcool e acqua nebulizzata. Non usare per l'estinzione: getti d'acqua diretti.

5.2. Pericoli speciali derivanti dalla sostanza o dalla miscela

Non inalare i gas prodotti dall'esplosione e dalla combustione.

La combustione produce fumo pesante.

5.3. Raccomandazioni per gli addetti all'estinzione degli incendi

Impiegare apparecchiature respiratorie adeguate.

Raccogliere separatamente l'acqua contaminata utilizzata per estinguere l'incendio. Non scaricarla nella rete fognaria.

Se fattibile sotto il profilo della sicurezza, spostare dall'area di immediato pericolo i contenitori non danneggiati.

---

## **SEZIONE 6: misure in caso di rilascio accidentale**

6.1. Precauzioni personali, dispositivi di protezione e procedure in caso di emergenza

Indossare i dispositivi di protezione individuale.

Rimuovere ogni sorgente di accensione.

Spostare le persone in luogo sicuro.

Consultare le misure protettive esposte al punto 7 e 8.

6.2. Precauzioni ambientali

Impedire la penetrazione nel suolo/sottosuolo. Impedire il deflusso nelle acque superficiali o nella rete fognaria.

Trattenere l'acqua di lavaggio contaminata ed eliminarla.

In caso di fuga di gas o penetrazione in corsi d'acqua, suolo o sistema fognario informare le autorità responsabili.

Materiale idoneo alla raccolta: materiale assorbente, organico, sabbia

6.3. Metodi e materiali per il contenimento e per la bonifica

Lavare con abbondante acqua.

- 6.4. Riferimento ad altre sezioni  
Vedi anche paragrafo 8 e 13

---

### **SEZIONE 7: manipolazione e immagazzinamento**

- 7.1. Precauzioni per la manipolazione sicura  
Evitare il contatto con la pelle e gli occhi, l'inalazione di vapori e nebbie.  
Non utilizzare contenitori vuoti prima che siano stati puliti.  
Prima delle operazioni di trasferimento assicurarsi che nei contenitori non vi siano materiali incompatibili residui.  
Gli indumenti contaminati devono essere sostituiti prima di accedere alle aree da pranzo.  
Durante il lavoro non mangiare né bere.  
Si rimanda anche al paragrafo 8 per i dispositivi di protezione raccomandati.
- 7.2. Condizioni per lo stoccaggio sicuro, comprese eventuali incompatibilità  
Intervallo di temperatura raccomandabile: min 5. °C, max 40. °C  
Tenere lontano da cibi, bevande e mangimi.  
Materie incompatibili:  
Nessuna in particolare. Si veda anche il successivo paragrafo 10.  
Indicazione per i locali:  
Locali adeguatamente areati.
- 7.3. Usi finali particolari  
Nessun uso particolare

---

### **SEZIONE 8: controllo dell'esposizione/protezione individuale**

- 8.1. Parametri di controllo  
2,2'-ossidietanolo; dietilen glicole - CAS: 111-46-6  
- Tipo OEL: MAK
- Valori limite di esposizione DNEL  
2,2'-ossidietanolo; dietilen glicole - CAS: 111-46-6  
Lavoratore professionale: 60 mg/m<sup>3</sup> - Esposizione: Inalazione Umana - Frequenza: Lungo termine, effetti sistemici - Endpoint: irritazione (tratto respiratorio)  
Lavoratore professionale: 60 mg/m<sup>3</sup> - Esposizione: Inalazione Umana - Frequenza: Lungo termine, effetti locali - Endpoint: irritazione (tratto respiratorio)  
Lavoratore professionale: 106 mg/kg - Esposizione: Cutanea Umana - Frequenza: Lungo termine, effetti sistemici - Endpoint: tossicità dose ripetuta  
Consumatore: 12 mg/m<sup>3</sup> - Esposizione: Inalazione Umana - Frequenza: Lungo termine, effetti sistemici - Endpoint: irritazione (tratto respiratorio)  
Consumatore: 12 mg/m<sup>3</sup> - Esposizione: Inalazione Umana - Frequenza: Lungo termine, effetti locali - Endpoint: irritazione (tratto respiratorio)  
Consumatore: 53 mg/kg - Esposizione: Cutanea Umana - Frequenza: Lungo termine, effetti sistemici
- Valori limite di esposizione PNEC  
2,2'-ossidietanolo; dietilen glicole - CAS: 111-46-6  
Bersaglio: Acqua dolce - Valore: 10 mg/l  
Bersaglio: Acqua di mare - Valore: 1 mg/l  
Bersaglio: Acqua rilascio intermittente - Valore: 10 mg/l  
Bersaglio: Microorganismi nel trattamento delle acque reflue - Valore: 199.5 mg/l  
Bersaglio: Sedimenti d'acqua dolce - Valore: 20.9 mg/kg  
Bersaglio: Sedimenti d'acqua di mare - Valore: 2.09 mg/kg  
Bersaglio: Terreno (agricolo) - Valore: 1.53 mg/kg
- 8.2. Controlli dell'esposizione  
Protezione degli occhi:  
Occhiali di sicurezza con protezione laterale adatte (EN166).  
Protezione della pelle:  
Indumenti antistatici in fibra naturale o in fibra sintetica resistenti alle alte temperature.

# Scheda di sicurezza

## GLICOLE DIETILENICO



Protezione delle mani:  
Guanti protettivi in gomma nitrilica

Protezione respiratoria:  
Non necessaria per l'utilizzo normale.

Rischi termici:  
Non applicabile (il prodotto è manipolato a temperatura ambiente).

Controlli dell'esposizione ambientale:  
Evitare l'infiltrazione nel terreno.  
Evitare che l'acqua di scarico venga immessa nelle fognature, negli scarichi o nei fiumi.

Controlli tecnici idonei:  
Nessuno

### SEZIONE 9: proprietà fisiche e chimiche

#### 9.1. Informazioni sulle proprietà fisiche e chimiche fondamentali

Proprietà	Valore	Metodo:	Note
Aspetto e colore:	Liquido incolore	--	--
Odore:	Inodore	--	--
Soglia di odore:	Non applicabile	--	--
pH:	6.8 ± 0.7	--	a 20°C
Punto di fusione/congelamento:	-8 °C	--	--
Punto di ebollizione iniziale e intervallo di ebollizione:	245.5 °C	--	a 760 mmHg
Punto di infiammabilità:	124 °C	--	--
Velocità di evaporazione:	Non disponibile	--	--
Infiammabilità solidi/gas:	Non applicabile	--	--
Limite superiore/inferiore d'infiammabilità o esplosione:	1.8 - 12.3 % Volume 25°C	--	1.2 - 16.9 % Volume 300°C
Pressione di vapore:	0.05 mmHg	--	a 20°C
Densità dei vapori:	3.66 a 20°C	--	1 atm
Densità relativa:	1.12	--	a 20/4°C
Idrosolubilità:	Miscibile	--	--
Solubilità in olio:	Non disponibile	--	--
Coefficiente di ripartizione (n-ottanolo/acqua):	-1.98	--	(come log Pow)
Temperatura di autoaccensione:	390 °C	--	--
Temperatura di decomposizione:	Non disponibile	--	--
Viscosità:	41 cps a 20°C	--	Dinamica - Viscosità cinematica: 13 mm <sup>2</sup> /s a 40°C , 37 cSt a 20°C
Proprietà esplosive:	Non esplosivo	--	--
Proprietà ossidanti:	Non ossidante	--	--

#### 9.2. Altre informazioni

Proprietà	Valore	Metodo:	Note
Miscibilità:	--	--	--
Liposolubilità:	--	--	--
Conducibilità:	--	--	--
Proprietà caratteristiche dei gruppi di sostanze	--	--	--
Peso Molecolare (numerico) : 106.12 g/mol MWn			
Tensione superficiale : 48.5 din/cm a 20°C			
Calore di combustione : 5357. Kcal/kg			
COV (fornitura) : 100.0 % Peso			
COV (fornitura) : 1120.0 g/l			

### SEZIONE 10: stabilità e reattività

- 10.1. Reattività
  - Non è corrosivo per i metalli.
  - Non è piroforico.
- 10.2. Stabilità chimica
  - Stabile alle condizioni raccomandate di stoccaggio e manipolazione.
- 10.3. Possibilità di reazioni pericolose
  - In presenza di agenti ossidanti.
- 10.4. Condizioni da evitare
  - Tenere lontano da fonti di calore.
  - Se possibile, evitare l'incidenza diretta delle radiazioni solari.
  - Evitare l'umidità.
- 10.5. Materiali incompatibili
  - Agenti ossidanti.
- 10.6. Prodotti di decomposizione pericolosi
  - Come conseguenza della scomposizione termica, possono formarsi prodotti pericolosi.

### SEZIONE 11: informazioni tossicologiche

- 11.1. Informazioni sugli effetti tossicologici  
Informazioni tossicologiche riguardanti la sostanza:  
Informazioni tossicologiche riguardanti le principali sostanze presenti nella miscela:  
2,2'-ossidietanolo; dietilen glicole - CAS: 111-46-6
  - a) tossicità acuta:
    - Test: LD50 - Via: Orale - Specie: Ratto ca. 1000 mg/kg
    - Test: LD50 - Via: Pelle - Specie: Coniglio = 13300 mg/kg - Fonte: Studio 1978 (ECHA)
    - Test: LC50 - Via: Inalazione di polvere - Specie: Ratto > 4.6 mg/l - Durata: 4h - Fonte: Cascieri T, Rinehart WE, Hoffman GM 1991 (ECHA) - Note: Metodo: polveri e nebbie
  - b) corrosione/irritazione cutanea:
    - Test: Irritante per la pelle - Via: Pelle - Specie: Coniglio No - Fonte: Guillot JP, Martini MC et al. 1982 (ECHA)
  - c) lesioni oculari gravi/irritazioni oculari gravi:
    - Test: Irritante per gli occhi - Specie: Coniglio No - Fonte: Guillot JP, Martini MC et al. (ECHA)
  - d) sensibilizzazione respiratoria o cutanea:
    - Test: Sensibilizzazione della pelle - Via: Pelle - Specie: Porcellino d'india No - Fonte: Study report 1991 (ECHA) - Note: EU Method B.6 (Skin Sensitisation)
  - e) mutagenicità delle cellule germinali:
    - Test: Mutagenesi No - Fonte: Study report 2013 (ECHA) - Note: OECD Guideline 471 (Bacterial Reverse Mutation Assay) 1997
  - f) cancerogenicità:

Test: Carcinogenicità - Specie: Ratto No - Fonte: Hiasa Y, Kitahori Y, Morimoto J et al. 1990 (ECHA)

g) tossicità per la riproduzione:

Test: Tossicità per la riproduzione - Specie: Topo No - Fonte: Study report 1984 (ECHA)

i) tossicità specifica per organi bersaglio (STOT) — esposizione ripetuta:

Test: \_ - Via: Orale - Specie: Ratto Sì - Fonte: ECHA - Note: Organi colpiti: rene

Se non diversamente specificati, i dati richiesti dal Regolamento (UE)2015/830 sotto indicati sono da intendersi N.A.:

- a) tossicità acuta;
- b) corrosione/irritazione cutanea;
- c) lesioni oculari gravi/irritazioni oculari gravi;
- d) sensibilizzazione respiratoria o cutanea;
- e) mutagenicità delle cellule germinali;
- f) cancerogenicità;
- g) tossicità per la riproduzione;
- h) tossicità specifica per organi bersaglio (STOT) — esposizione singola;
- i) tossicità specifica per organi bersaglio (STOT) — esposizione ripetuta;
- j) pericolo in caso di aspirazione.

---

## **SEZIONE 12: informazioni ecologiche**

### 12.1. Tossicità

Utilizzare secondo le buone pratiche lavorative, evitando di disperdere il prodotto nell'ambiente.  
2,2'-ossidietanolo; dietilen glicole - CAS: 111-46-6

a) Tossicità acquatica acuta:

Endpoint: LC50 - Specie: Pesci = 75200 mg/l - Durata h: 96 - Note: Pimephales promelas - ECHA

Endpoint: EC50 - Specie: Daphnia magna > 10000 mg/l - Durata h: 24 - Note: Bringmann G, Kuehn R 1982 (ECHA)

Endpoint: EC50 - Specie: Alghe > 100 mg/l - Durata h: 72

### 12.2. Persistenza e degradabilità

GLICOLE DIETILENICO - CAS: 111-46-6

Biodegradabilità: Facilmente biodegradabile - Test: N.A. - Durata: N.A. - %: N.A. - Note: N.A.

2,2'-ossidietanolo; dietilen glicole - CAS: 111-46-6

Biodegradabilità: Facilmente biodegradabile - Test: DOC - Durata: N.A. - %: 1660 - Note: N.A.

Biodegradabilità: N.A. Test: BOD5/DOC - Durata: N.A. - %: 6 - Note: 5 giorni

Biodegradabilità: N.A. Test: Biodegradazione primaria - Durata: N.A. - %: 70 - Note: > 70 % 28 giorni

### 12.3. Potenziale di bioaccumulo

GLICOLE DIETILENICO - CAS: 111-46-6

Poco bioaccumulabile - Test: N.A. N.A. - Durata: N.A. - Note: N.A.

### 12.4. Mobilità nel suolo

GLICOLE DIETILENICO - CAS: 111-46-6

Non disponibile - Test: N.A. N.A. - Durata: N.A. - Note: N.A.

### 12.5. Risultati della valutazione PBT e vPvB

Sostanze vPvB: Nessuna - Sostanze PBT: Nessuna

### 12.6. Altri effetti avversi

Nessuno

---

## **SEZIONE 13: considerazioni sullo smaltimento**

### 13.1. Metodi di trattamento dei rifiuti



Recuperare se possibile. Inviare ad impianti di smaltimento autorizzati o ad incenerimento in condizioni controllate. Operare secondo le vigenti disposizioni locali e nazionali.  
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 contenitori vuoti e gli imballaggi devono essere eliminati in accordo con la normativa locale e nazionale vigente.

Non pressurizzare, tagliare, saldare, brasare, forare, molare o esporre tali contenitori al calore, fiamma, scintille, elettricità statica o altre fonti di ignizione: Può esplodere e provocare lesioni o morte.

---

#### **SEZIONE 14: informazioni sul trasporto**

Merce non pericolosa ai sensi delle norme sul trasporto.

---

#### **SEZIONE 15: informazioni sulla regolamentazione**

15.1. Disposizioni legislative e regolamentari su salute, sicurezza e ambiente specifiche per la sostanza o la miscela

D.Lgs. 9/4/2008 n. 81

D.M. Lavoro 26/02/2004 (Limiti di esposizione professionali)

Regolamento (CE) n. 1907/2006 (REACH)

Regolamento (CE) n. 1272/2008 (CLP)

Regolamento (CE) n. 790/2009 (ATP 1 CLP) e (UE) n. 758/2013

Regolamento (UE) 2015/830

Regolamento (UE) n. 286/2011 (ATP 2 CLP)

Regolamento (UE) n. 618/2012 (ATP 3 CLP)

Regolamento (UE) n. 487/2013 (ATP 4 CLP)

Regolamento (UE) n. 944/2013 (ATP 5 CLP)

Regolamento (UE) n. 605/2014 (ATP 6 CLP)

Restrizioni relative al prodotto o alle sostanze contenute in base all'Allegato XVII del Regolamento (CE) 1907/2006 (REACH) e successivi adeguamenti:

Restrizioni relative al prodotto:

Restrizione 3

Restrizioni relative alle sostanze contenute:

Nessuna restrizione.

Ove applicabili, si faccia riferimento alle seguenti normative:

Circolari ministeriali 46 e 61 (Ammine aromatiche).

Regolamento 648/2004/CE (detergenti).

D.Lgs. 21 settembre 2005 n. 238 (Direttiva Seveso Ter).

Regolamento 648/2004/CE (Detergenti).

D.L. 3/4/2006 n. 152 Norme in materia ambientale

Disposizioni relative alle direttive 82/501/EC(Seveso), 96/82/EC(Seveso II):

Non applicabile

15.2. Valutazione della sicurezza chimica

Si

---

#### **SEZIONE 16: altre informazioni**

Testo delle frasi utilizzate nel paragrafo 3:

H302 Nocivo se ingerito.

H373 Può provocare danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta.

## Scheda di sicurezza GLICOLE DIETILENICO



Questo documento e' stato redatto da un tecnico competente in materia di SDS e che ha ricevuto formazione adeguata.

Principali fonti bibliografiche:

ECDIN - Environmental Chemicals Data and Information Network - Joint Research Centre, Commission of the European Communities

SAX's DANGEROUS PROPERTIES OF INDUSTRIAL MATERIALS - Eight Edition - Van Nostrand Reinold

CCNL - Allegato 1

Istituto Superiore di Sanità - Inventario Nazionale Sostanze Chimiche

Le informazioni ivi contenute si basano sulle nostre conoscenze alla data sopra riportata. Sono riferite unicamente al prodotto indicato e non costituiscono garanzia di particolari qualità.

L'utilizzatore è tenuto ad assicurarsi della idoneità e completezza di tali informazioni in relazione all'utilizzo specifico che ne deve fare.

Questa scheda annulla e sostituisce ogni edizione precedente.

ADR:	Accordo europeo relativo al trasporto internazionale stradale di merci pericolose.
CAS:	Chemical Abstracts Service (divisione della American Chemical Society).
CLP:	Classificazione, Etichettatura, Imballaggio.
DNEL:	Livello derivato senza effetto.
EINECS:	Inventario europeo delle sostanze chimiche europee esistenti in commercio.
GefStoffVO:	Ordinanza sulle sostanze pericolose in Germania.
GHS:	Sistema globale armonizzato di classificazione e di etichettatura dei prodotti chimici.
IATA:	Associazione per il trasporto aereo internazionale.
IATA-DGR:	Regolamento sulle merci pericolose della "Associazione per il trasporto aereo internazionale" (IATA).
ICAO:	Organizzazione internazionale per l'aviazione civile.
ICAO-TI:	Istruzioni tecniche della "Organizzazione internazionale per l'aviazione civile" (ICAO).
IMDG:	Codice marittimo internazionale per le merci pericolose.
INCI:	Nomenclatura internazionale degli ingredienti cosmetici.
KSt:	Coefficiente d'esplosione.
LC50:	Concentrazione letale per il 50 per cento della popolazione di test.
LD50:	Dose letale per il 50 per cento della popolazione di test.
LTE:	Esposizione a lungo termine.
PNEC:	Concentrazione prevista senza effetto.
RID:	Regolamento riguardante il trasporto internazionale di merci pericolose per via ferroviaria.
STE:	Esposizione a breve termine.
STEL:	Limite d'esposizione a corto termine.
STOT:	Tossicità organo-specifica.
TLV:	Valore limite di soglia.
TWATLV:	Valore limite di soglia per la media pesata su 8 ore. (ACGIH Standard).
WGK:	Classe di pericolo per le acque (Germania).