



PIATTAFORMA Barbara C

(autorizzata per il 2019 allo scarico diretto in mare delle acque di strato)

RELAZIONE FINALE DELL'ATTIVITÀ DI MONITORAGGIO
(AI SENSI DEL D.LGS. 152/06 ART.104)
ESEGUITO NELL'ANNO 2019

Stazione Zoologica Anton Dohrn in RTI con CNR, OGS, ambiente, CIBM e CoNISMa

Contratto di servizio di Monitoraggio Marino n. 2500031165
ENI S.p.A. Unità Upstream- DICS

Indagini 2019

17° ANNO ATTIVITÀ DI MONITORAGGIO

SZN in RTI con CNR, OGS, ambiente, CIBM e CoNISMa

Contratto di servizio di Monitoraggio Marino n. 2500031165 ENI S.p.A. Unità Upstream-DICS

Relazione finale gennaio 2020 inerente le attività eseguite sulla piattaforma Barbara C nell'estate 2019

PIATTAFORMA Barbara C

Relazione finale monitoraggio 2019 (Redazione gennaio 2020)

Coordinatore

Dott. Massimiliano Bottaro, Stazione Zoologica Anton Dohrn, SZN

Autori

Dott.ssa Alessandra Campanelli, CNR, Istituto per le Risorse Biologiche e Biotecnologie Marine

Dott.ssa Federica Grilli, CNR, Istituto per le Risorse Biologiche e Biotecnologie Marine

Dott.ssa Emanuela Frapiccini, CNR, Istituto per le Risorse Biologiche e Biotecnologie Marine

Dott.ssa Vanessa Cardin, Istituto Nazionale di Oceanografia e di Geofisica Sperimentale, OGS

Dott.ssa Annalisa Franzo, Istituto Nazionale di Oceanografia e di Geofisica Sperimentale, OGS

Dott.ssa Martina Kralj, Istituto Nazionale di Oceanografia e di Geofisica Sperimentale, OGS

Dott.ssa Laura Ursella, Istituto Nazionale di Oceanografia e di Geofisica Sperimentale, OGS

Prof. Francesco Regoli, Università Politecnica delle Marche, UNIVPM

Prof. Antonio Dell'Anno, Università Politecnica delle Marche, UNIVPM

Dott. Giuseppe D'Errico, Università Politecnica delle Marche, UNIVPM

Dott. Daniele Fattorini, Università Politecnica delle Marche, UNIVPM

Prof. Enrico Zambianchi, CoNISMa (u.l.r. Università di Napoli Parthenope)

Dott.ssa Daniela Cianelli, CoNISMa (u.l.r. Università di Napoli Parthenope) e SZN

Dott. Augusto Passarelli, Stazione Zoologica Anton Dohrn, SZN

Editing

Dott.ssa Maria Franccone, Stazione Zoologica Anton Dohrn, SZN

Dott.ssa Carmen Minucci, Stazione Zoologica Anton Dohrn, SZN

Dott.ssa Simona Sannola, Stazione Zoologica Anton Dohrn, SZN

SZN in RTI con CNR, OGS, ambiente, CIBM e CoNISMa

Contratto di servizio di Monitoraggio Marino n. 2500031165 ENI S.p.A. Unità Upstream-DICS

Relazione finale gennaio 2020 inerente le attività eseguite sulla piattaforma Barbara C nell'estate 2019

I CAMPIONAMENTI IN MARE SONO STATI ESEGUITI DA SZN, CNR e OGS

SZN

Dott. Massimiliano Bottaro

Dott. Eugenio Rastelli

Dott. Fabio Conversano

Dott. Francesco Terlizzi

Dott. Augusto Passarelli

Dott. Roberto Gallia

Dott. Gregorio Motta

Sig. Marco Cannavacciuolo

Sig. Gianluca Zazo

CNR-IRBIM

Dott.ssa Alessandra Campanelli

Dott.ssa Emanuela Frapiccini

Cap. Gianpaolo Gaetani

Sig. Antonio Marziali

OGS

Dott. Giuseppe Siena

Dott.ssa Federica Nasi

ANALISI E MODELLI SONO STATI ESEGUITI DAI LABORATORI DI ambiente, DEL CIBM E DEL CoNISMa (UNIVERSITA' DI NAPOLI PARTHENOPE)

ambiente SPA - sede Carrara (MS)

Responsabile di Laboratorio Dott. Rosario Contarino

Project Manager Dott.ssa Priscilla Ottoni

Collaboratori:

Dott. Luca Boschetti Referente Reportistica

Dott.ssa Franca Pieretti Responsabile Qualità

CONSORZIO PER IL CENTRO INTERUNIVERSITARIO DI BIOLOGIA MARINA ED ECOLOGIA APPLICATA "G. BACCI":

Responsabile Dott.ssa Anna Maria De Biasi

Collaboratori:

Dott. Gianluca Bontà Pittaluga

Dott.ssa Silvia Lippi

Dott.ssa Chiara Manzini

Dott. Marco Pertusati

Sig.ra Susanna Dell'Ira

Sig.ra Ombretta Spinelli

CoNISMa (u.l.r. Dipartimento di Scienze e Tecnologie, Università di Napoli Parthenope):

Responsabile Prof. Enrico Zambianchi

Collaboratori:

Dott.ssa Daniela Cianelli

SOMMARIO

1	PREMESSA	6
2	PIANO DI MONITORAGGIO.....	7
2.1	MATRICI INVESTIGATE	9
2.1.1	ACQUA.....	9
2.1.2	SEDIMENTI.....	10
2.1.3	BIOTA.....	10
2.2	PARAMETRI.....	11
3	MATERIALI E METODI	12
3.1	CAMPIONAMENTO	12
3.1.1	COLONNA D'ACQUA: ACQUISIZIONE, PRELIEVO, TRATTAMENTO E CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI	13
3.1.2	SEDIMENTI: PRELIEVO, TRATTAMENTO E CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI	14
3.1.3	MITILI: PRELIEVO, TRATTAMENTO E CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI	14
3.2	METODI DI ANALISI E STRUMENTAZIONE.....	15
4	RISULTATI.....	16
4.1	COLONNA D'ACQUA.....	16
4.1.1	PARAMETRI CHIMICO-FISICI: ACQUISIZIONI CTD ED ANALISI DEI NUTRIENTI.....	16
4.1.2	IDROCARBURI NELLA COLONNA D'ACQUA.....	24
4.2	SEDIMENTI	27
4.2.1	GRANULOMETRIA	27
4.2.2	METALLI NEI SEDIMENTI MARINI	28
4.2.3	IDROCARBURI NEI SEDIMENTI MARINI	40
4.3	MITILI.....	53
4.3.1	METALLI NEI MITILI	53
4.3.2	CONTAMINANTI ORGANICI NEI MITILI.....	60
4.4	CORRENTOMETRIA	69

SZN in RTI con CNR, OGS, ambiente, CIBM e CoNISMa

Contratto di servizio di Monitoraggio Marino n. 2500031165 ENI S.p.A. Unità Upstream-DICS

Relazione finale gennaio 2020 inerente le attività eseguite sulla piattaforma Barbara C nell'estate 2019

4.2.1	MODELLISTICA: simulazioni numeriche del processo di dispersione nel campo vicino	70
5	CONSIDERAZIONI FINALI	76
6	BIBLIOGRAFIA DI RIFERIMENTO	78

1 **PREMESSA**

Oggetto del presente documento è la relazione tecnica relativa alle attività effettuate nel corso del monitoraggio della piattaforma, finalizzate alla verifica degli eventuali effetti a seguito dello scarico in mare delle acque di produzione derivanti da piattaforme offshore e dell'assenza "di pericoli per le acque e per gli ecosistemi acquatici" (articolo 104, comma 7, del D. Lgs. 3 aprile 2006 n. 152).

L'esecuzione del piano di monitoraggio è prevista in ottemperanza al Contratto di servizio di Monitoraggio Marino Offshore n. 2500031165 stipulato fra ENI S.p.A. Unità Upstream - DICS Stazione Zoologica Anton Dohrn in RTI con CNR-IRBIM, OGS, Università Politecnica delle Marche, Ambiente, CIBM e CoNISMa.

Il piano di monitoraggio della piattaforma Barbara C è stato eseguito secondo quanto riportato dalle Linee Guida ISPRA approvate dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio nel 2009. La caratteristica fondamentale con la quale sono state concepite tali Linee Guida, e quindi il Piano di Monitoraggio, è la flessibilità nella scelta sia dei parametri sia dei comparti di indagine che consentono di apportare modifiche ed integrazioni in funzione sia della modalità di scarico delle acque di strato (diretto in mare e/o in unità geologica profonda) sia dei risultati e dei dati scaturiti dalle campagne precedenti.

2 PIANO DI MONITORAGGIO

Il Mare Adriatico si estende per circa 800 chilometri di lunghezza, è relativamente poco profondo ed è largo tra i 120 e i 200 chilometri. 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. Nonostante sia un mare poco profondo e chiuso la circolazione delle masse d'acqua è abbastanza complessa; attraverso il Po riceve il più importante afflusso di acque dolci del Mediterraneo, sempre nel bacino settentrionale a causa del raffreddamento repentino delle acque nella stagione fredda si determina un corpo d'acqua più denso che scorre verso sud, costeggiando la parte occidentale italiana; altra acqua superficiale giunge dal Mediterraneo orientale, arriva al Canale d'Otranto e sale dalle coste slave verso nord. La circolazione generale è in senso antiorario; acque provenienti da sud risalgono dalla costa orientale verso nord e discendono da nord a sud lungo quella occidentale; correnti cicloniche si formano in ognuno dei tre bacini ma variano di intensità con le stagioni e con gli apporti variabili di acque dolci costiere. Lo spessore medio in profondità di questa corrente nella zona Adriatica considerata è di circa 15-20 metri. Moti circolari ristretti si formano, nei diversi mesi dell'anno, a diverse latitudini, con correnti che attraversano il mare Adriatico in direzione NE-SW. Le correnti in questa porzione del mare Adriatico mostrano una velocità massima pari a circa 0,6 nodi. La zona di mare oggetto dell'indagine viene interessata da una corrente superficiale dominante di direzione NE-SW che varia di velocità durante l'arco dell'anno. I massimi di intensità si hanno nei mesi di giugno (0,6) e gennaio (0,5 nodi), con valori solo leggermente inferiori negli altri mesi (in marzo e settembre scendono a circa 0,4 nodi).

Il Piano di Monitoraggio Ambientale previsto dall'articolo 104 del D. Lgs n°152/06, che richiama un principio già sancito dall'articolo 30, comma 5 del D. Lgs n°152/99, viene redatto dal titolare della concessione per lo sfruttamento dei giacimenti *off-shore* di idrocarburi secondo le indicazioni

riportate nelle Linee Guida per la Redazione del Piano di Monitoraggio approvate dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio nel 2009.

Il Piano di Monitoraggio ambientale è finalizzato a *verificare l'assenza di pericoli per le acque e per gli ecosistemi acquatici* derivanti dallo scarico a mare delle acque di produzione e pertanto prevede lo studio di parametri biotici ed abiotici nell'area circostante la piattaforma che scarica a mare.

I parametri misurati sono quelli che più caratterizzano l'effluente e vengono rilevati lungo la colonna d'acqua, nei sedimenti marini e negli organismi; inoltre è stata condotta un'analisi correntometrica completa dell'area ove è situata la struttura.

Le attività di monitoraggio si sviluppano per tutti gli anni di validità dell'autorizzazione per lo scarico e/o l'iniezione/reiniezione delle acque in questione in unità geologiche profonde.

L'area interessata dall'indagine ambientale è compresa in un raggio di 500 metri dalla piattaforma oggetto del piano di monitoraggio; essa corrisponde alla zona di rispetto e di sicurezza dell'installazione che è interdetta alla pesca. L'adozione delle linee guida, integrate nell'ultima versione del 2009, ha portato alla formulazione del disegno di campionamento riportato nella Figura 2.1. Esso prevede il posizionamento di 4 stazioni lungo un unico transetto, posizionate a distanza di 0, 25, 50 e 500 m rispetto al punto di scarico.

La direzione del transetto di campionamento per acqua e sedimento non coincide necessariamente. Infatti, la direzione del transetto relativo alle indagini sulla matrice acqua corrisponde a quella della corrente superficiale presente durante il campionamento, mentre nello studio dei sedimenti la direzione del transetto corrisponde a quella della corrente media dominante.

In particolare per la matrice acqua per ogni piattaforma, il disegno di campionamento è stato realizzato con l'esecuzione di un unico transetto la cui direzione coincideva con quella della corrente presente al momento del campionamento, rilevata mediante il rilascio in superficie di boe derivanti. In particolare infatti, nel caso di uno scarico puntuale nella colonna d'acqua i processi di dispersione e di diluizione nel breve termine sono strettamente dipendenti dalle condizioni meteo-marine, e quindi dalla direzione della corrente, presenti al momento del campionamento.

Nel Piano di Monitoraggio per l'anno 2019 il campionamento del Sedimento è stato invece eseguito con un transetto sempre orientato secondo la direzione della corrente dominante, direzione individuata in base a studi pregressi sulla circolazione principale dell'intero bacino Adriatico (AAVV, 2001; Oddo et al., 2005; Oddo et al., 2006; Guarnieri et al., 2008).

Va precisato che nel caso di alcune piattaforme i punti di campionamento di acque e sedimenti possono coincidere in quanto, tenendo conto delle condizioni meteo in atto al momento del campionamento, si può verificare una sostanziale uniformità tra la direzione della corrente dominante superficiale (rilevata a 0 metri mediante utilizzo ed osservazione di *boe derivanti* rilasciate in acqua, mentre tra 0 e 10 metri di profondità tramite profilazioni ADCP) e la direzione media della corrente dominante a scala di bacino.

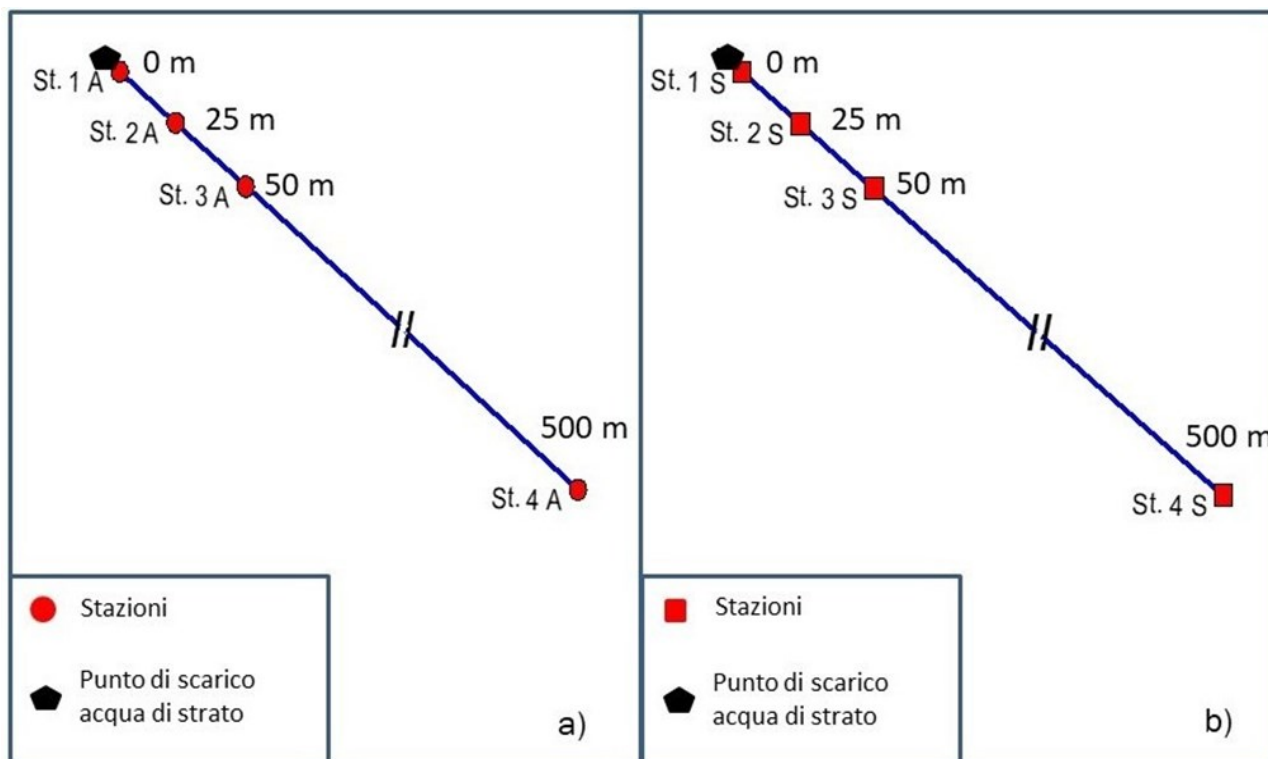


Figura 2.1. Disegno di campionamento relativo alle indagini in colonna d'acqua a) e sedimenti b). Le Stazioni 1A e 1S, poste alla minima distanza possibile (0 m) dalla proiezione del punto di scarico sulla superficie del mare, rappresentano l'origine dei rispettivi transetti di campionamento per colonna d'acqua e sedimenti. La direzione del transetto di campionamento per acqua e sedimenti non coincide necessariamente, in quanto quella di a) segue la direzione della corrente superficiale presente durante il campionamento, mentre quella di b) la direzione della corrente dominante caratteristica della zona. Tale piano di campionamento tiene infatti conto dei diversi processi cui possono essere soggetti le sostanze scaricate a mare e del loro diverso destino in colonna d'acqua e sedimenti.

2.1 MATRICI INVESTIGATE

2.1.1 ACQUA

SZN in RTI con CNR, OGS, ambiente, CIBM e CoNISMa

Contratto di servizio di Monitoraggio Marino n. 2500031165 ENI S.p.A. Unità Upstream-DICS

Relazione finale gennaio 2020 inerente le attività eseguite sulla piattaforma Barbara C nell'estate 2019

Uno degli obiettivi del Piano di Monitoraggio è quello di rilevare, nella colonna d'acqua, quei parametri descritti nella composizione quali-quantitativa delle acque di produzione, secondo il DM 28 luglio 1994, e ritenuti più significativi rispetto alle loro abbondanze relative, alla capacità di ripartizione nella matrice acquosa ed alle caratteristiche eco-tossicologiche. Pur essendo una matrice non conservativa, l'acqua riveste notevole importanza in quanto veicola i contaminanti negli altri comparti marini: infatti, i processi di diluizione, dispersione, ripartizione a cui sono sottoposti gli scarichi dipendono anche dalle caratteristiche fisiche e chimiche della colonna d'acqua. Per tale motivo è importante studiare i parametri che definiscono tali caratteristiche, in particolare nell'area circostante lo scarico.

2.1.2 SEDIMENTI

Lo studio dei sedimenti e delle loro caratteristiche chimiche e fisiche, riveste una notevole importanza nell'ambito delle attività di monitoraggio, poiché si tratta di una matrice che conserva memoria di contaminazioni pregresse e svolge un'importante azione di veicolo e di trasporto diretto di alcuni inquinanti e può comportarsi da “sink” transitorio e/o definitivo degli stessi. La contaminazione è spesso il risultato dell'affinità di alcuni inquinanti per la componente dei sedimenti a granulometria fine, come limo e argilla.

2.1.3 BIOTA

Le Linee Guida integrate prevedono l'approfondimento di alcuni aspetti relativi al bioaccumulo di specifiche sostanze negli organismi marini (*Mytilus galloprovincialis*), che comunemente colonizzano i piloni delle piattaforme petrolifere. L'obiettivo è di ottenere informazioni sull'eventuale contaminazione indotta in questi organismi filtratori e di valutare il livello di esposizione in base ad un opportuno confronto sia con i valori rilevati nei mitili in condizioni di assenza di scarico (bianco), sia con i dati di letteratura esistenti.

2.2 PARAMETRI

I parametri indagati considerati nel piano di monitoraggio sono elencati nella sottostante tabella:

Tabella 2.2.1 - Elenco dei parametri inclusi nel piano di monitoraggio.

Parametri	Linee guida 2009		
	Acqua	Sedimenti	Biota
Salinità	+		
Temperatura	+		
Densità	+		
pH	+		
Trasmittanza	+		
Fluorescenza	+		
Ossigeno disciolto	+		
Nutrienti*	+		
BTEX	+	+	+
Idrocarburi alifatici* ¹	+	+	+
Oli Minerali Totali	+	+	+
Idrocarburi Policiclici Aromatici* ²		+	+
Metalli* ³		+	+
Granulometria		+	
TOC		+	

* Sono stati determinati: azoto ammoniacale, azoto nitroso, azoto nitrico, fosfati.

*¹ Gli idrocarburi alifatici rilevati nelle matrici marine sono così suddivise: colonna d'acqua C6-C10 e C11-C20, sedimenti C6-C10, C11-C20 e C21-C40. Nei tessuti di mitili sono stati determinati idrocarburi fino al C10 (serie omologa da C6-C10) e la serie omologa di idrocarburi da C11 a C40.

*² Naftalene, acenaftilene, acenaftene, fluorene, fenantrene, antracene, fluorantene, pirene, benzo[a]antracene, crisene, benzo[b]fluorantene, benzo[k]fluorantene, benzo[a]pirene, dibenzo[a,h]antracene, indeno[1,2,3-cd]pirene, benzo[g,h,i]perilene.

*³ Nei tessuti di mitili sono stati determinati: Arsenico, Bario, Cadmio, Cromo, Ferro, Mercurio, Nichel, Piombo, Rame, Selenio, Manganese e Zinco; nei sedimenti sono stati rivelati le seguenti specie: Piombo, Cromo, Rame, Mercurio, Zinco, Cadmio, Nichel, Bario, Ferro, Arsenico, Vanadio.

Si è, inoltre, provveduto alla caratterizzazione completa dell'idrodinamica locale mediante misure correntometriche rilevate attraverso ADCP, tenendo conto delle onde e delle correnti presente al momento del campionamento stesso e alla realizzazione disimulazioni modellistiche, in opportuni scenari di riferimento, della dispersione delle acque di strato in mare.

3 MATERIALI E METODI

In questo capitolo vengono descritti nel dettaglio i protocolli e le tecniche di campionamento ed analisi previste dal piano di monitoraggio, nonché le strumentazioni impiegate per l'acquisizione in tempo reale di parametri chimico-fisici della colonna d'acqua.

Il campionamento delle matrici acqua e sedimento, il prelievo dei mitili e l'acquisizione dei profili CTD e ADCP lungo la colonna d'acqua sono stati effettuati dal personale tecnico scientifico SZN e/o CNR-IRBIM (in collaborazione con personale OGS) imbarcato sulla NR "Tecnopesca II" (CNR-IRBIM), o sulla MN "Destriero Secondo" (della società *Guidotti Ships*).

3.1 CAMPIONAMENTO

Per quanto riguarda le informazioni relative alle date di esecuzione delle attività di monitoraggio presso la piattaforma, i punti di prelievo delle diverse matrici indagate e la tipologia e il numero di campioni prelevati con i rispettivi codici identificativi, si rimanda al Rapporto di campagna **ENI DICS_REPORT DI SINTESI_2019** riportato in allegato al presente Documento.

3.1.1 COLONNA D'ACQUA: ACQUISIZIONE, PRELIEVO, TRATTAMENTO E CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI

Profili CTD

I dati relativi alla colonna d'acqua sono stati acquisiti mediante sonda multiparametrica SBE 9-11 Plus Seabird o con sonda multiparametrica SBE 19 plus V2 Seabird che forniscono parametri fisici di base (temperatura, conducibilità e profondità).

Per l'acquisizione degli altri parametri la sonda è stata allestita con i seguenti sensori ancillari:

- Fluorimetro AquaTrack III Chelsea - Fluorimetro Cyclops 7F Turner Designs
- Trasmissometro C-Star Wetlabs
- Sensore dell'Ossigeno SBE 43 Seabird
- Sensore di pH SBE 27 Seabird - Sensore di pH SBE 18 Seabird

Ogni profilo è stato acquisito fino alla quota massima raggiungibile in base alla profondità del fondale di ogni stazione.

I dati analizzati ed interpretati sono esclusivamente quelli acquisiti in fase di discesa in modo da eliminare l'interferenza dello strumento sulla colonna d'acqua. Le operazioni di taratura della sonda vengono effettuate periodicamente presso l'Istituto Nazionale di Oceanografia e di Geofisica Sperimentale.

Il fluorimetro viene sottoposto a regolari controlli di laboratorio attraverso letture in parallelo con spettrofotometro UV-VIS. Gli altri sensori vengono controllati periodicamente in laboratorio seguendo le metodiche di taratura fornite dalle case costruttrici.

Profili ADCP

Profili di correntometria sono stati eseguiti su ogni piattaforma tramite ADCP (*Acoustic Doppler Current Profiler*). L'ADCP utilizzato è la *Teledyne Marine WorkHorse Sentinel 600kHz* (WHS600) oppure *Teledyne Marine Sentinel V 100* (300kHz) entrambe dotate di bottom tracking, configurate con celle da 1 metro, acquisendo i dati per 10 minuti e mediando i risultati tramite apposito software.

Prelievo dei Campioni

Il campionamento dell'acqua è stato effettuato utilizzando bottiglie Niskin da 12 litri. I campioni prelevati sono stati trattati e conservati secondo quanto di seguito indicato.

SZN in RTI con CNR, OGS, ambiente, CIBM e CoNISMa

Contratto di servizio di Monitoraggio Marino n. 2500031165 ENI S.p.A. Unità Upstream-DICS

Relazione finale gennaio 2020 inerente le attività eseguite sulla piattaforma Barbara C nell'estate 2019

- Nutrienti – prelievi di quantità di acqua di mare pari a 1000 ml raccolti in una bottiglia di PE dotata di doppio tappo e conservata a +4°C
- Idrocarburi totali e idrocarburi alifatici C₁₀-C₂₈ - prelievi di 2 l di acqua di mare sono stati raccolti in bottiglie di vetro oscurato e conservati a + 4°C
- BTEX e idrocarburi Alifatici C₆-C₁₀ - vials da 40 ml in vetro con tappo a vite e setto in Silicone/Teflon sono stati riempiti fino all'orlo con campioni di acqua di mare. I campioni sono stati conservati a + 4°C.

3.1.2 SEDIMENTI: PRELIEVO, TRATTAMENTO E CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI

I campioni di sedimento marino, campionati mediante box corer, sono stati trattati e conservati secondo quanto di seguito riportato.

- Idrocarburi Alifatici C₁₀÷C₄₀, Idrocarburi Policiclici Aromatici, TOC e Granulometria - porzioni di campione di sedimento della frazione superficiale (0-2 cm) e sub-superficiale (8-10 cm) sono stati omogeneizzati in contenitori di porcellana e successivamente inseriti in contenitori di vetro da 250 ml. e conservati, a temperatura di 4° C.
- BTEX e Idrocarburi Alifatici C₆÷C₁₀ - aliquote di circa 5 ml delle frazioni superficiali (0-2 cm) e profonde (8-10 cm) di sedimento marino sono state prelevate ed inserite in vials di vetro, da 40 ml e quindi conservati a temperatura di 4°C
- Metalli - aliquote di sedimento marino della frazione superficiale (0-2 cm) e profonda (8-10 cm) dei campioni prelevati sono stati inseriti in barattoli di polietilene da 50 ml e conservate a -20°C.

3.1.3 MITILI: PRELIEVO, TRATTAMENTO E CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI

Gli organismi sono stati prelevati sul pilone prossimale allo scarico, alle due quote di campionamento: ovvero, una quota fissata a livello del battente idrico marino e l'altra all'altezza del tubo di scarico, ma non oltre la profondità di 12 metri.

Subito dopo il prelievo vengono valutati i parametri biometrici degli individui raccolti: per ogni quota di prelievo sono campionati tra 25 ed i 50 individui aventi una taglia massima pari a circa il 70% di quella riscontrata sulla popolazione residente.

Quindi, gli organismi vengono immediatamente congelati e conservati alla temperatura di - 20°C.

3.2 METODI DI ANALISI E STRUMENTAZIONE

Per quanto riguarda la descrizione dei Metodi Analitici, si rimanda al documento **ENI DICS_METODI DI ANALISI E STRUMENTAZIONE_2019**, allegata alla presente relazione.

4 RISULTATI

4.1 COLONNA D'ACQUA

I prelievi di acqua e i profili verticali mediante sonda multiparametrica sono stati eseguiti in 4 stazioni il 25 settembre 2019 secondo il disegno di campionamento indicato nelle Linee guida ISPRA per la redazione del piano di monitoraggio volto a verificare “l’assenza di pericoli per le acque e per gli ecosistemi acquatici” derivanti dallo scarico diretto a mare delle acque risultanti dall’estrazione di idrocarburi (2009).

La piattaforma Barbara C poggia su un fondale di circa 70 m.

4.1.1 PARAMETRI CHIMICO-FISICI: ACQUISIZIONI CTD ED ANALISI DEI NUTRIENTI

La colonna d’acqua presenta un netto termoclino caratterizzato da uno strato superficiale dello spessore di 10 m con valori di temperature intorno a 21°C che tendono a diminuire rapidamente e arrivare a 14°C a 45 m di profondità per poi rimanere costante fino al fondo (Fig. 4.1.1.1).

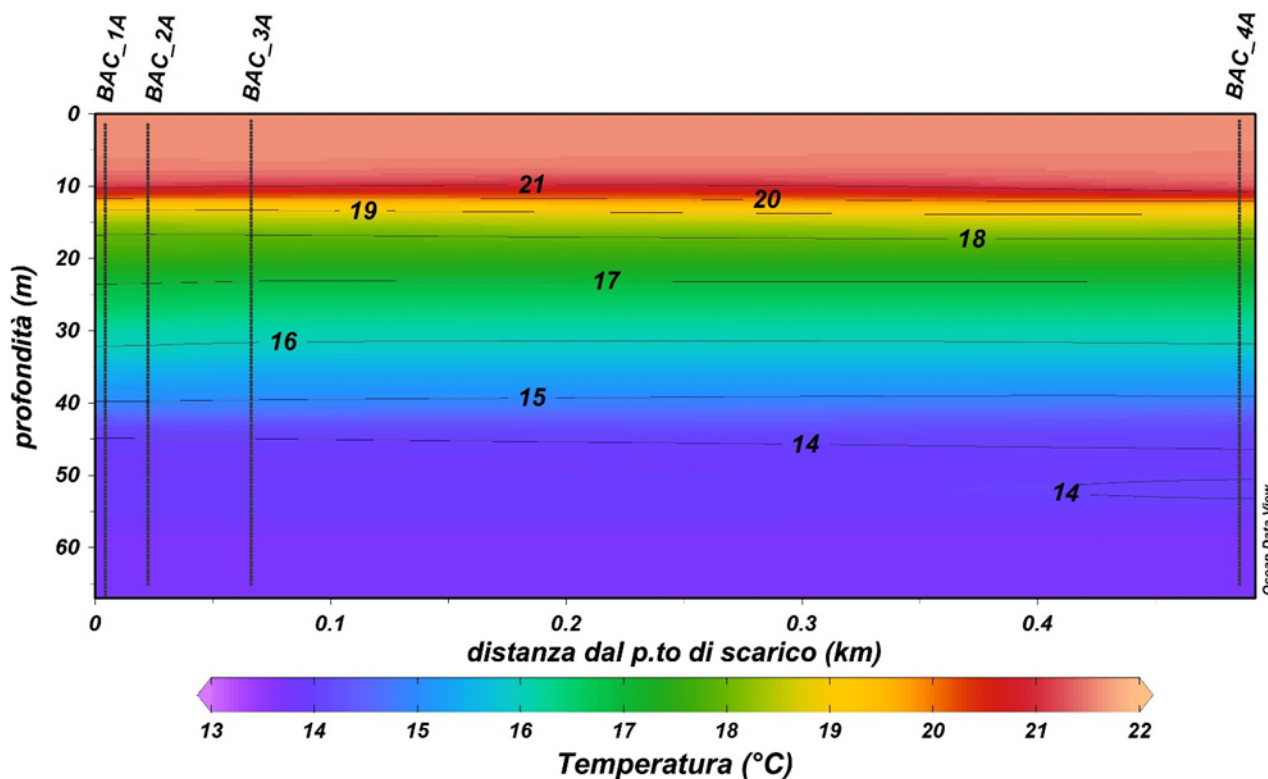


Figura 4.1.1.1 – Temperatura (°C).

La salinità mostra valori intorno a 38,4 nei primi 10m di profondità che aumentano rapidamente fino ad arrivare a valori intorno a 38,75-38,8 nello strato d'acqua compreso fra 15 e 40m per poi scendere leggermente e mantenersi intorno a valori di 38,6-38,7 fino al fondo (Fig. 4.1.1.2).

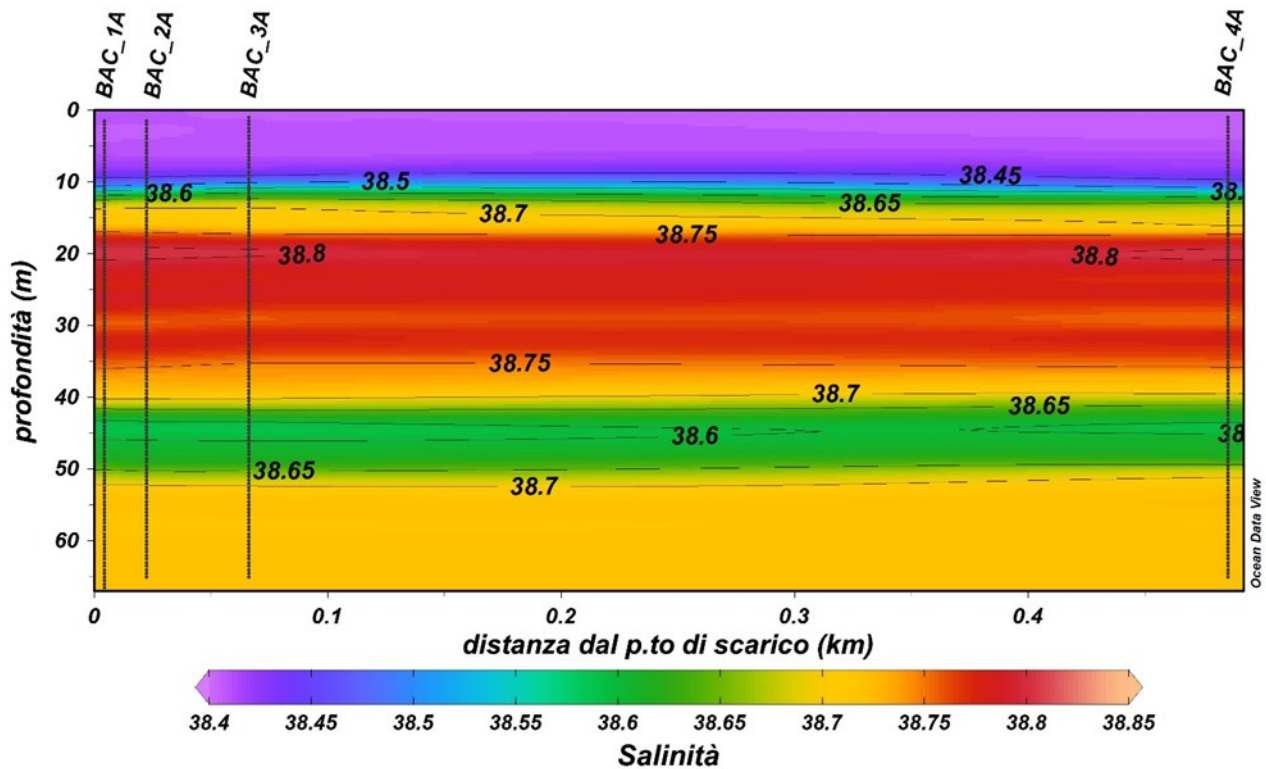


Figura 4.1.1.2 – Salinità.

La densità presenta valori superficiali intorno a 27 kg/m³ nei primi 10m della colonna d'acqua che aumentano rapidamente e raggiungono valori di 29,1 kg/m³ sul fondo (Figura 4.1.1.3).

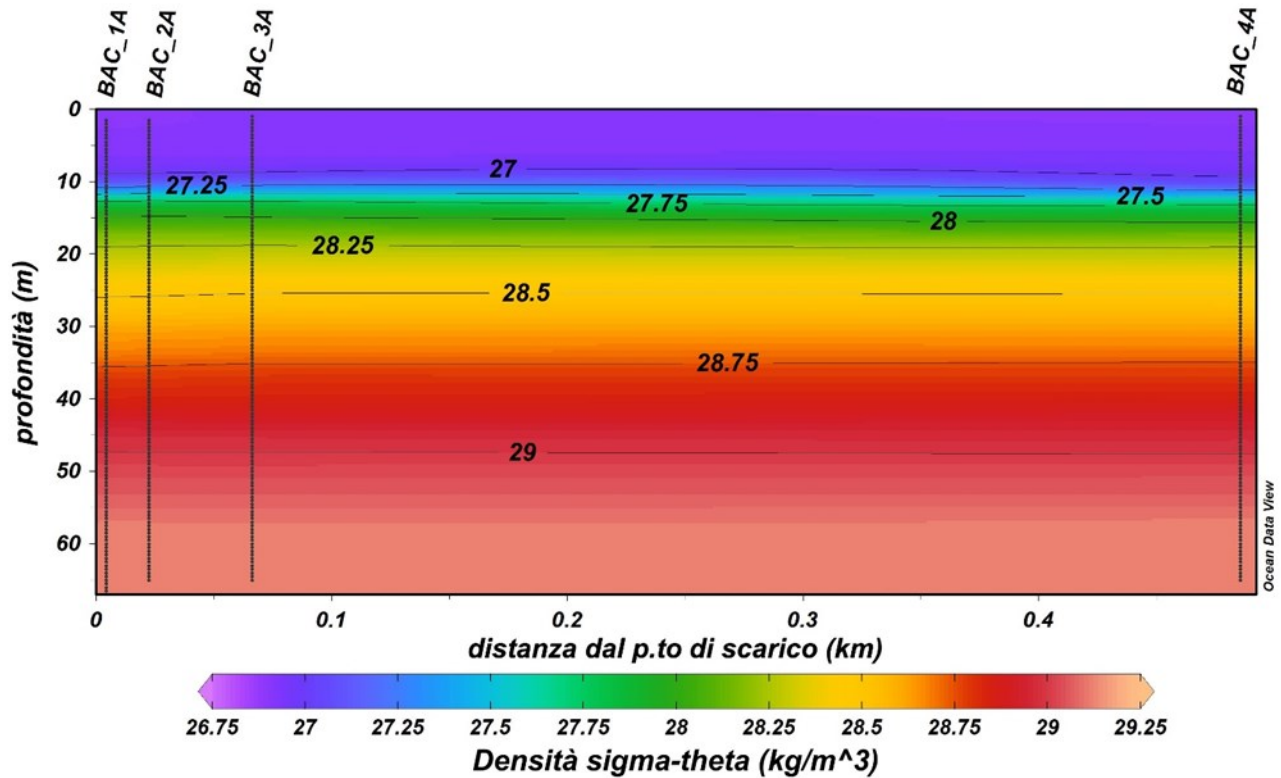


Figura 4.1.1.3 – Densità (kg/m³).

La concentrazione di ossigeno disciolto mostra valori intorno a 100 % di saturazione nei primi 10m della colonna d'acqua che aumentano fino a 110 % a 20m per poi diminuire gradualmente e raggiungere valori intorno a 75% di saturazione a 50m e mantenersi costante fino al fondo (Figura 4.1.1.4).

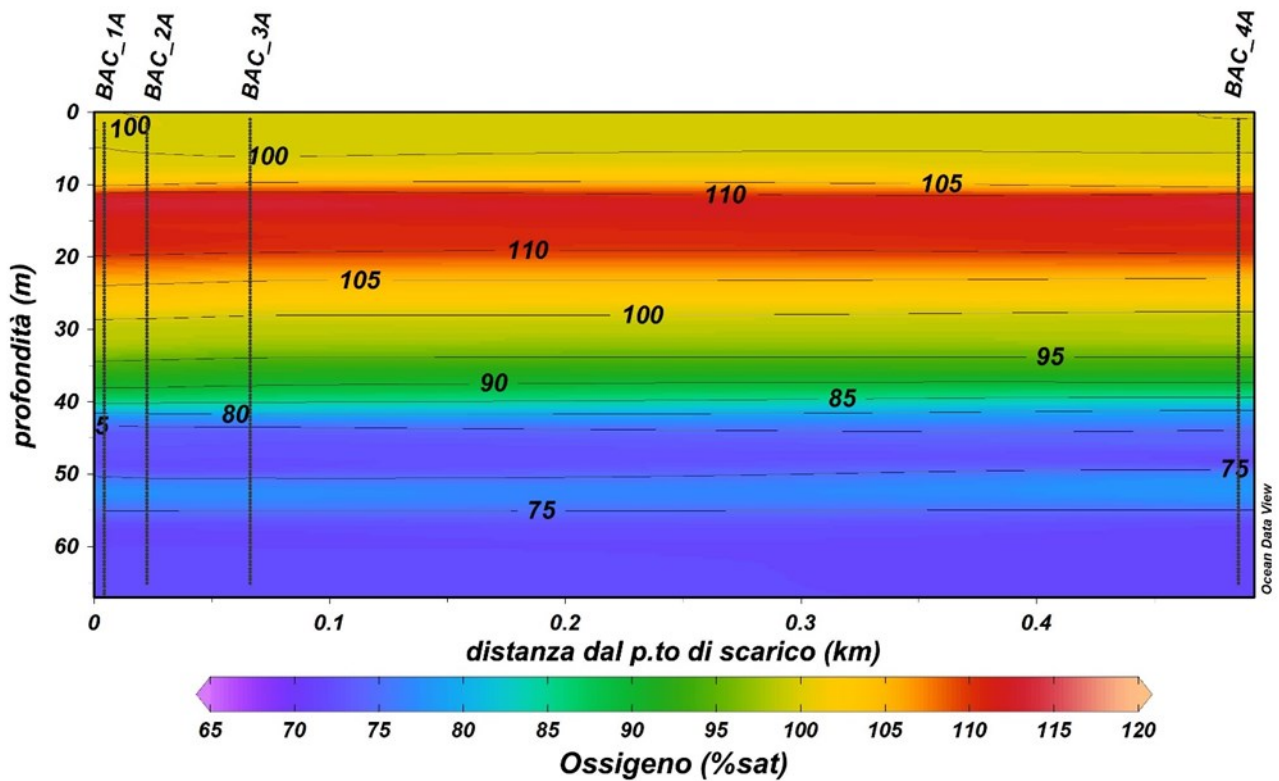


Figura 4.1.1.4 – Ossigeno disciolto (% di saturazione).

La clorofilla-a presenta valori intorno a 0,5 $\mu\text{g/l}$ nei primi 30m della colonna d'acqua che aumentano gradualmente fino ad arrivare a 1,0 $\mu\text{g/l}$ a 50m per poi mantenersi costanti fino al fondo (Figura 4.1.1.5).

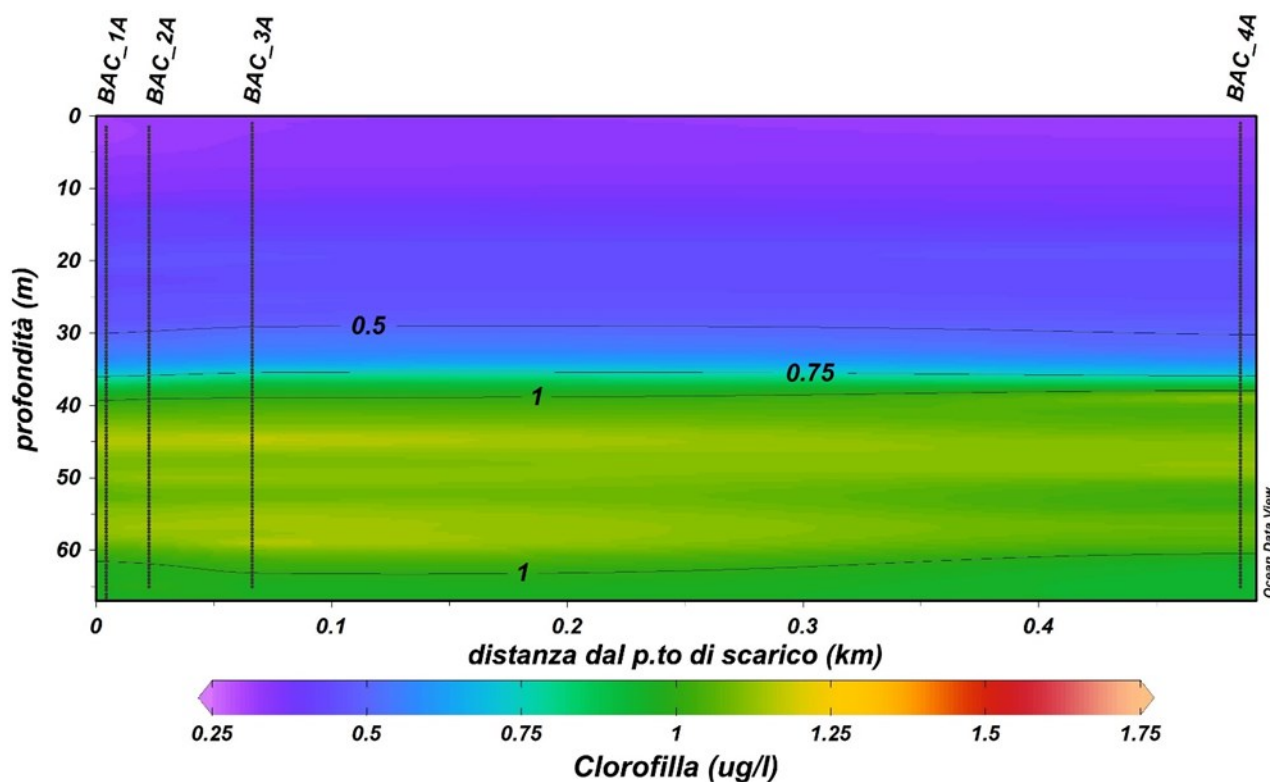


Figura 4.1.1.5 – Clorofilla-a ($\mu\text{g/l}$).

I valori di trasmittanza risultano intorno a 94-95 % dalla superficie fino a 53m di profondità per poi diminuire rapidamente fino ad arrivare a valori intorno a 85% sul fondo (Figura 4.1.1.6).

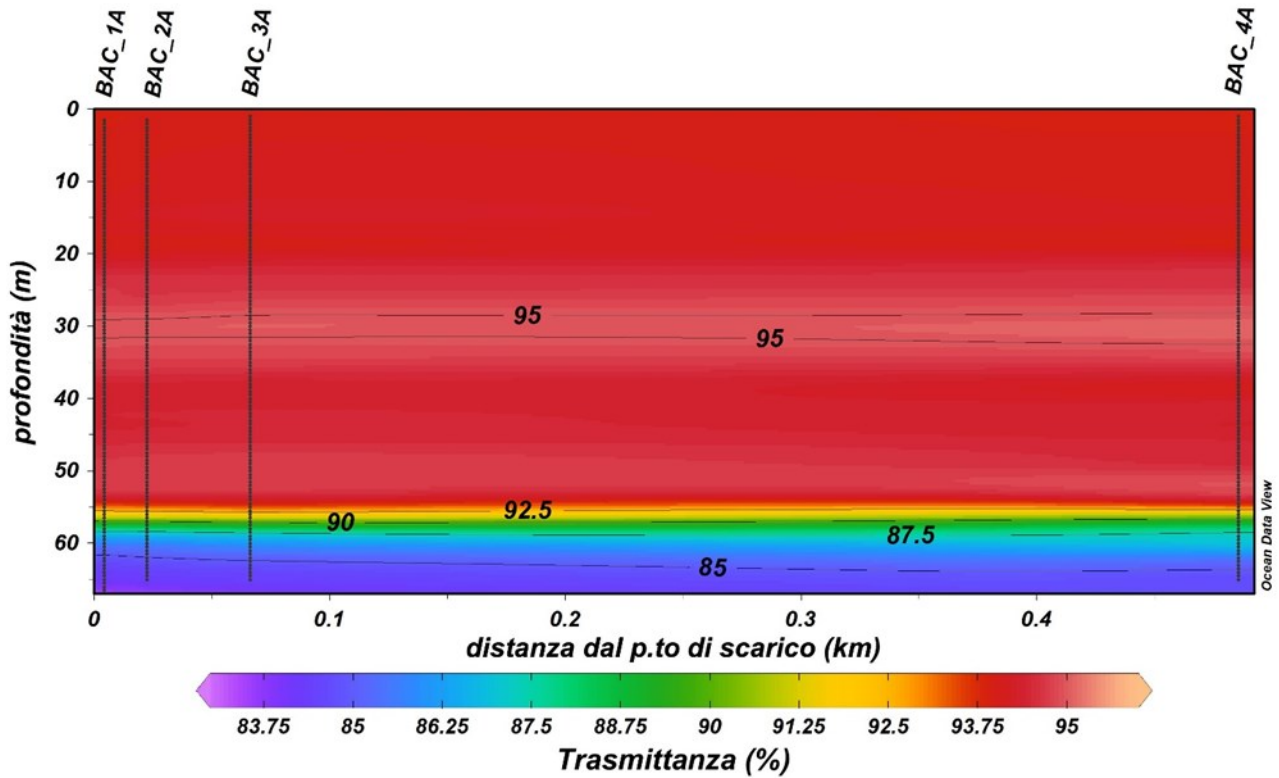


Figura 4.1.1.6 – Trasmittanza (%).

Le misure di pH registrate nella zona oggetto di studio indicano valori compresi fra 8,0 e 8,17 unità di pH (Figura 4.1.1.7) e rientrano nell'intervallo di variabilità tipica del parametro con valori leggermente decrescenti dalla superficie al fondo.

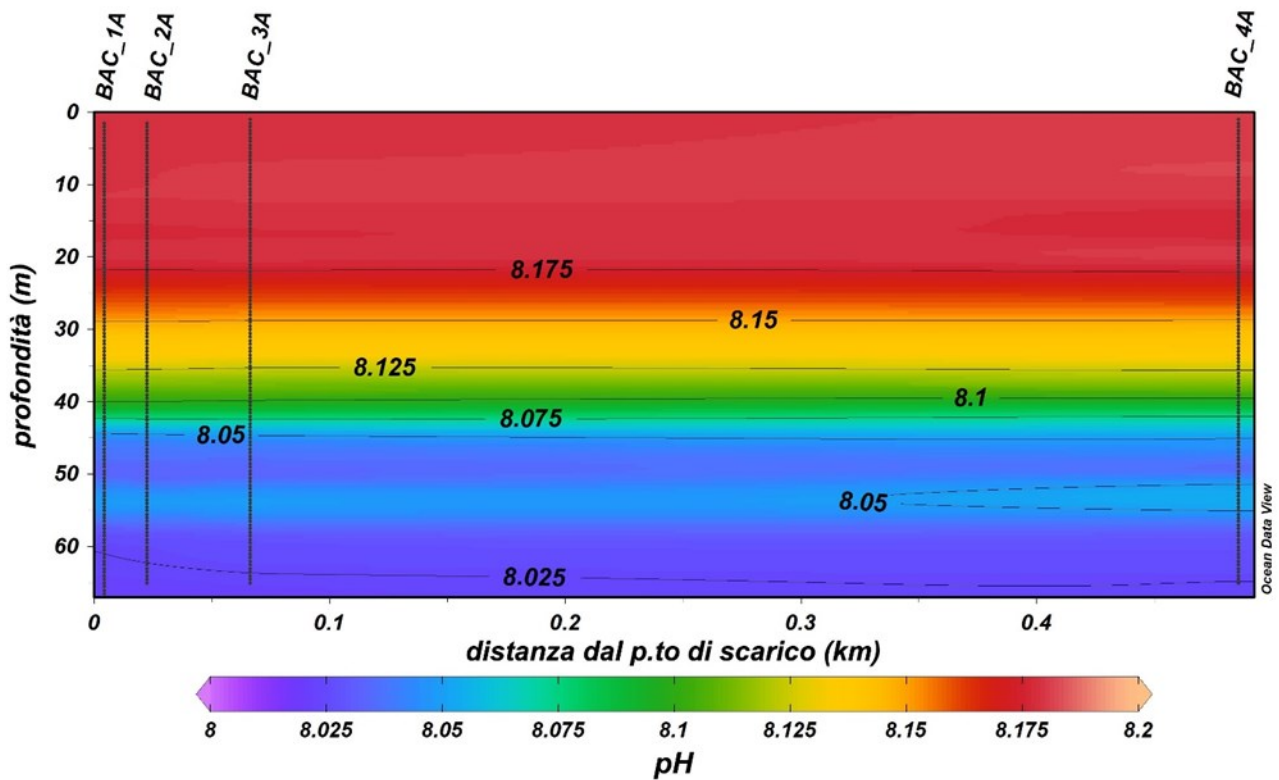


Figura 4.1.1.7 – pH.

L' ortofosfato risulta sempre inferiore al limite di rilevabilità strumentale di 0,80 mg/l P-PO₄ sia alla quota di scarico delle acque di strato che alla quota superficiale (Figura 4.1.1.8).

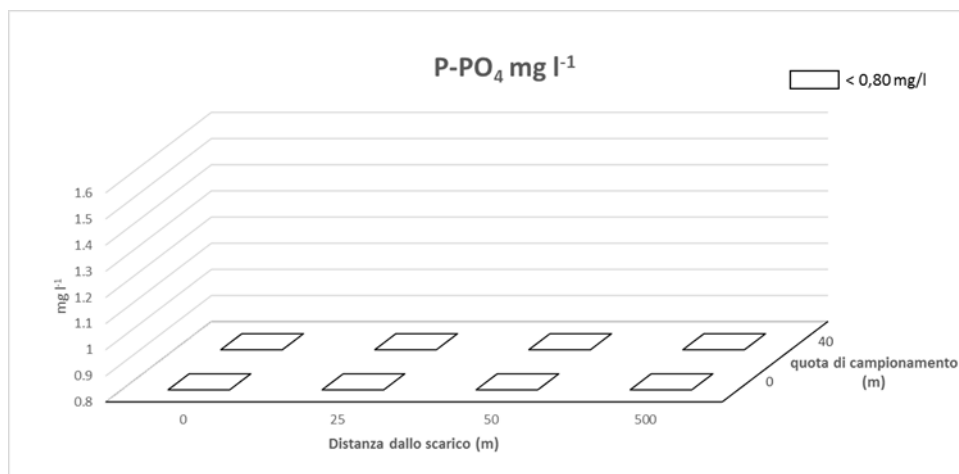


Figura 4.1.1.8 – Fosfati – P-PO₄ (mg/l)

Le concentrazioni di Sali azotati sono sempre inferiori ai limiti di rilevabilità per quanto concerne N-NO₂ (0,034 mg/l e 0,061 mg/l; Figura 4.1.1.9) e N-NH₃ (0,50 mg/l; Figura 4.1.1.11). Le concentrazioni di N-NO₃ sono sempre inferiori al LOQ (0,039 mg/l e 0,090 mg/l; Figura 4.1.1.10) ad eccezione della stazione BAC-1 dove è stato rilevato il valore di 0,1 mg/l alla quota dei 40m.

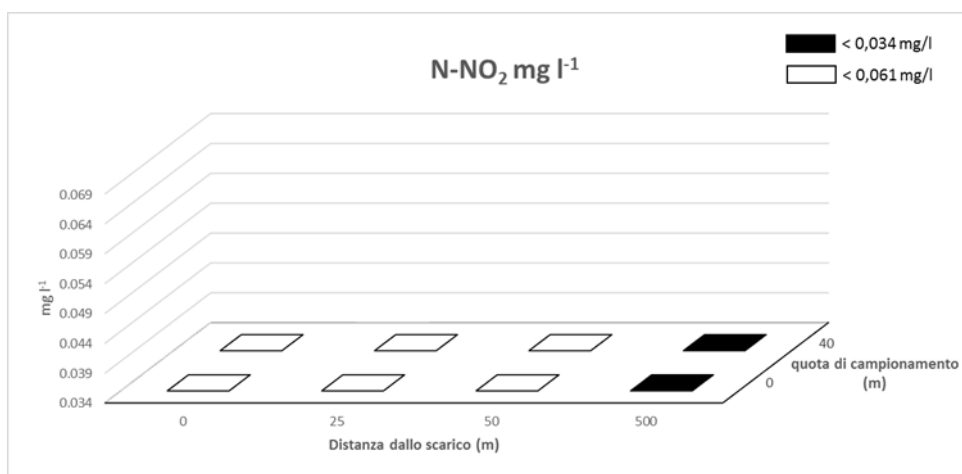


Figura 4.1.1.9 – Nitriti – N-NO₂ (mg/l).

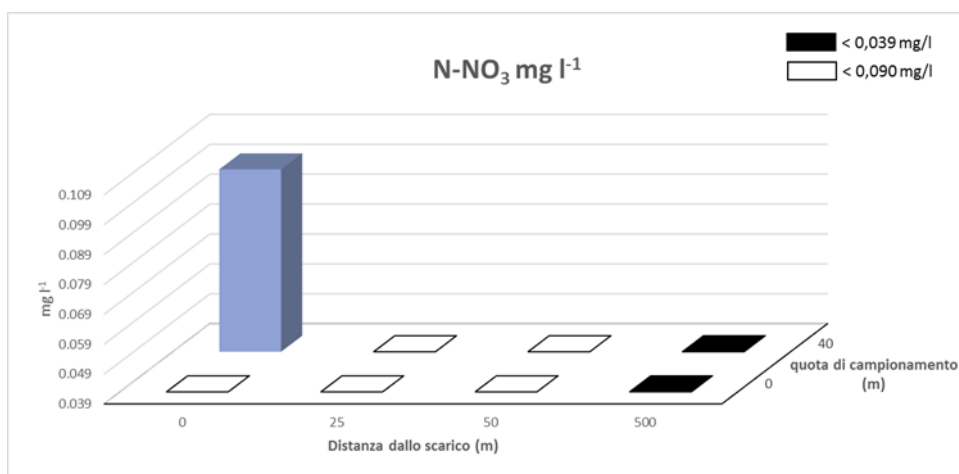


Figura 4.1.1.10 – Nitrati – N-NO₃ (mg/l).

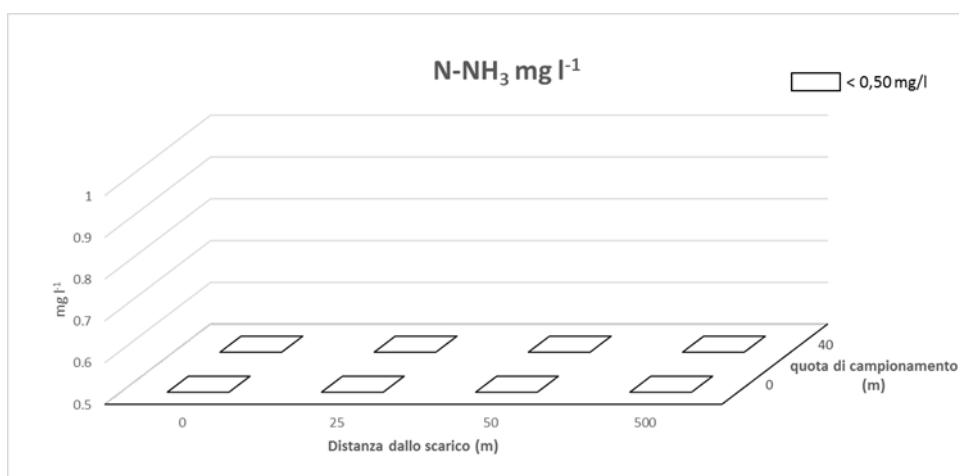


Figura 4.1.1.11 – Ammoniaca – N-NH₃ (mg/l).

4.1.2 IDROCARBURI NELLA COLONNA D'ACQUA

L'attività di campionamento per il monitoraggio della piattaforma Barbara C, effettuata a settembre 2019, è stata eseguita secondo quanto riportato dalle linee guida approvate dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio nel 2000, integrate ed opportunamente modificate nel 2004 e successivamente nel 2009. Queste contemplano per la matrice acqua il rilevamento dei seguenti contaminanti organici: idrocarburi totali, idrocarburi alifatici (C6-C10 e C11-C20) e BTEX (Benzene, Toluene, Etilbenzene, o,m,p-Xilene). Al fine di ottenere un quadro più esaustivo è stato rilevato anche lo Stirene e gli idrocarburi alifatici C21-C28.

SZN in RTI con CNR, OGS, ambiente, CIBM e CoNISMa

Contratto di servizio di Monitoraggio Marino n. 2500031165 ENI S.p.A. Unità Upstream-DICS

Relazione finale gennaio 2020 inerente le attività eseguite sulla piattaforma Barbara C nell'estate 2019

I valori dei composti aromatici volatili Benzene, Toluene, Etilbenzene, orto, meta e para Xilene (BTEX), Stirene e degli idrocarburi alifatici nei campioni di acqua di mare prelevati sono mostrati nella Tabella 4.1.2.1.

Tabella 4.1.2.1 – Concentrazione di BTEX, idrocarburi alifatici e idrocarburi totali nella colonna d'acqua.

BARBARA C		BAC-1	BAC-1	BAC-2	BAC-2	BAC-3	BAC-3	BAC-4	BAC-4
µg/l		0 m	40 m	0 m	40 m	0 m	40 m	0 m	40 m
BTEX	Benzene	0,014	0,011	0,015	0,013	0,01	0,016	0,035	0,013
	Etilbenzene	0,03	0,27	0,29	0,033	0,041	0,041	0,12	0,14
	Toluene	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
	m + p Xilene	0,057	0,19	0,19	0,053	0,066	0,04	0,099	0,11
	o - Xilene	< 0,05	< 0,05	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Stirene		< 0,010	0,24	1,3	0,012	0,18	0,2	0,085	0,029
Idrocarburi totali		58	43	50	63	51	83	< 35	< 35
Σn - C6-C10		< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
Σn - C11-20		< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Σn - C21-28		16	< 10	< 10	25	< 10	< 10	< 10	< 10

Tutte le analisi sono state effettuate seguendo le metodologie descritte nel report Metodologico.

Le concentrazioni dei composti aromatici volatili BTEX presentano sempre concentrazioni inferiori o uguali al limite di quantificazione del metodo (LOQ) per il toluene e o-Xilene. Benzene, Etilbenzene, m+p Xilene e Stirene mostrano valori, dove rilevati, compresi nei range 0,010-0,035 µg/l, 0,03-0,29 µg/l, 0,04-0,19 µg/l e 0,012-1,3 µg/l rispettivamente. Tali contaminazioni, seppur modeste, potrebbero derivare sia dalla presenza della piattaforma sia da altre fonti di probabile origine biogenica e/o antropogenica (scambio gassoso interfaccia aria-strato superficiale, traffico marittimo, decomposizione materiale biologico; Kuran & Sojak, 1996; Karakonij et al., 2006; Bravo-Linares & Mudge, 2009).

I valori rientrano comunque nei limiti fissati dal D.Lgs. 172/2015 nella tabella 1A (Standard di qualità ambientale nella colonna d'acqua per le sostanze identificate come prioritarie ai sensi della decisione n. 2455/2001/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 20 novembre 2001) e nella tabella 1B (Parametri aggiuntivi da monitorare per la classificazione dello stato di qualità dei corpi idrici) (Tabella 4.1.2.2).

Tabella 4.1.2.2 – Standard di qualità ambientale espresso come valore medio annuo (SQA- MA) per l'ambiente marino-costiero in acqua di mare. D.Lgs. n. 172 13/10/2015 – Attuazione della direttiva 2013/39/UE, che modifica le direttive 2000/60/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque.

***Lo standard di qualità si riferisce ad ogni singolo isomero orto, meta e para; MAC: massima concentrazione ammissibile; P: sostanza prioritaria.**

Composti	SQA Stato Buono (µg/l)
Benzene (P)	8 (MAC = 50)
Toluene	1
Xileni*	1

*Lo standard di qualità si riferisce ad ogni singolo isomero orto, meta e para; MAC: massima concentrazione ammissibile; P: sostanza prioritaria.

I valori di Idrocarburi totali rilevati nei campioni di acqua di mare sono compresi tra il LOQ di 35 µg/l, osservato nella sola stazione BAC-4, e il massimo di 83 µg/l misurato nella stazione BAC-3 alla quota di 40m. Le sommatorie degli idrocarburi alifatici C6 –C10 (LOQ C6 – C10 = 25 µg/l) e C11 – C20 (LOQ C11 – C20 = 10 µg/l) risultano sempre non rilevabili. Le concentrazioni degli idrocarburi alifatici C21 – C28 (LOQ C21 – C28 = 10 µg/l) sono spesso inferiori al LOQ ed hanno un valore massimo di 25 µg/l nella stazione BAC-2 (40m).

Le aree a basso impatto antropico mostrano valori compresi nell'intervallo 0,07 – 0,75 µg/l (Marcia C. Bicego et al., 2002), mentre valori rilevati in campioni di acque di mare superficiale in aree intensamente antropizzate presentano concentrazioni di idrocarburi compresi tra 0,001 mg/l e 3,7 mg/l (Cincinelli et al., 2001).

I valori rilevati rientrano in quelli di un sistema a basso e medio impatto antropico.

4.2 SEDIMENTI

4.2.1 GRANULOMETRIA

Le stazioni BAC_1, BAC_2, BAC_3 e BAC_4 sono posizionate lungo un unico transetto a distanza di 0, 25, 50 e 500 metri dal punto di scarico della piattaforma. In ogni stazione di campionamento è stato prelevato il livello superficiale (0-2 cm) e quello sub-superficiale (8-10 cm).

I risultati delle analisi granulometriche sono riportati nella Tabella 4.2.1.1. Sia i sedimenti superficiali sia quelli sub-superficiali risultano composti in prevalenza da sabbia e pelite, mentre la frazione più grossolana (ghiaia) varia da percentuali trascurabili (<0.1%) a percentuali comunque piuttosto contenute (0.7%) in tutte le stazioni. Compresa tra 30.2% (BAC_3S 0-2) e 48.8% (BAC_1S 8-10), la frazione sabbiosa presenta percentuali inferiori alla pelite in tutte le stazioni con l'eccezione di BAC_1S (8-10), dove queste due frazioni granulometriche quasi si eguagliano. La pelite varia tra 51.2% e 69.2% in BAC_1S (8-10) e in BAC_3S (0-2), rispettivamente.

Tabella 4.2.1.1 - Risultati delle analisi granulometriche: sigla campione, percentuali delle principali frazioni granulometriche.

BARBARA C	Ghiaia	Sabbia	Pelite
BAC_1S (0-2)	< 0.1	33.7	66.3
BAC_1S (8-10)	< 0.1	48.8	51.2
BAC_2S (0-2)	0.7	40.5	58.8
BAC_2S (8-10)	< 0.1	41.7	58.3
BAC_3S (0-2)	0.6	30.2	69.2
BAC_3S (8-10)	0.3	33.5	66.2
BAC_4S (0-2)	0.3	36.1	63.6
BAC_4S (8-10)	< 0.1	31.4	68.6

Nella Figura 4.2.1.1 l'istogramma evidenzia la distribuzione spaziale delle principali frazioni granulometriche nei sedimenti delle stazioni campionate. Nel complesso non si evidenziano variazioni della granulometria in funzione della distanza dalla piattaforma.

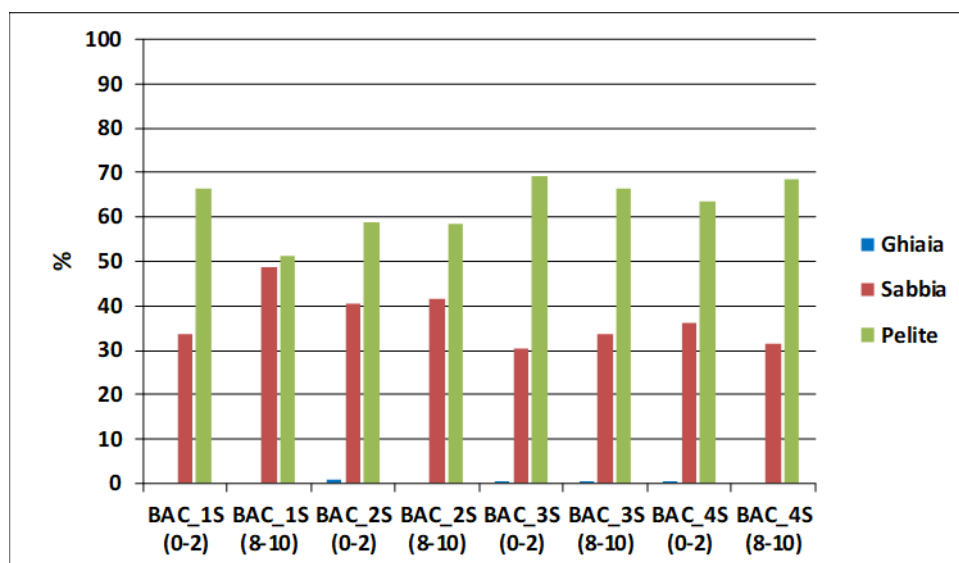


Figura 4.2.1.1 - Composizione granulometrica (%) dei sedimenti.

4.2.2 METALLI NEI SEDIMENTI MARINI

Nella Tabella 4.2.2.1 sono riportate le concentrazioni di As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, V e Zn, espresse in mg/kg s.s. (sul secco), fatta eccezione per il Fe che è espresso in percentuale (% s.s.).

Tabella 4.2.2.1 - Concentrazioni dei principali metalli nei sedimenti.

Campione	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	V	Zn
Unità di misura	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.	% s.s.	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.
BARB C_1 (0-2)	6.42	169.44	0.047	24.91	3.46	1.02	0.011	17.70	5.23	18.41	36.62
BARB C_1 (8-10)	7.59	63.99	0.043	16.84	3.23	0.93	0.011	16.64	5.95	13.77	116.92
BARB C_2 (0-2)	6.94	76.12	0.043	15.98	3.17	0.94	0.011	15.78	7.85	13.89	47.41
BARB C_2 (8-10)	6.00	68.82	0.056	17.09	4.26	0.95	0.016	17.09	5.74	14.22	52.19
BARB C_3 (0-2)	9.97	100.92	0.051	39.61	5.38	1.46	0.014	29.05	9.75	30.49	41.70
BARB C_3 (8-10)	7.21	110.13	0.022	36.47	5.26	1.39	0.016	27.89	9.65	28.12	40.40
BARB C_4 (0-2)	8.23	96.59	0.051	36.95	5.33	1.39	0.014	27.99	9.65	27.38	76.18
BARB C_4 (8-10)	7.89	102.20	0.057	38.18	5.46	1.40	0.017	29.61	8.75	27.66	41.14

Nelle rappresentazioni grafiche (Fig. 4.2.2.1 - 4.2.2.12) sono riportate le concentrazioni di ciascun metallo in funzione alla distanza dalla piattaforma. Se fissato dal D.M. 8 novembre 2010 n. 260,

viene riportato il valore, cerchiato in rosso, dello standard di qualità ambientale (SQA) per i sedimenti marini costieri (tenendo conto degli aggiornamenti apportati dal D.Lgs. 13 ottobre 2015, n. 172).

Arsenico

Le concentrazioni di arsenico riscontrate nei campioni della presente campagna variano in un intervallo compreso fra 6.00 e 9.97 mg/kg, risultando inferiori allo SQA fissato per questo elemento (12 mg/kg) in tutti i sedimenti. I valori determinati in questa campagna sono comparabili a quelli riscontrati in letteratura per l'Adriatico (Dolenec et al., 1998) e anche ai dati osservati nelle precedenti campagne di monitoraggio.

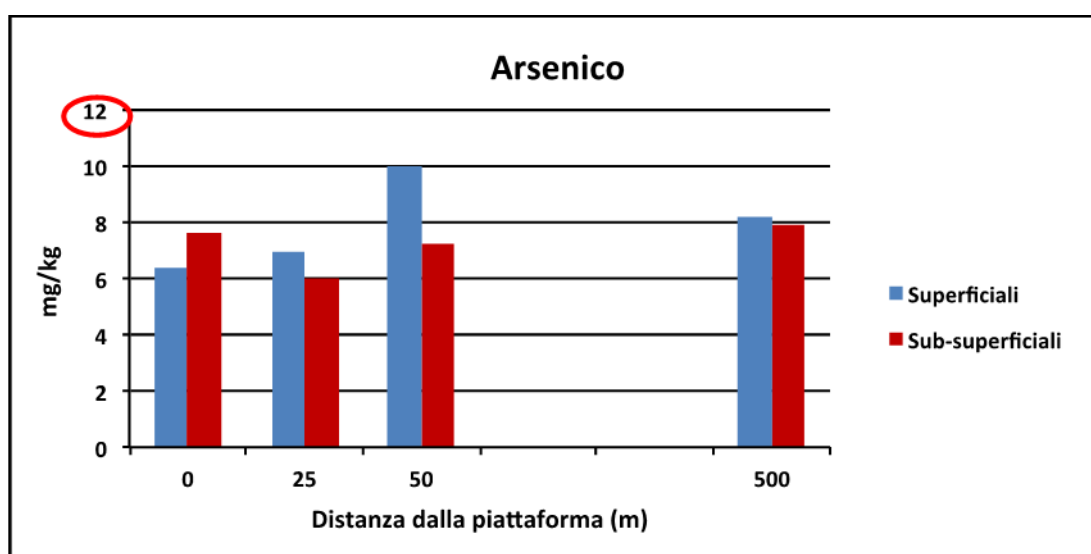


Figura 4.2.2.1 – Concentrazione di As (mg/kg) nei sedimenti a distanza crescente dalla piattaforma.

Bario

Il bario mostra concentrazioni comprese tra 63.99 e 169.44 mg/kg nei sedimenti dell'area campionata. Si osserva un gradiente di concentrazione crescente in funzione della distanza dalla piattaforma per i sedimenti sub-superficiali, fino alla distanza di 50 m. I valori trovati sono confrontabili a quelli riportati in letteratura per l'Adriatico (Dolenec et al., 1998) e inferiori ai valori riportati per le campagne di monitoraggio pregresse.

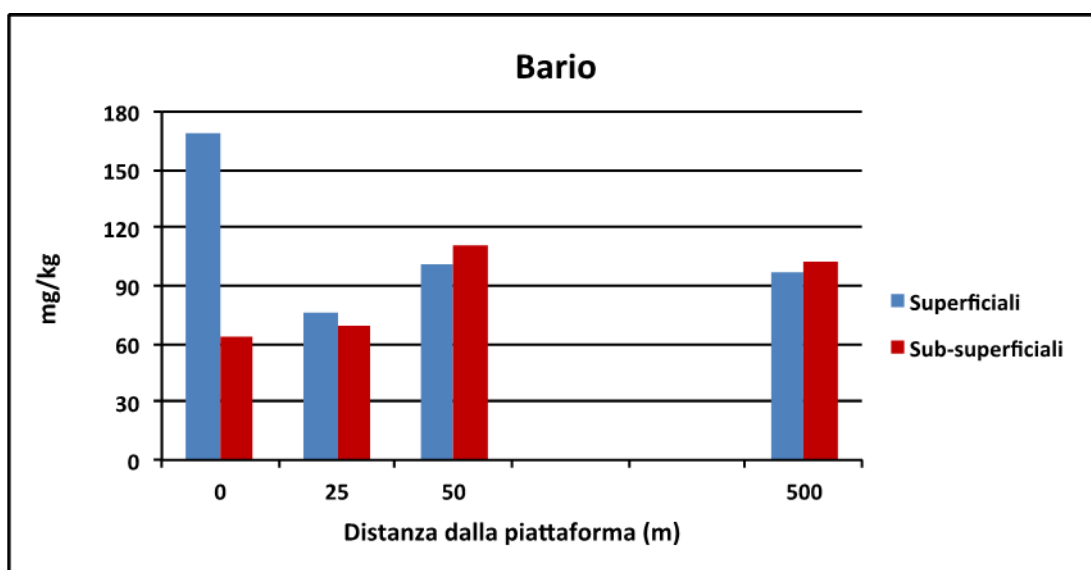


Figura 4.2.2.2 – Concentrazione di Ba (mg/kg) nei sedimenti a distanza crescente dalla piattaforma.

Cadmio

Comprese nell'intervallo ristretto da 0.022 a 0.057 mg/kg, le concentrazioni di cadmio sono sempre inferiori allo SQA fissato per questo elemento (0.3 mg/kg). I dati sono inferiori a quelli riportati in letteratura per l'Adriatico (Guerzoni et al., 1984, De Lazzari et al., 2004) e a quanto riportato per le precedenti campagne di monitoraggio.

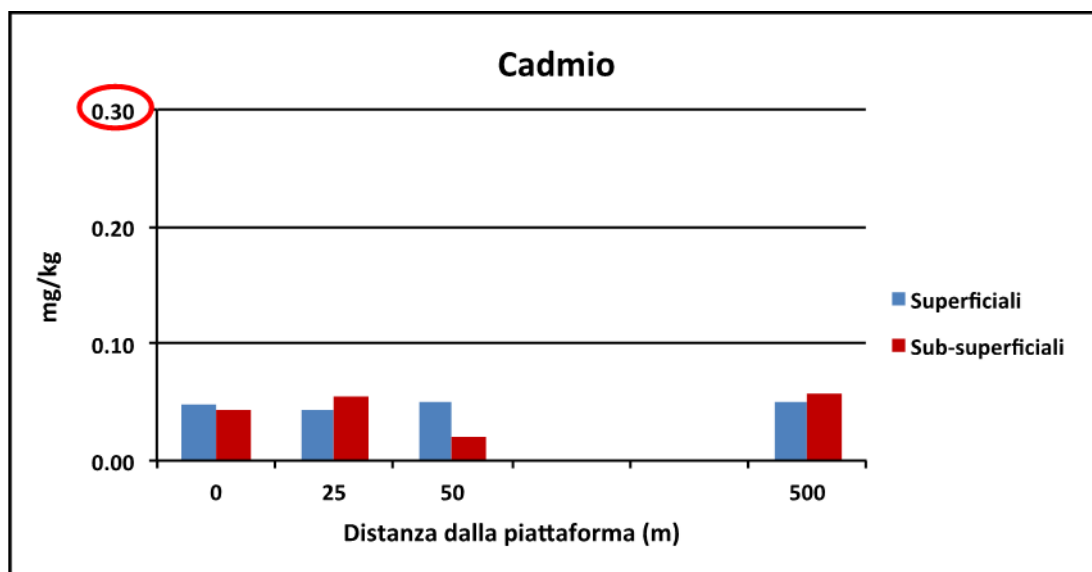


Figura 4.2.2.3 – Concentrazione di Cd (mg/kg) nei sedimenti a distanza crescente dalla piattaforma.

Cromo

Le concentrazioni di cromo variano nell'intervallo 15.98 e 39.61 mg/kg in entrambi gli strati analizzati. Tali valori risultano inferiori allo SQA fissato per questo parametro (50 mg/kg) in tutti i campioni. Si osserva un gradiente di concentrazione crescente in funzione della distanza dalla piattaforma nei sedimenti sub-superficiali. I valori riscontrati sono inferiori ai dati di letteratura per l'Adriatico (Dolenec et al., 1998, De Lazzari et al., 2004), confrontabili o inferiori a quelli riportati per le campagne di monitoraggio pregresse e confrontabili a quelli riportati per i sedimenti offshore da Guerzoni et al. 1984.

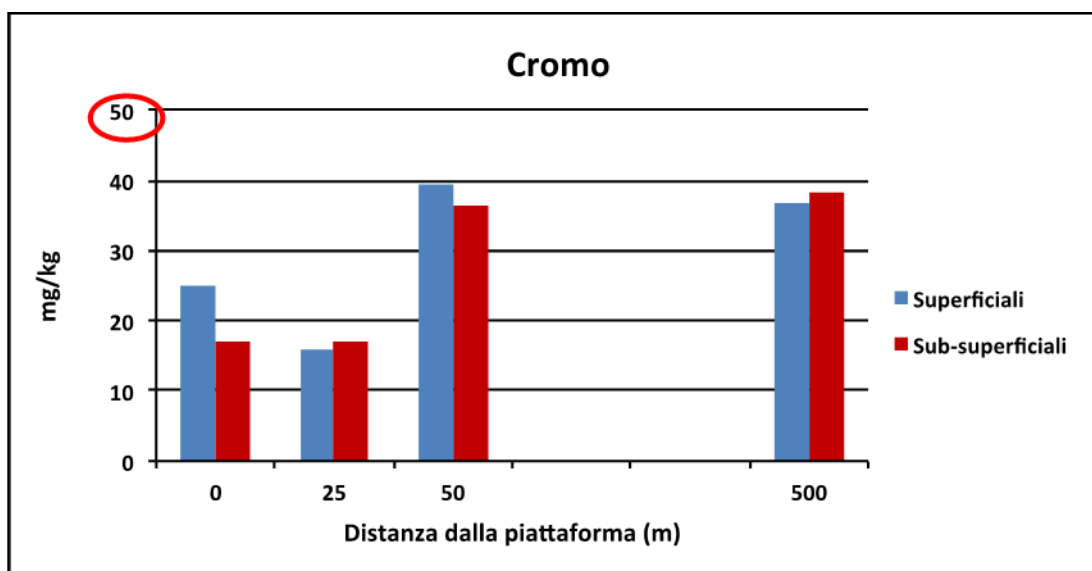


Figura 4.2.2.4 – Concentrazione di Cr (mg/kg) nei sedimenti a distanza crescente dalla piattaforma.

Rame

Le concentrazioni del rame sono comprese in un intervallo piuttosto ristretto (3.17-5.46 mg/kg). Un gradiente di concentrazione crescente si osserva nello strato sub-superficiale con l'aumentare della distanza dalla piattaforma. Le concentrazioni sono inferiori a quelle riportate in letteratura per l'Adriatico (Guerzoni et al., 1984, Giordani et al., 1989, Dolenec et al., 1998, De Lazzari et al., 2004) e a quelle riscontrate nelle precedenti campagne di monitoraggio.

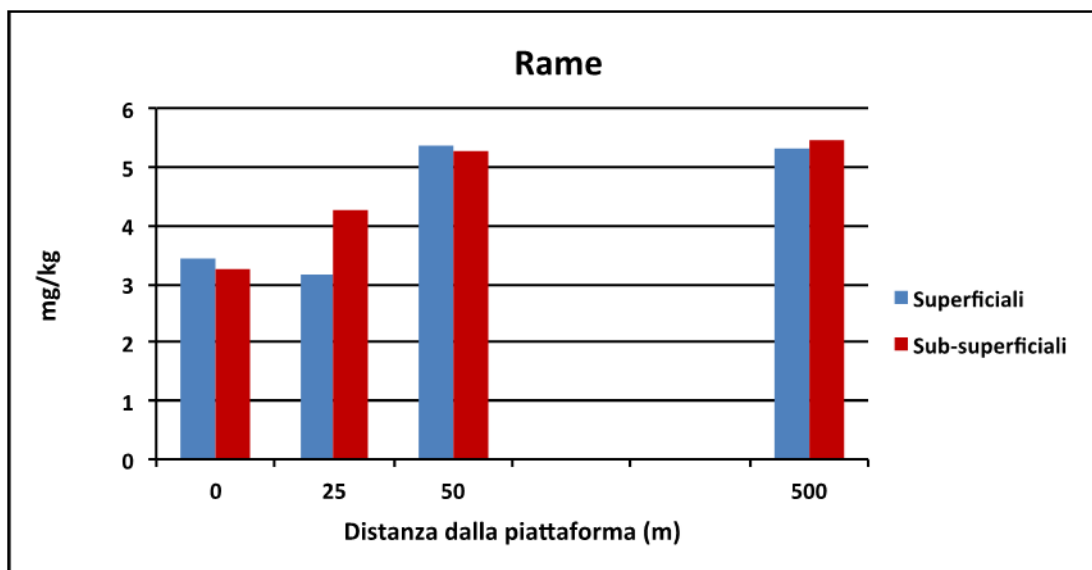


Figura 4.2.2.5 – Concentrazione di Cu (mg/kg) nei sedimenti a distanza crescente dalla piattaforma.

Ferro

Il ferro varia all'interno dell'intervallo 0.93-1.46 %. Anche per questo elemento si osserva un gradiente di concentrazione crescente in funzione della distanza dalla piattaforma negli strati sub-superficiali. I valori sono paragonabili rispetto a quelli riportati per le campagne di monitoraggio pregresse e inferiori ai dati riportati in letteratura per l'Adriatico (Dolenec et al., 1998).

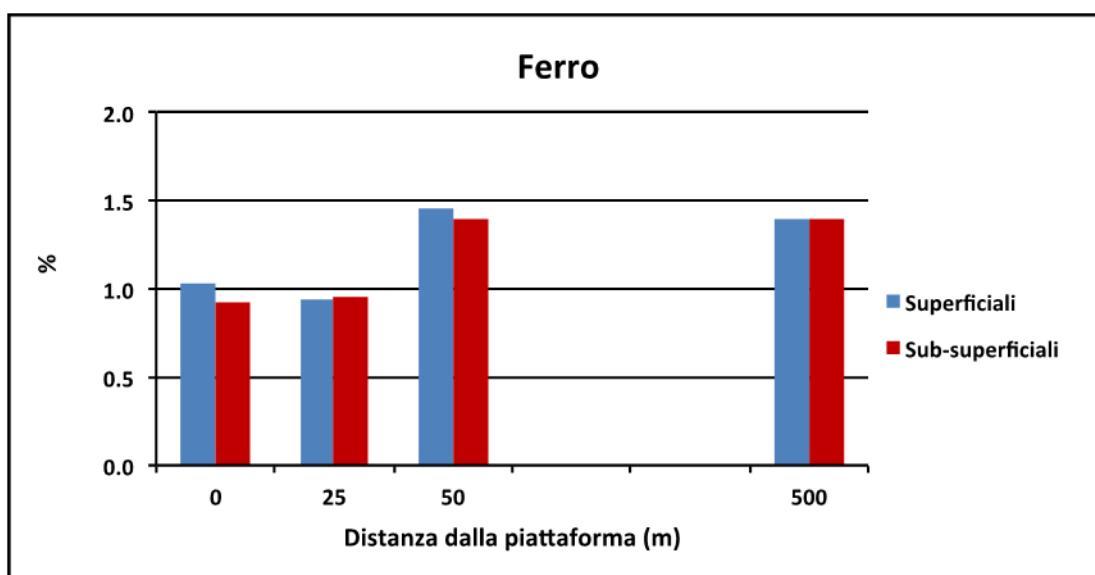


Figura 4.2.2.6 – Concentrazione di Fe (%) nei sedimenti a distanza crescente dalla piattaforma.

Mercurio

Con valori compresi tra 0.011 e 0.017 mg/kg, il mercurio presenta concentrazioni inferiori allo SQA fissato per questo elemento (0.3 mg/kg) in tutti i campioni. Un lieve gradiente di concentrazione crescente si osserva in entrambi gli strati in funzione della distanza dalla piattaforma. I valori riscontrati sono inferiori a quelli riportati in letteratura per l'Adriatico Settentrionale (Guerzoni et al., 1984, Dolenec et al., 1998) e paragonabili o inferiori a quelli osservati nelle campagne di monitoraggio pregresse.

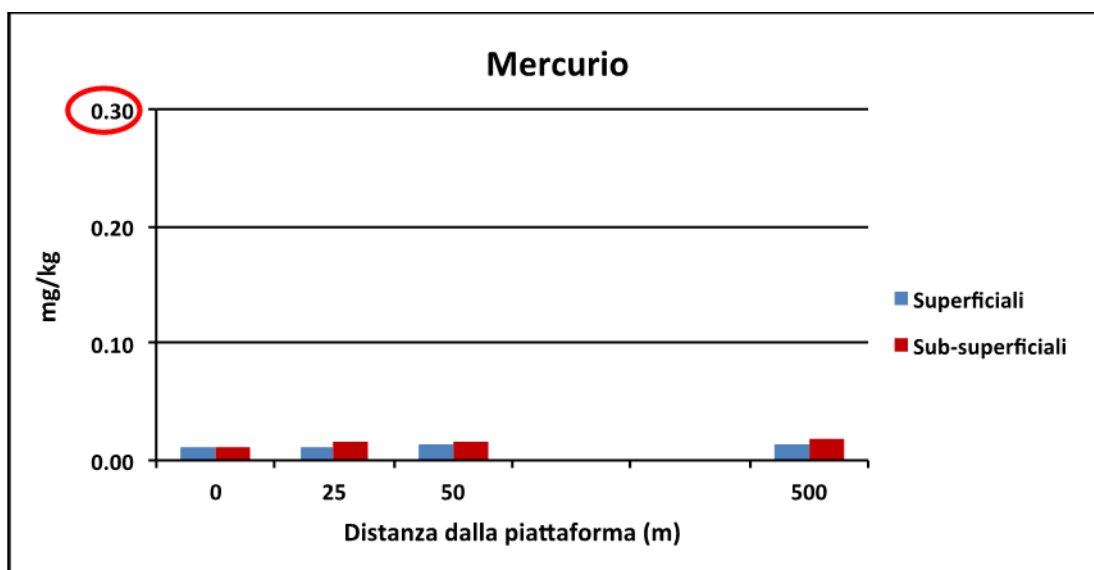


Figura 4.2.2.7 – Concentrazione di Hg (mg/kg) nei sedimenti a distanza crescente dalla piattaforma.

Nichel

Le concentrazioni di nichel variano all'interno dell'intervallo 15.78-29.61 mg/kg in entrambi gli strati analizzati. Tali valori risultano inferiori allo SQA stabilito per questo parametro (30 mg/kg) per tutti i campioni. Come per altri elementi, si osserva un gradiente di concentrazione decrescente in funzione alla distanza dalla piattaforma nello strato sub-superficiale. I valori riscontrati sono inferiori a quelli riportati in letteratura per l'Adriatico (Dolenec et al., 1998, De Lazzari et al., 2004) e confrontabili ai dati riportati da Guerzoni et al. 1984 per i sedimenti offshore e alle pregresse campagne di monitoraggio.

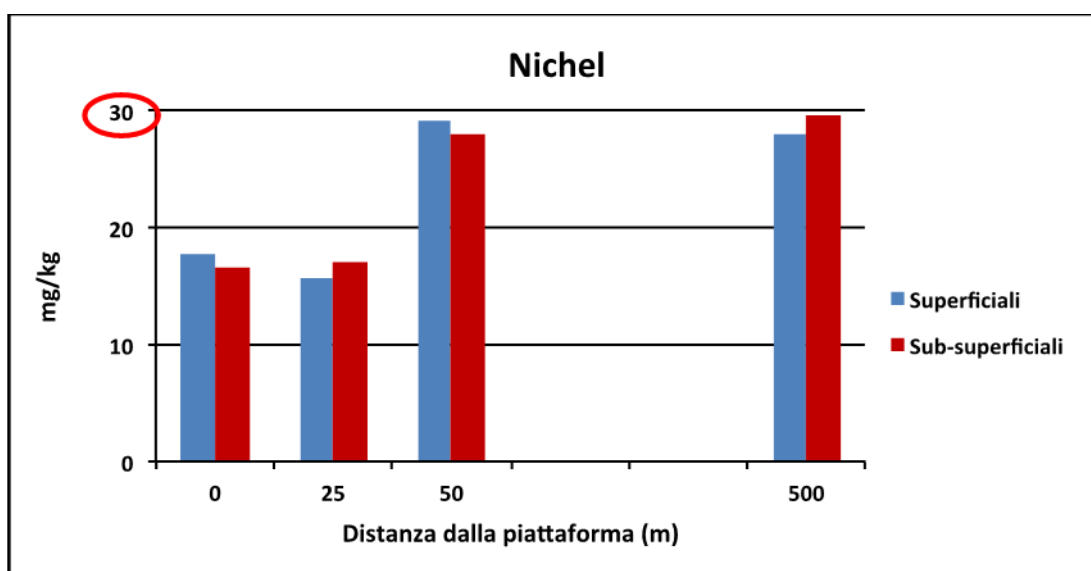


Figura 4.2.2.8 – Concentrazione di Ni (mg/kg) nei sedimenti a distanza crescente dalla piattaforma.

Piombo

I valori del piombo sono compresi tra 5.23 e 9.75 mg/kg e risultano inferiori allo SQA fissato per questo elemento (30 mg/kg) lungo tutto il transetto. Si osserva un gradiente di concentrazione crescente in funzione della distanza dalla piattaforma in entrambi gli strati. Le concentrazioni sono comparabili o inferiori ai valori determinati nelle campagne di monitoraggio pregresse e comparabili con quelli riportati in letteratura per l'Adriatico (Guerzoni et al., 1984, Giordani et al., 1989, Dolenec et al., 1998, De Lazzari et al., 2004).

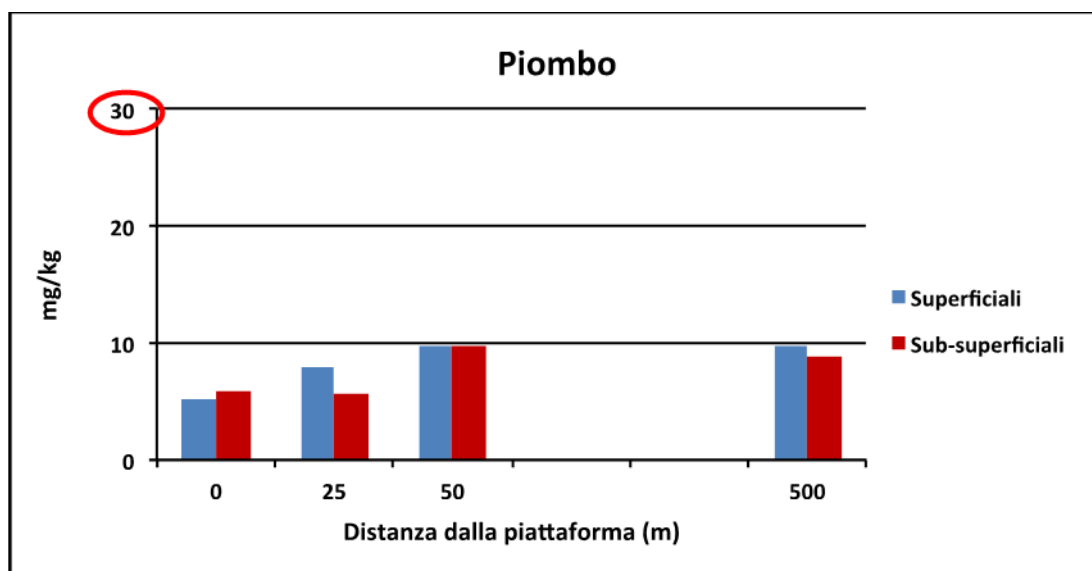


Figura 4.2.2.9 – Concentrazione di Pb (mg/kg) nei sedimenti a distanza crescente dalla piattaforma.

Vanadio

Le concentrazioni di vanadio variano nell'intervallo 13.77-30.49 mg/kg. Anche per questo elemento si evidenzia un gradiente di concentrazione crescente in funzione della distanza dalla piattaforma per gli strati sub-superficiali. Le concentrazioni sono comparabili ai valori determinati nelle campagne di monitoraggio pregresse, inferiori ai dati riportati in letteratura relativi all'Adriatico (Dolenec et al., 1998, De Lazzari et al., 2004) e paragonabili a quanto riportato per i sedimenti offshore da Guerzoni et al., 1984.

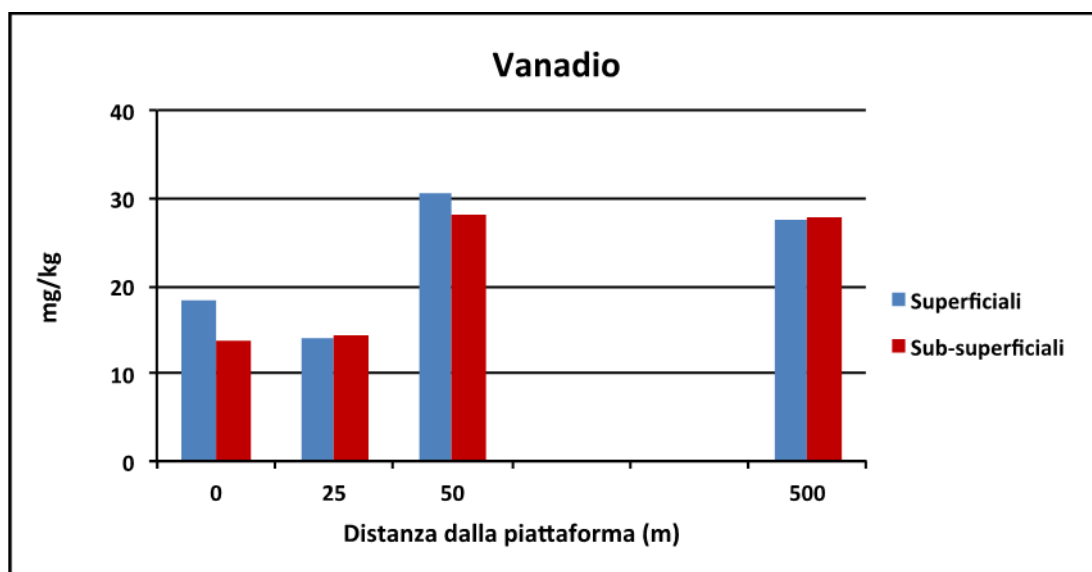


Figura 4.2.2.10 – Concentrazione di V (mg/kg) nei sedimenti a distanza crescente dalla piattaforma.

Zinco

Per quanto riguarda lo zinco, i campioni presentano concentrazioni nell'intervallo 36.62-116.92 mg/kg. Per questo elemento si osserva un gradiente decrescente in funzione della distanza dalla piattaforma per i sedimenti sub-superficiali. I dati risultano comparabili o inferiori a quelli riportati per le campagne di monitoraggio pregresse e, se si esclude il valore più alto osservato nella stazione più prossima alla piattaforma, risultano paragonabili anche alle concentrazioni riportate in letteratura per l'Adriatico (Guerzoni et al., 1984, Giordani et al., 1989, Dolenec et al., 1998, De Lazzari et al., 2004).

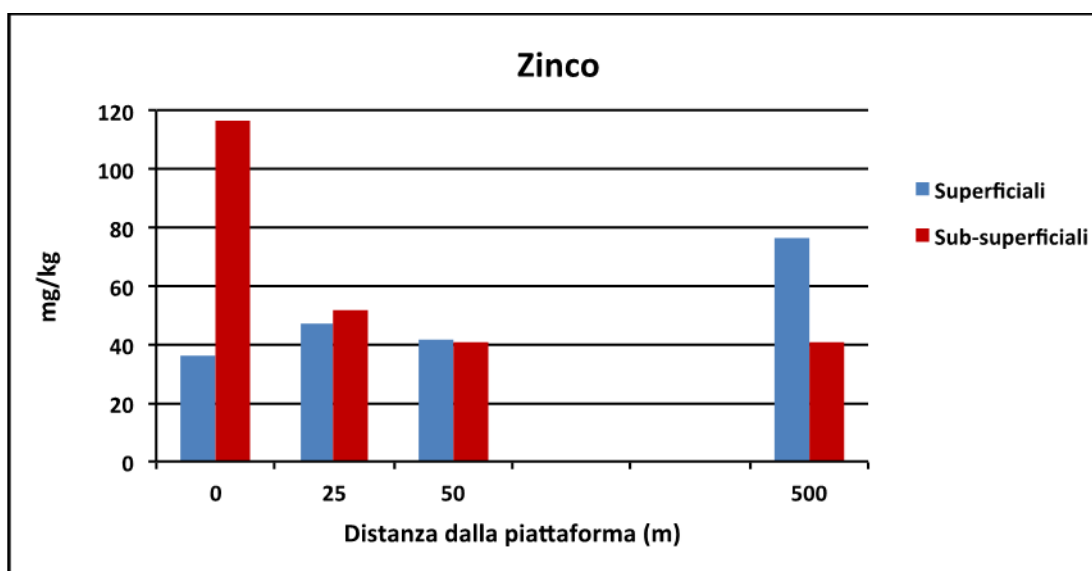


Figura 4.2.2.11 – Concentrazione di Zn (mg/kg) nei sedimenti a distanza crescente dalla piattaforma.

Le analisi relative ai metalli evidenziano un gradiente di concentrazione crescente in funzione della distanza dalla piattaforma negli strati sub-superficiali per bario, cromo, rame, ferro, mercurio, nichel, piombo e vanadio e anche negli strati superficiali per mercurio e piombo. Un gradiente decrescente si osserva negli strati sub-superficiali per zinco.

Per quanto riguarda gli elementi per i quali è stato fissato uno SQA, tutti gli elementi presentano concentrazioni inferiori ai rispettivi SQA in tutti i campioni.

I valori ottenuti dal presente monitoraggio risultano comparabili o inferiori ai dati riportati per le campagne di monitoraggio pregresse e paragonabili o inferiori ai dati di letteratura disponibili per l'Adriatico. Il valore elevato di zinco, sebbene superi i dati riportati in letteratura risulta paragonabile ai valori ottenuti negli anni passati.

In generale, non si osservano criticità per quanto riguarda i metalli pesanti.

4.2.3 IDROCARBURI NEI SEDIMENTI MARINI

Il Piano di Monitoraggio, elaborato secondo le Linee Guida - rev. 2009 - prevede ulteriori indagini nella matrice sedimento, finalizzate alla valutazione di un'eventuale contaminazione da composti idrocarburici tipicamente riscontrabili nelle PFW. Le concentrazioni degli analiti sono riferite al peso secco del sedimento (s.s.); per esigenze analitiche i valori di BTEX e di idrocarburi alifatici volatili sono riportati per peso fresco di sedimento (s.f.). La distribuzione spaziale delle concentrazioni delle diverse sostanze indagate in funzione della distanza dalla piattaforma e dello strato di sedimento campionato è illustrata mediante grafici a barre.

VOC: BTEX, stirene ed idrocarburi alifatici C6-C10 - Rappresentano le componenti più volatili degli idrocarburi indagati; date le loro caratteristiche chimico-fisiche, entrambe le classi di composti tendono alla fase gassosa e, una volta immesse nell'ambiente marino, seguono destini simili, manifestando una minore tendenza all'adsorbimento nella matrice sedimento rispetto alle specie idrocarburiche più pesanti. Di conseguenza le concentrazioni dei VOC nei sedimenti risultano, generalmente, di un ordine di grandezza inferiore agli idrocarburi pesanti.

I BTEX manifestano una più alta solubilità in acqua degli idrocarburi alifatici C6-C10 che, per contro, mostrano una maggiore tendenza alla ripartizione nei sedimenti e negli organismi, come si evince dai valori più alti di Log (Kow)¹ e di Log Koc² (Schwarzenbach et al., 1993).

Nella presente campagna, le concentrazioni dei composti BTEX nel sedimento sono tutte al di sotto del limite di rilevabilità analitico. Assumendo le concentrazioni pari a metà di tale limite, i BTEX nello strato superficiale del sedimento (0-2 cm) risultano compresi tra 10.1 µg/kg s.f. (BAC_2) e 15.3 µg/kg s.f. (BAC_3). Nel sedimento più profondo (8-10 cm) l'intervallo osservato è invece 9.7-15.6 µg/kg s.f., in BAC_3 e BAC_1, rispettivamente.

Anche lo stirene presenta valori al di sotto del limite di rilevabilità in tutti campioni analizzati come evidenziato in Tabella 4.2.3.1. Si osserva un gradiente decrescente lungo il transetto limitatamente

SZN in RTI con CNR, OGS, ambiente, CIBM e CoNISMa

Contratto di servizio di Monitoraggio Marino n. 2500031165 ENI S.p.A. Unità Upstream-DICS

Relazione finale gennaio 2020 inerente le attività eseguite sulla piattaforma Barbara C nell'estate 2019

al sedimento sub-superficiale sebbene solo fino a 50 m dalla piattaforma (Tabella 4.2.3.1; Figura 4.2.3.1). Le concentrazioni di BTEX risultano comparabili ai valori osservati nella campagna del 2018.

¹ BTEX: 2,13-3,18; n-C6-C10: 4,11-6,25. Il Kow, generalmente espresso come LogKow, è una misura della tendenza di una sostanza a ripartirsi nella componente lipidica ovvero al bioaccumulo. Sostanze con valori di $6 > \text{Log Kow} > 3$ si reputano bioaccumulabili.

² BTEX: 8,12-5,57E+02; per i n-C6-C10 2,41E+02-1,94E+05. Il Koc, anch'esso espresso come LogKoc, è il coefficiente di ripartizione di una sostanza tra la fase acquosa e la fase solida (suolo o sedimento), normalizzato rispetto al contenuto di C organico del sedimento

Tabella 4.2.3.1 – Concentrazione ($\mu\text{g/kg s.f.}$) dei BTEX, stirene e degli idrocarburi alifatici C6-C10 nei sedimenti.

BARBARA C			BAC_1 (0-2)	BAC_1 (8-10)	BAC_2 (0-2)	BAC_2 (8-10)	BAC_3 (0-2)	BAC_3 (8-10)	BAC_4 (0-2)	BAC_4 (8-10)
VOC $\mu\text{g/kg s.f.}$	BTEX	Benzene	< 1	< 1.2	< 0.78	< 0.86	< 1.2	< 0.75	< 1.1	< 0.98
		Etilbenzene	< 5.1	< 6	< 3.9	< 4.3	< 5.8	< 3.7	< 5.5	< 4.9
		Toluene	< 5.1	< 6	< 3.9	< 4.3	< 5.8	< 3.7	< 5.5	< 4.9
		m.p-Xilene	< 10	< 12	< 7.8	< 8.6	< 12	< 7.5	< 11	< 9.8
		o - Xilene	< 5.1	< 6	< 3.9	< 4.3	< 5.8	< 3.7	< 5.5	< 4.9
		ΣBTEX^*	13.2	15.6	10.1	11.2	15.3	9.7	14.3	12.7
	Stirene		< 5.1	< 6.0	< 3.9	< 4.3	< 5.8	< 3.7	< 5.5	< 4.9
	$\Sigma\text{C}_6\text{-C}_{10}$		< 170	< 200	< 130	< 140	1000	< 120	< 180	< 160

*Per il calcolo della sommatoria BTEX (ΣBTEX) quando i composti risultano non quantificabili è stato attribuito in maniera cautelativa un valore di concentrazione pari alla metà del LOQ.

Sulla base dell'Ecological Risk Assessment (EPA 2006) i BTEX, sostanze esogene all'ambiente marino, nella presente campagna di monitoraggio non mostrano concentrazioni nei sedimenti degne di nota in termini di pericolosità per l'ecosistema marino. Il documento sopra citato, infatti, riporta valori di riferimento per il rischio ecologico nei sedimenti di $136.6 \mu\text{g/kg}$, $1090 \mu\text{g/kg}$ e $305.37 \mu\text{g/kg}$ rispettivamente per benzene, toluene ed etilbenzene (EPA, 2006); gli isomeri dello xilene non sono contemplati dallo studio dell'EPA.

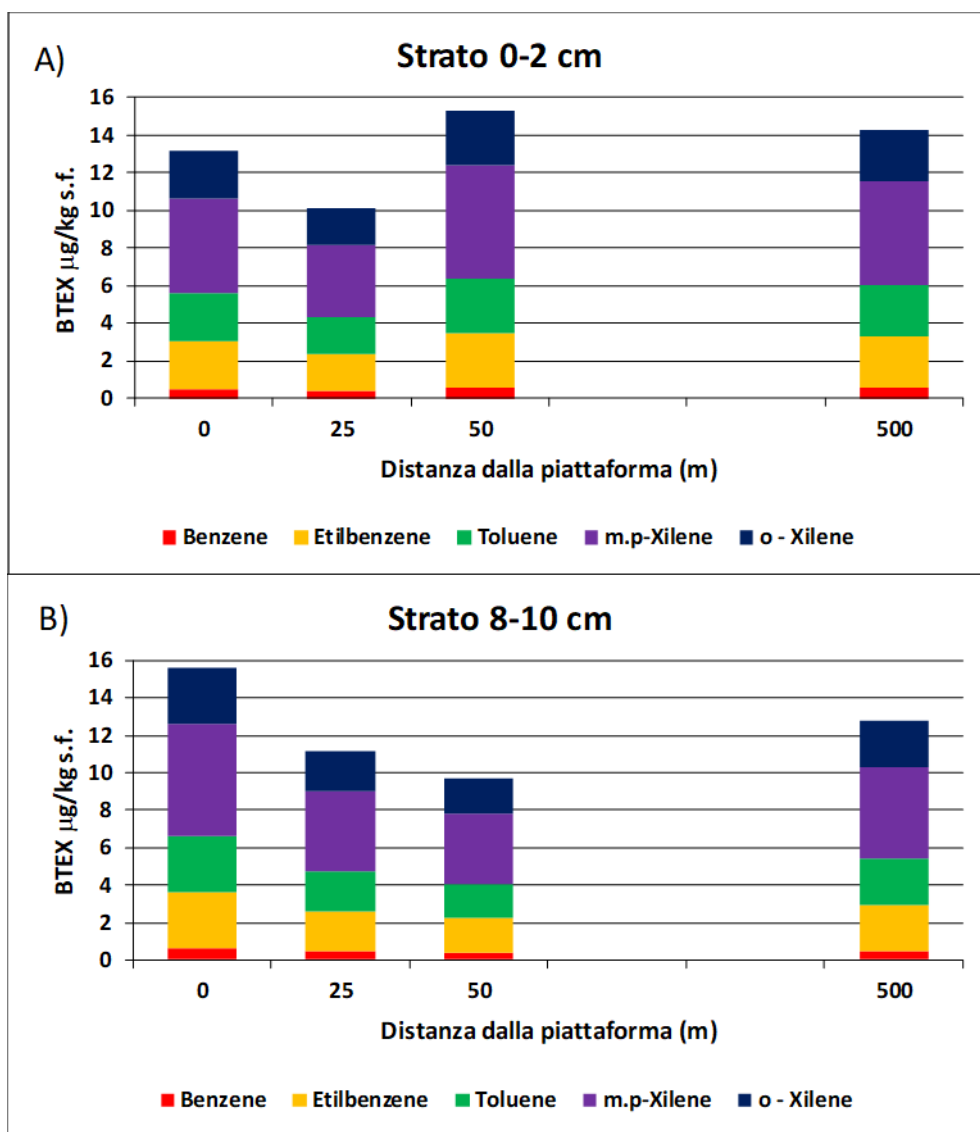


Figura 4.2.3.1 - Concentrazioni di BTEX nei sedimenti a distanza crescente dalla piattaforma. Strato 0-2 cm (A); strato 8-10 cm (B).

I valori di C6-C10 nella presente campagna di monitoraggio risultano al di sotto del limite di rilevabilità analitico in tutte le stazioni fatta eccezione per il sedimento superficiale di BAC_3 dove si osserva un picco di C6-C10 pari a 1 mg/kg s.f.. Assumendo per le altre stazioni i valori di questi composti come pari alla metà del limite di rilevabilità analitico, il minimo stimato nello strato superficiale è pari a 0.065 mg/kg s.f. (BAC_2) mentre quello massimo, pari a 0.09 mg/kg s.f., caratterizza la stazione a 500 m dalla piattaforma. Nel sedimento sub-superficiale le concentrazioni stimate variano tra 0.06 mg/kg s.f. e 0.1 mg/kg s.f., in BAC_3 e in BAC_1, rispettivamente (Figura

4.2.3.2). Non si evidenzia alcun gradiente lungo il transetto in funzione della distanza dalla piattaforma in entrambi gli strati di sedimento. Fatta eccezione per il picco osservato in BAC_3 (0-2), i valori della presente campagna sono comparabili alle concentrazioni riportate nel 2018.

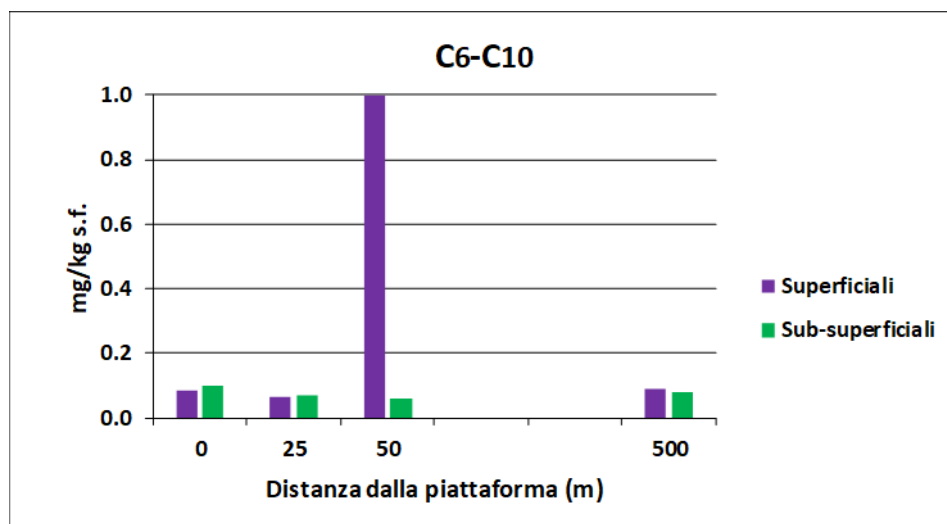


Figura 4.2.3.2 - Concentrazioni di idrocarburi alifatici C₆-C₁₀ (mg/kg s.f.) nei sedimenti a distanza crescente dalla piattaforma.

IDROCARBURI IDROCARBURI ALIFATICI C₁₁-C₄₀ – Le indagini riguardanti gli idrocarburi nei sedimenti sono state condotte quantificando anche gli alifatici C₁₁-C₄₀ (ottenuti come sommatoria delle frazioni di idrocarburi C₁₁-C₂₀ e C₂₁-C₄₀) che, insieme alle determinazioni degli alifatici più leggeri C₆-C₁₀, vanno a ottemperare alle indicazioni delle Linee Guida rispetto all'analisi degli idrocarburi alifatici. Agli idrocarburi aventi catene carboniose più lunghe, generalmente, si attribuisce una genesi legata ad una più recente degradazione della sostanza biologica post-mortem. Infatti, gli n-alcani C₁₅, C₁₇, C₁₉ e C₂₁ sono descritti come componenti importanti di diversi tipi di alghe (macro e micro-alghe) (Clark and Finley, 1973), mentre gli n-alcani C₂₃, C₂₅, C₂₇, C₂₉ e C₃₁ sono associati alle piante vascolari terrestri (tracheofite) (Broman et al., 1987; Colombo et al., 1989). I risultati di queste determinazioni analitiche sono raffigurati in Figura 4.2.3.3. Nella presente campagna di monitoraggio, il contenuto di alifatici C₁₁-C₄₀ risulta contenuto in tutte le stazioni, fatta eccezione per la concentrazione più elevata che viene riportata nel sedimento superficiale della stazione nei pressi della piattaforma (8.9 mg/kg s.s.).

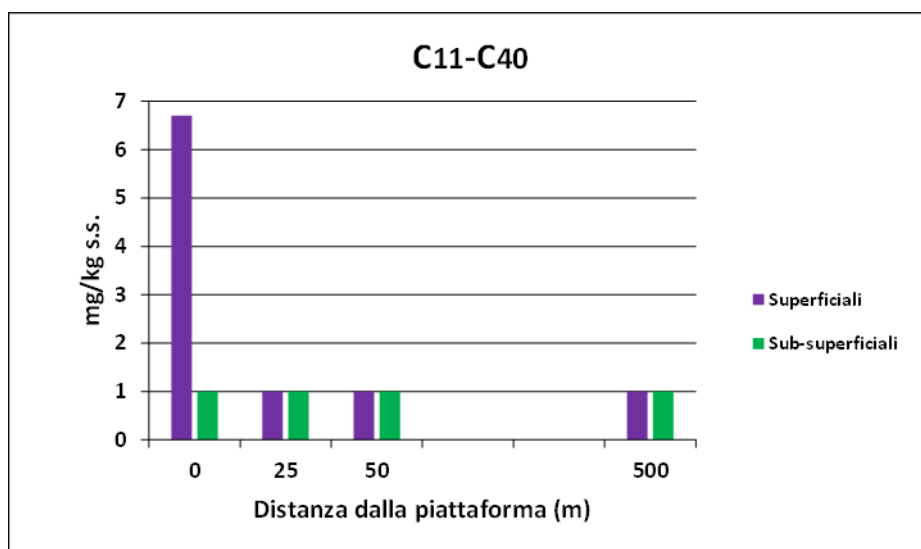


Figura 4.2.3.3 - Concentrazioni degli idrocarburi alifatici C₁₁-C₄₀ (mg/kg s.s.) nei sedimenti a distanza crescente dalla piattaforma.

Pur rappresentando dei potenziali indicatori d'inquinamento derivante dallo scarico delle PFW, gli idrocarburi alifatici non sono di grande rilevanza dal punto di vista ecotossicologico (Connell, W. 1995). Nella normativa nazionale non si rilevano dei valori di riferimento per gli idrocarburi alifatici riguardanti i sedimenti marini. A livello internazionale, l'EPA non include il parametro degli idrocarburi alifatici nella definizione di rischio ecologico nel documento *"Marine Sediment Screening Benchmark" dell'Ecological Risk Assessment*.

In sintesi, dall'analisi dei dati emerge che le concentrazioni degli alifatici C₁₁-C₄₀ sono nel complesso inferiori o comparabili ai valori osservati in aree costiere dell'Adriatico Centrale (Etiope et al. 2014).

IDROCARBURI TOTALI E CARBONIO ORGANICO TOTALE - Le concentrazioni di idrocarburi totali nei sedimenti marini campionati nella presente campagna di monitoraggio e le concentrazioni del carbonio organico totale (TOC) sono riportati in tabella 4.2.3.2. Con concentrazioni che variano tra 1.5 mg/kg s.s. (BAC₄) e 11 mg/kg s.s. (BAC₁), nello strato superficiale gli idrocarburi totali presentano un gradiente decrescente lungo il transetto. Nel sedimento sub-superficiale questi composti risultano invece piuttosto omogenei dal momento che l'intervallo di valori osservato è 1.4-1.9 mg/kg s.s., in BAC₃ e in BAC₁, rispettivamente. Non si osserva pertanto un gradiente lungo il transetto in funzione della distanza dalla struttura.

SZN in RTI con CNR, OGS, ambiente, CIBM e CoNISMa

Contratto di servizio di Monitoraggio Marino n. 2500031165 ENI S.p.A. Unità Upstream-DICS

Relazione finale gennaio 2020 inerente le attività eseguite sulla piattaforma Barbara C nell'estate 2019

Tabella 4.2.3.2 - Concentrazioni degli idrocarburi totali e del carbonio organico totale (TOC) nei sedimenti.

BARBARA C	BAC_1 (0-2)	BAC_1 (8-10)	BAC_2 (0-2)	BAC_2 (8-10)	BAC_3 (0-2)	BAC_3 (8-10)	BAC_4 (0-2)	BAC_4 (8-10)
Idrocarburi Totali (mg/kg s.s.)	11	1.9	4	1.5	3.3	1.4	1.5	1.5
TOC (% peso/peso)	2.7	3.3	2.1	2.7	2.1	1.9	2.8	2.4

I risultati analitici per il TOC determinati nei campioni di sedimento prelevati nell'area di interesse sono riportati anche in Figura 4.2.3.4. Nel sedimento superficiale, i valori di TOC risultano compresi tra 2.1% (BAC_2 e BAC_3) e 2.8% (peso/peso) (BAC_4). Nel sedimento profondo (8-10 cm), invece, le concentrazioni variano tra 1.9 % (BAC_3) e 3.3% (BAC_1). Si evidenzia un gradiente decrescente lungo il transetto limitatamente al sedimento sub-superficiale e fino a 50 m dalla piattaforma. I valori di TOC della presente campagna di monitoraggio risultano comparabili o superiori alle concentrazioni riportate nei sedimenti costieri adriatici (Faganeli et al., 1991; Ogrinc et al., 2005; Giani et al., 2009).

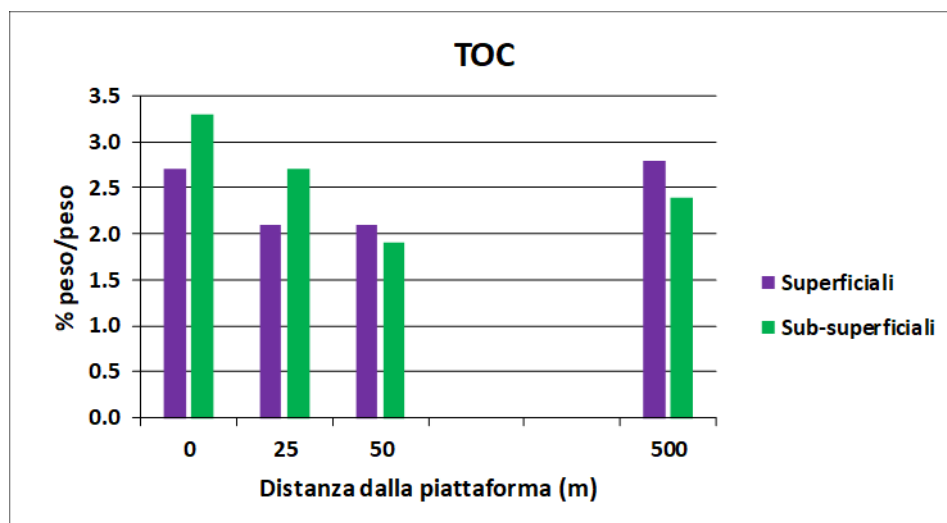


Figura 4.2.3.4 - Concentrazioni del carbonio organico totale (TOC, % p.p.) a distanza crescente dalla piattaforma.

IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI – Nella Tabella 4.2.3.3 sono riportate le concentrazioni dei singoli congeneri di IPA (i 16 IPA elencati nella lista delle sostanze pericolose e prioritarie dell'EPA), degli IPA Totali ($\Sigma 16$ singoli congeneri) e della sommatoria degli idrocarburi policiclici aromatici a basso e alto peso molecolare. Nello strato superficiale, le concentrazioni di IPA totali della presente campagna risultano comprese tra 2.305 $\mu\text{g/kg s.s.}$ (BAC_1) e 17.47 $\mu\text{g/kg s.s.}$ (BAC_3), mentre i valori

osservati nel sedimento sub-superficiale variano tra 2.56 e 21.22 µg/kg s.s. in BAC_1 e in BAC_2, rispettivamente. L'intervallo di valori è inferiore o comparabile a quanto riportato nei monitoraggi pregressi.

Gli IPA a basso peso molecolare risultano al di sotto dei limiti di rilevabilità analitici in quasi tutte le stazioni fatta eccezione per il naftalene che, invece, presenta sempre concentrazioni al di sopra di tale limite tranne che nel sedimento sub-superficiale di BAC_1. Sebbene con concentrazioni nel complesso piuttosto contenute, a determinare il contenuto di IPA totali concorrono principalmente i congeneri ad alto peso molecolare. In entrambi gli strati di sedimento della stazione nei pressi della piattaforma, tutti gli IPA ad alto peso molecolare presentano concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità analitico.

Tabella 4.2.3.3 - Concentrazioni (µg/kg s.s.) degli Idrocarburi Policiclici Aromatici rilevate nei sedimenti marini. Standard di Qualità Ambientale (SQA) degli IPA nei sedimenti tratti dal DM 260/2010 e DLgs 172/2015. Valori di riferimento TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level) per la valutazione del rischio ecologico nei sedimenti marini (Canadian Environmental Quality Guidelines (CEQG): Summary Table. 2003; Screening Quick Reference Tables (SQuiRT). 2008. NOAA. US).

BARBARA C	BAC_1 (0-2)	BAC_2 (0-2)	BAC_3 (0-2)	BAC_4 (0-2)	BAC_1 (8-10)	BAC_2 (8-10)	BAC_3 (8-10)	BAC_4 (8-10)	SQA- MA*	TEL	PEL
Naftalene	0.43	0.86	0.85	0.47	< 0.32	0.64	0.98	1.4	35	34.6	391
Acenaftene	< 0.25	< 0.25	0.29	< 0.26	< 0.32	0.49	< 0.25	< 0.26		5.87	128
Acenaftilene	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.26	< 0.32	< 0.27	< 0.25	< 0.26		6.71	88.9
Fluorene	< 0.25	< 0.25	0.45	< 0.26	< 0.32	0.48	< 0.25	0.27		21.2	144
Fenantrene	< 0.25	< 0.25	1.4	0.57	< 0.32	2.2	0.77	1.1		86.7	544
Antracene	< 0.25	< 0.25	0.64	< 0.26	< 0.32	1.3	0.29	0.43	24	46.9	245
ΣIPA basso PM**	1.055	1.485	3.755	1.56	0.96	5.245	2.415	3.46		312	1442
Fluorantene	< 0.25	0.45	2.2	0.72	< 0.32	4.2	1	1.4	110	113	1494
Pirene	< 0.25	0.47	2	0.81	< 0.32	3.5	1.1	1.5		153	1398
Benzo (a) antracene	< 0.25	0.36	1.6	0.53	< 0.32	2.1	0.84	1.1		74.8	693
Crisene	< 0.25	0.31	1.3	0.43	< 0.32	1.6	0.87	1.2		108	846
Benzo (b) fluorantene	< 0.25	< 0.25	0.87	0.35	< 0.32	0.68	0.71	1.2	40		
Benzo (k) fluorantene	< 0.25	0.26	1.5	0.44	< 0.32	0.81	0.91	1.3	20		
Benzo (a) pirene	< 0.25	< 0.25	0.82	0.27	< 0.32	1	0.46	0.67	30	88.8	763
Dibenzo (a,h) antracene	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.26	< 0.32	< 0.27	0.26	0.29		6.22	135
Benzo (g,h,i) perilene	< 0.25	0.32	1.5	0.49	< 0.32	0.95	1.1	1.4	55		
Indeno (1,2,3-c,d) pirene	< 0.25	0.32	1.8	0.54	< 0.32	1	1.4	1.5	70		
ΣIPA alto PM**	1.25	2.865	13.715	4.71	1.6	15.975	8.65	11.56		655	6676
Σ IPA totali**	2.305	4.35	17.47	6.27	2.56	21.22	11.065	15.02		1684	16770

*Standard di qualità ambientale espresso come valore medio annuo (SQA-MA). In considerazione della complessità della matrice sedimento il DM ammette, ai fini della classificazione del buono stato chimico uno scostamento pari al 20% del valore riportato in tabella.

** Per il calcolo della sommatoria degli IPA quando i composti risultano non quantificabili è stato attribuito in maniera cautelativa un valore di concentrazione pari alla metà del LOQ.

Nella Figura 4.2.3.5 sono rappresentati i contributi della componente degli IPA più leggera, a due e tre anelli (PM<178), rispetto a quella più pesante, a quattro e cinque anelli (PM>178). Non si osserva alcun gradiente lungo il transetto in funzione della distanza dalla piattaforma in entrambi gli strati di sedimento.

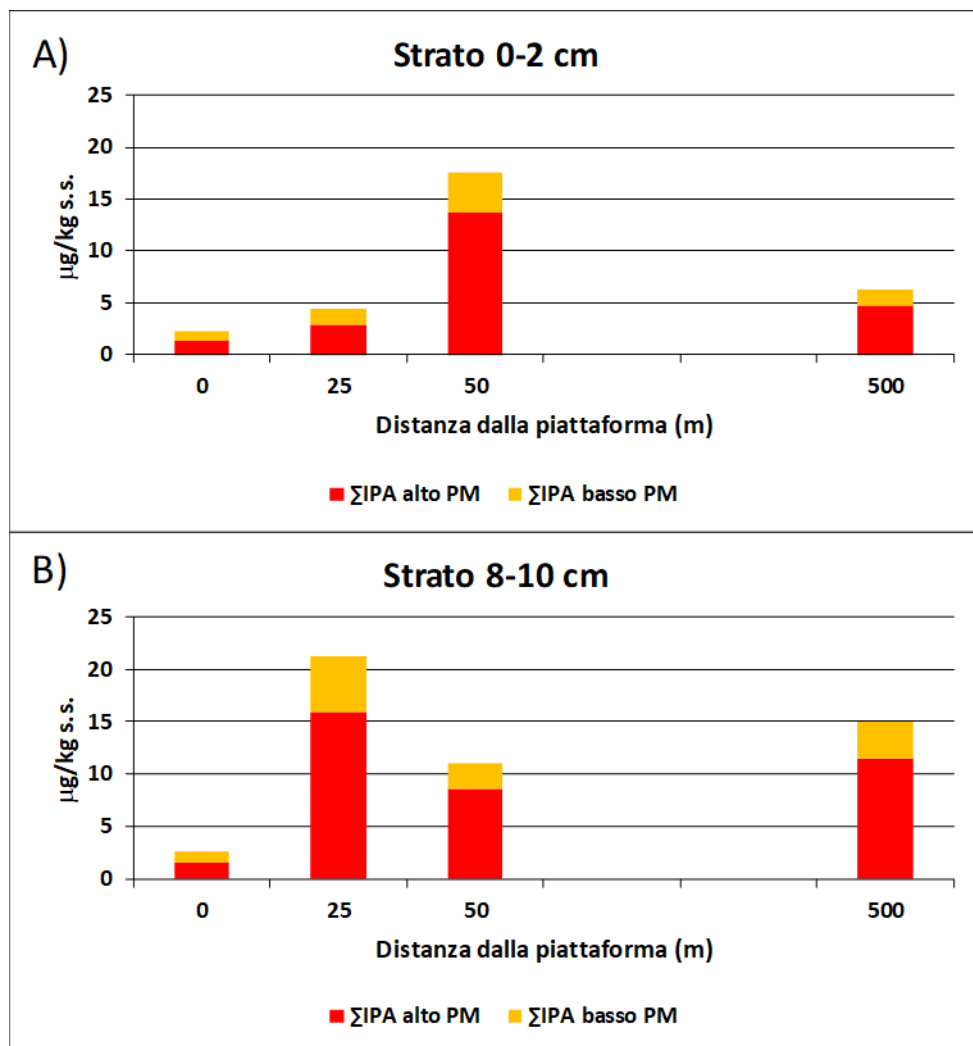


Figura 4.2.3.5 - Concentrazioni degli IPA a distanza crescente dalla piattaforma. Strato 0-2 cm (A); strato 8-10 cm (B).

Ai congeneri “leggeri” e in particolar modo al naftalene, avente la struttura molecolare più semplice tra gli IPA (due anelli benzenici condensati), si attribuisce un’origine prevalentemente petrogenica; infatti, le informazioni presenti nella letteratura scientifica indicano che essi potrebbero essere presenti nelle PFW, come anche nei prodotti petroliferi incombusti (Utvik, 1999; Patin, 1999; ICRAM, 2006; Baumard et al., 1998, 2000; Gogou et al., 2000; Neff, 1996). Gli IPA con PM>178 sono

caratterizzati da struttura molecolare più complessa e hanno un'origine prevalentemente pirogenica, sebbene al pirene si attribuisca anche un'origine fossile (Neff, 1996; Gogou et al., 2000). Nei sedimenti marini, generalmente, gli IPA più "pesanti" sono più abbondanti dei congeneri che costituiscono la componente più leggera, di prevalente origine petrogenica (Baumard et al., 1998, 2000; Gogou et al., 2000; Neff, 1996). I primi, infatti, essendo prodotti principalmente da processi di combustione, sono ormai ubiquitari e diffusi nell'ambiente molto più degli IPA "leggeri" (Baumard et al., 1998, 2000; Gogou et al., 2000; Neff, 1996). Tuttavia, possono far eccezione le zone marine in cui sono presenti attività di estrazione d'idrocarburi, oppure i siti interessati da immissioni accidentali di prodotti petroliferi o da "seepage" naturali d'idrocarburi (Neff et al. 1996). I rapporti di concentrazione tra isomeri, nella fattispecie quelli indicati nella Tabella 4.2.3.4 (An/An+Ph, Fl/Fl+Py e IP/IP+Bghi), possono aiutare a identificare l'origine di una contaminazione da IPA in base alle abbondanze relative delle singole specie. Difatti la natura pirogenica e/o antropogenica di una contaminazione da IPA può essere desunta da un incremento in proporzione dell'isomero meno stabile termodinamicamente, per esempio nel rapporto "Fl/Fl+Py" si prende in considerazione il pirene, rispetto al fluorantene che tra i due è il più stabile e il più abbondante in natura. Gli intervalli di variazione di tali rapporti e la loro associazione alle differenti tipologie di sorgenti sono scaturiti da studi scientifici effettuati in ambiente marino e di transizione e riportati in letteratura (Yunker et al., 2002; Sicre et al., 1987). L'impiego di più indici è funzionale a fornire più elementi a supporto dell'individuazione e indicazione dell'origine della contaminazione.

Tabella 4.2.3.4³ - Rapporti tra congeneri IPA nei campioni di sedimento e loro potenziali sorgenti⁴

PAH Ratio	BAC_1 (0-2)	BAC_2 (0-2)	BAC_3 (0-2)	BAC_4 (0-2)	BAC_1 (8-10)	BAC_2 (8-10)	BAC_3 (8-10)	BAC_4 (8-10)
An/An+Ph	0.50	0.50	0.31	0.19	0.50	0.37	0.27	0.28
Fl/Fl+Py	0.50	0.49	0.52	0.47	0.50	0.55	0.48	0.48
IP/IP+Bghi	0.50	0.50	0.55	0.52	0.50	0.51	0.56	0.52

	An/An+Ph	Fl/Fl+Py	IP/IP+Bghi
Origine petrogenica	< 0.1	< 0.4	< 0.2
Origine pirogenica (combustione)	> 0.1	0.4 – 0.5 prodotti petroliferi	0.2 – 0.5 prodotti petroliferi
		> 0.5 biomassa vegetale e carbone	> 0.5 biomassa vegetale e carbone

³ LEGENDA: valori caratteristici di alcuni rapporti tra congeneri IPA in relazione alla potenziale origine della contaminazione. An = Antracene; Ph = Fenantrene; Fl = Fluorantene; Py = Pirene; IP = Indenopirene; Bghi = Benzo(ghi)perilene. N.C. = valore non calcolato perché scarso recupero del campione.

⁴ Fonti bibliografiche dei rapporti di concentrazione: Fl/Fl+Py and IP/IP+B(ghi), Yunker et al. (2002); An/An+Ph, Brändli et al., 2007.

Come evidenziato cromaticamente nella Tabella 4.2.3.4, i valori degli indici diagnostici suggeriscono un'origine prevalentemente pirogenica degli IPA rilevati nei campioni di sedimento che può essere legata alla combustione sia di prodotti petroliferi che di biomassa vegetale e carbone.

Gli IPA sono considerati dalla normativa nazionale sostanze prioritarie per la classificazione delle acque marino-costiere e per la valutazione della qualità dell'ambiente marino; a tale scopo sono stati elaborati degli Standard di Qualità Ambientale (SQA) per alcuni congeneri nei sedimenti marini (D.M. n. 260 del 8-11-2010 e D.Lgs. n.172 del 13-10-2015).. Inoltre, al fine di avere ulteriori indicazioni circa gli ipotetici effetti sugli organismi marini delle concentrazioni degli IPA analizzati, sono stati presi in considerazione due valori soglia citati nei documenti "Canadian Environmental Quality Guidelines" (CCME, 2003) e "Screening Quick Reference Tables – NOAA" (Buchman M.F., 2008): il TEL (TEL –Threshold Effect Level), definito come il valore al di sotto del quale raramente si possono avere effetti sugli organismi marini, e il PEL (PEL - Probable Effect Level), definito come il valore al di sopra della quale è probabile avere effetti sugli organismi marini. I raffronti con questi ultimi due valori di attenzione (TEL e PEL) sono da considerarsi ad esclusivo titolo informativo e per una valutazione preliminare del potenziale impatto dei contaminati organici analizzati, e non costituiscono dei criteri ufficiali per la definizione dello stato chimico dei sedimenti visto che questi due valori soglia sono stati ottenuti interpolando dati di ecotossicologia relativi a specie non mediterranee mentre a breve saranno disponibili analoghi indici calcolati sulla base di dati relativi a specie che vivono nel Mediterraneo.

Nella presente campagna di monitoraggio, non si riporta alcun superamento dei valori soglia SQA-MA, TEL e PEL per i singoli congeneri e per le sommatorie IPA considerate.

Tabella 4.2.3.5 – Valori di letteratura relativi a IPA in sedimenti marini prelevati in diverse tipologie di sito.

Sito di prelievo	Tipologia di sito	ΣIPA (µg/kg)	Riferimento
Alaska Beaufort Sea	Sedimenti sito offshore	4-20 [#]	Steinhauer, 1992
Mar Mediterraneo - Ustica	Ovest Isola	27 ± 9	Berto et al. 2009
	Nord Isola	19 ± 4	
	Sud est Isola	57 ± 42	
Mar Mediterraneo, Le Planier light house-Francia	Linea di costa	36	Baumard et al. 1998
Mar Mediterraneo, Port Vendres - Francia	Sito esterno all'area portuale	150	Baumard et al. 1998
	Sito interno all'area portuale	6900	
Adriatico Settentrionale*	Sito industriale	12-174	Marcomini et al. 1986
Adriatico Meridionale*	Sito Industriale	302-650	De Simone et al. 1986
Mediterraneo	Sanguinaries Island	26.2	Baumard et al. 1999
Tirreno, Porto Torres	Zona industriale-Raffineria	919	Baumard et al. 2000
Adriatico Settentrionale*	Delta del Po	116-347	Guzzella et al. 1994
Alaska	Sito off shore di 'seepage' naturale	235-1849	Page et al. 1996

[#]L'autrice computa gli IPA a 4 e 5 anelli

*Aree marine interessate a processi di combustione

Da un confronto con i dati di letteratura (Tabella 4.2.3.5) si evidenzia che i valori di IPA totali sono paragonabili a quelli riscontrati in zone scarsamente antropizzate del Mare Mediterraneo (Berto et al. 2009). Sulla base della classificazione proposta da Baumard et al. (1998) che distingue quattro livelli di contaminazione (basso, <100 µg/kg; moderato, 100 – 1000 µg/kg; elevato, 1000–5000 µg/kg; molto elevato, >5000 µg/kg), tutti i campioni analizzati sono caratterizzati da un livello di contaminazione da IPA basso.

4.3 MITILI

I mitili sono comunemente utilizzati come organismi bioindicatori nel monitoraggio dei principali contaminanti chimici. Oltre alle loro caratteristiche di sessilità che li rendono rappresentativi dell'area di campionamento, filtrano quotidianamente grandi volumi di acqua e, non avendo meccanismi di regolazione intracellulare per le concentrazioni delle sostanze tossiche, le loro concentrazioni tissutali possono essere utilizzate per valutare nel tempo e nello spazio variazioni nella biodisponibilità dei principali contaminanti chimici di interesse ambientale.

In questa relazione vengono riportate le concentrazioni misurate in esemplari del mitilo mediterraneo, *Mytilus galloprovincialis*, prelevati dai piloni della piattaforma Barbara B, alle due quote di campionamento. Le analisi effettuate si riferiscono ai metalli in traccia e ad alcune classi di inquinanti organici quali i composti mono-aromatici (BTEX: benzene, toluene, etilbenzene, stirene, xilene), gli idrocarburi volatili (C<10), gli idrocarburi alifatici (C10 – C40) e gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA).

Le concentrazioni vengono riferite al peso secco (p.s.) dei tessuti analizzati per tutti i composti con l'eccezione dei BTEX e degli idrocarburi volatili (C<10), espressi invece in funzione del peso fresco (p.f.). Il rapporto medio tra il peso fresco e quello secco dei tessuti utilizzato per la conversione dei risultati è convenzionalmente considerato pari a 5.

4.3.1 METALLI NEI MITILI

Le concentrazioni medie di metalli in traccia misurate nei mitili di questa piattaforma sono riportate in Tabella 4.3.1.1. In generale e salvo alcune eccezioni, i valori misurati sono tendenzialmente più alti rispetto a quelli misurati nella campagna del 2018 (Tabella 4.3.1.2), ma rientrano comunque all'interno dei range di variazione stagionale osservabili nei mitili provenienti da aree costiere (Tabelle 4.3.1.3-4.3.1.4) (Benedetti et al., 2014; Fattorini et al., 2008).

Concentrazioni più alte del normale si evidenziano tuttavia per alcuni elementi come arsenico (As), bario (Ba) e vanadio (V), confermando di fatto una tendenza già evidenziata in questo sito per As in occasione del precedente monitoraggio (dati 2018, Tabella 4.3.1.2). In particolare, l'arsenico mostra nel 2019 concentrazioni pari a circa 35 µg/g (p.s.), ovvero prossime al margine superiore dell'intervallo naturale, considerando che questo elemento normalmente può variare stagionalmente da poche unità fino a circa 40 µg/g (p.s.); tale variabilità è legata fortemente alle

SZN in RTI con CNR, OGS, ambiente, CIBM e CoNISMa

Contratto di servizio di Monitoraggio Marino n. 2500031165 ENI S.p.A. Unità Upstream-DICS

Relazione finale gennaio 2020 inerente le attività eseguite sulla piattaforma Barbara C nell'estate 2019

condizioni riproduttive, alla disponibilità alimentare e alla salinità. Inoltre, i livelli di questo elemento nei tessuti dei mitili si trovano prevalentemente (se non esclusivamente) sotto forma di composti organici di origine naturale (come arsenobetaina), e assolutamente privi di tossicità.

Anche il bario (Ba) mostra concentrazioni maggiori rispetto ai normali range di variabilità noti per questo elemento, con concentrazioni pari a circa 7 µg/g (p.s.).

Per quanto concerne il vanadio (V), i livelli misurati si approssimano attorno a circa 10 µg/g (s.s.) che corrisponde al margine superiore del normale range di variabilità noto per i mitili nell'Adriatico (Fattorini et al., 2008). Questi valori risultano circa doppi rispetto a quelli misurati nella precedente campagna di monitoraggio (dati 2018); non sono disponibili dati precedenti relativi a questo sito.

I livelli di mercurio (Hg) sono compresi tra circa 0.13 e 0.15 µg/g (p.s.), confermando il trend già osservato in occasione della precedente campagna di monitoraggio (dati 2018). Questi livelli, pur rientrando nella media delle concentrazioni misurabili in popolazioni di mitili di controllo, se riferiti al peso umido (applicando una correzione pari a 5 tra peso umido rispetto al peso secco), potrebbero superare il limite di 0.02 µg/g peso umido (0.100 µg/g peso secco) fissato dalla Comunità Europea come Standard di Qualità Ambientale (SQA) per questo elemento nel biota, valore recepito a livello nazionale dal D. Lgs 172/2015. Tale valore, che risulta addirittura più basso del limite fissato per l'edibilità di questi organismi, è oggetto di critiche da parte della comunità scientifica in quanto inadeguato per il biota del Mediterraneo che presenta valori basali di riferimento tipicamente più elevati anche in aree non soggette ad alcuna forma di impatto antropico. A conferma di ciò, i valori di mercurio misurati nei tessuti dei mitili della piattaforma Barbara C sono lontani dal limite di riferimento fissato per il consumo alimentare di questi organismi (Direttiva 2001/22/CE, Hg 0.5 µg/g p.f., corrispondente a circa 2.5 µg/g p.s. considerando il fattore di conversione 5 per peso umido /peso secco). In questo senso, i valori non denotano alcuna forma di impatto. Sempre in riferimento ai limiti di riferimento disponibili per il consumo umano, le concentrazioni di cadmio (Cd) e piombo (Pb) risultano sempre inferiori al valore fissato rispettivamente a 1 ed 1.5 µg/g p.f. (corrispondenti a circa 5 e 7.5 µg/g p.s.) considerando un fattore di conversione medio peso umido /peso secco pari a 5 (Direttiva 2001/22/CE).

Le concentrazioni degli altri elementi non mostrano variazioni degne di nota rispetto ai normali range di fluttuazione stagionale noti per i mitili provenienti da aree di riferimento.

Le concentrazioni dei metalli non hanno evidenziato differenze di rilievo in funzione della profondità di campionamento degli organismi, e i risultati ottenuti nella campagna del 2019

risultano paragonabili a quelli misurati negli organismi prelevati dallo stesso sito negli anni precedenti, rappresentati graficamente nelle Figure 4.3.1.1 – 10.

Tabella 4.3.1.1 - Concentrazione di metalli nei tessuti di mitili. Campagna 2019

Prof. m	As µg/g s.s.	Ba µg/g s.s.	Cd µg/g s.s.	Cr µg/g s.s.	Cu µg/g s.s.	Fe µg/g s.s.	Hg µg/g s.s.	Ni µg/g s.s.	Pb µg/g s.s.	V µg/g s.s.	Zn µg/g s.s.
Sup	35,02	7,81	1,93	1,85	4,80	117,84	0,13	3,07	< 1,2	10,10	196,50
Prof	35,54	7,49	2,12	1,34	5,03	125,38	0,15	3,32	< 1,2	10,87	210,38

Tabella 4.3.1.2 - Concentrazione di metalli nei tessuti di mitili. Campagna 2018

Prof. m	As µg/g s.s.	Ba µg/g s.s.	Cd µg/g s.s.	Cr µg/g s.s.	Cu µg/g s.s.	Fe µg/g s.s.	Hg µg/g s.s.	Ni µg/g s.s.	Pb µg/g s.s.	V µg/g s.s.	Zn µg/g s.s.
Sup	27,93	1,00	1,079	0,67	2,66	57,34	0,075	1,36	< 1,2	2,17	102,07
Prof	29,06	0,98	0,694	0,59	2,71	49,19	0,078	< 1,2	< 1,2	1,62	81,58

Tabella 4.3.1.3 - Concentrazione media dei metalli, nella stagione estiva, in una popolazione di mitili di riferimento dal sito costiero di Portonovo. (da relazione ISPRA, 2018).

Metalli (µg/g)	2002	2003	2004	2005	2016	2017
As	37,6±8,33	10,9±1,03	11,7±2,88	10,8±2,00	16,38	14,64±0,24
Ba	3,43±1,20	1,51±0,327	1,82±0,512	2,07±0,329	0,89	1,68±0,28
Cd	0,421±0,136	0,681±0,154	0,777±0,138	0,440±0,0118	0,80	0,74±0,04
Cr	0,761±0,212	0,652±0,107	0,388±0,116	0,456±0,120	1,15	1,87±0,28
Cu	4,50±0,416	3,02±0,634	3,63±0,666	1,08±0,163	4,26	3,98±0,23
Fe	158±31,8	177±30,4	166±34,3	58,6±15,7	195,32	336,54±52,30
Hg	0,032±0,009	0,023±0,005	0,023±0,005	0,022±0,005	0,03	0,056±0,001
Ni	2,64±1,01	1,78±1,03	1,98±1,03	1,87±0,334	1,99	2,00±0,32
Pb	1,03±0,400	0,553±0,170	0,819±0,207	0,292±0,021	0,51	0,81±0,09
Se	1,78±0,276	1,70±0,281	2,00±0,344	2,04±0,426	2,40	4,12±0,63
Zn	23,2±15,7	40,5±7,90	105±26,2	56,3±16,9	125,66	76,40±4,27

Tabella 4.3.1.4 - Concentrazione media dei metalli arsenico e mercurio in una popolazione di mitili di riferimento in vari siti dell'Adriatico (da relazione ISPRA, 2018).

Sito di campionamento	Periodo di campionamento	Hg µg/g s.s.	As µg/g s.s.
Porto Cesareo (Ionian Sea)	September-October 2009	0,12 ± 0,01	2,7 ± 2,17
Torre Colimena (Ionian Sea)	September-October 2009	0,31 ± 0,03	60,36 ± 7,21
Saline (Adriatic Sea)	September-October 2009	0,14 ± 0,02	17,12 ± 1,03
Torre Canne (Adriatic Sea)	September-October 2009	0,12 ± 0,01	26,31 ± 2,05
Tremi (Adriatic Sea)	September-October 2009	0,13 ± 0,01	35,21 ± 2,98

Dall'analisi complessiva dei risultati, le concentrazioni dei metalli in traccia misurate nei mitili durante questa campagna risultano piuttosto simili rispetto alla serie temporale dei dati acquisiti nel corso delle campagne di monitoraggio effettuate fino al 2017 per rame (Figura 4.3.1.1), piombo (Figura 4.3.1.2), cromo (Figura 4.3.1.3), arsenico (Figura 4.3.1.4), mercurio (Figura 4.3.1.5), bario (Figura 4.3.1.6), cadmio, (Figura 4.3.1.7), ferro (Figura 4.3.1.8), nichel (Figura 4.3.1.9) e zinco (Figura 4.3.1.10).

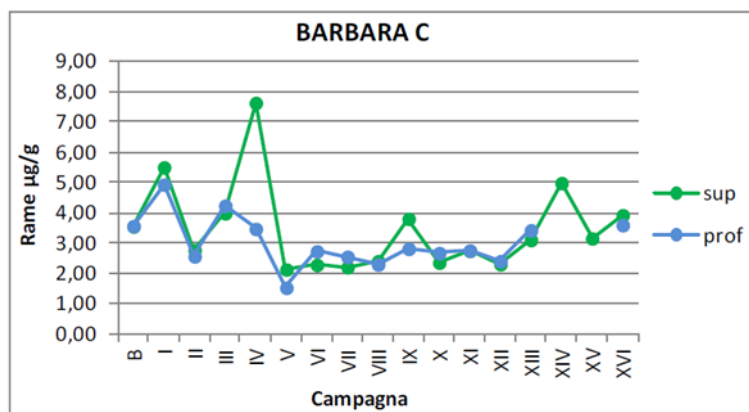


Figura 4.3.1.1 - Concentrazione di rame -Cu [µg/g] nei tessuti di mitili. Campagne: novembre 2000 (Bianco)- aprile 2001 - agosto 2001- settembre 2002 - agosto 2003 – settembre 2004 – agosto 2005– agosto 2006 – luglio 2007 – agosto 2008- agosto 2009 – agosto 2010 – agosto 2011 – agosto 2012– luglio 2013– giugno 2014 – ottobre 2015 – luglio 2016 – giugno 2017 (da relazione ISPRA, 2018).

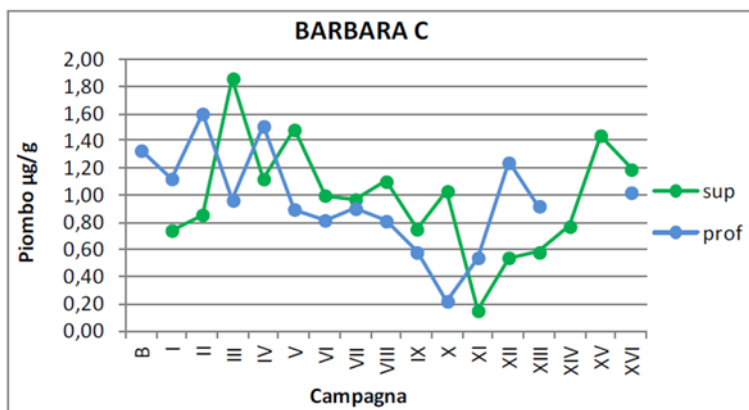


Figura 4.3.1.2 - Concentrazione di piombo – Pb [µg/g] nei tessuti di mitili. Campagne: novembre 2000 (Bianco)- aprile 2001 - agosto 2001- settembre 2002 - agosto 2003 – settembre 2004 – agosto 2005– agosto 2006 – luglio 2007 – agosto 2008- agosto 2009 – agosto 2010 – agosto 2011 – agosto 2012– luglio 2013– giugno 2014 – ottobre 2015– luglio 2016 – giugno 2017 (da relazione ISPRA, 2018).

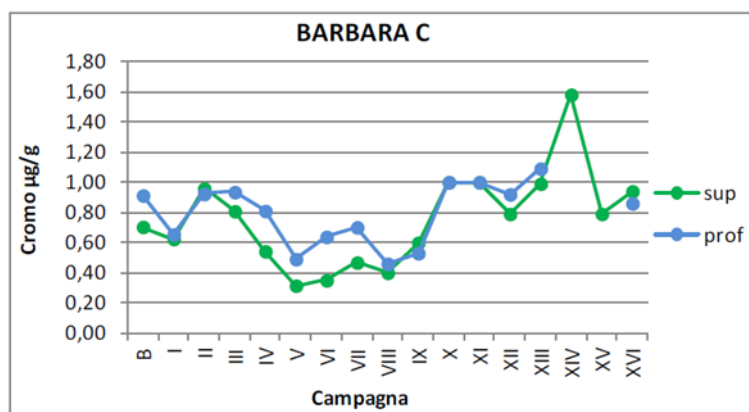


Figura 4.3.1.3 - Concentrazione di Cromo - Cr [µg/g] nei tessuti di mitili. Campagne: novembre 2000 (Bianco)- aprile 2001 - agosto 2001- settembre 2002 - agosto 2003 – settembre 2004 – agosto 2005– agosto 2006 – luglio 2007 – agosto 2008- agosto 2009 – agosto 2010 – agosto 2011 – agosto 2012– luglio 2013– giugno 2014 – ottobre 2015– luglio 2016 – giugno 2017 (da relazione ISPRA, 2018).

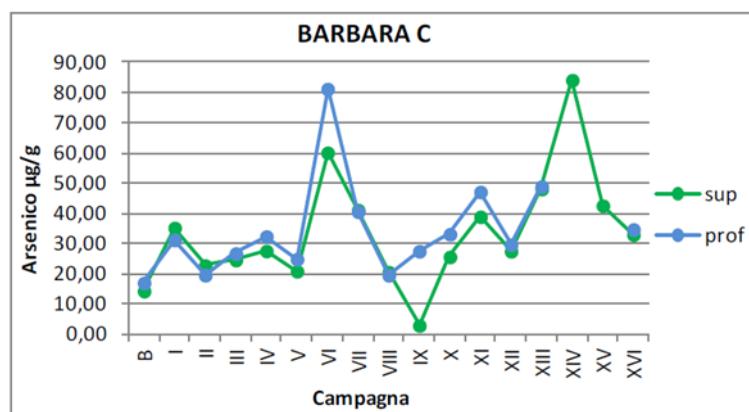


Figura 4.3.1.4 - Concentrazione di arsenico - As [µg/g] nei tessuti di mitili. Campagne: novembre 2000 (Bianco)- aprile 2001 - agosto 2001- settembre 2002 - agosto 2003 – settembre 2004 – agosto 2005– agosto 2006 – luglio 2007 – agosto 2008- agosto 2009 – agosto 2010 – agosto 2011 – agosto 2012– luglio 2013– giugno 2014 – ottobre 2015– luglio 2016 – giugno 2017 (da relazione ISPRA, 2018).

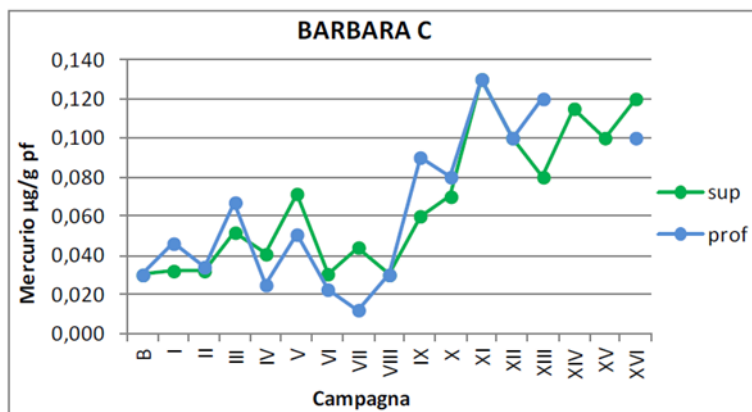


Figura 4.3.1.5 - Concentrazione di mercurio - Hg [µg/g] nei tessuti di mitili. Campagne: novembre 2000 (Bianco)- aprile 2001 - agosto 2001- settembre 200 - agosto 2003 – settembre 2004 – agosto 2005– agosto 2006 – luglio 2007 – agosto 2008- agosto 2009 – agosto 2010 – agosto 2011 – agosto 2012– luglio 2013– giugno 2014 – ottobre 2015– luglio 2016 – giugno 2017 (da relazione ISPRA, 2018).

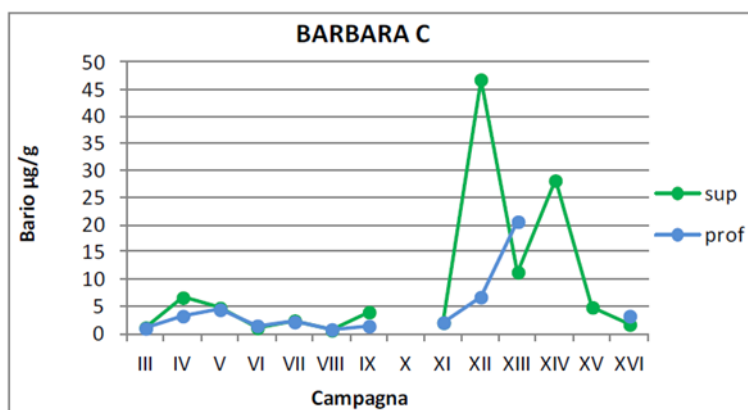


Figura 4.3.1.6 - Concentrazione di bario -Ba [µg/g] nei tessuti di mitili. Campagne: settembre 2004 – agosto 2005– agosto 2006 – luglio 2007 – agosto 2008- agosto 2009 – agosto 2010 – agosto 2011 – agosto 2012– luglio 2013– giugno 2014 – ottobre 2015– luglio 2016 – giugno 2017 (da relazione ISPRA, 2018).

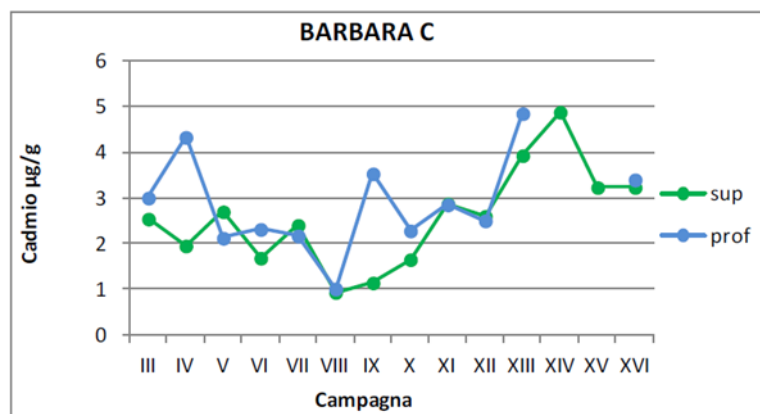


Figura 4.3.1.7 - Concentrazione di cadmio -Cd [µg/g] nei tessuti di mitili. Campagne: settembre 2004 – agosto 2005– agosto 2006 – luglio 2007 – agosto 2008- agosto 2009 – agosto 2010 – agosto 2011 – agosto 2012– luglio 2013– giugno 2014 – ottobre 2015– luglio 2016 – giugno 2017 (da relazione ISPRA, 2018).

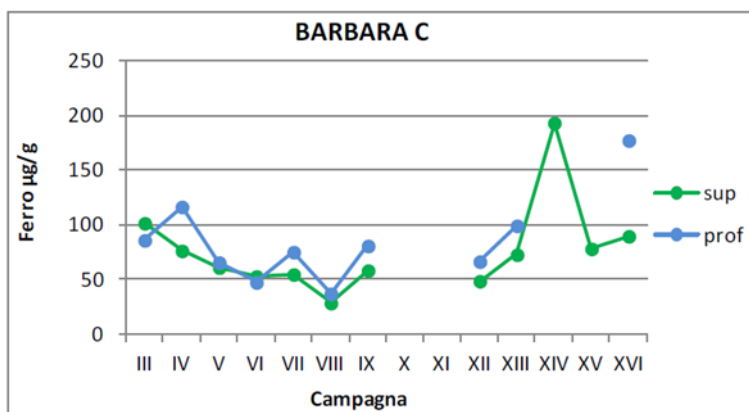


Figura 4.3.1.8 - Concentrazione di ferro -Fe [µg/g] nei tessuti di mitili. Campagne: settembre 2004 – agosto 2005– agosto 2006 – luglio 2007 – agosto 2008- agosto 2009 – agosto 2010 – agosto 2011 – agosto 2012– luglio 2013– giugno 2014 – ottobre 2015– luglio 2016 – giugno 2017 (da relazione ISPRA, 2018).

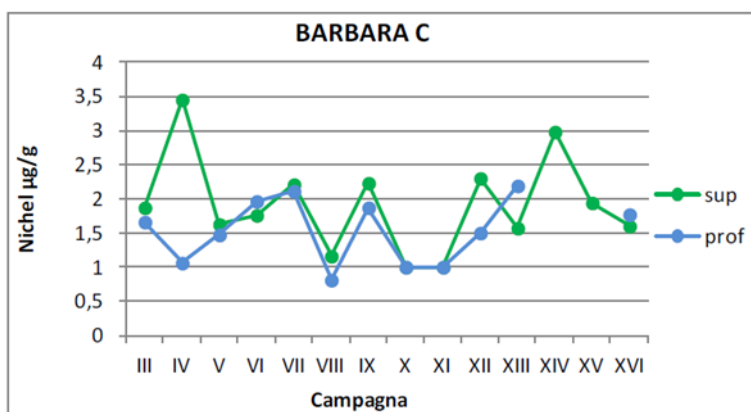


Figura 4.3.1.9 - Concentrazione di nichel -Ni [µg/g] nei tessuti di mitili. Campagne: settembre 2004 – agosto 2005– agosto 2006 – luglio 2007 – agosto 2008- agosto 2009 – agosto 2010 – agosto 2011 – agosto 2012– luglio 2013– giugno 2014 – ottobre 2015– luglio 2016 – giugno 2017 (da relazione ISPRA, 2018).

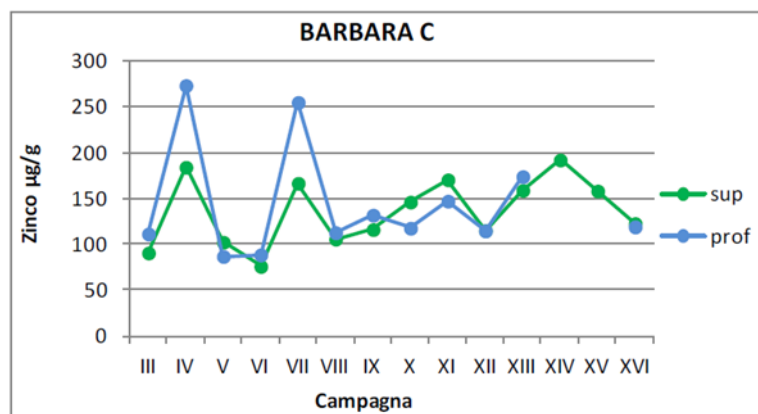


Figura 4.3.1.10 - Concentrazione di zinco -Zn [µg/g] nei tessuti di mitili. Campagne: settembre 2004 – agosto 2005– agosto 2006 – luglio 2007 – agosto 2008- agosto 2009 – agosto 2010 – agosto 2011 – agosto 2012 – luglio 2013 – giugno 2014 – ottobre 2015– luglio 2016– giugno 2017 (da relazione ISPRA, 2018).

In conclusione, possiamo affermare che i risultati delle analisi sul bioaccumulo dei metalli in traccia nei mitili campionati nel 2019 hanno evidenziato che:

- I valori di concentrazione dei **metalli in traccia**, salvo alcune eccezioni, sono all'interno dei normali range di variabilità stagionale. Non si evidenziano pertanto fenomeni di aumentata biodisponibilità per i vari elementi misurati, in funzione della profondità o dei precedenti anni di campionamento.
- L'**arsenico** (As), il **cadmio** (Cd) ed il **vanadio** (V) mostrano concentrazioni che si approssimano o risultano appena maggiori rispetto ai margini superiori di variabilità stagionale noti per questi elementi, confermando un trend già osservato in precedenza (dati 2018).

4.3.2 CONTAMINANTI ORGANICI NEI MITILI

Le concentrazioni di contaminanti organici, tra i quali idrocarburi policiclici aromatici (IPA), idrocarburi mono aromatici (BTEX: benzene, etilbenzene, toluene, stirene e xilene), idrocarburi alifatici volatili (C<10) ed idrocarburi alifatici semivolatili (C10-C40), sono disponibili nella Tabella 4.3.2.5. Il valore relativo alla sommatoria degli IPA è stato invece calcolato utilizzando il metodo medium bound e lower bound, in cui gli addendi la cui determinazione ha fornito un risultato inferiore al loro limite di quantificazione vengono considerati, ai fini della somma, pari a metà del loro RL/LOQ.

Le concentrazioni di idrocarburi policiclici aromatici (IPA), nella maggior parte dei casi risultano misurabili e degne di nota. La sommatoria degli IPA totali risulta pari a circa 2000 ng/g (p.s.) nei

tessuti dei mitili ottenuti in superficie e circa 2800 ng/g (p.s.) in quelli prelevati dalla quota profonda. Il contributo degli IPA a basso peso molecolare (2 e 3 anelli aromatici) è pari a circa 600 e 1000 ng/g (p.s.) rispettivamente nei mitili superficiali e profondi, di conseguenza l'apporto degli IPA ad alto peso molecolare (4 o più anelli aromatici), è pari a circa 1300 e 1800 ng/g (p.s.) rispettivamente nei mitili superficiali e profondi. Gli IPA sono attualmente considerati ubiquitari nell'ambiente marino, e le concentrazioni totali di questi composti normalmente possono variare tra poche decine fino a poche centinaia di µg/kg p.s. nei tessuti di mitili, ove generalmente, in assenza di fenomeni riconducibili a contaminazioni antropiche, i congeneri a basso peso molecolare sono largamente predominanti, mentre il contributo dei composti ad alto peso molecolare è molto scarso o addirittura assente (Bocchetti et al., 2008). In questo senso, i risultati ottenuti, evidenziano non soltanto la presenza di livelli di IPA totali maggiori rispetto ai normali range di variazione per mitili provenienti da aree di riferimento, ma un forte contributo dei congeneri ad alto peso molecolare che suggerisce la sussistenza di fattori antropici che influenzano sensibilmente la biodisponibilità di tali composti nell'area oggetto di studio.

Gli idrocarburi alifatici volatili ($C < 10$) mostrano livelli pari a circa 2700-2800 µg/kg p.s., ed anche questi livelli sono da considerarsi tendenzialmente elevati. La presenza di questi idrocarburi che rappresentano composti volatili che tendono a diminuire e scomparire rapidamente, lascia ipotizzare che possano essersi verificati eventi acuti che hanno alterato la biodisponibilità nei mitili nell'area oggetto di studio.

Per quanto concerne invece le concentrazioni di composti alifatici semivolatili più pesanti (C_{10} - C_{40}), questi sono risultati sempre al di sotto dei limiti di quantificazione (LOQ) disponibili per i metodi utilizzati; il valore relativo alla sommatoria degli idrocarburi totali è stato invece calcolato utilizzando il metodo medium bound, in cui gli addendi la cui determinazione ha fornito un risultato inferiore al loro limite di quantificazione vengono considerati, ai fini della somma, pari a metà del loro RL/LOQ. Questo spiega perché nella Tabella 4.3.2.5 i valori dei C_{10} - C_{40} risultano inferiori al LOQ mentre alla sommatoria è associato un valore numerico.

Un risultato anomalo è stato ottenuto per i composti monoaromatici (BTEx). Il benzene mostra concentrazioni pari a circa 2.9 µg/Kg (p.s.) nei tessuti dei mitili prelevati alla quota profonda, mentre il toluene mostra livelli pari a circa 3.9 µg/Kg (p.s.) negli stessi organismi.

I dati pregressi mostrano livelli bassi per tutti i contaminanti organici nei mitili prelevati negli ultimi anni di campionamento (2015-2018), spesso al di sotto dei rispettivi LOQ. Negli anni precedenti i

valori di questi composti appaiono misurabili, con una certa variabilità in funzione degli anni di campionamento, e talvolta piuttosto elevati come nel periodo compreso tra il 2010 ed il 2014 (Tabella 4.3.2.7).

Nelle Tabelle 4.3.2.8-11 vengono inoltre riportate le concentrazioni di questi composti misurate nei tessuti di mitili di vari siti e disponibili in letteratura. Si confermano piuttosto alte le concentrazioni di IPA e di idrocarburi volatili C<10, mentre per gli altri composti la frequente mancanza di dati superiori al LOQ non permette di effettuare dei confronti con i dati già disponibili

Tabella 4.3.2.5 - Concentrazione di composti organici nei tessuti di mitili. Campagna 2019

Parametro	Metodica	UM	Sup.	Prof.
Contenuto lipidico	Rapporti ISTISAN 1996/34 pag 41 Met A	% s/s	2,5	5,9
Acenaftene	EPA3541 8270	µg/kg	150	390
Acenaftilene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Antracene	EPA3541 8270	µg/kg	65	53
Benzo (a) antracene	EPA3541 8270	µg/kg	130	150
Benzo (a) pirene	EPA3541 8270	µg/kg	150	220
Benzo (b) fluorantene	EPA3541 8270	µg/kg	96	140
Benzo (g,h,i) perilene	EPA3541 8270	µg/kg	58	99
Benzo (k) fluorantene	EPA3541 8270	µg/kg	77	120
Crisene	EPA3541 8270	µg/kg	140	180
Fenantrene	EPA3541 8270	µg/kg	270	300
Fluorantene	EPA3541 8270	µg/kg	350	460
Fluorene	EPA3541 8270	µg/kg	69	95
Indeno (1,2,3 - c,d) pirene	EPA3541 8270	µg/kg	64	98
Naftalene	EPA3541 8270	µg/kg	42	190
Pirene	EPA3541 8270	µg/kg	270	340
Dibenzo (a,h) antracene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Dibenzo (a,e) pirene	EPA3541 8270	µg/kg	11	18
Dibenzo (a,h) pirene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
IPA Lower bound	calcolo	µg/kg	1900	2900
IPA Medium bound	calcolo	µg/kg	2000	2900
Benzene	EPA5021 8260	µg/kg	< 1	2,9
Etilbenzene	EPA5021 8260	µg/kg	< 5,2	< 3,2
Toluene	EPA5021 8260	µg/kg	< 5,2	3,9
Stirene	EPA5021 8260	µg/kg	< 5,2	< 3,2
Xilene	EPA5021 8260	µg/kg	< 10	< 6,5
Idrocarburi C<10	EPA5021 8015	µg/kg	2800	2700
Idrocarburi C10-C40	EPA3541 3620 8015	mg/kg	< 45	< 67
Idrocarburi totali		mg/kg	25	36

SZN in RTI con CNR, OGS, ambiente, CIBM e CoNISMa

Contratto di servizio di Monitoraggio Marino n. 2500031165 ENI S.p.A. Unità Upstream-DICS

Relazione finale gennaio 2020 inerente le attività eseguite sulla piattaforma Barbara C nell'estate 2019

Tabella 4.3.2.6 - Concentrazione di composti organici nei tessuti di mitili. Campagna 2018

Parametro	Metodica	UM	Sup.	Prof.
Contenuto lipidico	Rapporti ISTISAN 1996/34 pag 41 Met A	% s/s	3,04	2,55
Acenaftene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Acenaftilene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Antracene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Benzo (a) antracene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Benzo (a) pirene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Benzo (b) fluorantene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Benzo (g,h,i) perilene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Benzo (k) fluorantene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Crisene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Fenantrene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Fluorantene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Fluorene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Indeno (1,2,3 - c,d) pirene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Naftalene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Pirene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Dibenzo (a,h) antracene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Dibenzo (a,e) pirene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Dibenzo (a,h) pirene	EPA3541 8270	µg/kg	< 10	< 10
Benzene	EPA5021 8260	µg/kg	< 10	< 9,7
Etilbenzene	EPA5021 8260	µg/kg	< 50	< 49
Toluene	EPA5021 8260	µg/kg	< 50	< 49
Stirene	EPA5021 8260	µg/kg	< 50	< 49
Xilene	EPA5021 8260	µg/kg	< 100	< 97
Idrocarburi C<10	EPA5021 8015	µg/kg	< 230	< 220
Idrocarburi C10-C40	EPA3541 3620 8015	mg/kg	< 20	< 20
Idrocarburi totali		mg/kg	< 20	< 20

Tabella 4.3.2.7 - Concentrazione di composti organici nei tessuti di mitili.

	Quota	Piattaforma Barbara C 2017	Piattaforma Barbara C 2016	Piattaforma a Barbara C 2015	Piattaforma Barbara C 2014	Piattaforma Barbara C 2013	Piattaforma Barbara C 2012	Piattaforma Barbara C 2011	Piattaforma Barbara C 2010	Piattaforma a Barbara C 2009
Benzene	sup.	2,7	1,5	1,0	0,42	4,4	3,7	7,8	21,0	19,3
	prof.	1,7	c.a.	c.a.	0,47	4,7	3,0	3,0	22,8	20,3
Toluene	sup.	<1,0	<1,0	<1,0	0,20	8,8	7,5	2,3	4,8	27,2
	prof.	<1,0	c.a.	c.a.	0,20	7,2	5,7	1,9	5,1	26,6
Alifatici Σ C6-C10 (ng/g s.f) GC/MS	sup.	12,16	n.d.	n.d.	<100	<100	-	-	-	-
	prof.	n.d.	c.a.	c.a.	<100	<100	-	-	-	-
Alifatici Σ C6-C10 (ng/g s.f) GC/FID	sup.	-	-	-	<100	106	150,1	271,1	502,9	182,8
	prof.	-	-	-	<100	113,3	98,3	190,8	5110	76,7
Alifatici Σ C10-C40 (μ g/g s.s.)	sup.	51,0	78,0	97	307,3	381	190,1	165,2	223,3	204,7
	prof.	50,0	c.a.	c.a.	107,2	324,5	82,8	119,2	124,3	405,7
Σ IPA (con IPA metilati) (ng/g s.s.)	sup.	-	-	-	386,3	37,8	545,5	595,8	619,9	134,7
	prof.	-	-	-	278,9	24,3	527,5	641,5	471,5	233,7
Σ IPA (ng/g s.s.)	sup.	n.d.	6,3	46	213,6	30,0	-	-	543,5	92,8
	prof.	n.d.	c.a.	c.a.	223,5	17,8	-	-	402,4	147,7

n.d.: non determinabile in quanto i singoli analiti che definiscono la sommatoria sono risultati < al LOQ (< 5 ng/g s.s.)

Tabella 4.3.2.8 - Concentrazione media di BTEX, nella stagione estiva, in una popolazione di mitili di riferimento dal sito costiero di Portonovo (da relazione ISPRA, 2018).

ng/g s.f	Porto 6 A (2008)	Porto 6 B (2008)	Porto 6 C (2008)	Porto 6 D (2008)	Porto 8 E (2008)	Porto 8 F (2008)	BP_1M (2016)	BP_1M (2017)
Benzene	11,4	18,9	14,6	16,5	24,2	14,7	<1,0	<1,0
Toluene	10,0	12,3	9,6	12,1	12,4	10,7	<1,0	<1,0

Tabella 4.3.2.9– Valori di C10-C40 nei mitili in vari siti (da relazione ISPRA, 2018).

Sito	Tipologia del sito	IPA (ng/g) p.s.	Riferimenti
Mare del Nord	Installazione petrolifera offshore	27,2-184,98	<i>Utvik et al., 1999</i>
Italia	Installazione petrolifera offshore (Piattaforma Emilio)	53-118	<i>Relazione tecnica Emilio (ICRAM 2006)</i>
Italia	Installazione petrolifera offshore (Piattaforma Emilio)	27-120	<i>Relazione tecnica Emilio (ICRAM 2005)</i>
Italia	Installazione petrolifera offshore (Piattaforma Emilio)	63-265	<i>Relazione tecnica Emilio (ICRAM, 2004)</i>
Italia	Installazione petrolifera offshore (Piattaforma Emilio)	51-150	<i>Relazione tecnica Emilio (ICRAM, 2003)</i>
Venezia	Canale	4800-9800	<i>Dana L. Wetzel et al. (2004)</i>
	Acque parzialmente chiuse	4000	
	Mare aperto	< 100	
Le Planier lighthouse (Francia)	Isola Sito Remoto	79,6	<i>P.Baumard et al. (1998)</i>
Cap Roig (Francia)	Ebro delta	25,1	
Porto di Barcellona	Impianto di raffineria del petrolio	336	
Porto di Barcellona	Fuori dall'impianto di raffineria del petrolio	60	
Carteau (Francia)	Baia del sito di raffinazione del Petrolio	48	
Porto di Vendres (Francia)	Area altamente urbanizzata	337	
Calella (Francia)	Area leggermente urbanizzata	82,2	
Cap de Salou (Francia)	Area Urbanizzata	51,0	

Tabella 4.3.2.10 – Valori di IPA nei mitili prelevati in vari siti (da relazione ISPRA, 2018).

Sito	Tipologia del sito	IPA (ng/g) p.s.	Riferimenti
Coste Portoghesi (NW Atlantic)	Vari siti costieri	124 - 550	I. Lima et al.(2007)
Coste Portoghesi (south)	Vari siti costieri	2.300 – 4.500	A. Serafim et al. (2008)
Danimarca	Aree costiere	fino a 500	K. Granby et al.(1995)
Coste Francesi	Aree costiere da mediamente a molto inquinate	1.000 - 20.000	P.Baumard et al.(1998)
Adriatico Golfo di Rijeca (Croazia)	Aree costiere	250 - 750	N.Bihari et al.(2007)
Alto Adriatico	Aree costiere	90 - 500	M. Solé et al.(2000)
Coste Spagnole (Mediterraneo)	Aree costiere	50 - 500	VM. León et al.(2013)
Coste Basche (Galizia)	Vari siti costieri	150-400	I. Marigómez et al.(2013)
Tirreno	Pozzuoli, stagionale	400 - 900	M. Perugini (2007)
Tirreno	Golfo di Napoli	1.000 - 1.500	Amodio Cocchieri et al.(2003)
Coste Spagnole (NW)	Aree costiere	50 - 500	L. Viñas et al.(2012)
Coste Spagnole (NW)	Sito industrializzato	Oltre 1000	L. Viñas et al.(2012)
Mare del Nord	Esposti a acqua di strato 0.125%	2900	RC. Sundt et al.(2011)
	Esposti a acqua di strato 0.25%	5500	
	Esposti a acqua di strato 0.5%	10500	

Tabella 4.3.2.11 – Valori di C10-C40 nei mitili in vari siti (da relazione ISPRA, 2018).

Sito	Tipologia del sito	Σidroc. alifatici C10-C40 (µg/g p.f.)	Morfologia del sito costiero	Riferimenti
Capo Miseno, Bacoli, Pozzuoli Golfo di Napoli (Italia)	Spiagge e porti dove il turismo è l'attività principale (alta densità di popolazione)	0,63-48,2	Coste basse e pianeggianti	Amodio-Cocchieri et al., (2003)
Zona Costiera Napoli/Castellamare di Stabia Golfo di Napoli (Italia)	Zone portuali e siti industriali (raffinerie di petrolio) (alta densità di popolazione)	1,18-5,96	Coste basse e pianeggianti	
Isola di Capri, Vico Equenze, Sorrento Golfo di Napoli (Italia)	Insedimenti con in media scarsa densità di popolazione Aree turistiche estive	0,79-11,04	Coste alte e rocciose Acque profonde	

In conclusione, **possiamo affermare che i risultati delle analisi sul bioaccumulo dei composti organici nei mitili campionati nel 2019 hanno evidenziato che:**

- I valori di concentrazione di **idrocarburi policiclici aromatici (IPA)** risultano piuttosto elevati e la predominanza di congeneri ad alto peso molecolare suggerisce la presenza di fenomeni antropici che hanno perturbato la biodisponibilità di questi composti nei mitili dell'area oggetto di studio
- Gli **idrocarburi volatili (C<10)** e, tra gli **idrocarburi monoaromatici (BTEx)**, le concentrazioni di benzene e toluene nei mitili più profondi risultano più elevate rispetto a quelle degli anni precedenti.

4.4 CORRENTOMETRIA

La piattaforma **Barbara_C** è posizionata ad una distanza di 59 km dalla costa, poggia su un fondale di circa 70 m e immette in mare PFW da uno scarico posto a 40 m di profondità. Il regime ondometrico al momento del campionamento presentava un'altezza d'onda di 0.3 m con direzione 270°.

In Figura 4.4.1 sono riportati i valori medi in intensità e direzione dei dati correntometrici misurati lungo la colonna d'acqua mediante profili ADCP effettuati a 0 m, 25 m, 50 m e 500 m di distanza dalla piattaforma, il 25 settembre 2019.

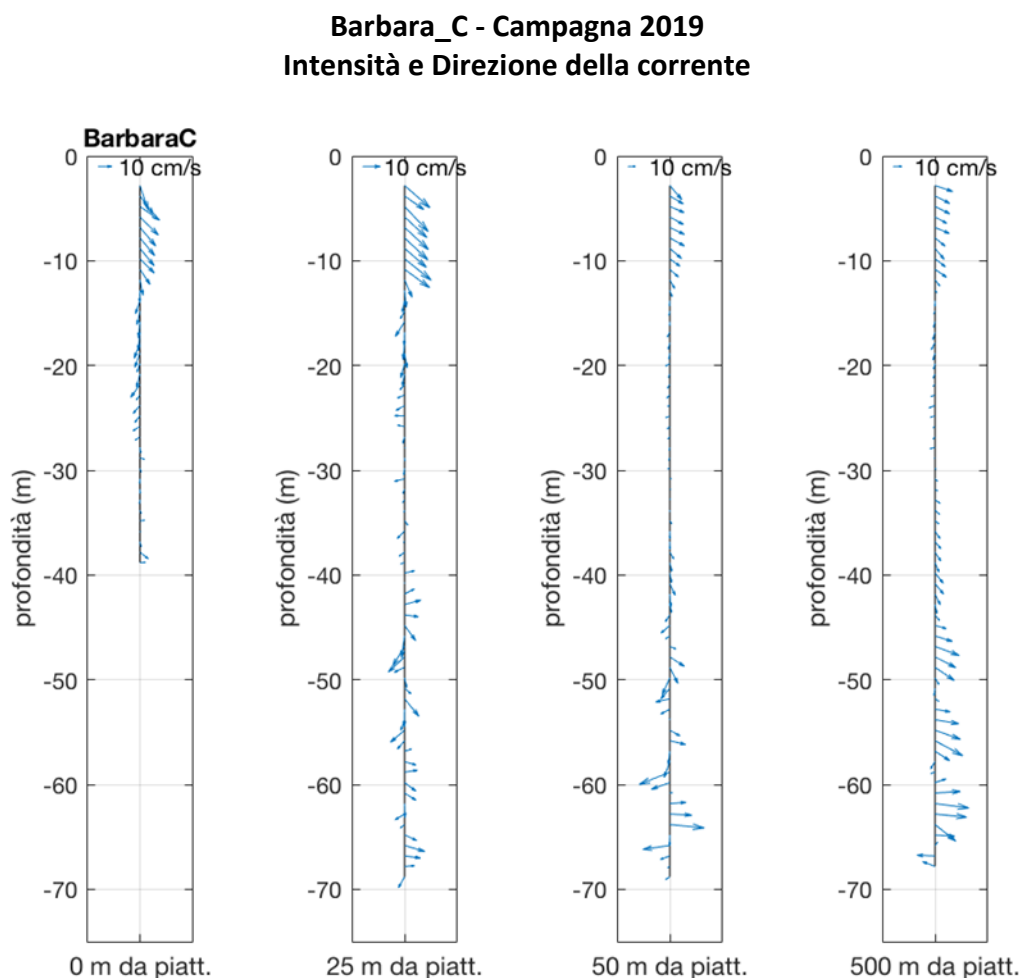


Figura 4.4.1 Valori medi in intensità e direzione della corrente presente in prossimità della piattaforma Barbara_C (25/09/2019)

Nei primi 12 m la corrente misurata mostra un'intensità tra i 15 ed i 20 cm/s e direzione prevalentemente verso sudest; al di sotto diminuisce considerevolmente in intensità fino ai 30 m di profondità ruotando verso sudovest/ovest (valore minimo pari a 0.6 cm/s a 25 m dalla piattaforma), per poi ri-aumentare nello strato più prossimo al fondo sebbene con forte variabilità sia in intensità che in direzione. Il valore massimo pari a circa 45.0 cm/s, si riscontra a 50 m dalla piattaforma. La velocità mediata su tutta la colonna d'acqua varia tra $8.0 \text{ cm/s} \pm 4.9 \text{ cm/s}$ a 25 m dalla piattaforma e $13.3 \text{ cm/s} \pm 9.5 \text{ cm/s}$ a 50 m da essa.

4.2.1 MODELLISTICA: simulazioni numeriche del processo di dispersione nel campo vicino

La presente relazione illustra i risultati delle simulazioni numeriche della dispersione in mare, nella fase denominata di campo vicino (o di diluizione iniziale), delle acque di strato immesse in mare dalla piattaforma Barbara C.

Per realizzare le simulazioni è stato utilizzato un modello teorico Lagrangiano della piattaforma software VPlume (Visual Plume) sviluppata dall'U.S. EPA. In particolare, al fine di valutare nelle immediate vicinanze dello scarico (max 500 m) e su scale temporali brevi (max 1h) l'estensione dell'area di eventuale impatto in mare delle acque di strato, sono stati simulati i processi che avvengono nella regione chiamata campo vicino (near field), in cui il processo di mescolamento iniziale produce la maggiore diluizione dell'effluente una volta immesso in mare. Questa fase di mescolamento iniziale generalmente termina quando l'effluente scaricato incontra uno strato limite che può essere la superficie, il fondo marino o un livello di equilibrio (trap level) in cui la densità dell'effluente è pari a quella ambientale.

Al fine di valutare il massimo impatto derivante dall'immissione in mare delle acque di strato nella zona denominata campo vicino, si è scelto uno scenario di worst case rappresentativo delle condizioni chiave per la dispersione delle acque di strato immesse in mare dalla piattaforma Barbara C.

Come dati di input del modello sono stati utilizzati sia i parametri relativi alle caratteristiche geometriche reali dello scarico e delle acque di strato immesse in mare, che i dati caratterizzanti le condizioni idrodinamiche locali.

I parametri relativi al diffusore che ne definiscono le caratteristiche geometriche sono rappresentati da:

- posizione del diffusore;
- profondità dello scarico;
- elevazione rispetto al fondo;
- diametro della porta del diffusore.

I parametri relativi all'effluente scaricato sono invece:

- flusso d'uscita dell'effluente;
- salinità;
- temperatura;
- volume immesso.

Sono stati fissati in input anche i valori limite per le zone di mixing acuto (in genere entro i 100 m dallo scarico) e di mixing cronico (tipicamente entro 1 km dalla sorgente).

I parametri di input utilizzati per caratterizzare l'idrodinamica locale riguardano il campo di velocità (intensità e direzione delle correnti nell'area in esame), la stratificazione della colonna d'acqua (temperatura e salinità) e la profondità dell'area di mare in corrispondenza dello scarico.

I principali parametri forniti in output dal modello sono:

- la traiettoria seguita dall'effluente in funzione della distanza dalla porta del diffusore;
- l'indicazione del trap level;
- la diluizione media e della centerline in funzione della distanza dal punto di scarico e del tempo;
- la concentrazione dell'effluente nel tempo e in funzione della distanza dal punto di scarico;
- la massima escursione verticale del plume di acque di strato;
- il tempo richiesto dal processo di diluizione iniziale.

Per la piattaforma Barbara C, i parametri caratteristici dello scarico (profondità di immissione, diametro e posizione del diffusore) e le caratteristiche quali-quantitative delle acque di strato (salinità, temperatura, volume e flusso d'uscita) sono stati ricavati dai documenti allegati al Decreto PNM 14435 del 21/06/2019 integrati con i dati forniti da ENI alla SZN (Stazione Zoologica Anton Dohrn di Napoli). In particolare i dati, forniti da Eni, per i valori di temperatura sono desunti dai verbali dei campionamenti condotti da Capitaneria di Porto ed ARPAE, mentre per i dati di salinità sono desunti dai bollettini di analisi chimico-fisiche effettuate dal laboratorio esterno accreditato. Le condizioni idrodinamiche locali sono definite utilizzando i dati idrologici e correntometrici misurati nella colonna d'acqua durante le campagne previste nel Piano di Monitoraggio.

Le reali condizioni di geometria dello scarico, la densità, la portata delle acque di strato e i dati acquisiti durante le campagne annuali del Piano di Monitoraggio, sono stati calibrati per impostare il modello UM3. Inoltre i dati idrologici (temperatura e salinità) e correntometrici misurati, sono stati riprocessati, per ogni cella di misura e per ogni distanza dalla sorgente, implementando apposite routine Matlab, in modo da creare file di serie temporali per inizializzare il modello.

I risultati ottenuti in output dal modello forniscono una stima della diluizione iniziale tramite il fattore di diluizione di massa, la concentrazione delle acque di strato a diverse distanze dal punto di immissione, l'evoluzione della traiettoria delle acque di strato nella fase di campo vicino, nonché una stima della durata del processo di diluizione iniziale. Qui di seguito sono riportati i risultati delle simulazioni numeriche per la piattaforma Barbara C.

Risultati delle simulazioni

Lo scenario di immissione in mare, si riferisce alle condizioni idrodinamiche in atto al momento del campionamento della piattaforma Barbara C il 25 Settembre 2019, caratterizzate dalla stratificazione della colonna d'acqua.

I dati correntometrici sono stati misurati mediante ADCP, mentre i profili di temperatura e salinità sono stati misurati, mediante l'utilizzo di una sonda multiparametrica (CTD), in 4 stazioni a distanza progressiva dalla sorgente (0m, 25m, 50m e 500m) nell'area antistante lo scarico.

I flussi di volume delle acque di strato, forniti dall'ENI e inseriti come input nel modello, sono stati simulati assumendo che lo scarico sia continuo. Dove per scarico continuo si intende un rilascio giornaliero di acque di strato per 24h.

In accordo con le misure effettuate, l'estensione verticale del dominio del modello è stata fissata pari alla profondità della colonna d'acqua nella zona di installazione della piattaforma. La durata delle simulazioni è stata fissata a 3 ore in modo da coprire le scale temporali tipiche dei processi diffusivi nel campo vicino.

La piattaforma Barbara C è ubicata in una zona in cui il fondale è 70 m circa di profondità e immette in mare acque di strato da uno scarico posti a 40 m di profondità.

Le simulazioni sono state realizzate utilizzando, come input delle simulazioni, i parametri caratteristici dello scarico (profondità di immissione, diametro e posizione del diffusore) e le caratteristiche quali-quantitative delle acque di strato (volume, temperatura e salinità), i cui valori sono riportati in Tabella 4.4.1.1.

Tabella 4.4.1.1 Parametri di *input* delle simulazioni

Prof. Colonna d'acqua (m)	Prof scarico (m)	Diametro diffusore (mm)	Flusso di volume al 30/09/2019 (m³/y)	Temp acque di strato (°C)	Sal acque di strato (psu)	Temp ambiente quota scarico (°C)	Sal ambiente quota scarico (psu)
70	40	50	18002	19	37.3	17.4	38.61

In Tabella 4.4.1.2 sono sintetizzati alcuni parametri caratteristici del processo di dispersione dell'effluente al termine della fase di campo vicino per la piattaforma Barbara C.

Tabella 4.4.1.2 Output delle simulazioni della dinamica della *plume* di PFW

Periodo di campionamento	Max dist orizz. (m)	Diluizione di massa	Conc finale (%)	Trap level prof (m)	Tempo di diluizione iniziale (min)	Temp finale acque di strato (°C)	Sal finale acque di strato (psu)
Settembre 2019	13.5	265	0.37	39	~3	17.4	38.6

Nelle condizioni idrodinamiche simulate, le acque di strato formano in mare un plume che raggiunge una massima distanza orizzontale di circa 13 m dal punto di immissione (Fig 4.4.1.1 e Tab. 4.4.1.2).

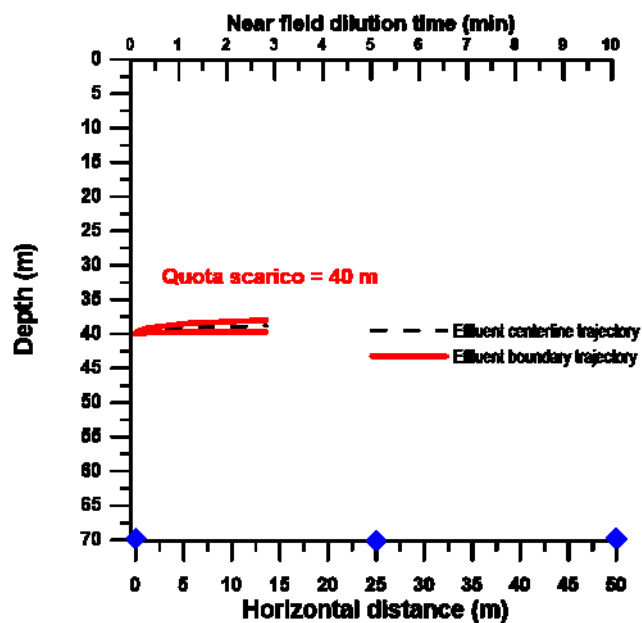


Figura 4.4.1.1: Traiettoria evolutiva del *plume* di acque di strato in funzione della distanza orizzontale e del tempo a partire dal punto di immissione in mare. In blu le stazioni di misura dei dati idrologici e correntometrici a 0, 25 e 50 m dallo scarico.

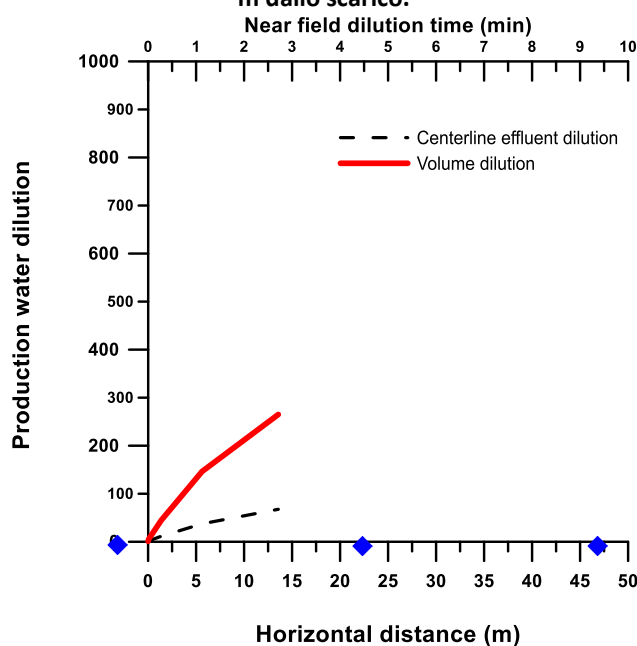


Figura 4.4.1.2: Diluizione della *plume* di acque di strato in funzione della distanza orizzontale dal punto di immissione in mare e del tempo. In blu le stazioni di misura dei dati idrologici e correntometrici a 0, 25 e 50 m dallo scarico.

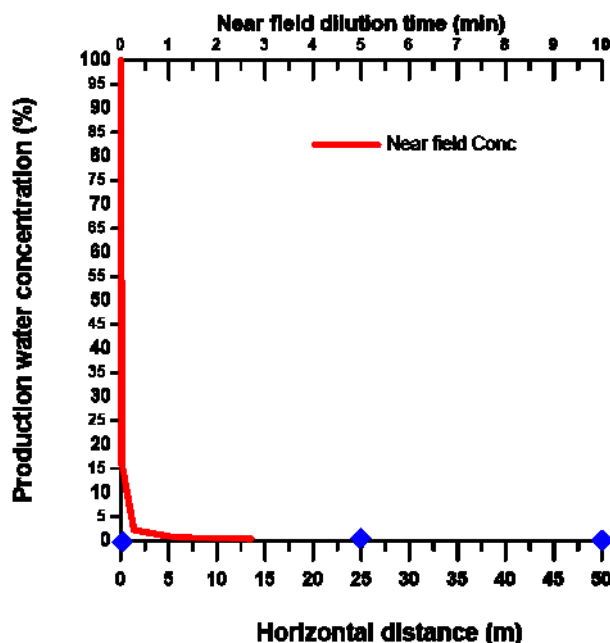


Figura 4.4.1.3: Concentrazione delle PFWs in funzione della distanza orizzontale dal punto di immissione in mare e del tempo. In blu le stazioni di misura dei dati idrologici e correntometrici a 0 e 25 m dallo scarico.

Il raggiungimento del *trap level* avviene a 39 m circa di profondità e, nella fase di mixing iniziale, che termina in circa 3 min dall'immissione in mare, il fattore di diluizione ha un valore di 265 (**Fig. 4.4.1.2**).

La concentrazione dell'effluente decresce dopo l'immissione in mare raggiungendo, al termine della fase di diluizione iniziale, un valore pari a circa 0.37% rispetto al valore iniziale scaricato (**Fig. 4.4.1.3** e **Tab. 4.4.1.2**).

I risultati delle simulazioni indicano che nella zona denominata campo vicino, nelle condizioni idrodinamiche della colonna d'acqua che si riscontrano a Settembre 2019, l'escursione verticale delle acque di strato nella colonna d'acqua è fortemente limitata dalla stratificazione estiva.

Nella fase di campo vicino si nota che la diluizione iniziale dell'effluente viene raggiunta in tempi piuttosto rapidi, il che induce nel breve termine una trascurabile differenza di temperatura e salinità tra il fluido ambientale e l'effluente scaricato.

5 CONSIDERAZIONI FINALI

Sulla base dei risultati ottenuti nell'ambito della campagna di monitoraggio dell'ambiente marino relativo alla piattaforma **BARBARA C** eseguita durante l'anno 2019 non si segnalano criticità in colonna d'acqua. Tuttavia alcune concentrazioni rilevate di idrocarburi totali sembrerebbero evidenziare una lieve contaminazione dell'area intorno alla piattaforma non evidenziato nel monitoraggio 2018 e da tenere in osservazione negli anni successivi. In generale, non si osservano criticità per quanto riguarda i metalli pesanti nei sedimenti di **BARBARA C**. Le concentrazioni risultano comparabili o inferiori ai dati riportati per le campagne di monitoraggio pregresse e paragonabili o inferiori ai dati di letteratura disponibili per l'Adriatico. Si evidenzia un gradiente di concentrazione crescente in funzione della distanza dalla piattaforma negli strati sub-superficiali per bario, cromo, rame, ferro, mercurio, nichel, piombo e vanadio e anche negli strati superficiali per mercurio e piombo. Un gradiente decrescente si osserva negli strati sub-superficiali solamente per lo zinco. Per quanto riguarda gli elementi per i quali è stato fissato uno SQA, non si riporta alcun superamento di tali valori soglia.

Anche per quanto riguarda gli idrocarburi nei sedimenti, non si osservano marcate criticità. Sia i BTEX che gli alifatici C₆-C₁₀ presentano, infatti, concentrazioni al di sotto dei limiti di rilevanza analitici in tutte le stazioni e sono comparabili ai valori osservati nella campagna di monitoraggio del 2018. Inferiori o comparabili a quanto riportato nei monitoraggi pregressi, i valori di IPA totali risultano molto contenuti, al punto da determinare una contaminazione classificabile come bassa in tutte le stazioni (*Baumard et al., 1998*). Inoltre, non si riporta alcun superamento dei valori soglia SQA-MA, TEL e PEL per i singoli IPA e per le sommatorie IPA considerate.

Sulla base dei risultati ottenuti dalle analisi dei mitili nell'ambito della campagna di monitoraggio dell'ambiente marino 2019 relativo alla piattaforma **BARBARA C**, i valori di concentrazione dei metalli in traccia, salvo alcune eccezioni, sono all'interno dei normali range di variabilità stagionale e senza differenze in funzione della profondità o dei precedenti anni di campionamento. L'arsenico (As), il bario (Ba), ed il vanadio (V) mostrano concentrazioni che si approssimano o risultano appena maggiori rispetto ai margini superiori di variabilità stagionale noti per questi elementi, confermando un trend già osservato in precedenza (dati 2018). I valori di concentrazione di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) risultano piuttosto elevati e la predominanza di congeneri ad alto peso molecolare suggerisce la presenza di fenomeni antropici che hanno perturbato la biodisponibilità di questi

composti nei mitili dell'area oggetto di studio,. Gli idrocarburi volatili ($C<10$) e, tra gli idrocarburi monoaromatici (BTEx), le concentrazioni di benzene e toluene nei mitili più profondi risultano più elevate rispetto a quelle degli anni precedenti.

Dai risultati delle simulazioni numeriche della dispersione in mare, nella fase di campo vicino, delle acque di strato immesse in mare dalla piattaforma **BARBARA C** non emergono particolari criticità con specifico riferimento ai dati utilizzati e ai processi simulati. Nelle condizioni idrodinamiche della colonna d'acqua riscontrate a Settembre 2019, l'escursione verticale delle acque di strato nella colonna d'acqua è fortemente limitata dalla stratificazione estiva. La rapida diluizione iniziale dell'effluente induce, nel breve termine, una trascurabile differenza di temperatura e salinità tra il fluido ambientale e l'effluente scaricato.

6 BIBLIOGRAFIA DI RIFERIMENTO

- Amodio Cocchieri, R., Amoroso, S., Arnese, A., Cirillo, T., Montuori, P., Triassi, M. 2003. Pollution by mercury, arsenic, lead, chromium, cadmium, and polycyclic aromatic hydrocarbons of fish and mussels from the Gulf of Naples, Italy. *Environ. Contam. Toxicol.* 71: 551-560.
- Amodio-Cocchieri, R., Cirillo, T., 2003. Aliphatic hydrocarbons in biota from the Gulf of Naples (Italy). *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 46 No.3, pp. 374-377.
- Amorosi, A., 2012. Chromium and nickel as indicators of source-to-sink sediment transfer in a Holocene alluvial and coastal system (Po Plain, Italy). *Sedimentary Geology*, Vol 280, pp. 260-269.
- Baumard P., Budzinski H., Garrigues P., Narbonne J.F., Burgeot T., Michel X., Bellocq J.; Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of mussels (*Mytilus* sp.) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability. *Marine Environmental Research*, No. 47 pp. 415-439; 1999.
- Baumard P., Budzinski H., Michon Q., Garrigues P., Burgeot T. and Bellocq J., 1998. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records; *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, No. 47, pp. 77-90.
- Benedetti, M., Gorbi, S., Fattorini, D., D'Errico, G., Piva, F., Pacitti, D., & Regoli, F. (2014). Environmental hazards from natural hydrocarbons seepage: integrated classification of risk from sediment chemistry, bioavailability and biomarkers responses in sentinel species. *Environmental pollution*, 185, 116-126.
- Berto D, Cacciatore F., Ausili A., Sunseri G., Bellucci L. G., Frignani M., Albertazzi S., Giani M.; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Diffuse Sources in Coastal Sediments of a Not Industrialised Mediterranean Island; *Water Air Soil Pollut n200*, pp.199–209; 2009.
- Bihari, N., Fafandel, M., Piskur, V. 2007. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Ecotoxicological Characterization of Seawater, Sediment, and Mussel *Mytilus galloprovincialis* from the Gulf of Rijeka, the Adriatic Sea, Croatia. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 52: 379–387.
- Brändli R.C., Bucheli T.D., Kupper T., Mayer J., Stadelmann F. X., Tarradellas J. 2007. Fate of PCBs, PAHs and their source characteristic ratios during composting and digestion of source-separated organic waste in full-scale plants. *Environmental Pollution*, 48, 520-528.

- Broman, D., Colmsjo A., Ganning, B., Naf, C., Zebuhr, Y. and Ostman, C. Fingerprinting petroleum hydrocarbons in bottom sediment, plankton, and sediment trap collected seston. Marine Pollution Bulletin No. 18 (7), pp.380-388; 1987.
- Buchman, M. F. (2008). Screening Quick Reference Tables (SQuiRTs).
- CCE 2003 Canadian Environmental Quality Guidelines, www.ccme.ca/en/resources/canadian_environmental_quality_guidelines
- Cincinelli A., Stortini A.M., Perugini M., Cecchini L., Lepri L., 2001. Organic pollutants in sea surface microlayer and aerosol in the costal environment of Leghorn – (Tyrrhenian Sea). Marine Chemistry, vol. 76, pp. 77-98.
- Clark, R. C. Jr. and Finley, J. S.; Techniques for analysis of paraffin hydrocarbons and for interpretation of data to assess oil spill effects in aquatic organisms. In Proceedings of Joint Conference on Prevention and Control of Oil Spills, pp. 161±172. American Petroleum Institute, Washington, DC.; 1973.
- Colombo, J. C., Pelletier, Ch. Brochu, Khalil, M. and Catoggio, J. A.; Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. Environmental Science and Technology 23, pp. 888-894; 1989.
- Connell, W. 1995. The State of the Marine Environment Report for Australia Technical Annex: 2. Faculty of Environmental Sciences Griffith University and Government Chemical Laboratory, Brisbane, Australia. Available on the Internet, January 1996.
- D.Lgs. 11 maggio 1999, n. 152 Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole. Gazzetta Ufficiale n. 124 del 29 maggio 1999.
- D.Lgs. 13 Ottobre 2015 n.172: Attuazione della direttiva 2013/39/UE, che modifica le direttive 2000/60/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque
- D.Lgs. 3-4-2006 n. 152. Norme in materia ambientale. Pubblicato nella Gazz. Uff. 14 aprile 2006, n. 88, S.O.
- D.M. 28 luglio 1994 Determinazione delle attività istruttorie per il rilascio dell'autorizzazione allo scarico in mare dei materiali derivanti da attività di prospezione, ricerca e coltivazione di giacimenti idrocarburi liquidi e gassosi. Gazzetta Ufficiale del 16 Agosto 1994, n. 190.

- Danovaro, R., Barone, G., Carugati, L., Lo Martire, M., Dell'Anno, A., & Corinaldesi, C. (2017). Implementing the Monitoring and Restoration of Marine Ecosystems Impacted by Offshore Platform. In Offshore Mediterranean Conference and Exhibition. Offshore Mediterranean Conference.
- De Lazzari A., Rampazzo G., Pavoni B., 2004 Geochemistry of sediments in the Northern and Central Adriatic Sea. Estuarine, Coastal and Shelf Science 59, 429-440.
- De Simone R., Massimino U.; Idrocarburi policiclici aromatici ed organo clorurati nei sedimenti superficiali della piattaforma pugliese. In: Viel M., Zurlini G. (eds.) Indagine ambientale del sistema marino costiero della Regione Puglia. Elementi per la definizione del piano coste. Enea pp. 185-196; 1986.
- DECISIONE N. 2455/2001/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 20 novembre 2001 relativa all'istituzione di un elenco di sostanze prioritarie in materia di acque e che modifica la direttiva 2000/60/CE.
- DECRETO 8 novembre 2010, n. 260 Regolamento recante i criteri tecnici per la classificazione dello stato dei corpi idrici superficiali, per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del medesimo decreto legislativo. (11G0035) (GU Serie Generale n.30 del 07-02-2011 - Suppl. Ordinario n. 31)
- Direttiva 2001/22/CE della Commissione, dell'8 marzo 2001, relativa ai metodi per il prelievo di campioni e ai metodi d'analisi per il controllo ufficiale dei tenori massimi di piombo, cadmio, mercurio e 3-MCPD nei prodotti alimentari. GU L 77 del 16.3.2001, pag. 14.
- Dolenc T. , Faganeli J., Pirc S., 1998 Major, Minor and Trace Elements in Surficial Sediments from the Open Adriatic Sea: A regional Geochemical Study. Geol. Croat. 51/1: 59-73.
- EPA-U.S. Environmental Protection Agency, 2006. EPA Region III BTAG Marine sediment screening benchmarks 7/2006; www.epa.gov
- Etiope, G., Panieri, G., Fattorini, D., Regoli, F., Vannoli, P., Italiano, F., ... & Carmisciano, C. (2014). A thermogenic hydrocarbon seep in shallow Adriatic Sea (Italy): gas origin, sediment contamination and benthic foraminifera. Marine and petroleum geology, 57, 283-293.
- Faganeli J., Planinc R., Pezdi J., Smodi B., Stegnar P., Ogorelec B., 1991. Marine geology of the gulf of Trieste (northern Adriatic): geochemical aspects. Marine Geology 99, 93-108.

- Fattorini D., Notti A., Di Mento R., Cicero AM., Gabellini M., Russo A., Regoli F (2008). Seasonal, spatial and inter-annual variations of trace metals in mussels from the Adriatic sea: A regional gradient for arsenic and implications for monitoring the impact of off-shore activities. *Chemosphere* vol.72, pp 1524-1533
- Giani M., Berto D., Rampazzo F., Savelli F., Alvisi F., Giordano P., Ravaioli M., Frascari F., 2009. Origin of sedimentary organic matter in the north-western Adriatic Sea. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 84, 573- 583.
- Giordani P, Guerzoni S, Rovatti G. 1989. Metalli pesanti e nutrienti nei sedimenti del Mar Adriatico. Numero speciale di Bollettino di Oceanologia Teorica ed Applicata.
- Gogou A., Bouloubassi I., Stephanou E. G., 2000. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry* No.68, pp. 265– 282.
- Granby, K., Spliid, NH. 1995. Hydrocarbons and organochlorines in common mussels from the Kattegat and the belts and their relation to condition indices. *Mar. Pollut. Bull.* 30: 74–82.
- Guerzoni S, Frignani M, Giordani P, Frascari F., 1984. Heavy Metals in Sediments from different Environments of a Northern Adriatic Sea Area, Italy . *Environ. Geol. Water Sci.*, 6:111-119
- Guzzella L., De Paolis A.; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments of the Adriatic sea. *Mar. Pollut. Bull.* 28 Vol.3, pp. 159-165; 1994.
- ICRAM, 2003,2004,2005,2006. Relazioni tecniche Piattaforma Emilio.
- León, VM., Martínez-Gómez, C., García, I., Campillo, JA., Benedicto, J. 2013. Spatial distribution and temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Mytilus galloprovincialis* from the Iberian Mediterranean coast. *Environ. Monit. Assess.* 185: 1055–1070.
- Li, Y.H., Schoonmaker, J.E., 2003. Chemical composition and mineralogy of marine sediments. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks, Treatise on Geochemistry*, vol. 7. Elsevier, pp. 1-35.
- Lima, I., Moreira, SM., Rendon-Von Osten, J., Soares, AMVM., Guilhermino, L. 2007. Biochemical responses of the marine mussel *Mytilus galloprovincialis* to petrochemical environmental contamination along the North-western coast of Portugal. *Chemosphere* 66: 1230-1242.
- Linee guida ISPRA per la redazione del piano di monitoraggio volto a verificare “l’assenza di pericoli per le acque e per gli ecosistemi acquatici” derivanti dallo scarico diretto a mare delle

acque risultanti dall'estrazione di idrocarburi (2009). Ex ART. 104, COMMA 7 DEL DECRETO LEGISLATIVO 03 APRILE 2006, N.152.

- Marcia C. Bicego, Eliete Zanardi-Lamardo, Satie Taniguchi, Rolf R. Weber, 2002. Natural levels of dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in the South West Atlantic. *Marine Pollution Bulletin*, N°44, pp. 1166-1169.
- Marcomini A., Pavoni B., Donazzolo R., Orio A.A.; Combined preparative and analytical use of normal phase and reversed-phase high-performance liquid chromatography for the determination of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Adriatic sea. *Mar. Chem.* 18: 71-84; 1986.
- Marigómez, I., Zorita, I., Izagirre, U., Ortiz-Zarragoitia, M., Navarro, P., Etxebarria, N., Orbea, A., Soto, M., Cajaraville, MP. 2013. Combined use of native and caged mussels to assess biological effects of pollution through the integrative biomarker approach. *Toxicol.* 136–137: 32– 48.
- Neff, J. M., & Sauer, T. C. (1996). Aromatic hydrocarbons in produced water. In *Produced Water 2* (pp. 163-175). Springer, Boston, MA.
- Ogrinc N., Fontolan G., Faganeli J., Covelli S., 2005. Carbon and nitrogen isotope compositions of organic matter in coastal marine sediments (the Gulf of Trieste, N Adriatic Sea): indicators of sources and preservation. *Marine Chemistry* 95, 163–181.
- Page D.S., Bohem P.D., Douglas G.S. Bence A.E., and Manciewicz P.J.; The natural petroleum hydrocarbon background in subtidal sediments of Prince William Sound, Alaska, USA; *Environmental Toxicological Chemistry*, n.15, pp. 1266-1281, 1996.
- Patin Stanislav, 1999. Environmental impact of the offshore oil and gas industry; Hardcover Eds, pp. 425
- Perugini, M., Visciano, P., Lucisano, A., Manera, M., Amorena, M., Turno, G. 2007. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Marine Organisms from the Gulf of Naples, Tyrrhenian Sea. *J. Agric. Food Chem.* 55: 2049- 2054.
- Regolamento 629/2008/CE della Commissione, del 2 luglio 2008 , che modifica il regolamento (CE) n. 1881/2006 che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari.
- Schwarzenbach, R.E., Gschwend, P.M., and Imboden, D.M.; *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, p. 681; 1993.
- Serafim, A., Lopes, B., Company, R., Ferreira, AM., Bebianno, MJ. 2008. Comparative petroleum hydrocarbons levels and biochemical responses in mussels from hydrothermal vents

(*Bathymodiolus azoricus*) and coastal environments (*Mytilus galloprovincialis*). *Mar. Pollut. Bull.* 57: 529–537.

- Sicre M. A., Marty J.C., & Saliot A.; Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean sea: occurrence and origin; *Atmospheric and Environment*, No.21, pp. 2247-2259, 1987.
- Solé, M., Nasci, C., Livingstone, DR. 2000. Study of the biological impact of organic contaminants on mussels (*Mytilus galloprovincialis* L.) from the Venice Lagoon, Italy: responses of CYP1A-immunopositive protein and benzo(a)pyrene hydroxylase activity. *Biomarkers* 5: 129–140.
- Stelljes ME, Watkin GE, 1991. Comparison of environmental impacts posed by different hydrocarbon mixtures: a need for site-specific composition analyses. *Hydrocarbon Contam Soils Groundwater*, No. 3, pp.549-69
- Sundt, RC., Pampanin, DM., Grung, M., Baršienė, J., Ruus, A. 2011. PAH body burden and biomarker responses in mussels (*Mytilus edulis*) exposed to produced water from a North Sea oil field: Laboratory and field assessments. *Mar. Pollut. Bull.* 62: 1498-1505.
- Utvik T.I.R., 1999. Chemical characterization of produced water from four offshore oil production platforms in the North Sea. *Chemosphere*, vol.39, n.15, pp.2593-2606.
- Utvik, T.I.R., and Hasle, J.R., 2002. Recent knowledge about produced water composition, and the contribution from different chemicals to risk of harmful environmental effects. SPE paper SPE 73999. HSE Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 20-22 March 2002.
- Viñas, L., Franco, A., Blanco, X., Bargiela, J., Soriano, JA., Perez-Fernandez, B., Gonzalez, JJ. 2012. Temporal and spatial changes of PAH concentrations in *Mytilus galloprovincialis* from Ria de Vigo (NW Spain). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19: 529–539.
- Wetzel D.L., Van Vleet E.S.; 2004. Accumulation and distribution of petroleum hydrocarbons found in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) in the canals of Venice, Italy; *Marine Pollution Bulletin*, No.48, pp. 927-936.
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33: 489-515.