

# ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana  
AREA PER LA TUTELA DELL'AMBIENTE MARINO, LAGUNARE, LACUSTRE, COSTIERO E DELL'ITTIOFAUNA  
Via Marradi 114 - 57126 LIVORNO  
ARTICOLAZIONE FUNZIONALE ECOSISTEMI PALUSTRI E LAGHI  
Via A. Vallisneri 6 - 55100 LUCCA  
☎ +39-0583-958706 - 📠 +39-0583-958720 - e-mail [m.cenni@arpat.toscana.it](mailto:m.cenni@arpat.toscana.it)

oggetto: **Regione Toscana D.D. n°3782 del 15.06.2005**

## **Rapporto Finale - Valutazione e quantificazione dei sali di alluminio da immettere nelle enclosures sperimentali del Lago di Massaciuccoli - Novembre 2008**

L'attività iniziata nel 2005 in risposta all'incarico ricevuto dalla Regione Toscana con D.D. n°3782 del 15.06.2005 (PRAA 2004 – 2006 Area critica del Lago di Massaciuccoli – Contributo all'ARPAT per la realizzazione del Piano di Controllo della qualità delle acque) è giunta alla sua conclusione dopo tre anni di costante impegno sul lago e in laboratorio.

Il controllo dello stato trofico del lago di Massaciuccoli, attraverso le sue componenti chimico-fisiche e biologiche, ha costantemente segnalato il perdurare di una situazione di insostenibile alterazione che ha ridotto lo specchio lacustre e le sue parti palustri a rappresentare un pallido ricordo del serbatoio di fauna e flora che esso era sino alla metà degli anni '50, e che ne hanno giustificato la designazione ad Area Protetta. La delibera regionale succitata conferiva quindi ad ARPAT al CNR l'incarico del:

- a) piano di controllo della qualità delle acque del Lago di Massaciuccoli (specificamente rivolto alla caratterizzazione dell'ambiente lacustre funzionale all'esecuzione delle attività di cui alla lettera b)
- b) campagna di studio per la diagenesi sedimentaria e determinazione delle modalità di inattivazione dei nutrienti nel fondale e nella colonna d'acqua del Lago di Massaciuccoli.

L'Agenzia ha quindi realizzato la parte a) delle specifiche precedenti e con questo rapporto finale appalesa l'attività di supporto al CNR nella determinazione delle necessità sul campo ed in laboratorio. Per tutto il periodo b) si è proceduto con l'analisi mensile dei parametri chimico-fisici e biologici lacustri previsti nella voce a) sia all'interno che all'esterno delle zone di sperimentazione (enclosures).

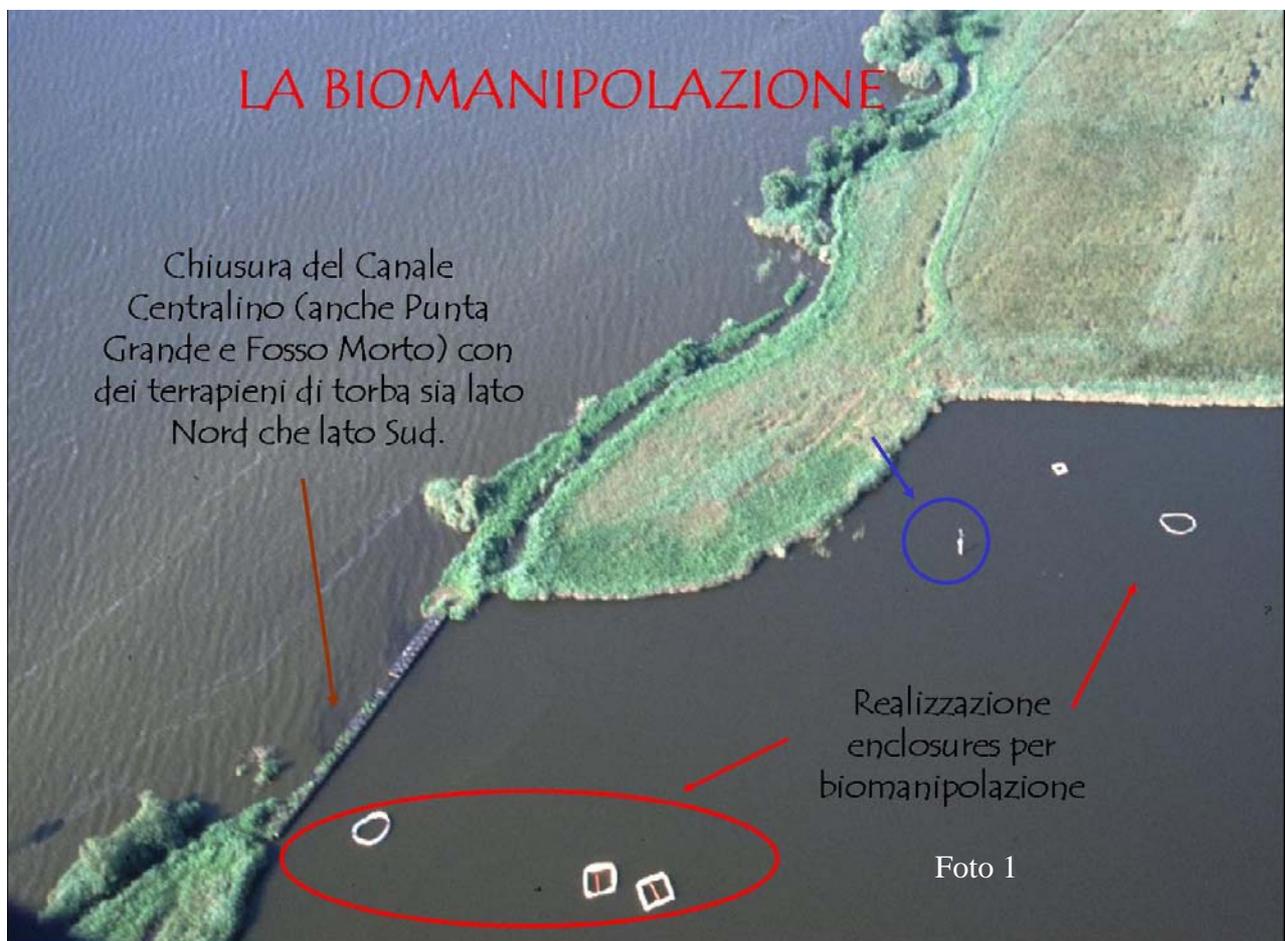
### **Metodi nella determinazione dell'apporto di sali di Al**

Identificati nella primavera e nell'autunno (massima presenza di biomasse algali e temperature più prossime alle medie annuali) i momenti stagionali più adatti per la valutazione dell'efficacia dei



flocculanti individuati, nel corso del 2008 si è eseguito un primo campionamento delle acque delle enclosures per l'effettuazione delle prove di flocculazione. Il periodo primaverile più favorevole è stato ritenuto il mese di aprile.

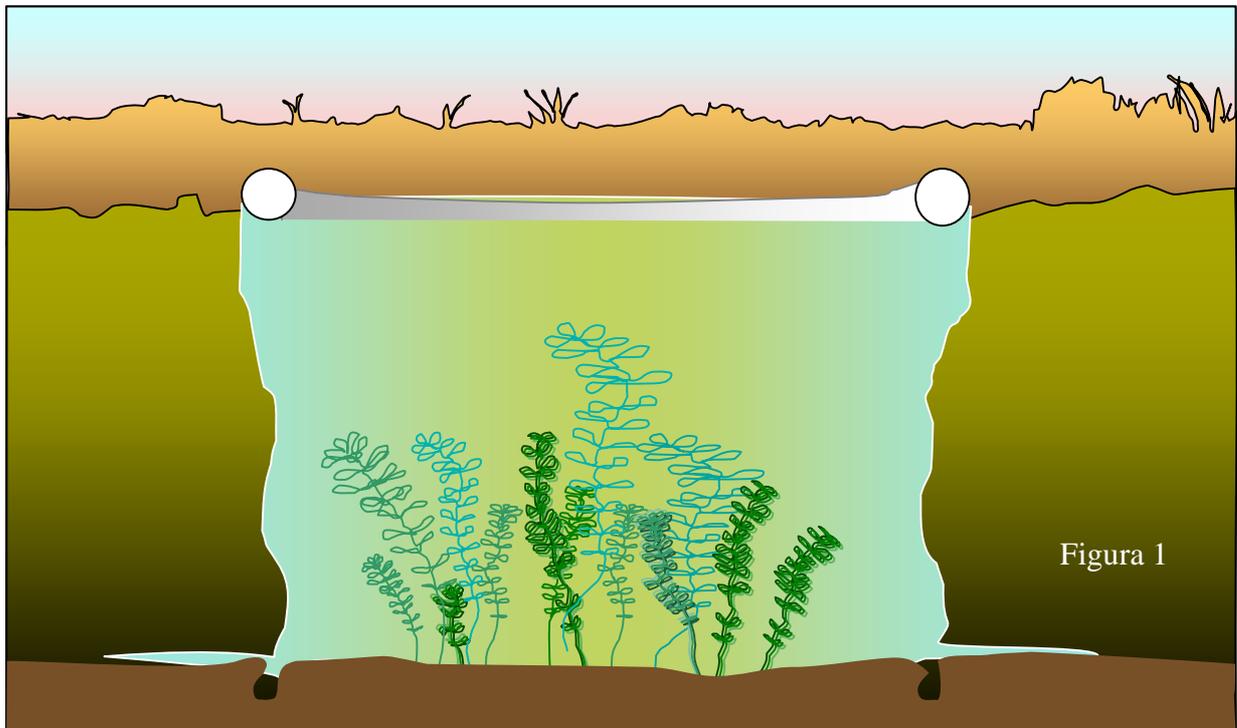
1. Le prove di flocculazione sono state eseguite solo su acque interne alle enclosures impiantate a questo scopo dal redattore della presente durante una precedente fase di lavoro alle dipendenze del Parco di Migliarino San Rossore Massaciuccoli.
2. Nelle medesime enclosures erano state eseguite prove di biomanipolazione che, pur avendo sortito eccellenti risultati in ambiente limitato, hanno poi dimostrato enormi difficoltà di applicazione alle acque libere.
3. le enclosures sono di due tipi: tre di forma quadrata con lato cinque metri e profondità due metri, delimitanti un volume di 50 mc (vedi Foto 1 e Figura 1) e una di 380 metri di perimetro, profonda due metri e con forma irregolare.



4. Si è stabilita una collaborazione spontanea, a seguito della ricognizione eseguita sulle Ditte fornitrici dei prodotti flocculanti, con il Laboratorio di analisi della Ecoverde S.p.a. (Porcari, Lucca, nelle persone dei tecnici di laboratorio Dr. Paolo Lazzari e Dr.ssa Serena Moschini)



in quanto Ditta esperta nell'uso dei flocculanti a scopo di abbattimento dei soluti nei reflui sia di depurazione che del comparto cartario.



5. Si è proceduto in data 24.04.08 al prelievo di campioni sia all'interno che all'esterno delle enclosures con lo scopo di eseguire un controllo generale dello scostamento medio delle condizioni chimico-fisiche fra interno enclosure e sistema. I campioni, in misura di 10 litri per localizzazione, sono stati prelevati per il 50% in superficie e per il 50% sul fondo.
6. Nella stessa giornata e in condizioni di parziale refrigerazione sono stati conferiti al laboratorio Ecoverde dove, con la collaborazione dei tecnici succitati, sono state eseguite prove di Jar test. Il Jar test ha la caratteristica di porre immediatamente a confronto i risultati di una reazione indotta nei singoli becker (cinque contemporaneamente nel nostro caso).
7. Nelle prove sono stati utilizzati molti diversi flocculanti: si è scelto poi il Solfato di Alluminio/Alluminato di Sodio e il Policloruro di Alluminio (PACl) con concentrazioni crescenti dei due flocculanti (2, 5, 10, 15 e 20 mg/l di flocculante). I flocculanti sono stati aggiunti ai becker contenenti una miscela di acque dell'enclosure superficie/fondo. La scelta della miscelazione deriva dalla necessità di considerare nel trattamento la significativa differenza che esiste nella composizione delle acque superficiali e profonde all'interno di un ambiente "protetto" come un'enclosure. Le prove sono state eseguite in doppio sia con Solfato di Al che con PACl.
8. Attesi i tempi necessari alla flocculazione in regime di movimentazione dei campioni nei becker, sono stati registrati il pH e la temperatura. Dopo sedimentazione è stata prelevato il surnatante per ogni campioni ed è stato conferito al Laboratorio ARPAT di Livorno per le analisi del contenuto, dopo flocculazione, di  $N_{tot}$ ,  $N-NH_3$ ,  $N-NO_2$ ,  $N-NO_3$ ,  $P_{tot}$ ,  $P-PO_4^{3-}$ .



9. Risultati delle analisi sul campione prima della flocculazione:

Massaciuccoli 23 aprile 2008 - acqua tal quale

punti di prelievo in superficie	M01 - Centro Lago µg/l	M07 - Canale Centralino µg/l	M07.5 - Enclosure NW µg/l
azoto amm.	95,2	123,2	42,0
nitriti	12,6	18,2	32,2
nitriti	133	273	180,6
azoto totale	420	1.295	1.834,0
ortofosfati	9,3	6,2	24,8
fosforo totale	46,5	37,2	86,8

punti di prelievo sul fondo (-2m)	M01 - Centro Lago µg/l	M07 - Canale Centralino µg/l	M07.5 - Enclosure NW µg/l
azoto amm.	n.d	147,0	113,4
nitriti	n.d	26,6	33,6
nitriti	n.d	222,6	198,8
azoto totale	n.d	1.687,0	1.624,0
ortofosfati	n.d	0,2	31,0
fosforo totale	n.d	31,0	99,2

10. Risultati delle analisi sul surnatante del campione dopo flocculazione:

Prove di flocculazione eseguite su campioni M07.5 (enclosure NW) il 24.04.08: risultati di analisi del campione dopo flocculazione

flocculante	Azoto tot µg/l	Fosforo tot µg/l
Nitrato di alluminio	18.158,0	>0,2
Bentonite + nitrato	11.361,0	>0,2
Nitrato di alluminio +2620	5.614,0	>0,2
PAC A.B. + 2620	1.386,0	>0,2
PAC AB+NAOH	1.351,0	>0,2
PAC	1.334,2	>0,2
PAC A.B.	1.316,0	>0,2
Solfato di alluminio - Sodio alluminato	1.306,2	>0,2



11. A causa della difficile interpretazione dell'azione del flocculante sui nitrati si è dovuto ricorrere ad una seconda sessione di prove che sono state eseguite nei laboratori CNR di Pisa (Dr. Massimo Guidi) all'inizio dell'estate in quanto i laboratori ARPAT erano in corso di riorganizzazione. Si riportano di seguito i risultati analitici sul P all'interno dell'enclosure M07.5, sede della sperimentazione.

P-PO4 mg/l	Ptot mg/l	
circa 0.001	circa 0.005	2mg/l solfato alluminio
<0.001	<0.005	5 mg/l solfato alluminio
<0.001	<0.005	10 mg/l PAC
<0.001	<0.005	2 mg/l PAC
<0.001	<0.005	15 mg/l PAC
<0.001	<0.005	Alluminato di Na + Solfato di alluminio 10 mg/l
<0.001	<0.005	Alluminato di Na + Solfato di alluminio 15 mg/l
<0.001	<0.005	20 mg/l PAC
<0.001	<0.005	Alluminato di Na + Solfato di alluminio 20mg/l
<0.001	<0.005	PAC 5 mg/l
	0,005 circa 0.005	bianco
<0.001	0,027	

12. In questo caso si rileva un limite analitico insufficiente a determinare la bontà del flocculante. Di conseguenza, al termine dell'estate e dopo la riorganizzazione delle capacità analitiche del laboratorio ARPAT di Livorno, si procede ad una terza campionatura in data 15.09.08.

13. I risultati dopo flocculazione sono del tutto in linea con le aspettative:

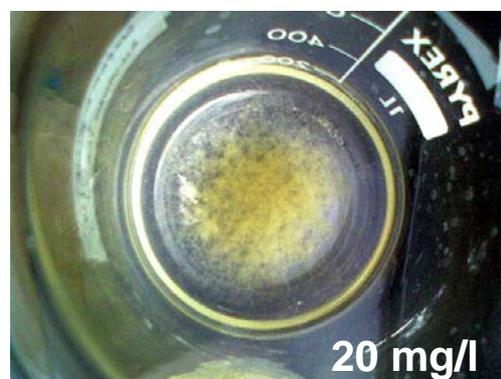
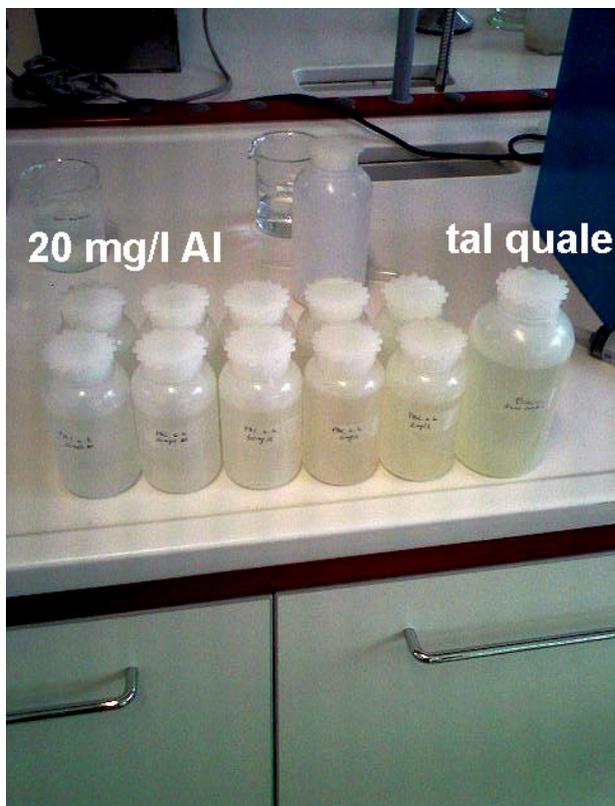
ARPAT Livorno U.O. attività di laboratorio
prelievo del 15/09/08
prova iniziata il 4/10/08 e terminata il 10/10/08
<b>unità di misura µmoli/l</b>

surnatante analizzato dopo flocculazione con:	niente (T.Q.)	PACL 2	PACL 7,5	PACL 15	PACL 20
azoto ammoniacale come NH4	< 1,4	< 1,4	3,3	< 1,4	< 1,4
nitriti come N	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
nitriti come N	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9
azoto totale (come N)	967	158	153	150	140
ortofosfati (P)	< 0,2	0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
fosforo totale	12	7,5	9,6	12,5	8,3

surnatante analizzato dopo flocculazione con:	AL SOLF 2	AL SOLF 5	AL SOLF 10	AL SOLF 15	AL SOLF 20
azoto ammoniacale come NH4	< 1,4	< 1,4	< 1,4	< 1,4	< 1,4
nitriti come N	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
nitriti come N	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9
azoto totale (come N)	180	150	170	170	140
ortofosfati (P)	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
fosforo totale	8,1	8,2	8,3	8,6	9



14. Il risultato della flocculazione è evidente nelle immagini della sperimentazione eseguita:



15. Si evince una sostanziale equipollenza nei risultati ottenuti con Al solfato e con PACl. Le dosi necessarie per il trattamento di 50 mc d'acqua, corrispondenti al volume di un'enclosure sono state calcolate dal CNR-ISMAR nell'ambito della collaborazione instauratasi. Il CNR-ISMAR ha anche calcolato (vedasi report allegato) il dosaggio aggiuntivo necessario al trattamento flocculante dei primi 5 cm del layer superficiale del fondale dell'enclosure, è noto infatti che l'azione del flocculante può essere espletata anche come misura preventiva del rilascio di  $P-PO_4^{3-}$  dal sedimento in condizioni di redox negativo (stato anossico del sedimento organico).

16. La parte in campo della sperimentazione sarà eseguita in marzo-aprile, al riapprossimarsi delle condizioni di temperature medie annue, ovvero all'inizio della primavera 2009. Per l'esecuzione dei controlli a breve, medio e lungo termine sugli effetti del flocculante nell'enclosure si auspica un fattivo supporto regionale da concretizzarsi attraverso un parere sull'attività sin qui eseguita ed un incarico a procedere.

