



Miljøministeriet
Naturstyrelsen

Erfaringer med aluminiumbehandling af danske søer

17. maj 2011

Kolofon

Titel:	Erfaringer med aluminiumbehandling af danske søer
Emneord:	Sørestaurering, aluminium, fosfor, intern fosforbelastning
Projektmidler:	Projektet er gennemført med støtte fra tilskudsmidlerne i forbindelse med den miljøteknologiske handleplan
Udgiver:	Naturstyrelsen
Ansvarlig institution:	Syddansk Universitet
Copyright:	Må citeres med kildeangivelse
Forfattere:	Sara Egemose, Henning S. Jensen, Kasper Reitzel
Anden bidragyder:	CLEAR – Center for Sørestaurering
Sprog:	Dansk
År:	2011
ISBN:	978-87-7279-142-5 (TRYK) / 978-87-7279-149-4 (WEB)
Udgiverkategori:	Statslig
Resume:	Rapporten opsamler erfaringerne med aluminiumbehandling som sørestaureringsmetode i danske søer og giver på denne baggrund en vejledning for fremtidige aluminiumbehandling.
Forbehold:	Naturstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøministeriet. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøministeriets eller Naturstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Naturstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring dansk miljøpolitik.

Indholdsfortegnelse

Forord	4
Sammenfatning	5
Baggrund	6
Udenlandske erfaringer	6
Økotoxikologiske aspekter	9
Aluminiums kemi i søer	9
Potentiel giftighed af aluminium.....	10
Erfaringer med giftighed af opløst aluminium ved Al-behandling	10
af Vedsted Sø 2009.....	10
Aluminiumbehandling i de 6 danske søer	11
Behandling af søerne.....	12
Effekter på vandkvalitet og intern P-belastning i søerne	13
Opløst aluminium i søvandet	16
Genfinding af aluminium i sedimentet	16
Undersøgelsen	17
Genfinding og fordeling af aluminium i de enkelte søer.....	17
Sønderby Sø	18
Kollelev Mose	19
Frederiksborg Slotssø.....	20
Glumsø	21
Nordborg Sø	23
Vedsted Sø	26
Baggrundsindhold af aluminium	27
Forholdet mellem aluminium og fosfor	27
Opsummering af fordeling af Al i sedimenterne	29
Eksperimentelle undersøgelser	29
Opløselighed af aluminium ved høj pH i søvandet	29
Risiko for mobilisering af opløst aluminium fra sedimentet	33
pH-effekter på intakte sedimentkerner.....	34
pH-effekter på resuspenderet overfladesediment.....	37
Genopløsning af aluminium ved resuspension	37
Fosforfrigivelse ved resuspension	39
Genudfældning af frigivet aluminium og fosfor	41
pH-effekter på aluminiumholdigt sediment kontra naturligt sediment	44
Diskussion	47
Referencer	51
Bilag	53
Bilag 1: Vejledning i anvendelse af aluminium til sørestaurering	53
Baggrund	54
Hvornår kan aluminium med fordel anvendes?	54
Hvilke søtyper er egnede til aluminiumbehandling	55
Beregning af dosering	57
Forhold der skal tages hensyn til ved udbringning	57
Oplysninger som skal indgå i en ansøgning om tilladelse til	58
aluminiumbehandling	58
Vilkår for tilladelse til aluminiumbehandling	59
Bilag 2: Måling af den potentielt mobile fosforpulje i søsediment forud for	61
aluminiumbehandling	61
Indledning:	61
Prøvetagning og analyser:	63

Forord

I Danmark er 6 søer blevet behandlet med aluminium siden 2001 og forfatterne til dette notat har deltaget forskningsmæssigt i 3 af behandlingerne. Projektet "Erfaringer med aluminiumbehandling af danske søer" blev igangsat med støtte fra Miljøministeriet (Ecoinnovation programmet) dels for at opsamle erfaringer fra de 6 søer og dels for at undersøge tvivlsspørgsmål om stabiliteten af aluminium ved stigende pH i søvandet vha. eksperimenter.

Forfatterne er deltagere i CLEAR (Center for Sørestaurering), som er støttet af Vilum Kann Rasmussen Fonden. Mange af resultaterne, som indgår i denne rapport er tilvejebragt af CLEAR. Andre resultater har vi fået stillet til rådighed af tidligere amters miljøafdelinger. Vi retter en særlig tak til Kjeld Sandby Hansen, Kim Hansen og Hans Erik Jensen. Også tak til Thomas Aabling Vandmiljø, Orbicon og Kirsten Christoffersen (Ferskvandsbiologisk Laboratorium, KU) for adgang til resultater. Endelig indgår der resultater, som er tilvejebragt af tidligere specialestuderende ved Syddansk Universitet: Jonas Hansen, Ping Huang og Britta Gammelgaard.

En stor indsats ved prøvetagning og laboratoriearbejde er blevet leveret af Carina Kronborg, Rikke Holm, Katrine Kirkegaard og Birthe Christensen. Endelig skylder vi stor tak til lokale lystfiskere og lodsejere, som har hjulpet med prøvetagning og måling af sigtdybder i Nordborg Sø og Vedsted Sø.

Sammenfatning

Aluminium (Al) kan binde fosfor (P) og Al-tilsætning har derfor været brugt til sø-restaurering i mindst 200 søer på verdensplan. Der har dog manglet god dokumentation for virkningerne og forskning i CLEAR i årene 2006-2011 har yderligere rejst nogle spørgsmål omkring stabiliteten af den tilsatte Al og forholdene omkring udbringning af Al. Projektet med erfaringsopsamling fra de 6 danske Al-behandlede søer skulle derfor besvare fire primære spørgsmål: 1) Hvor godt har behandlingerne virket på vandkvaliteten? 2) I hvor høj grad er det lykkedes at fordele Al i søerne, som det var planlagt og kan resuspension i søerne føre til redistribution af Al-flokken efterfølgende? 3) Er der forhøjede Al-koncentrationer i søvandet efter behandlingen? 4) I hvor høj grad kan den udfældede Al genopløses ved høj pH i søvandet?

Af de 6 behandlede søer er den ene (Vedsted Sø) blødvandet med en alkalinitet på 0,3 meqv L⁻¹, mens de øvrige har hårdt vand (>2 meqv L⁻¹). To af disse (Glumsø og Kollelev Mose) er lavvandede (helt uden sommerlagdeling) og Glumsø og Nordborg Sø er vindeksponerede. Søerne blev tilsat mellem 10 og 54 g Al m⁻²; men kun i to af søerne (Nordborg Sø og Vedsted Sø) vides det med sikkerhed, at denne dosis var stor nok til at binde al mobilt P i de øverste 10 cm af sedimentet. I Sønderby Sø og Frederiksborg Slotssø vides det med sikkerhed, at dosis var for lille.

Al-behandlingerne har haft en positiv effekt på søvandets TP i alle årene efter behandling undtagen i Frederiksborg Slotssø, hvor virkningen kun kunne ses i ét år. Frigivelse af P fra sedimentet blev målt direkte i 4 af søerne og i alle tilfælde faldt denne markant ved Al-tilsætningen. I overensstemmelse hermed genfindes Al-bundet P sammen med Al i alle søsedimenterne selv 9 år efter tilsætning. Den tilsatte Al genfindes generelt i 4-16 cm's dybde i sedimentet, hvilket betyder, at aflejringen er stabil. I vindpåvirkede søer, som bl.a. Nordborg Sø, er der dog sket en transport af Al-flokken i de første måneder efter behandling fra de lavere vanddybder imod de dybere dele af søen.

Forbedring af vandkvalitet (sigtdybde og klorofyl a) har kun kunnet registreres i op til to år efter tilsætning med mindre der samtidig er sket ændringer i den trofiske struktur (Kollelev Mose og Frederiksborg Slotssø). Effekten forventes dog at være længerevarende i Vedsted Sø, som blev behandlet i 2009. I de øvrige søer er søvandets TP stadigvæk for høj til at P begrænsning alene kan sikre større klarhed i vandet. Dette skyldes enten, at Al-doseringen var for lille og/eller at de eksterne tilførsler af P stadigvæk er for store.

Koncentrationen af opløst Al i søvandet i årene efter behandling var generelt under 50 µg L⁻¹ og med den nuværende viden om toksiciteten ved høj pH vurderes dette ikke at være et problem i nogen af søerne. Toksiske effekter af opløst Al blev dog iagttaget i Vedsted Sø ved 1. udbringning og af forsigtighedshensyn bør man i fremtiden ikke anvende Al i søer med en alkalinitet <1 meqv L⁻¹. Man bør også sikre sig, at man i vindeksponerede lavvandede søer, kan holde pH i søvandet under 8,5 i mindst 2 år efter Al-behandlingen.

Risiko for høje koncentrationer af opløst Al er til stede ved udbringning, hvis Al tilsættes søvand med høj pH også selvom Al-flokken udfældes i første omgang. Man bør derfor sikre sig, at søvandets pH bringes ned under 7,5 ved tilsætning og at pH ikke stiger igen i de efterfølgende 3 mdr. I praksis betyder dette, at Al skal udbringes i perioden september-december.

Af hensyn til optimal P-binding kan Al med fordel doseres ad to-tre gange med få års mellemrum; men hensynet til søvandets pH kan betyde, at der skal udbringes en stor dosis på én gang. Metoden skal derfor vurderes for hver enkelt sø.

Baggrund

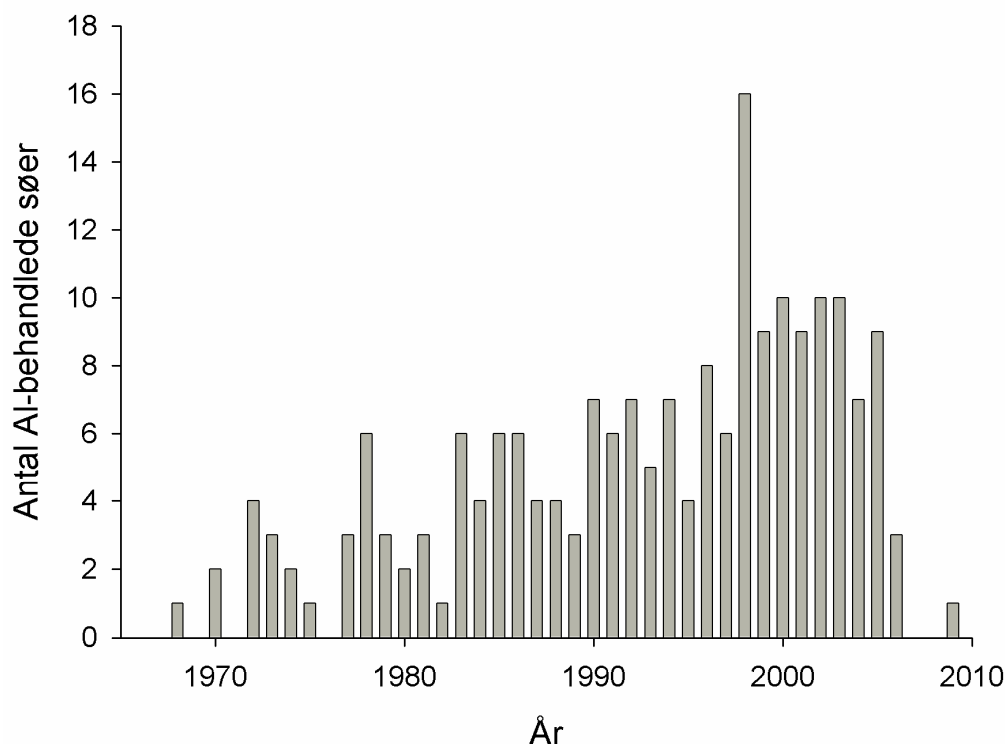
Uorganisk fosfor (P) bindes naturligt i søbunden af jern, aluminium (Al) og calcium. Bindingen til Al sker ved at fosfat (og nogle organiske fosforformer) adsorberes til Al-hydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Aluminium er det næstmest almindelige metal i jordskorpen; men $\text{Al}(\text{OH})_3$ udgør kun en mindre del. I søbunden kan andelen dog være større, hvis tilførslen af opløst Al er øget f.eks. pga. sur nedbør, udvaskning fra jorden (Kopáček et al. 2000) og tilførsel af vejvand (CLEAR, upubliceret). $\text{Al}(\text{OH})_3$ anvendes til P-fældning i renseanlæg og i overfladevand, som skal bruges til drikkevand. Igennem 40 år har Al-salte også været anvendt til immobilisering af P i søer og i indløbsvand til søer i over 200 tilfælde i USA. Al-saltet virker ved at det reagerer med vand og danner $\text{Al}(\text{OH})_3$ (aluminiumhydroxid), som har en stor affinitet for fosfat og de fleste opløste organiske P-forbindelser. $\text{Al}(\text{OH})_3$ flokkulerer hurtigt i vandet og bundfælder P i søen eller i renseanlæggets bassin; men mens flokken hurtigt fjernes med slammet fra renseanlægget, forventes den at blive liggende i søsedimentet og bibeholde sin bindingsevne overfor P. Alle hidtidige undersøgelser tyder på, at Al kan dette, selvom 50-75% af bindingsevnen går tabt ved ældning (krySTALLISERING) af Al-flokken (de Vicente et al. 2008a). Aluminiums potentiale i sørestauration er, at Al-P komplekset er stabilt under de redox- og pH-forhold, som forekommer i de fleste danske søers sediment.

Aluminium er giftigt for mange akvatiske organismer i form af aluminiumionen (Al^{3+}), der optræder ved pH under 5, samt i mindre grad i form af alminationen ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$), som forekommer ved pH over 8,5-9. Dette begrænser anvendelsen af Al til sørestauration, idet nogle søtyper ikke vil være egnede, som der redegøres for i bilag 1 til denne rapport.

Udenlandske erfaringer

Aluminium har været anvendt til sørestauration, særligt i USA (Welch and Cooke, 1999). Samlet set er flere hundrede søer behandlet med Al på verdensplan igennem de sidste 40 år (Cooke et al., 2005). Desværre er der kun opsamlet erfaringer fra en del af disse søer og ofte har man kun fulgt søerne i en kort periode efter behandlingen og endelig er der ofte kun målt på ganske få parametre. Der mangler tit målinger af både næringsstoffer og opløst Al efter behandlingen, hvilket besværliggør en samlet vurdering af, om behandlingen er lykkedes.

Erfaringer med aluminiumbehandling af danske søer



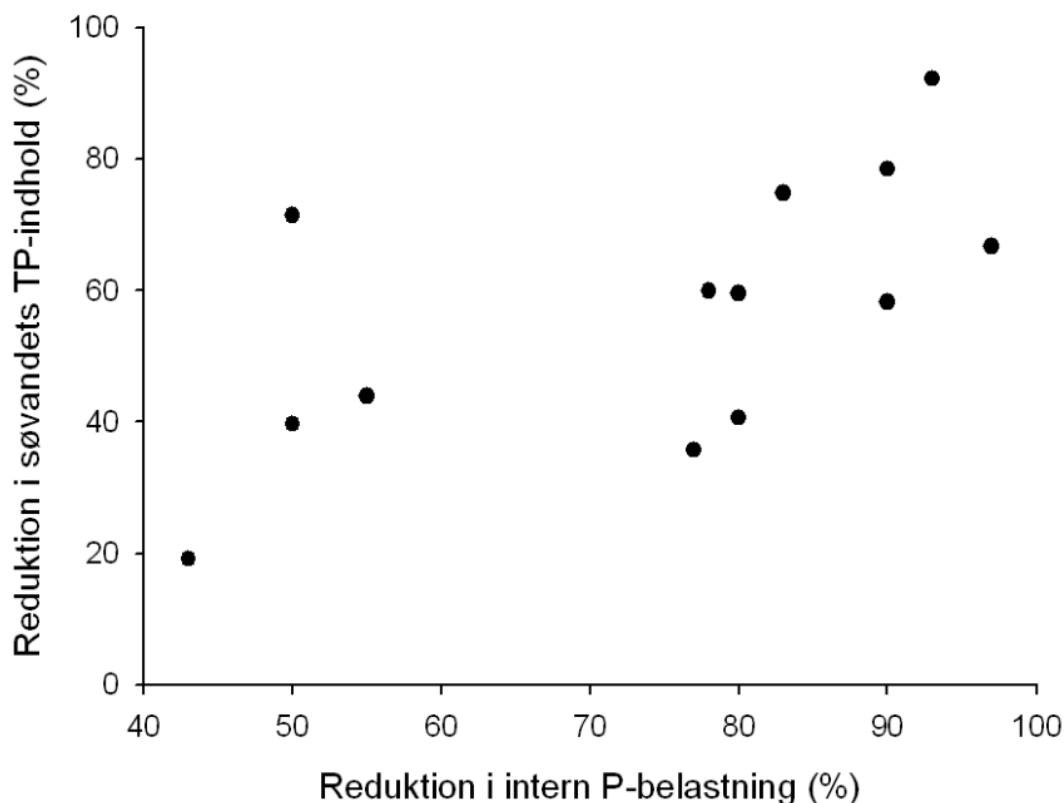
Figur 1 Antal Al-behandlede søer på verdensplan på baggrund af viden om 151 behandlede søer.

Vi har vha. hjælp af tilgængeligt publiceret og upubliceret materiale samlet data fra 151 søer behandlet med Al i perioden 1968-2009. Nedenstående gennemgang af udenlandske erfaringer er derfor baseret på disse 151 søer. Antallet af behandlede søer er steget støt igennem årene fra ganske få per år i 1970'erne til gennemsnitligt ti om året efter årtusindskiftet (Figur 1). Vi har kun registreret ganske få behandlinger de seneste 4-5 år, hvilket ikke skyldes, at antallet af behandlinger er faldet, men at der endnu ikke foreligger tilgængelige data for disse søer.

En lang række af forskellige søer er blevet behandlet med Al. Størrelsesmæssigt varierer søerne lige fra små søer under 5 ha til store søer over 100 ha, ligesom søer både med og uden lagdeling behandles. Søernes dybde varierer fra få meter til over 30 meters dybde. Dog er der flest behandlede søer i dybdeintervallet 5-10 m (44%). Også de behandlede søers alkalinitet varierer lige fra meget lavalkaline søer til meget højalkaline søer.

Som oftest har baggrunden for Al-behandlingerne været et ønske om at reducere den interne P-lastning, men nogle søer er også behandlet med det formål at fælde P-puljen i vandfasen. Derfor er der også stor variation i mængden af tilsat Al, ligesom der også har været anvendt forskellige metoder til at beregne Al-dosis igennem årerne. For 74% af de undersøgte søers vedkommende er der doseret 10-50 g Al m⁻². Langt de fleste søer er behandlet med enten aluminiumsulfat eller poly-aluminiumklorid, men særligt i USA har man i flere tilfælde behandlet lavalkaline søer med en bufret aluminiumtilsætning (f.eks. det sure Al-salt aluminiumsulfat (Al₂(SO₄)₃) + et basisk Al-salt f.eks. natriumaluminat (NaAl(OH)₄)) for at undgå utilsigtede fald i pH og alkalinitet.

Erfaringer med aluminiumbehandling af danske søer



Figur 2 Sammenhæng imellem reduktionen i intern P-belastning og reduktionen i søvandets TP-indhold i 13 søer.

I 84 ud af de 151 undersøgte søer har det været muligt at finde oplysninger om, hvorvidt man anser Al-behandlingen for at have været succesfuld eller ej. 64% af behandlingerne angives som succesfulde. Dette tal dækker dog over en bred vifte af succeskriterier. Nogle har kun undersøgt søen et år efter behandlingen og angiver, i tilfælde af en forbedret vandkvalitet, behandlingen som værende succesfuld. Andre har fulgt søen igennem flere år og angiver behandlingen som ikke-succesfuld, hvis søens vandkvalitet efter nogle år returnerer til samme niveau som før behandlingen. Dertil kommer forskellige mål for f.eks. den ønskede reduktion af total P i vandfasen eller forbedring i sigtddybde. Dog er der i over 80%, af de behandlinger, hvor sigtddybden er målt, observeret, at søerne har fået klarere vand i en kortere eller længere periode efter behandlingen og mht. total P-indholdet i søvandet, så er det mere end halveret i 52% af behandlingerne. De tilgængelige data viser tydeligt Al's effektivitet overfor den interne P-belastning som i 78% af søerne er reduceret med mere end 75%. Der er tillige en signifikant sammenhæng mellem reduktionen i intern P-belastning og reduktionen i søvandets total P-indhold ($p=0,01$) (Figur 2).

For 34 af søerne findes der specifikke oplysninger om, hvor mange år behandlingen har forbedret søens vandkvalitet. Det spænder fra under 1 år til over 20 år, men der er 31% af søerne, hvor behandlingen er angivet til kun at have forbedret søens vandkvalitet i ét år. Det angives i de pågældende tilfælde at dette primært skyldes at den eksterne P-tilførsel ikke har været reduceret tilstrækkeligt. Dog viser det tilgængelige datamateriale, at der er en tendens til en vis sammenhæng imellem, hvor meget den interne P-belastning og søvandets total P-indhold er reduceret og antallet af år, hvor søvandets vandkvalitet er forbedret efter Al-behandlingen. Utilstrækkelig reduktion af eksterne P-tilførsler angives dog som den hyppigste årsag

til manglende effekt eller reduceret varighed af effekten efter en Al-behandling. Andre grunde til usuccesfulde behandlinger er en for lille dosering af Al eller at Al-flokken fordeles ujævnt over det P-holdige sediment. I USA har Al-behandlingen været effektiv kortere eller længere tid i 85% af de søer, hvor man har undersøgt effekterne (Welch, 2005).

Økotoxikologiske aspekter

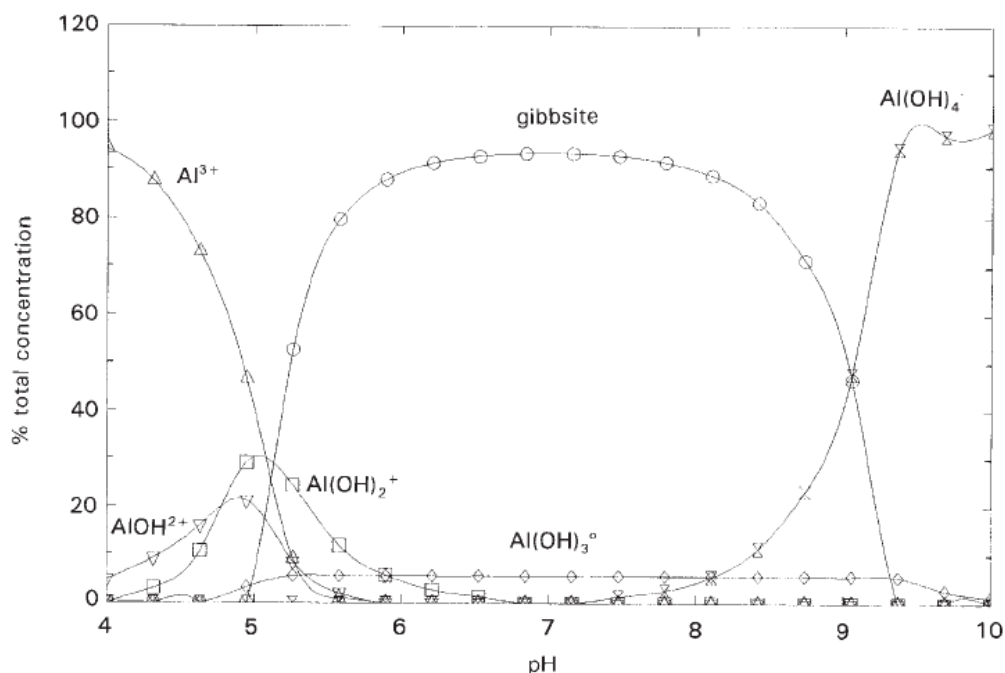
I søer med nogen hårdhed i vandet (alkalinitet $> 1 \text{ meqv L}^{-1}$) er der ikke observeret skadevirkning af Al-behandlingen på hverken dyr eller planter (Cooke et al. 2005). Denne kategori af søer omfatter langt de fleste af de danske søer, som har behov for indgreb mod overskud af P. I 4 af de Al-behandlede danske søer, som alle har hårdt vand, er der heller ikke observeret nogen form for giftvirkning på hverken dyr eller planter. Tværtimod steg andelen af planter i bl.a. Sønderby Sø og Nordborg Sø allerede året efter behandling. I en femte sø med hårdt vand (Kollelev Mose) blev der registreret fiskedød ved udbringning af det basiske Al-salt (natriumaluminat) og det samme skete i den blødvandede Vedsted Sø, hvor natriumaluminat også blev anvendt.

I nogle blødvandede søer (alkalinitet $< 1 \text{ meqv L}^{-1}$) har akutte skader (fiskedød) været observeret; men omvendt er over 25 af denne type søer blevet behandlet uden problemer. Langvarige skader (bioakkumulering eller kroniske sub-letale effekter) er aldrig iagttaget. Vedsted Sø, som blev behandlet med Al i 2009, er blødvandet (alkalinitet $0,3 \text{ meqv L}^{-1}$) og her blev døde fisk og døde krebs observeret. Denne hændelse knyttede sig igen til anvendelsen af det basiske aluminiumsalt (aluminat), som i praksis viste sig at have for dårlige fældningsegenskaber (se afsnittet om Vedsted Sø). Den anden behandling i Vedsted Sø, hvor aluminat ikke blev anvendt, var uproblematisk og også Vedsted Sø har efter behandlingen fået en synligt bedre vandkvalitet.

Aluminiums kemi i søer

Aluminium tilsættes søvandet som uorganiske salte. Det er som regel sure salte af klorid eller sulfat; men i blødvandede søer har også basisk natriumaluminat været anvendt for at holde søvandets pH omkring 7. Aluminiumionerne (Al^{3+}) i de sure salte reagerer øjeblikkeligt med søvandet og danner hydroxider ($\text{Al}_3^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$) og brintioner, som sænker søvandets pH. Den fremherskende form af Al i søvand er $\text{Al}(\text{OH})_3$ ved den normale pH-værdi (5,5 og 8,5 - se Figur 3).

$\text{Al}(\text{OH})_3$ har en meget lav opløselighed (lavest ved pH 6-6,5) og udfælder i løbet af få minutter som amorft kolloid (flok), der hurtigt synker til bunds. Gennem de næste 3 måneder krystalliseres $\text{Al}(\text{OH})_3$ yderligere og indarbejdes i søbunden. Ved Al-behandling af søer er man opmærksomme på, at søvandets pH ikke må komme under 6, pga. risiko for en høj koncentration af Al^{3+} , som kan være giftig.



Figur 3 Aluminiums speciering fra MINEQL+ simulering med 5 specieringer plus gibbsit (fast $Al(OH)_3$) og varierende pH (4-10) i vandet. Simuleringen blev kørt med $4 \mu M$ Al (=100%) ved $15^\circ C$. I simuleringen blev der antaget 1 mM koncentrationer af Ca, Cl, Na, og NO_3^- , samt at systemet var åbent til atmosfæren (efter Gensemer & Playle 1999).

Potentiel giftighed af aluminium

Ved den normalt forekommende pH i søvand (6-8,5) er $Al(OH)_3$ den fremherskende form og denne vurderes som ugiftig. I mere basisk vand, hvor $Al(OH)_4^-$ er dominerende, har man observeret påvirkning af fisk ved langvarig eksponering til koncentrationer over $500 \mu g L^{-1}$ og Burrows (1977) foreslog derfor en grænseværdi for opløst Al i neutralt og basisk søvand på $100 \mu g L^{-1}$. I naturligt søvand nedsættes giftvirkningen imidlertid af calcium (Ca^{2+}), opløst silikat og opløste humusstoffer (Gensemer & Playle 1999). Ved normal pH (7-8,5) har vi målt opløst Al op til $60 \mu g L^{-1}$ i danske søer (CLEAR, upubliceret). Til sammenligning er grænseværdien for opløst Al i drikkevand (ved forbrugers hane) sat til $200 \mu g L^{-1}$.

I sure søer og vandløb ($pH < 5$) er Al^{3+} dominerende og giftigheden af denne ion er veldokumenteret (f.eks. Gensemer & Playle 1999). Giftigheden er akut og skyldes, at Al^{3+} påvirker Na^+ -transporten over gællerne. Giftvirkning af Al^{3+} har været iagttaget på yngel af laksefisk ved koncentrationer ned til $20 \mu g L^{-1}$. Problemer med Al i surt vand kendes fra mineområder og fra blødvandede søer, som har modtaget meget sur nedbør (f.eks. norske søer). For planter og alger i søer er der ikke observeret giftvirkninger af opløst Al eller Al i sedimentet.

Erfaringer med giftighed af opløst aluminium ved Al-behandling af Vedsted Sø 2009

I Danmark er nogle af vores mest bevaringsværdige søer blødvandede, men også påvirkede af P-tilførsler. I USA er en del blødvandede søer blevet behandlet ved at tilføre både surt og basisk Al-salt samtidigt (bufret Al-tilsætning - NALMS 2005) for at undgå faldende pH-værdier.

Vedsted Sø i Sønderjylland er et eksempel på denne problemstilling og de ansvarlige myndigheder har længe ønsket at restaurere søen. CLEAR besluttede derfor at gå ind i projektet og afprøve mulighederne for at lave en bufret Al-behandling med

en blanding af sur Al-klorid og basisk Na-aluminat. Laboratorieforsøg viste, at sedimentets P-frigivelse kunne standses med Al og at der med den rigtige blanding af Al-produkterne kunne laves en pH- og alkalinitetsneutral tilsætning. Endvidere viste forsøgene, at restkoncentration af opløst Al kunne holdes under $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ved blanding af de to produkter.

Aluminium blev udbragt på søen ad to gange. Første udbringning i starten af maj var en succes i forhold til, at pH ikke faldt til under 7. Dagen efter var der imidlertid forhøjede koncentrationer af opløst Al ($200 \mu\text{g L}^{-1}$) som steg yderligere i løbet af maj og juni til $350 \mu\text{g L}^{-1}$ pga. af stigende pH i søvandet. Stigningen svarede til, at 25% af den basiske aluminat ikke blev udfældet, sandsynligvis fordi blandingen af det sure og det basiske produkt i praksis ikke var effektiv nok.

I juni observerede vi døde krebs i søen og de levende havde forhøjet Al-indhold i muskelvævet. Laboratorieforsøg har siden vist, at flodkrebs har en tendens til øget dødelighed ved $200 \mu\text{g L}^{-1}$ og en 100% dødelighed ved langvarig (10 uger) eksponering til $350 \mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (ved pH 8,5 i blødt vand). Ved lavere koncentrationer (100 og $50 \mu\text{g L}^{-1}$) ses ingen effekt efter 10 ugers eksponering (Rosenkvist, upubliceret). Effekten af opløst Al ved høj pH er også blevet testet på decapoden *Gammarus pulex* både i hårdt og blødt vand i laboratoriet. Signifikant øget dødelighed blev kun observeret i blødt vand og ved koncentrationer på $\sim 350 \mu\text{g Al L}^{-1}$ og derover, mens der ikke var øget dødelighed i hårdt vand, selv ved langvarig eksponering til over $700 \mu\text{g L}^{-1}$ (Rosenkvist, upubliceret). Der blev observeret en ca. 10 gange større akkumulering af Al i væv i *Gammarus p.*, som var inkuberet i blødt vand frem for hårdt vand.

Aluminiumkoncentrationen i Vedsted Sø faldt gennem resten af sommeren 2009 sammen med søvandets pH og ved anden udbringning i oktober 2009 blev der ikke anvendt aluminat som buffer, men derimod brændt kalk (CaO). Aluminiumkoncentrationen efter anden udbringning var kun $12 \mu\text{g L}^{-1}$. Som det fremgår omstående havde Al-behandlingen i Vedsted Sø i øvrigt den ønskede positive effekt på vandkvaliteten.

På baggrund af erfaringerne fra Vedsted Sø samt den generelle viden om Al's økotoxikologi anbefaler vi, at Al i fremtiden kun bruges i søer med en alkalinitet over 1 meqv L^{-1} svarende til $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$. Se bilag 1 (Vejledning i brug af aluminium til sørestauration).

Aluminiumbehandling i de 6 danske søer

Seks danske søer er blevet behandlet med Al i perioden 2001 og 2009 (Figur 4, tabel 1). I alle tilfælde er behandlingen sket på grundlag af at den eksterne P-tilførsel var nedbragt (eller ville blive nedbragt) til et niveau, hvor der kunne skabes en god vandkvalitet i søerne, hvis den interne P-belastning (søbundens P-frigivelse om sommeren) kunne standses. På baggrund af den daværende viden blev det vurderet, at søens totale P koncentration (TP) i overfladevandet skulle ned under $100 \mu\text{g P L}^{-1}$. For Vedsted Søes vedkommende var målet dog under $25 \mu\text{g P L}^{-1}$. Den nødvendige Al dosering, som skal til for at binde al mobilt P i de øverste 10 cm af sedimentet, er forsøgt beregnet i alle tilfælde; men kun i tre tilfælde er den mobile P-pulje blevet målt nøjagtigt og kun i to tilfælde er der doseret tilstrækkeligt i forhold til denne måling (Nordborg Sø og Vedsted Sø, tabel 1), idet viden om den nødvendige doseringsratio på 10:1 (molært forhold mellem Al og P) først blev tilgængelig i 2006-7 (de Vicente et al. 2008a).



Figur 4 Aluminiumbehandlede danske søer

Behandling af søerne

I Sønderby Sø var Al-behandling det eneste indgreb, som blev gennemført for at forbedre vandkvaliteten. Dog blev enkelte fejltilslutninger af kloak til dræn opdaget og fjernet ved samme lejlighed. I Kollelev Mose var der forud for Al-behandlingen blevet foretaget både biomanipulation (opfiskning af fredfisk) og jerntilsætning uden tydelig effekt på vandkvaliteten. To år efter Al-tilsætningen blev der igen foretaget biomanipulation. I Frederiksborg Slotssø blev der foretaget samtidig biomanipulation og Al-tilsætning; men Al-doseringen på 10 g m^{-2} var meget beskednen (tabel 1) og i øvrigt tænkt som den første af to behandlinger. I Glumsø var Al-behandling det eneste indgreb, mens der i Nordborg Sø blev kombineret med fjernelse af ekstern P-tilførsel ved etablering af fældningsbassiner til at fjerne partikulært P i vej- og drænvand samt foretaget en omlægning af et tilløb. Den eksterne P-tilførsel blev derved reduceret med $\sim 30\%$. Vedsted Sø har været under restaurering ved iltning af bundvandet siden 1995. Der var dog ingen tydelig forbedring af vandkvaliteten ved iltningen og bl.a. TP-niveauet i overfladevandet var uændret gennem perioden. Forudgående undersøgelser havde vist, at der ikke var jern nok i sedimentet til at opnå varig P-binding ved iltning og bioassay med næringssalttilsætning havde vist at fytoplankton var P-begrænset i det meste af vækstsæsonen. Det blev derfor besluttet at standse iltningen (sidste år med iltning var 2007) og i stedet fælde P i sedimentet med Al. Mens de 5 første søer var eutrofe eller hypertrofe inden behandlingen var Vedsted Sø nærmere mesotrof og den havde som udgangspunkt langt bedre vandkvalitet end de andre. Vedsted Sø har dog en udbredt undervandsvegetation af isoetider (grundskudsplanter), som er truet af overgroning og desuden bliver søen brugt som badesø; men var jævnligt udsat for lukning pga. blågrønne alger.

Erfaringer med aluminiumbehandling af danske søer

I alle 6 søer var det anvendte Al-produkt polyaluminiumklorid. I Kollelev Mose og ved første udbringning i Vedsted Sø blev Na-aluminat udbragt samtidig for at bufre pH og alkalinitet i søvandet. Ved anden udbringning i Vedsted Sø blev brændt kalk (CaO) brugt som buffer i stedet for Na-aluminat. Første udbringning i Vedsted Sø skete i maj måned og anden udbringning i oktober. I de øvrige søer er udbringning sket i oktober.

Tabel 1. Danske søer behandlet med aluminium siden 2001. Doseringsratio er det molære forhold mellem tilsat Al og potentielt mobilt P i 0-10 cm dybde i sedimentet (plus P i vandfasen).

Sø	Be-handlet år	Alkalinitet (meqv L ⁻¹)	Areal (ha)	Middel-dybde/ max dybde (m)	Dosering (g Al m ⁻² søbund)	Doserings-ratio	For-ventet årsgs. P konc. efter behandl. (µg P L ⁻¹)
Sønderby Sø	2001	3.0	7,9	2,9 / 5,8	31	4:1	<100
Kollelev Mose	2003	2.5	5	1,5 / 2	54	?	
Frederiksborg	2005	2.5	22,3	3,5 / 9	10	<2:1	
Glumsø	2006	2.0	25,4	1,3 / 2,1	30	?	<100
Nordborg Sø	2006	3.5	56	5 / 8,5	52	8:1	86
Vedsted Sø	2009	0,3	7	5 / 12	44	10:1	25-45

Effekter på vandkvalitet og intern P-belastning i søerne

Det er meget varierende, hvilke parametre der har været mål i søerne i forbindelse med Al-behandlingerne; men som minimum har vandkvaliteten været undersøgt et år efter behandlingen. Vi har valgt at fokusere på de målinger, som kan eller bør vise Al-behandlingens effekt: Total-P og klorofyl i søernes fotske vandmasser om sommeren samt sommersigtdybden (Tabel 2). Yderligere er der i nogle af søerne målt direkte på sedimentets frigivelse af fosfat før og efter Al-behandlingen og endelig har vi i 2010 målt P-frigivelse fra sedimentet i 5 af søerne under oxiske og anoxiske forhold ud fra den betragtning, at hvis sedimentet ikke afgiver P selv under anoxiske forhold ved 21 °C, så er Al-behandlingen virksom endnu (Tabel 3).

Erfaringer med aluminiumbehandling af danske søer

Tabel 2. Gennemsnitlige sommer (1. maj – 30. september) værdier for epilimnions total fosfor (TP), klorofyl a (Chl.a.) og sigtdybde i de 6 Al-behandlede søer før (blå tal i kursiv) og efter (normal tekst) Al-behandlingen. Røde tal for Kollelev Mose er for årene efter den opfølgende biomanipulation.

	Sommer gs. 1/5 – 30/9	Søn- derby Sø	Kollelev Mose Bassin 1	Frede- riksborg Slotssø	Glumsø	Nord- borg Sø	Vedsted Sø
2001	TP (µg/L)	1280	447				43
	Chl.a. (µg/L)	98					18
	Sigtdybde (m)	1,18	0,61				2,3
2002	TP (µg/L)	95	569	187		360	40
	Chl.a. (µg/L)	31		99		37	14
	Sigtdybde (m)	2,18	0,69	0,8		1,6	2,4
2003	TP (µg/L)	124	108				50
	Chl.a. (µg/L)	42					20,5
	Sigtdybde (m)	1,71	0,55				1,8
2004	TP (µg/L)	163	88				
	Chl.a. (µg/L)	53					
	Sigtdybde (m)	1,02	0,52				
2005	TP (µg/L)	283	68				25
	Chl.a. (µg/L)	46					18
	Sigtdybde (m)	1,04	0,94				2,3
2006	TP (µg/L)	239	54	73	326	231	
	Chl.a. (µg/L)	90		56	267	29	
	Sigtdybde (m)	0,88	1,78	1,0	0,3	2,2	
2007	TP (µg/L)	340	91	103	68	26	
	Chl.a. (µg/L)	55		17	154	19	
	Sigtdybde (m)	1,44	0,86	1,9	0,8	3,2	2,7
2008	TP (µg/L)		152	163		37	26
	Chl.a. (µg/L)			23			6,1
	Sigtdybde (m)		0,82	1,6		2,5	2,9
2009	TP (µg/L)			161		65	17
	Chl.a. (µg/L)					36	3,8
	Sigtdybde (m)			1,4		1,5	3,2
2010	TP (µg/L)	>400		>217	102	63	13
	Chl.a. (µg/L)				53		7,0
	Sigtdybde (m)				0,4	2,1	3,0

Aluminiumbehandlingen resulterede i alle 6 søer i faldende TP i søvandet i sommeren efter behandlingen (Tabel 2). Mest markante fald observeres i Sønderby Sø, hvor sommergennemsnitskoncentrationen faldt fra 1280 til 95 µg L⁻¹ og i Nordborg Sø, hvor koncentrationen faldt fra 231 til 26 µg L⁻¹. I Vedsted Sø var TP i søvandet 26 µg L⁻¹ i sommeren 2008; men Al-behandlingen medførte yderligere fald til 17 (2009) og 13 µg L⁻¹ (2010). Det lavere indhold af TP i søernes fotiske zone om sommeren har holdt sig i alle søer undtaget Frederiksborg Slotssø; men der er dog sket gradvise stigninger fra sommer til sommer i Sønderby Sø, Kollelev Mose, Glumsø og Nordborg Sø. Stigningerne kan skyldes, at der blev doseret for lidt Al (mindre end 10:1) i forhold til sedimentets mobile P-pulje. Dette vides med sikkerhed at gælde for Sønderby Sø og Frederiksborg Slotssø. Yderligere kan forklaringen på stigende TP koncentrationer være, at den eksterne P-tilførsel stadigvæk er for høj. Dette vides med sikkerhed for Kollelev Mose og Nordborg Sø; men er sandsynligvis også tilfældet for Glumsø, som er hurtigt gennemstrømmet.

Sommeren efter Al-behandlingen har alle søerne forbedret sigtdybde om end det ikke er tydeligt i Frederiksborg Slotssø og Vedsted Sø. Det skal dog bemærkes, at den gennemsnitlige sommersigtdybde dækker over store variation hen over som-

Erfaringer med aluminiumbehandling af danske søer

meren og ved nærmere analyse af resultaterne kan man se, at forbedring i sigt-dybde er især slået igennem i forsommeren (data ikke vist). Den forbedrede sigt-dybde aftager dog i løbet af få år i Sønderby Sø, Glumsø og Nordborg Sø, mens Kollelev Mose og Frederiksborg Slotssø opnår yderligere forbedring i årene efter. I Kollelev Mose skyldes forbedringen den biomanipulation, som gennemførtes i 2005 og i Frederiksborg Slotssø er den sandsynlige forklaring en øget udbredelse af vandremusling (Warming et al. upubliceret).

Sommerværdierne for klorofyl a er generelt et spejlbillede af sigtdybderne med faldende værdier i året efter behandling; men derefter gradvis tilbagevenden til niveauet før behandlingen til trods for at søvandets TP stadigvæk er markant lavere end før Al-behandling. Værdier for fosfat i søvandet er ikke vist; men generelt er opløst fosfat fraværende eller meget lav om sommeren efter Al-behandling. En undtagelse er Frederiksborg Slotssø, hvilket er en yderligere indikation på at den forbedrede sigt-dybde i denne sø skyldes en ændring i den biologiske struktur snarere end P-begrænsning af planktonvækst.

*Tabel 3. Mobilt P i de øverste 2 cm af søbunden målt i 2010 på dybeste station i 5(6) aluminiumbehandlede søer (1. kolonne). Efflux af P fra uforstyrrede sedimentkerner målt under iltfrie forhold ved 21 °C i 2010 (2. kolonne), efflux målt under veliltede forhold ved 15 °C i 2010 (3. kolonne) samt P efflux målt under iltede forhold (*Vedsted Sø dog iltfrie) ved 15 °C hhv. før (4. kolonne) og efter (5. kolonne) aluminiumbehandlingen. Der er ikke data fra alle søer.*

	Mobilt P i 2 cm mg P m ⁻² 2010	P efflux ano- xisk mg P m ⁻² d ⁻¹ 2010	P efflux oxisk mg P m ⁻² d ⁻¹ 2010	P efflux oxisk mg P m ⁻² d ⁻¹ før alubeh.	P efflux oxisk mg P m ⁻² d ⁻¹ efter alubeh.
Sønderby Sø	1484	73	14	32 ¹⁾	5 ²⁾ 5,6 ³⁾
Kollelev Mose	699	2,2	0,2		
Frederiksborg Slotssø				20,1 ⁴⁾	0,9 ⁵⁾
Glumsø	477				
Nordborg Sø	1169	3,4	1,0	7,4 ⁶⁾ 13,0 ⁷⁾	-0,2 ⁸⁾ 1,5 ⁹⁾
Vedsted Sø	758	1,1		11,6 ¹⁰⁾ * 5,0 ¹¹⁾ *	

Noter: 1) februar 2001, 2) februar 2002, 3) april 2005, 4) september 2005, 5) februar 2006, 6) marts 2003, 7) Juni 2006, 8) August 2007, 9) August 2009, 10) 2001, 11) 2008

De lavere niveauer af TP i søvandet efter Al-behandling skyldes både, at der er sket en fældning af søvandets P ved udbringningen og at den interne P-belastning (sedimentets frigivelse af opløst P om sommeren) er dæmpet (Tabel 3). I de fire søer, hvor P-udveksling mellem sediment og vand er målt direkte før og efter Al-behandlingen ses markante fald i frigivelsesraterne som følge af behandlingen. Faldende frigivelsesrater er stadig gældende i 2010, 9 år efter den første Al-behandling i Sønderby Sø. Forsøg, hvor sedimentet inkuberes iltfrit ved stuetemperatur viser yderligere, at i 3 af søerne er der kun en ringe efflux af P fra det iltfrie sediment; mens Sønderby Sø ikke kan tilbageholde P under disse forhold (Tabel 3). Forsøgene viser således, at i 3 af de 4 søer er der stadigvæk overskud af bindingskapacitet tilbage på Al(OH)₃, hvilket gør det sandsynligt, at stigende koncentrationer af TP i søvandet primært skyldes for høj tilførsel af P fra oplandet i de 3 søer.

Opløst aluminium i søvandet

Det har været et vilkår for tilladelser til udbringning af Al at koncentrationen af opløst Al ikke måtte overstige $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (for Vedsted Sø dog $25 \mu\text{g L}^{-1}$ – se senere). Værdien er valgt på baggrund af toksicitetstest med fisk (i USA), hvor man ikke fandt effekter ved normal pH og koncentrationer på $100 \mu\text{g L}^{-1}$ og derunder. Det skal bemærkes, at vi i undersøgelserne af Nordborg Sø registrerede værdier op til $60 \mu\text{g L}^{-1}$ forud for Al-behandlingen, så grænseværdien kan måske være svær at overholde selv i naturlige søer.

I forbindelse med Al-udbringning steg koncentrationen af opløst Al i de 5 søer, som der findes data fra; men som gennemsnit for året efter udbringning var værdierne under $50 \mu\text{g L}^{-1}$ i alle tilfælde (Tabel 4). Som diskuteret senere kan der måske forventes en stigende koncentration af opløst Al i søvandet om sommeren, hvis søvandets pH stiger meget. Høj pH i søvand, som er i kontakt med Al-rigt sediment, er den sandsynlige forklaring på de forhøjede koncentrationer, som ses i Glumsø og Vedsted Sø i sommeren 2010 (Tabel 4). I Glumsø skyldes dette, at søen er lavvandet og vindpåvirket samtidig med, at den eksterne P-tilførsel er så høj, at algeopvæksten ikke begrænses af P. I sommeren 2009, 3 år efter udbringning, blev der ved en enkelt måling på en blæsende dag registreret pH 9,3 og opløst Al koncentration på 96 mg L^{-1} . Sandsynligvis er der sket en resuspension af Al-holdigt sediment i søvandet (se senere afsnit). I Vedsted Sø er den sandsynlige forklaring, at $\text{Al}(\text{OH})_3$ endnu ikke er stabiliseret (ældet) tilstrækkeligt pga. søvandets lave alkalinitet (se senere afsnit) og det forventes, at effekten vil fortage sig i de kommende år.

Tabel 4. Koncentrationer af opløst aluminium i søvandet målt før, under og i året efter udbringning. Yderligere er sommer middel koncentrationen for 2010 givet. Denne angiver situationen 9, 7, 5, 4, 4 og 1 år efter behandlingen.

Al-koncentration $\mu\text{g L}^{-1}$	Sønderby Sø	Kollelev Mose Bassin 1	Frederiksborg Slotssø	Glumsø	Nordborg Sø	Vedsted Sø
Før udbringning	1		23	6	35	6
Max. konc. i forbindelse med udbringning	29		73	72	145	345
Gennemsnit for året efter udbringning	12,7				38,5	34
Gennemsnit for sommer 2010	21,3	22	18,6	58	13	55

Genfinding af aluminium i sedimentet

I litteraturen angives redistribution af Al-flokken pga. vindpåvirkning som en mulig årsag til en evt. manglende effekt af Al-behandling (Garrison and Knauer, 1984), ligesom redistribution angives som årsag til, at man ikke altid kan genfinde den udbragte mængde Al over hele søen, da flokken flyttes til dybere dele (Rydin et al., 2000). I Süßer See i Tyskland genfandt man op til 150% af den udbragte Al-mængde per m^2 i de dybeste dele af søen, hvilket blev forklaret ved en fokusering af Al-flokken på de dybeste dele af søen (Lewandowski et al., 2003). Flere undersøgelser har påvist, at frisk Al-flok resuspenderes op til 5 gange nemmere end det naturlige sediment i op til 2-4 måneder efter udbringning (Egemose et al., 2009; Egemose et al., 2010), hvilket kan øge graden af redistribution ved vindpåvirkning.

Vi har derfor undersøgt fordelingen af Al i sedimentet i de 6 danske Al-behandlede søer for 1) at kvantificere mængden af Al i søerne i forhold til den udbragte mængde, 2) at undersøge hvordan den udbragte Al nu fordeler sig i søerne, 3) at undersøge om bindingsratioen mellem Al og fosfor er ensartet i hele sedimentet og endelig 4) at undersøge hvor dybt Al-laget ligger i sedimentet for at vurdere risikoen for resuspension af Al-flokken.

Undersøgelsen

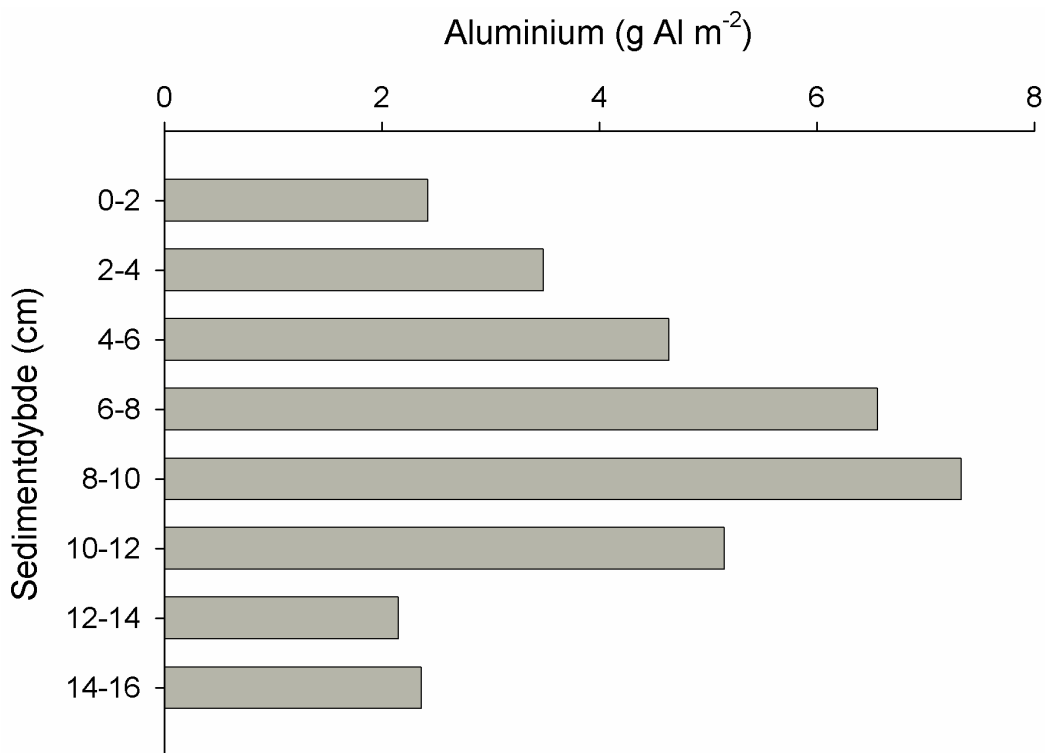
Afhængig af søens størrelse er der udtaget 3 sedimentkerner på 6-8 stationer med varierende vanddybde. Kernerne blev opsplittet i 2 cm intervaller ned til 16 cm dybde og derefter puljet lagvis til en samlet prøve fra hver dybde per station. Derefter blev sedimentet analyseret for P og Al vha. sekventiel ekstraktion (Paludan and Jensen, 1995). Metoden gør det muligt at kvantificere mængden af aluminiumhydroxid (den Al-form som aktivt binder P) og Al-bundet fosfor (Reitzel et al., 2005) vha. ekstraktion med NaOH.

Genfinding og fordeling af aluminium i de enkelte søer

Mængden af Al på de enkelte stationer blev kvantificeret ud fra stigningen i sedimentets Al-indhold i forhold til baggrundskoncentrationen opgjort i g Al m^{-2} . På figur 5 ses et eksempel på fordelingen af ekstraherbart Al i en sedimentprofil fra Glumsø.

Baggrundskoncentrationen af Al er ca. 2 g Al m^{-2} i et 2 cm tykt sedimentlag (se dybderne 12-14 og 14-16 cm), mens de højereliggende lag har et Al-indhold op til $7,3 \text{ g Al m}^{-2}$. I dette tilfælde fra Glumsø ligger Al-flokken i 2-12 cm's dybde med hovedparten i dybdeintervallet 6-10 cm. Samlet ligger der på denne station i Glumsø 34 g Al m^{-2} i de øverste 16 cm sediment, hvoraf de 16 g Al m^{-2} udgør baggrundsindholdet.

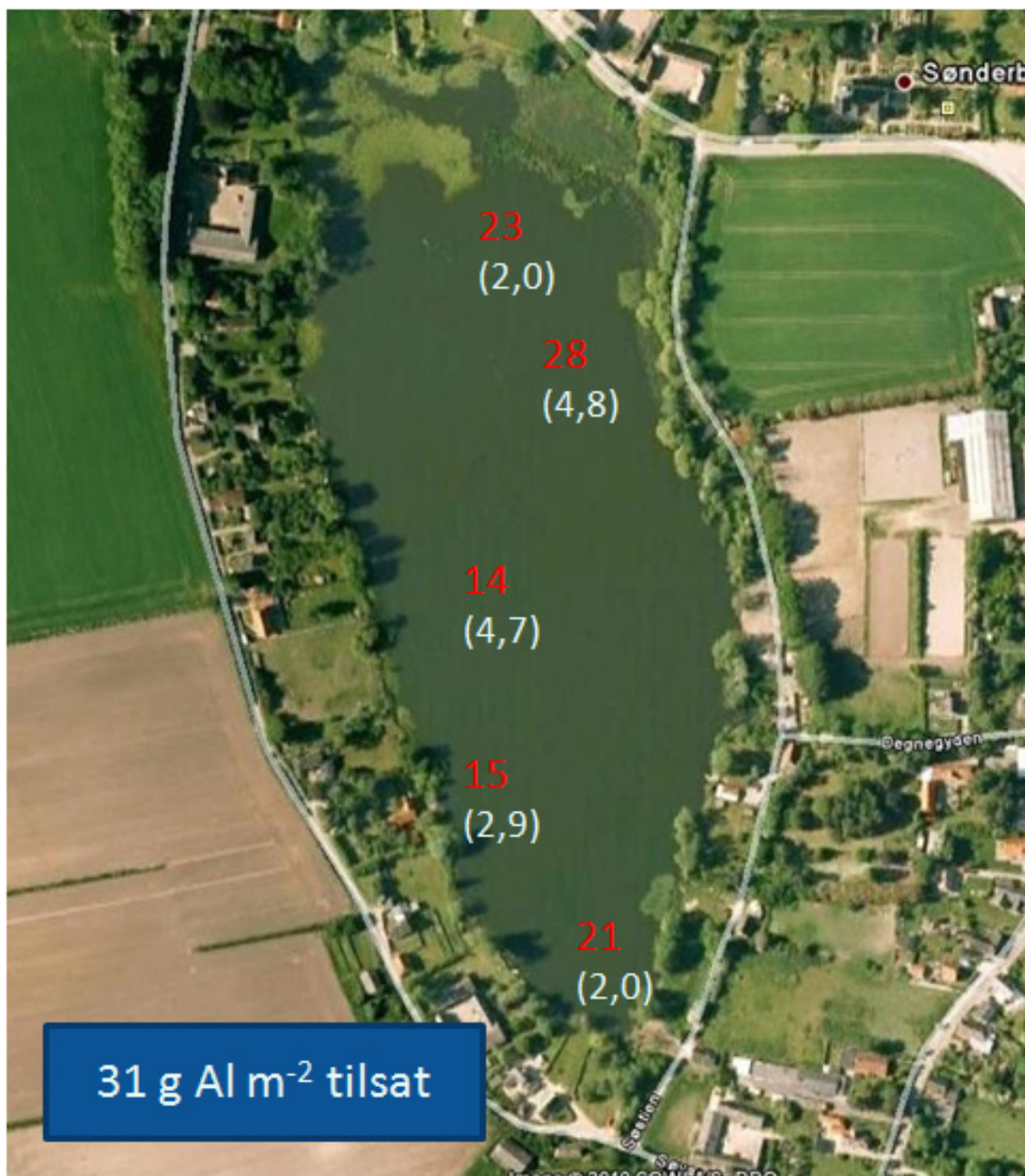
Herunder beskrives resultaterne for fordeling og genfinding af Al i de 6 danske Al-behandlede søer set i forhold til den udbragte mængde, baggrundsindholdet og søernes dybdeforhold.



Figur 5 Eksempel på mængden af NaOH-ekstraherbart Al i sediment fra Glumsø angivet som mængden af Al per m² i dybdeintervaller af 2 cm.

Sønderby Sø

Sønderby Sø, som er en lavvandet sø med en max. dybde på 5 m, blev behandlet med 31 g Al m⁻² i 2001 (Reitzel et al., 2003). I 2010 genfindes 14-28 g Al m⁻² i de øverste 16 cm sediment, når baggrundsindholdet på 24 g Al m⁻² fratrækkes (Figur 6). Det største Al-indhold og den bedste genfinding er som forventet på det dybeste sted i søen, men også på lavvandede arealer, ned til 2 m's dybde, genfindes 48-74% af den udbragte Al-mængde. Der er den bedste genfinding af Al i den nordlige ende af søen, hvilket kan forklares ved, at der sandsynligvis blev doseret mest Al i dette område. En anden årsag til der ikke genfindes hele den udbragte mængde skyldes, at Al-flokken på flere steder særligt i den nordlige del af i søen ligger dybere end de undersøgte 16 cm. Hovedparten af den tilsatte Al ligger i 10-14 cm's dybde, men på de fleste stationer ses der en svag stigning i Al-indholdet allerede i 4 cm's dybde og særligt på de to nordligste stationer er Al-indholdet højere end baggrundsindholdet også i 16 cm's dybde. Sedimentakkumulering i Sønderby Sø betyder, at 2001-horisonten ligger i 9 cm's dybde på 5 m stationen og i 4 cm's dybde på 3 m's vanddybde.



Figur 6: Sønderby Sø. Genfindning og fordeling af Al-indholdet (g Al m^{-2}) i de øverste 16 cm sediment på 5 stationer med varierende dybde fratrasket baggrundskoncentrationen på 24 g Al m^{-2} . De røde tal indikerer Al-indholdet, mens de hvide tal i parentes angiver dybden på den pågældende station. Den blå boks angiver den tilsatte mængde Al.

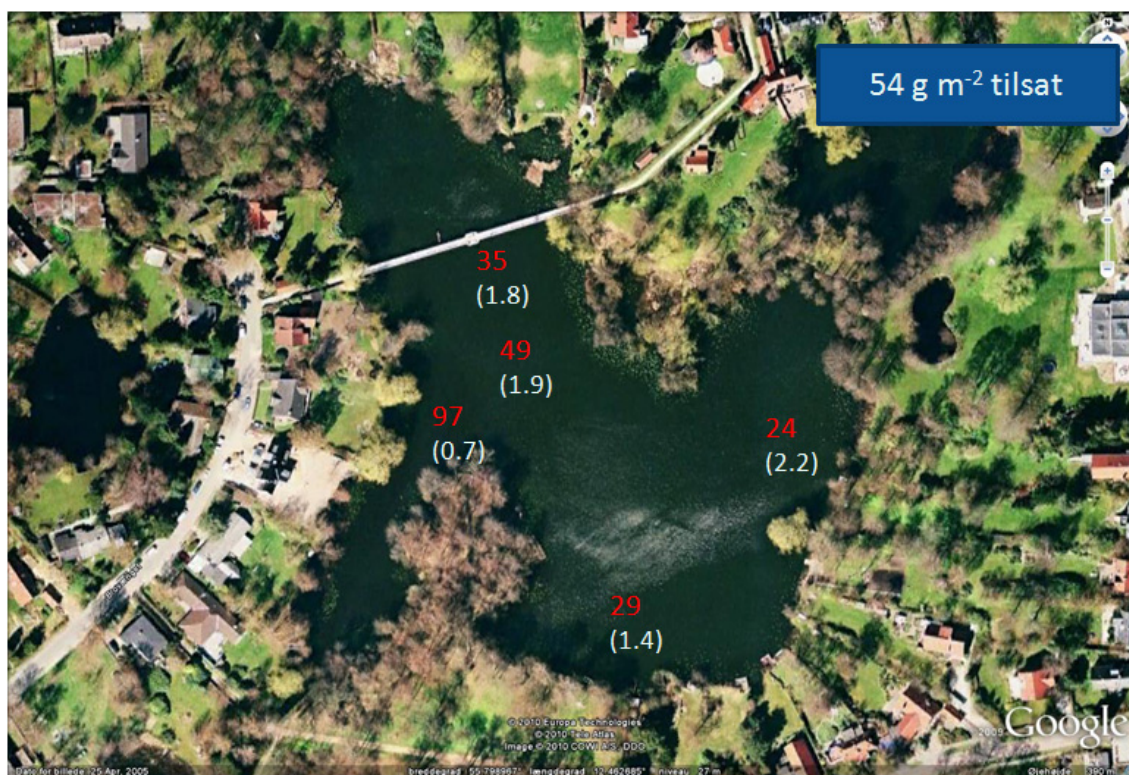
Sammenfattende er der her 9 år efter behandlingen af Sønderby Sø stadig Al-flok til stede overalt i søen med en rimelig jævn fordeling af flokken.

Kollelev Mose

Kollelev Mose, som blev behandlet i 2003, 2 år efter Sønderby Sø, er også en lavvandet sø med en max. dybde på ca. 2 m. Søen består af 3 bassiner, hvor vi har valgt at koncentrere os om det største bassin. Søen blev behandlet med 54 g Al m^{-2} . Her 7 år efter behandlingen genfindes $24\text{-}97 \text{ g Al m}^{-2}$ på de 5 undersøgte stationer når baggrundsindholdet på 24 g Al m^{-2} i de øverste 16 cm sediment fratrækkes (Figur 7). Det svarer til en genfindning på 44-180%. Da vanddybden er meget ensartet i hele bassinet (middeldybde på 1,5 m) ses der ikke markant sammenhæng mellem dybden og fordelingen af Al, med undtagelse af den vestligste station med en vanddybde på 0,7 m. Her er Al-indholdet omkring det dobbelte af den udbragte

mængde. Dette område har en tæt bevoksning af åkander, som sandsynligvis har fanget resuspenderet Al-flok og derved opkoncentreret sedimentets Al-indhold. Det samme er sandsynligvis tilfældet i andre områder med åkander i søen. Dette kan også forklare, at der ikke genfindes hele den udbragte mængde på de fire andre undersøgte stationer.

Aluminiumlaget ses generelt i intervallet fra 2-4 cm's og ned til intervallet 12-14, på nogle stationer dog nærmere intervallet 8-10 cm. En undtagelse er også her den lavvandede station (0,7 m) hvor Al-laget ligger i intervallet fra 2-4 cm til >14-16 cm, da indholdet i intervallet 14-16 cm's dybde er 14 g Al m^{-2} set i forhold til et baggrundsindhold på 3 g Al m^{-2} . Dette betyder også, at de 97 g Al m^{-2} som genfindes på denne station er underestimeret. At Al-laget ligger dybere på denne station set i forhold til de fire andre undersøgte stationer skyldes at sedimentationen er højere på denne station som følge af åkandebevoksningen. Omvendt tyder den øvre grænse for Al-laget på, at resuspension i søen ikke længere medfører redistribution af Al-flok i søen, da Al-indholdet i overfladelaget nu er på samme niveau som baggrundsindholdet på alle stationer.

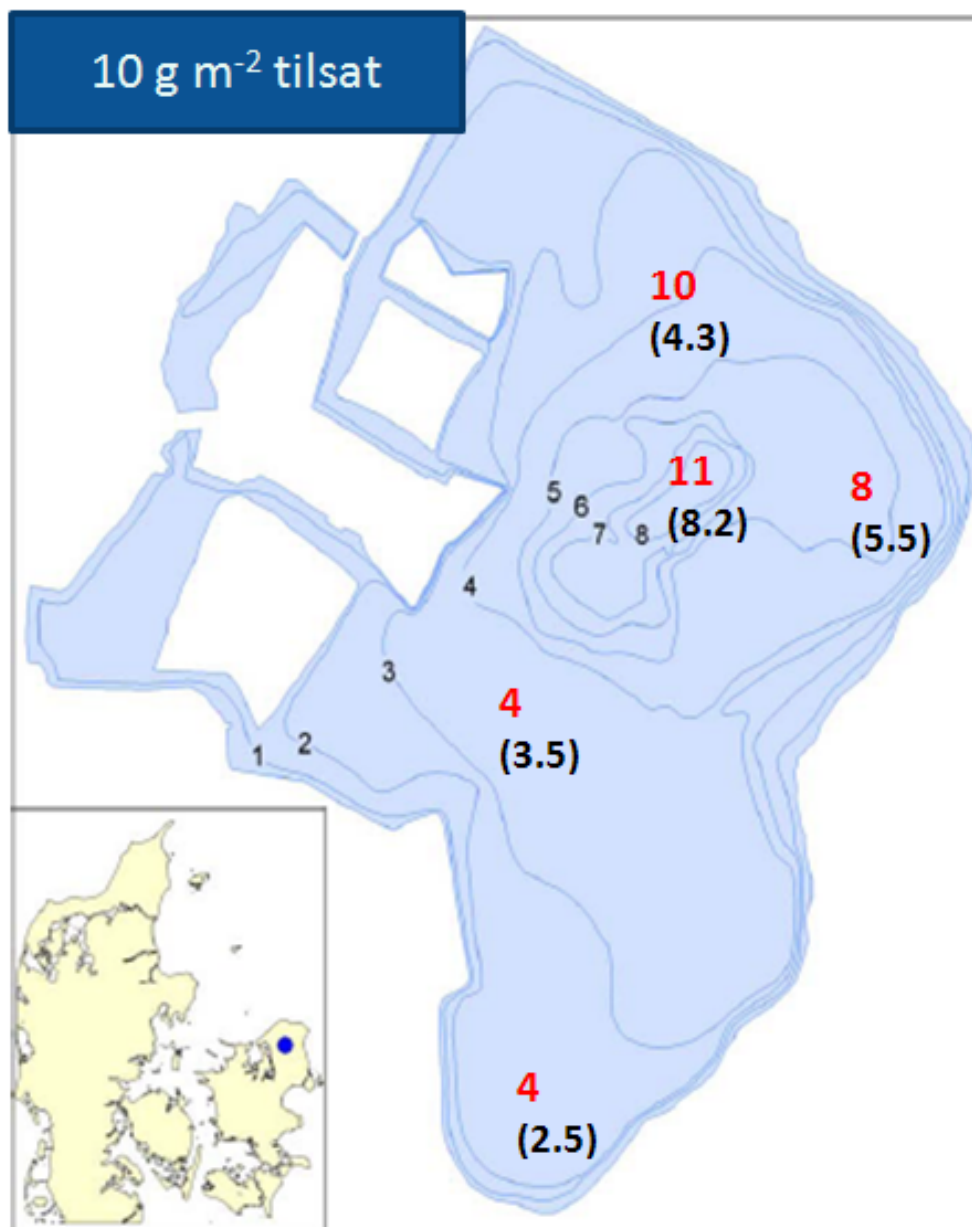


Figur 7 Kollelev Mose. Genfinding og fordeling af Al-indholdet (g Al m^{-2}) i de øverste 16 cm sediment på 5 stationer med varierende dybde fratrasket baggrundsconcentrationen på 24 g Al m^{-2} . De røde tal indikerer Al-indholdet, mens de hvide tal i parentes angiver dybden på den pågældende station. Den blå boks angiver den tilsatte mængde Al.

Frederiksborg Slotssø

Frederiksborg Slotssø blev som den første dybere lagdelte sø behandlet med 10 g Al m^{-2} i 2005. Søens max. dybden er 9 m. På de 3 dybeste stationer (4,3 – 8,2 m) genfindes $8\text{--}11 \text{ g Al m}^{-2}$ (80–110%) når baggrundsindholdet på 16 g Al m^{-2} er fratrasket (Figur 8), hvilket passer fint overens med den udbragte mængde. Derimod genfindes kun 4 g Al m^{-2} på vanddybderne 2,5 og 3,5 m, hvilket svarer til 40% af den udbragte mængde, hvilket tyder på, at noget af Al-flokken fra disse områder er flyttet enten til de dybereliggende områder eller måske fanget i vegetationen på endnu lavere vand, som det er tilfældet i Kollelev Mose, begge dele sandsynligvis som følge af resuspension.

Hovedparten af den tilsatte Al-flok i Frederiksborg Slotssø ligger her 5 år efter behandling 6-14 cm nede i sedimentet og der er intet som tyder på at fordelingen af flokken vil ændres yderligere nu. Så overordnet er der stadig en pæn genfinding af den tilsatte Al-mængde i de områder af søen som også indeholder den største mængde mobilt fosfor, mens genfinding af Al er noget mindre i de mere lavvandede områder af søen.



Figur 8: Frederiksborg Slotssø. Genfinding og fordeling af Al-indholdet (g Al m⁻²) i de øverste 16 cm sediment på 5 stationer med varierende dybde fratrasket baggrundskoncentrationen på 16 g Al m⁻². De røde tal indikerer Al-indholdet, mens de hvide tal i parentes angiver dybden på den pågældende station. Den blå boks angiver den tilsatte mængde Al.

Glumsø

Året efter i 2006 blev 2 søer behandlet, hvor den lavvandede Glumsø med en max. dybde på 2,1 m blev tilsat 30 g Al m⁻². Den tilsatte Al-mængde blev ikke genfundet på nogen af de seks undersøgte stationer, når baggrundsindholdet på ca. 16 g Al m⁻² er fratrasket (Figur 9). Der blev genfundet 3-21 g Al m⁻² svarende til 10-70% af den tilsatte mængde. Glumsø er en sø med resuspensionspotentiale pga. den

ringe dybde og en udpræget bassinform, hvilket passer sammen med at der er en tendens til at det største Al-indhold findes på de dybeste stationer selvom resuspenderet Al-flok pga. søens facon kunne forventes at blive transporteret rundt i hele søen.



Figur 9 Glumsø. Genfindning og fordeling af Al-indholdet (g Al m^{-2}) i de øverste 16 cm sediment på 6 stationer med varierende dybde fratrasket baggrundskoncentrationen på 16 g Al m^{-2} . De røde tal indikerer Al-indholdet, mens de hvide tal i parentes angiver dybden på den pågældende station. Den blå boks angiver den tilsatte mængde Al.

Der er ikke noget som tyder på, at den manglende genfindning af Al-flokken skyldes, at flokken ligger dybere end de undersøgte 16 cm, da Al-laget, afhængig af hvilken station der er tale om, ligger fra ca. 2 cm's dybde ned til 10-14 cm's dybde. Da overfladesedimentet nu i 2010 har stort set samme Al-indhold som baggrundsindholdet er der heller ikke noget der tyder på, at Al-flokken stadig flyttes rundt i søen nu 4 år efter behandlingen.

En anden grund til den manglende genfindning i sedimentet kunne tænkes at være udskylning af Al fra søen som følge af genløsning i forbindelse med høje pH-værdier i søvandet i sommerperioden (se næste sektion), men dette virker heller ikke sandsynligt pga. at følgende beregning: Glumsø har en opholdstid på 0,15 år, hvilket giver en vandmængde ud af søen på $2.088.000 \text{ m}^3$ årligt. Hvis man så antager en årsgennemsnitlig Al-koncentration i søvandet på $50 \mu\text{g l}^{-1}$, medfører det at søen mister $104,4 \text{ kg}$ årligt, altså op til 418 kg nu 4 år efter behandlingen. Med et søareal på $25,4 \text{ ha}$ betyder det, at der potentielt kan være skyllet $1,7 \text{ g Al m}^{-2}$ ud af søen som følge af genopløsning, hvilket kun kan forklarer op til 6% af den manglende genfindning.

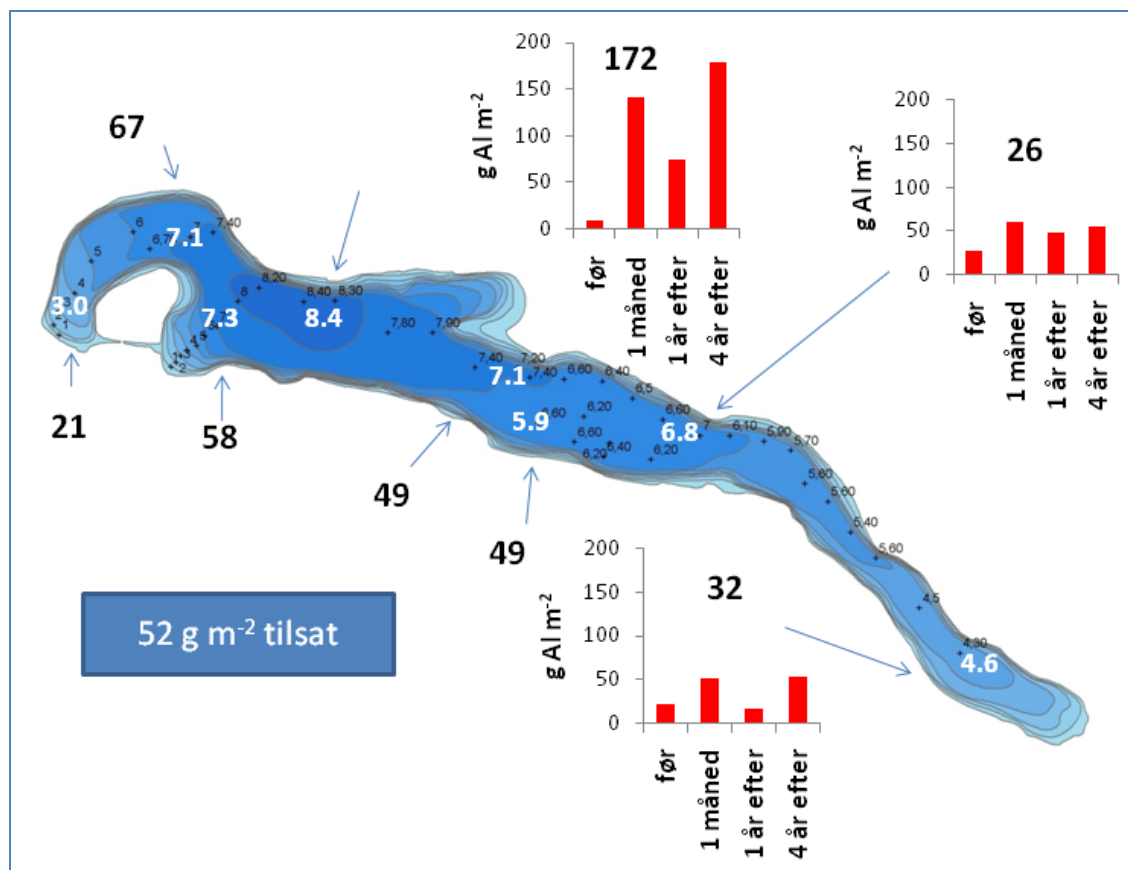
Der er derfor sandsynligvis kun 3 mulige forklaringer på den manglende genfindning af den udbragte Al-mængde i Glumsø og det er 1) at Al er skyllet ud af søen som resuspenderet flok i den første tid efter behandlingen, 2) der er områder i søen

(måske i tagrørsbedene i bredzonen), hvor Al-flokken er opkoncentreret og/eller 3) baggrundsindholdet af Al kan være faldet i de senere år, som følge mindre udledning, og dermed underestimeres genfindingen af den tilførte Al-mængde.

Men på trods af, at ikke 100% af den udbragte Al-mængde kan genfindes i Glumsø, så er der stadig 40% af den tilsatte Al tilstede overalt i søen.

Nordborg Sø

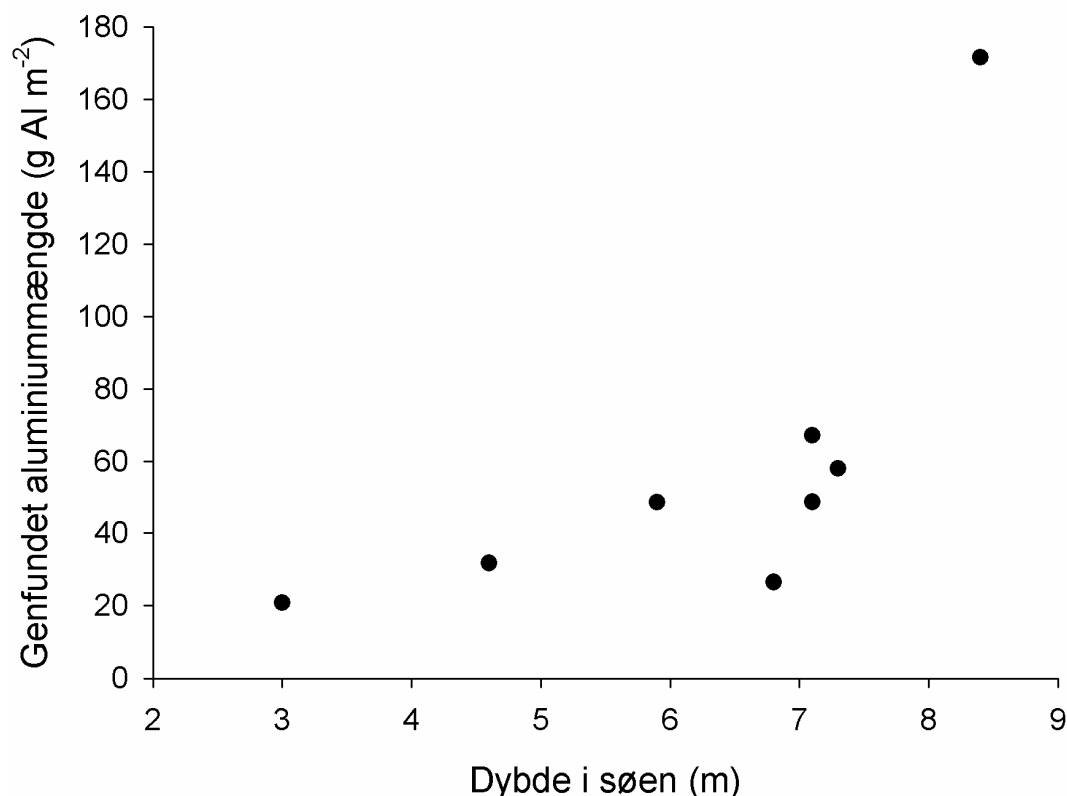
Den anden behandlede sø i 2006 var den lagdelte max. 8,5 m dybe Nordborg Sø som blev tilsat 52 g Al m^{-2} . Nordborg Sø er både før og efter Al-behandlingen blev undersøgt intensivt af CLEAR (Center for Sørestaurering). Derfor er datagrundlaget større for denne sø, end for de 5 andre søer, hvad angår fordeling af Al-flokken. På hhv. det dybeste sted i søen, en dyb station med resuspensionspotentiale og en lavvandet station med resuspensionspotentiale er sedimentets indhold af Al undersøgt før behandlingen samt 1 måned og 1 år efter. Dertil kommer, at disse 3 stationer sammen med 5 øvrige stationer nu er undersøgt igen her 4 år efter behandlingen.



Figur 10 Nordborg Sø. Genfinding og fordeling af Al-indholdet (g Al m^{-2}) i de øverste 16 cm sediment på 8 stationer med varierende dybde fratrullet baggrundskoncentrationen som varierer fra 8-28 g Al m^{-2} . De sorte tal indikerer Al-indholdet, mens de hvide tal angiver dybden på den pågældende station. Den blå boks angiver den tilsatte mængde Al. De 3 figurer angiver Al-indholdet på 3 stationer som er undersøgt hhv. før Al-behandlingen samt 1 måned, 1 år og nu 4 år efter.

Baggrundsindholdet af Al varierer fra 8-28 g Al m^{-2} med det højeste indhold i den østlige del af søen. Noget tyder på, at forklaringen på dette varierende Al-indhold kan skyldes afstrømningen af Al via regnvandsbetingede udledninger til Nordborg Sø. Nordborg Sø er på hele den sydlige del omgivet af Nordborg By, som er overvejende fælleskloakeret i den vestlige del og separatkloakeret i den østlige del, hvilket betyder, at den østlige del af søen sandsynligvis har modtaget mest vand via regnvandsbetingede udledninger. Målinger af Al-koncentrationen i regnvandsbetingede udledninger til Nordborg Sø har vist Al-koncentrationer på op til 247 $\mu\text{g l}^{-1}$. Til sammenligning er den tilladte restkoncentration af Al i søvandet efter en Al-behandling normalt 50 $\mu\text{g l}^{-1}$.

Den udbragte Al-mængde på 52 g Al m^{-2} blev nu 4 år efter genfundet på 3 ud af de 8 stationer, mens 2 af de øvrige stationer med 49 g Al m^{-2} var meget tæt på at indeholde den udbragte mængde (Figur 10). Indholdet af Al i de øverste 16 cm sediment varierede fra 21-172 g Al m^{-2} , når baggrundsindholdet er fratrullet. Dette svarer til en genfinding på 40-331%. Der er en klar sammenhæng mellem dybden på den pågældende station og genfindingen af Al (Figur 11), med op til 3,3 gange den udbragte Al-mængde på det dybeste sted i søen, mens den udbragte Al-mængde ikke genfindes på de mere lavvandede stationer.



Figur 11 Genfundet Al-mængde (g Al m⁻²) i sediment fra Nordborg Sø som funktion af dybden i søen.

Nordborg Sø er med sin langstrakte form og øst/vest-vendte placering meget vindpåvirkelig. Ved vindhastigheder på 5-8 m s⁻¹ er der målt bundstrøm i Nordborg Sø på op til 8 cm s⁻¹ (Flindt et al., 2010). Sammenholdes dette med at frisk Al-flok resuspenderes ved en bundstrøm på 2-5 cm s⁻¹ (Egemose et al., 2010), så forklarer det, hvorfor den tilsatte Al er koncentreret på de dybe arealer i Nordborg Sø. At Al-flokken primært flyttes i de første uger/måneder efter udbringning (Egemose et al., 2009) underbygges af resultaterne fra Nordborg Sø (Figur 10), hvor den største transport af Al-flokken er sket fra behandlingen til 1 måned senere (indsatte grafer for 3 stationer på figur 10), mens der ikke er nær den samme forskel i Al-indholdet efter hhv. 1 år og 4 år. Det dybeste sted i søen steg Al-indholdet overvejende op til 1 måned efter behandlingen fra 8 g Al m⁻² i de øverste 16 cm før behandling til 140 g Al m⁻² 1 måned efter behandling. Dette skal sammenholdes med, at der blev udbragt 52 g Al m⁻². Den efterfølgende stigning i Al-indholdet var langt mere behersket, idet indholdet var 180 g Al m⁻² 4 år efter behandlingen. Dette viser tydeligt, at Al-flokken er flyttet mod de dybere arealer af søen, mens flokken var frisk.

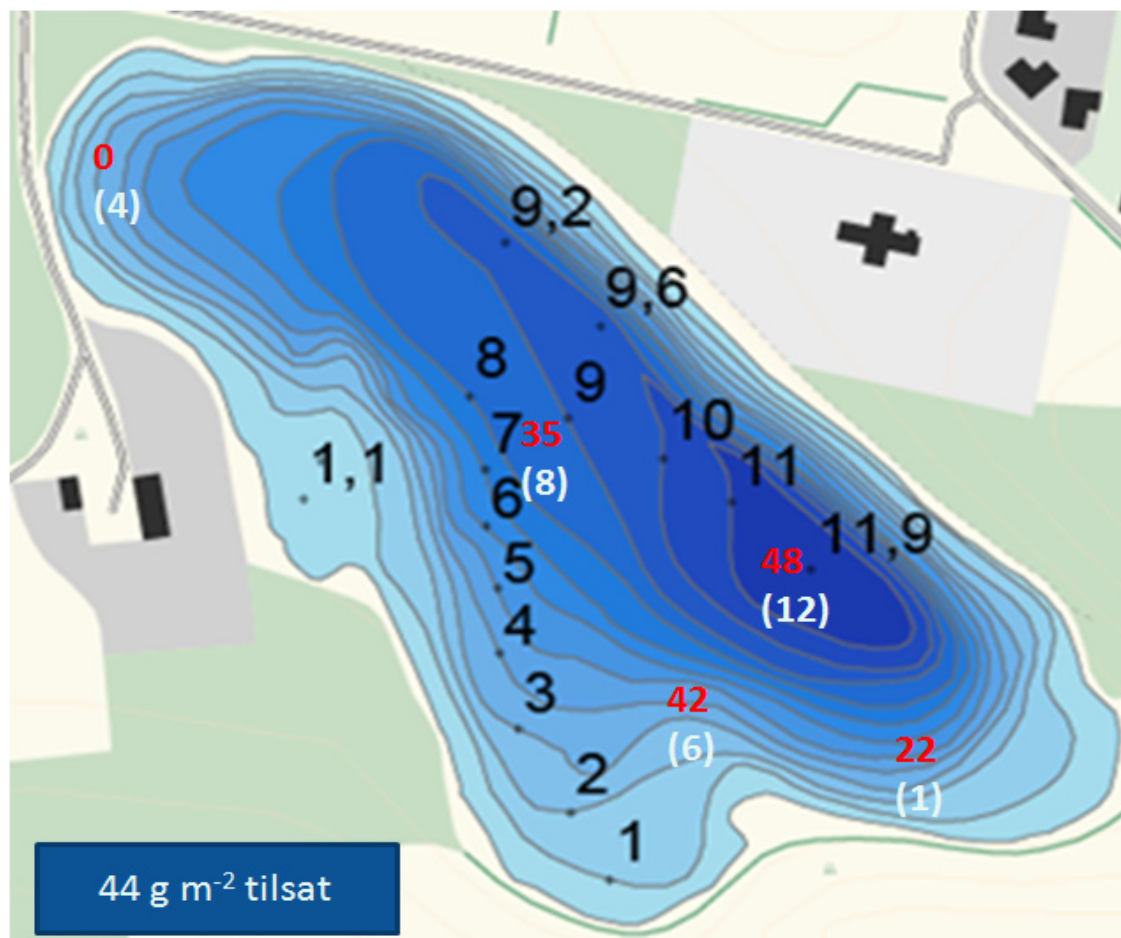
Til sammenligning er de 2 øvrige stationer med tidsmæssig opløselighed af Al-indholdet hhv. en dyb og en lavvandet station men begge med resuspensionspotentiale, hvilket tydeligt afspejles i, at på disse stationer er Al-indholdet faldet i forhold til den udbragte mængde (Figur 10). Når baggrundsindholdet fratrækkes blev der allerede 1 måned efter behandling kun genfundet 60-64%, hvorimod at 4 år efter er genfindingen stadig 60-62%. Dette er endnu en indikation på, at den overvejende redistribution af Al-flokken sker de første uger/måneder efter behandlingen, dels fordi at flokken på dette tidspunkt er let at resuspendere og dels fordi at flokken endnu ikke er nedblandet i sedimentet eller dækket af nyt sedimenteret materiale.

Den overvejende del af Al-flokken ligger nu 4 år efter behandlingen fra omkring 4 cm's dybde og ned til 12 cm's dybde i sedimentet. Dog ses der på flere af stationerne et forhøjet Al-indhold helt ned til 16 cm's dybde set i forhold til baggrundsindholdet, hvilket indikerer at noget af flokken er blandet endnu dybere ned i sedimentet. Også i overfladesedimentet er der på alle stationer et forhøjet Al-indhold, men overfladeindholdet er dog faldende, hvilket indikerer en større og nedblanding af flokken over tid kombineret med at dækning af nysedimenteret materiale. Målingerne fra Nordborg Sø tyder derfor på, at den overvejende del af Al-flokken ikke længere vil transporteres rundt i søen. Kun på de mere lavvandede områder med resuspensionspotentiale kan der stadig være en mulighed for at noget af flokken resuspenderes sammen med det naturlige sediment.

Vedsted Sø

Den 12 m dybe lavalkaline Vedsted Sø blev, som den foreløbig seneste danske sø, behandlet over 2 omgange med i alt 44 g Al m⁻² i 2009. Alle dybder over 4 meter blev behandlet. Et år efter behandlingen er genfindingen af Al undersøgt på 3 stationer med en vanddybde over 4 meter og på 2 stationer med lavere vanddybde. På de dybe stationer genfindes 80-114% af den udbragte mængde, svarende til 35-48 g Al m⁻² i de øverste 16 cm sediment, når baggrundsindholdet på ca. 40 g Al m⁻² fratrækkes (Figur 12). Der er en direkte sammenhæng mellem dybden på den undersøgte station og mængden af Al, med det højeste indhold på den dybeste station. På de 2 lavvandede stationer er der ikke udbragt Al. På den nord/vestlige station med en vanddybde på 4 meter ses der således heller ikke et forhøjet indhold af Al i forhold til baggrundsindholdet (Figur 12), mens der på den syd/østlige station med 1 meters dybde genfindes 50% af den udbragte Al-mængde til trods for at der ikke er udbragt Al her (Figur 12). Dette kan skyldes flere ting. Dels at en del Al ikke fældede ud øjeblikkeligt i forbindelse med den første behandling (se andetsteds i denne rapport) og dermed senere er udfældet andre steder i søen og dels at vind under udbringning har medført horisontale vandbevægelser, der kan have medført redistribution af noget Al-flok.

På de 3 dybe stationer ligger den udbragte Al-flok nu 1 år efterbehandling primært nedblandet i 0-14 cm's dybde. På den lavvandede station med et forhøjet Al-indhold skyldes det derimod et Al-lag, som ligger i 4-12 cm's dybde. Det underbygger teorien om, at Al-flokken er endt på denne lavvandede station i forbindelse med udbringningen, da der ikke er et forhøjet Al-indhold i overfladesedimentet.



Figur 12: Vedsted Sø. Genfindning og fordeling af Al-indholdet (g Al/m²) i de øverste 16 cm sediment på 5 stationer med varierende dybde fratrasket baggrundskoncentrationen på 40 g Al m⁻². De røde tal indikerer Al-indholdet, mens de hvide tal i parentes angiver dybden på den pågældende station. Den blå boks angiver den tilsatte mængde Al.

Den dybe station i Vedsted Sø har en akkumulerings hastighed for sediment på ca. 1 cm om året (upublicerede data), men alligevel genfindes Al helt ned til 14 cm's dybde. Der må derfor ske en mere aktiv nedblanding eller udsynkning af Al-flok end af sedimenteret materiale som helhed.

Baggrundsindhold af aluminium

Et andet vigtigt resultat i forbindelse med denne undersøgelse er, at baggrundsindholdet af Al i flere af søerne er relativt højt set i forhold til den tilsatte mængde Al. En mulig årsag til dette "naturlige" Al-indhold kan skyldes regnvandsbetingede udledninger til søerne. Der er indikationer på, at regnvandsbetingede udledninger kan indeholde markante mængder Al. I regnvandsbetingede udløb til Nordborg Sø er der f.eks. målt Al-koncentrationer på op til 247 µg Al l⁻¹. De 6 danske Al-behandlede søer har alle i et eller andet omfang modtaget vand via regnvandsbetingede udledninger og noget af baggrundsindholdet kan derfor skyldes denne kilde.

Forholdet mellem aluminium og fosfor

Da Al doseres i forhold til den mobile P-pulje i sedimentet er der den fare ved en evt. redistribution af Al, at der i nogle søer ikke vil være nok Al tilstede til at binde og tilbageholde fosfor, med mindre at noget af sedimentets fosforindhold også redi-

stribueres i søerne som let resuspenderbart materiale. Ofte er det dog sådan, at den største mængde P i forvejen findes på de dybeste arealer i søen. I dag regnes der med et molært Al:P-forhold på 10 som udgangspunkt for en Al-dosering for at sikre en tilstrækkelig bindingskapacitet (de Vicente et al., 2008a). I de 6 søer har vi derfor undersøgt forholdet mellem mængden af Al i sedimentet og mængden af Al-bundet fosfor for at afklare om der endnu er ubrugt bindingskapacitet tilgængelig ("Al:P 1" i tabel 1). Tilsvarende er forholdet mellem mængden af Al og mængden af mobilt fosfor plus Al-bundet fosfor i sedimentet som et mål for om der er tilstrækkelig bindingskapacitet, også til at binde den mængde mobilt fosfor i sedimentet som endnu ikke er bundet til Al ("Al:P 2" i tabel 5).

Forholdet mellem Al og fosfor er meget ensartet i de enkelte søer uafhængigt af om det er på dybt eller lavt vand (tabel 5). Der er altså intet i de 6 danske Al-behandlede søer som tyder på at redistribution af Al der sker imod de dybereliggende arealer i søerne medfører et mindre Al:P-forhold på de lavere dybder. Dette skyldes dels at der er mindre mobilt P på lavere dybde og dels at P-rigt sediment sandsynligvis også redistribueres mod større dybder.

Forholdet mellem Al og Al-bundet P (Al:P 1, tabel 1) varierer for de 6 søer. De lave forhold ses i Sønderby Sø og Frederiksborg Slotssø. For Sønderby Sø skyldes det dels at det er 9 år siden at søen blev behandlet og et lavt doseringsforhold og dels at den eksterne P-tilførsel har bidraget med en ny P-pulje i sedimentet, mens årsagen i Frederiksborg Slotssø er en mindre dosering af Al sammenlignet med de andre søer. Med undtagelse af Sønderby Sø tyder forholdene mellem Al og Al-bundet P dog på, at der stadig er ubrugt bindingskapacitet tilgængelig i alle søerne eller at Al måske i stedet har bundet silikat og humusstoffer.

Inddrages den mobile P-pulje som endnu ikke er bundet til Al i forholdet (Al:P 2, tabel 5), så ændres billedet lidt. De meget lave forhold i Sønderby Sø og Frederiksborg Slotssø indikerer, at der ikke er tilstrækkeligt Al tilstede til at binde den mobile P-pulje som endnu er til stede i sedimentet og dette er uafhængigt af om det er i sediment på lavt eller dybt vand. Årsagen til de lave forhold er sandsynligvis de samme som beskrevet ovenfor. I Glumsø er forholdene lidt højere, men indikerer dog stadig at der er for lidt Al i sedimentet til at binde hele den tilgængelige P-pulje. I Kollelev Mose og Nordborg Sø er forholdene højere, i hvert fald på nogle stationer. Dette kan være årsagen til at Kollelev Mose stadig i vid udstrækning har klart vand i sommerperioden og der stadig ikke ses en fornyet intern belastning i Nordborg Sø. Endelig har også Vedsted Sø pæne forhold mellem Al og Al-bundet P samt mobilt P, hvilket primært skyldes en tilstrækkelig høj dosering. Generelt er der en meget god sammenhæng imellem det Al:P-forhold der er doseret efter og det forhold der kan genfindes i søernes sediment.

Erferinger med aluminiumbehandling af danske søer

Tabel 5: Forhold mellem Al og P i søernes sediment i de øverste 16 cm som gennemsnit og standardafvigelse (i parentes) angivet for de enkelte stationer med faldende dybde. "Al:P 1" er det molære forhold mellem Al og Al-bundet P i sedimentet. "Al:P 2" er det molære forhold mellem Al og Al-bundet P plus mobilt P i sedimentet. Udfor søens navn er angivet hvilket Al:P-forhold der er doseret efter, baseret på den mobile P-pulje i sedimentet.

Sønderby Sø (4:1)			Kollelev Mose (?)			Frederiksborg Slotssø (< 2:1)		
Dybde	Al:P 1	Al:P 2	Dybde	Al:P 1	Al:P 2	Dybde	Al:P 1	Al:P 2
4,8	5 (0,2)	2 (0,5)	2,2	31 (25)	9 (6)	8,2	10 (0,4)	2 (0,4)
4,7	6 (0,1)	2 (0,2)	1,9	16 (3)	6 (2)	5,5	14 (2)	3 (0,4)
2,9	6 (0,1)	2 (0,5)	1,8	17 (2)	6 (1)	4,3	12 (0,3)	3 (0,3)
2,0	6 (1,0)	2 (0,6)	1,4	20 (5)	6 (1)	3,5	11 (1)	2 (0,5)
2,0	7 (0,5)	3 (0,5)	0,7	27 (6)	13 (6)	2,5	10 (1)	3 (0,9)
Glumsø (?)			Nordborg Sø (8:1)			Vedsted Sø (10:1)		
Dybde	Al:P 1	Al:P 2	Dybde	Al:P 1	Al:P 2	Dybde	Al:P 1	Al:P 2
2,2	16 (2)	5 (1)	8,4	21 (4)	9 (3)	12	15 (2)	7 (1)
1,9	18 (2)	5 (1)	7,3	19 (5)	5 (1)	8	17 (3)	8 (2)
1,9	16 (2)	5 (1)	7,1	18 (3)	6 (1)	6	21 (9)	11 (4)
1,7	16 (2)	4 (1)	7,1	17 (2)	5 (1)	4	19 (3)	6 (1)
1,3	17 (2)	4 (1)	6,8	18 (6)	5 (3)	1	12 (5)	6 (1)
1,1	17 (2)	3 (1)	5,9	15 (3)	4 (1)			
			4,6	17 (4)	4 (0,5)			
			3,0	17 (1)	3 (0,3)			

Opsummering af fordeling af Al i sedimenterne

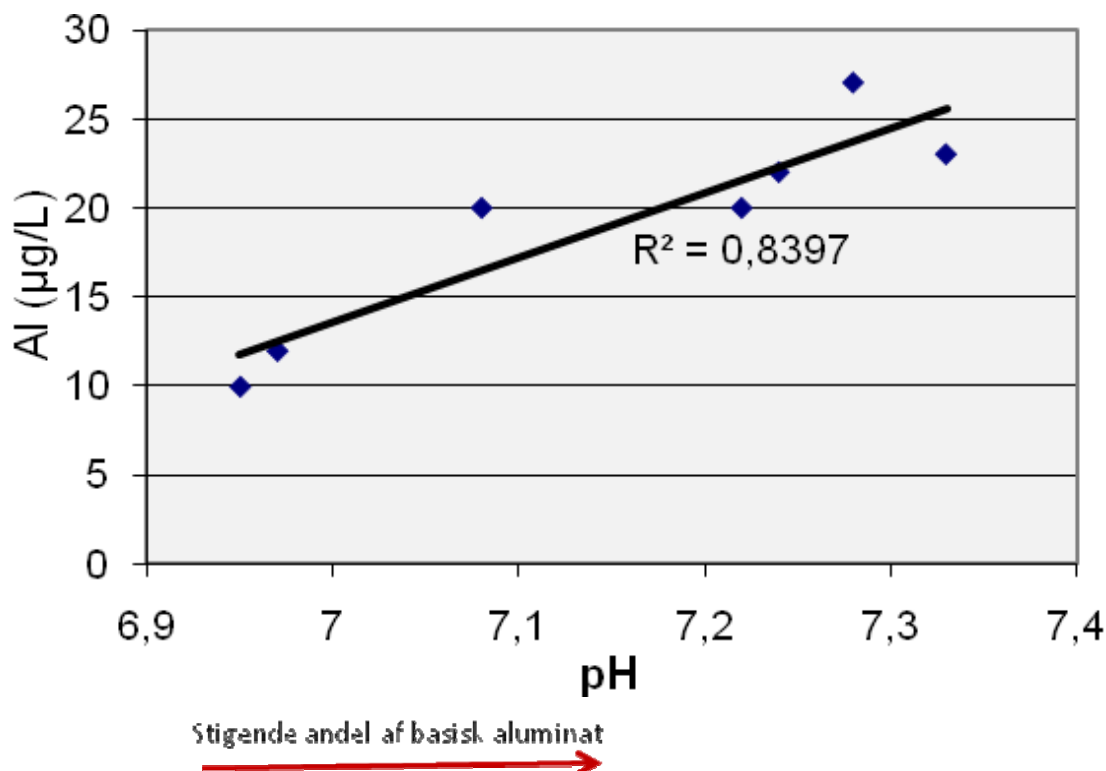
Undersøgelsen af Al-fordelingen i de 6 Al-behandlede danske søer underbygger de udenlandske erfaringer. Afhængig af søen dybdeforhold og resuspensionspotentiale, så sker der en transport af Al-flokken fra de lavvandede områder i søen imod de dybereliggende områder. Dette sker dog i de første uger/måneder efter behandlingen, hvorefter Al-flokken dels bliver mere stabil og dels begravnes i sedimentet. Et meget vigtigt resultat fra denne undersøgelse er, at der ikke er noget, som tyder på, at Al-flokken helt fjernes fra de områder, hvor det er udbragt, da der er genfundet Al på alle stationer, hvor der er udbragt Al, i alle søer. Det er kun en del af flokken, som evt. flyttes. Endvidere er der en god genfinding når der ses på det udbragte Al:P-forhold sammenlignet med det Al:P der kan genfindes i sedimentet. Det betyder, at selvom der sker en redistribution af noget af Al-flokken imod de dybereliggende arealer, så sker denne samme transport også for fosforrigt sediment. Det mobile fosforindhold er normalt mindre i sedimentet på mindre vanddybde. Dette betyder at den tilgængelige bindingskapacitet set i forhold til mængden af mobilt fosfor er stort set ensartet fordelt over søens areal uanset dybden i søerne.

Eksperimentelle undersøgelser

Opløselighed af aluminium ved høj pH i søvandet

Af hensyn til Al's økotoxikologi har det været et vilkår fra Miljøstyrelsen i alle danske tilladelser til udbringning af Al, at restkoncentrationen af opløst Al efter behandling kunne holdes under $50 \mu\text{g L}^{-1}$. I Vedsted Sø var vilkåret dog $25 \mu\text{g L}^{-1}$, idet laboratorieforsøg med blanding af sur polyaluminiumklorid og basisk natriumalumi-

nat havde vist, at det var muligt at opnå en så lav restkoncentration (Figur 13). Det blev imidlertid iagttaget, at restkoncentrationen steg med stigende pH i området pH 7-7,3.

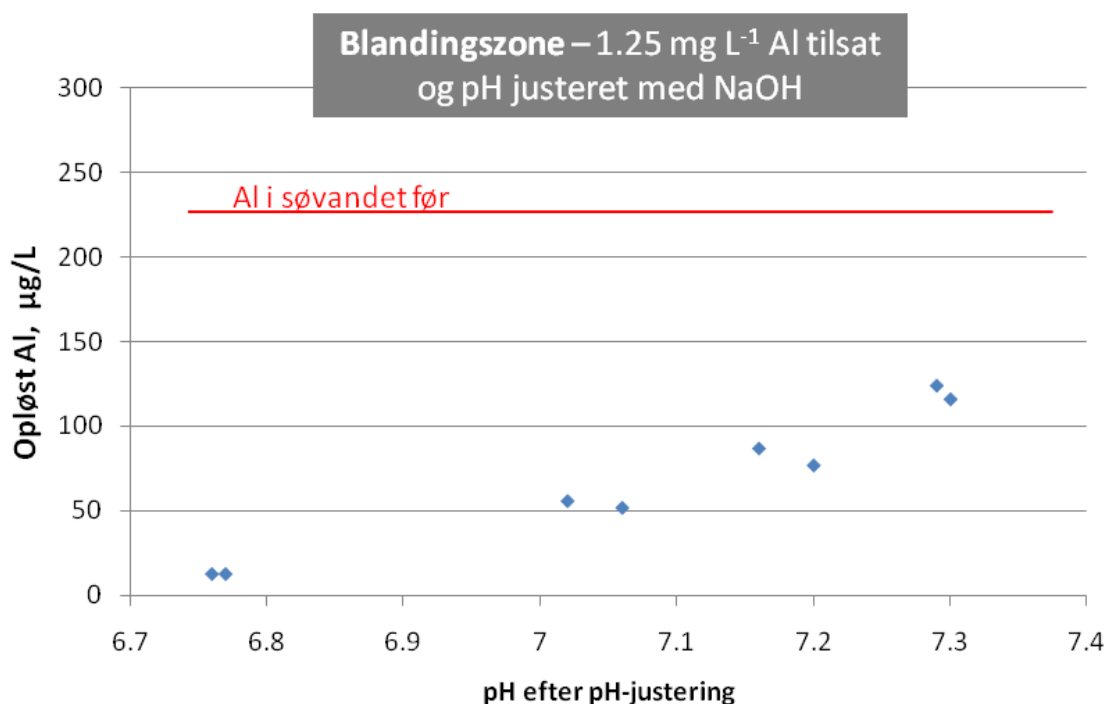


Figur 13. Restkoncentration af Al en uge efter blanding af surt og basisk Al-produkt i vand fra Vedsted Sø.

Samme observation var blevet gjort tidligere ved en af de få veldokumenterede Al-behandlinger, hvor surt og basisk produkt blev blandet for at bevare søvandets pH og alkalinitet (Smeltzer 1990). Her blev det observeret at pH efter blandingen skulle ligge i området 6,0-6,9 for at opnå restkoncentrationer under $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Forklaringen er, at udfældning af partikulær $\text{Al}(\text{OH})_3$ sker bedst ved pH 6-6,5 og mens det sure produkt altid bliver udsat for denne værdi ved udbringning i søvand med pH > 7, så sker det ikke for det basiske produkt med mindre det blandes effektivt og tilstrækkeligt med det sure produkt.

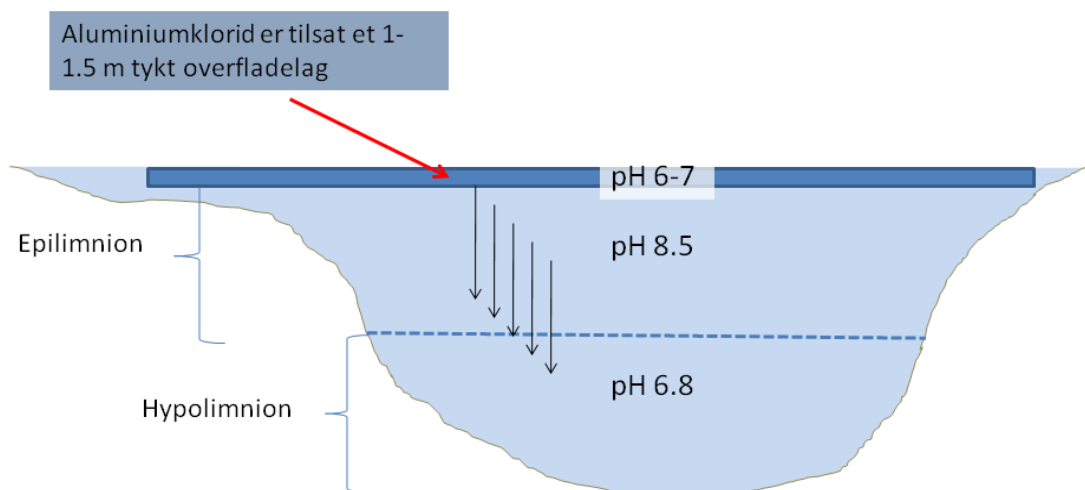
Ved de aktuelle udbringninger i såvel Vedsted Sø (Figur 14) som i Lake Vermont viste det sig, at produkterne ikke kunne blandes lige så effektivt i søen som i laboratoriet og restkoncentrationerne af opløst Al var i begge tilfælde $\sim 200 \mu\text{g Al L}^{-1}$ i dagene efter tilsætning. I Lake Vermont holdt denne koncentration sig i ca. en måned efter tilsætningen og faldt derefter langsomt, mens der i Vedsted Sø blev observeret stigende koncentrationer op til $345 \mu\text{g Al L}^{-1}$, sammenfaldende med stigende pH (op til 8,8) i søvandet. Det så ud som om, at noget af det allerede udfældede $\text{Al}(\text{OH})_3$ gik i opløsning igen. På den baggrund blev der gennemført en række laboratorieforsøg som dels skulle eftervise hypotesen om genopløsning og dels afklare, om det var muligt at fælde den opløste Al i Vedsted Sø inden den gjorde yderligere skade på faunaen.

Første forsøg var at tilsætte mere surt Al-produkt til Vedsted Sø vandet for at se om pH-faldet kunne genudfælde den opløste Al (Figur 15). Dette var i høj grad tilfældet og det var tydeligt, at genudfældning ville ske, hvis pH i søvandet kunne bringes langt nok ned.



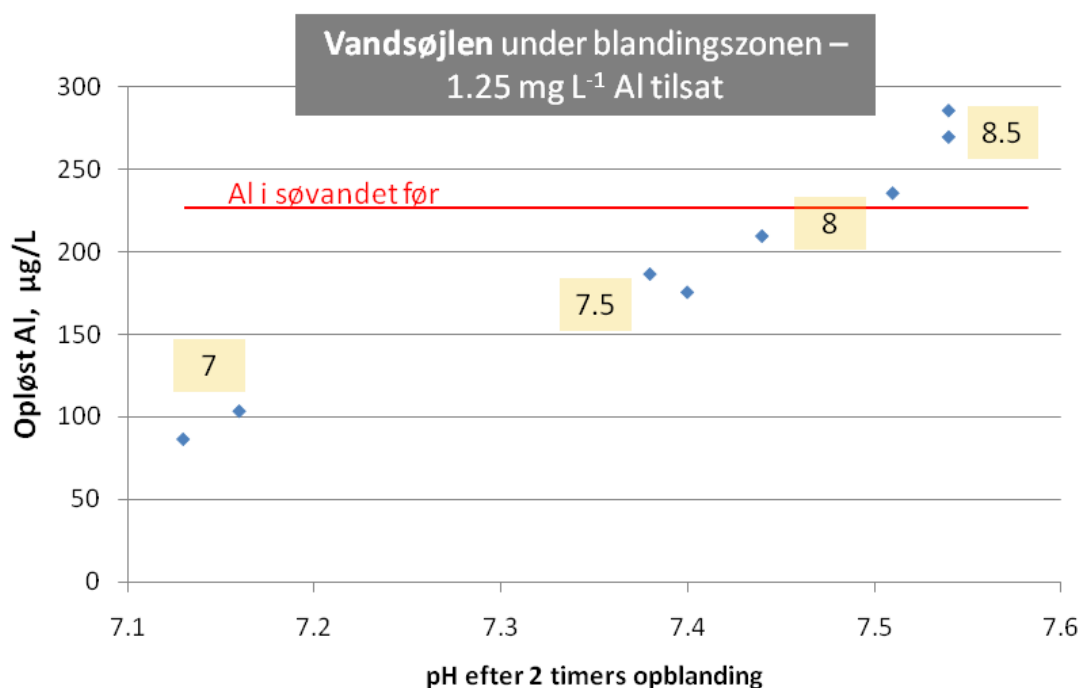
Figur 14. Restkoncentration af Al i vand fra Vedsted Sø ved tilsætning af surt polyaluminiumklorid til søvand med højt pH og højt indhold af opløst Al. X-aksen angiver søvandet pH efter tilsætning af Al.

Imidlertid er det kun muligt at nedblande den sure polyaluminiumklorid i den øverste meter af vandsøjlen og den dannede Al-flok vil derefter synke ud gennem en vandsøjle med høj pH (Figur 15).



Figur 15. Det sure aluminiumprodukt kan kun nedblandes i den øverste meter af vandsøjlen, hvorefter flokken synker ud gennem en vandsøjle med mulig høj pH.

Denne situation blev simuleret i andet forsøg, hvor Al-flokken fra det første forsøg blev vasket for rester af syre og derefter udrystet i 2 timer i søvand fra Vedsted Sø med forskellig pH (Figur 16).



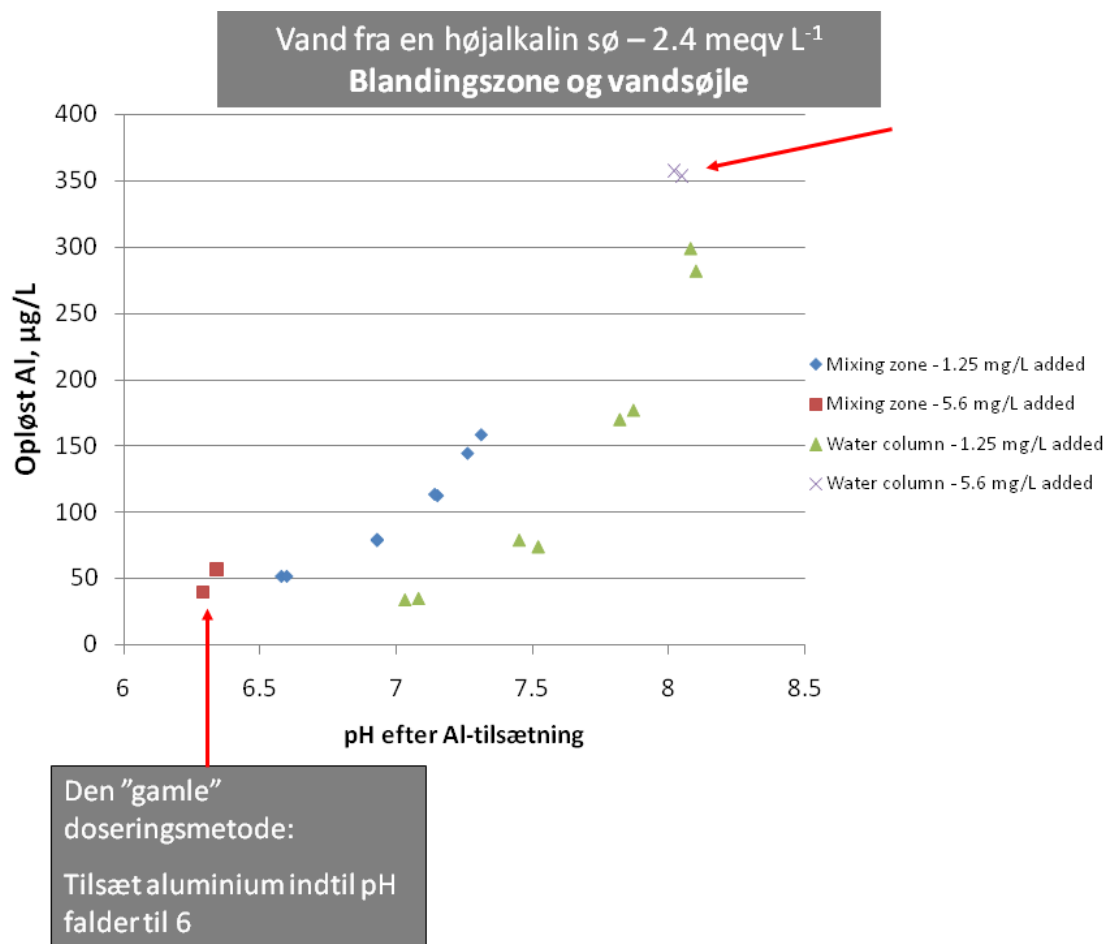
Figur 16. Friskdannet Al-flok blev udrystet i vand fra Vedsted Sø ved forskellig pH. Start pH angivet i figuren og slut pH på X-aksen.

Resultatet fra det andet forsøg viser, at den synkende Al-flok ikke vil føre til udfældning af opløst Al i vandsøjlen under den øverste meter. Hvis denne har en høj pH (>8) vil der derimod ske en lille genopløsning af Al-flokken, så koncentrationen af opløst Al stiger yderligere. På den baggrund blev det besluttet at anden tilsætning af Al til Vedsted Sø først skulle ske når søvandets pH af sig selv var faldet til under 7,5. Det skete i september og sideløbende faldt koncentrationen af opløst Al til ~50 µg L⁻¹.

Et tredje forsøg blev udført for at belyse om problemet med genopløsning af Al(OH)₃ var begrænset til lavalkaline søer som Vedsted Sø (alkalinitet 0,3 meqv L⁻¹) eller om det også ville finde sted i hårdvandede søer. Vejle Sø (Rudersdal kommune) med alkalinitet 2,0 meqv L⁻¹ blev udvalgt til forsøget. Forsøget blev udført på samme måde som forsøg 1 og 2; men yderligere blev det prøvet at tilsætte al den polyaluminiumklorid, som søvandet kunne bufre uden at pH faldt til under 6. Denne metode blev oprindeligt brugt i USA indtil man, efter inspiration fra Danmark, begyndte at dosere efter sedimentets mobile P-pulje.

Forsøg 3 viste, at risikoen for høj restkoncentration var lige så meget til stede i hårdt vand som i blødt vand, hvis søvandets pH ikke blev bragt langt nok ned ved Al-tilsætningen (Figur 17). Faktisk gav den "gamle" metode den laveste restkoncentration af opløst Al i blandingsvandet, selvom Al-tilsætningen per volumen søvand var 4,5 gange højere. Dette skyldtes alene den lave pH (6-6,5). Ved den efterfølgende udsynkning gennem en vandsøjle med høj pH blev der dog genopløst tilsvarende mere Al ved den høje dosering.

Konklusionen på de tre forsøg er, at Al kun bør udbringes når søvandets pH kan bringes ned under 7 ved tilsætningen.



Figur 17. Restkoncentration af opløst Al ved simuleret udfældning (mixing zone) og efterfølgende udsynkning igennem en vandsøjle (water column) med hårdt vand ved forskellig pH. Der anvendes to forskellige doseringer.

Forsøgene rejser det spørgsmål om resuspension af Al-flok op i en vandsøjle med højt pH også vil føre til genopløsning af Al på et senere tidspunkt. Omfanget af genopløsning kan forventes at aftage med tiden dels fordi aluminiumflokkene stabiliseres ved krystallisering (de Vicente et al. 2008a) og dels fordi flokken begraves dybere og dybere i sedimentet, hvor pH altid er 6,5-7,5. For at belyse problemstillingen bedre blev der dog lavet målinger af genopløsning på sediment fra nogle af de aluminiumbehandlede søer. Dette er beskrevet i næste afsnit.

Risiko for mobilisering af opløst aluminium fra sedimentet

Aluminiumflokkene er stabile i pH-intervallet 6-8, mens højere eller lavere pH-værdier kan føre til genopløsning af flokken (Cooke et al., 2005). Der er derfor en risiko for at høje pH-værdier i søvandet i sommerperioden, som følge af høj produktion, kan medføre genopløsning af Al-flokkene i form af aluminat. Specielt i lavvandede søer kan høj algeproduktion medføre pH i vandet omkring 9 (Bostrom et al., 1988) og i nogle søer endda endnu højere (Pentecost et al., 2006). Da en Al-behandling netop skulle medføre en lavere algeproduktion, burde høje pH-værdier ikke være et problem efter en Al-behandling, men målinger fra bl.a. Frederiksborg Slotssø og Glumse Sø har vist, at høje pH-værdier stadig forekommer. Forsøg med resuspension af Al-flokk ved pH 9-11 har vist, at genopløsning af flokken kan finde sted (Egemose et al., 2009). Dette forsøg blev dog udført med frisk flok, så det er ukendt om det også er tilfældet med ældet flok. Da Al-flokkene bliver mere og mere stabile efterhånden som den ældes (Berkowitz et al., 2005, Vicente et al. 2008a, denne undersøgelse),

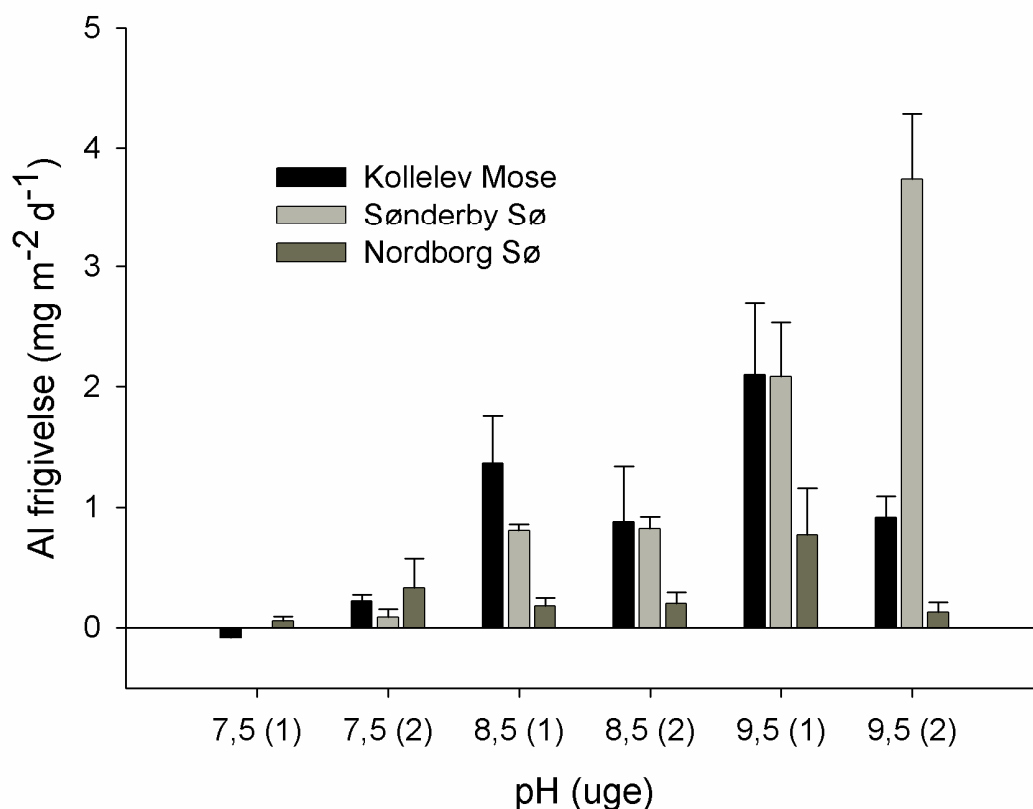
må man forvente at genopløsningen ved høj pH bliver mindre og mindre med tiden, samtidig med at flokken begravnes dybere og dybere i sedimentet. Kraftig vækst af makrofytter efter en Al-behandling kan også skabe en pH-stigning i søvandet, men makrofytterne vil samtidig mindske risikoen for resuspension.

På denne baggrund har vi undersøgt, hvorvidt høj pH i søvandet kan medføre genopløsning af Al-flokken i 3 af de 6 behandlede danske søer. Frigivelsen af Al og P ved pH 7,5; 8,5 og 9,5 er undersøgt vha. udvekslingsforsøg mellem sediment og vand med intakte sedimentkerner under iltede forhold. Dernæst er overfladesediment fra alle 6 behandlede søer opslemmet i søvandet med pH 7,5; 8,5 og 9,5 og der er målt på frigivelsen af Al og P for derved at simulere, hvad der vil ske, hvis det nuværende overfladesediment i søerne resuspenderes og om det vil føre til frigivelse af Al. Endelig har vi undersøgt om der er forskel på pH-effekterne og genopløsningen alt afhængig af om det er tilført Al eller naturligt Al i sediment. Til at belyse dette er det mest Al-rige sedimentlag samt et dybt ikke-Al-behandlet sedimentlag fra Kollelev Mose opslemmet i søvand med pH 7,5-9,5 og frigivelsen af Al blev målt.

pH-effekter på intakte sedimentkerner

Udvekslingsforsøg med intakte sedimentkerner fra Kollelev Mose, Sønderby Sø og Nordborg Sø er udført ved pH 7,5; 8,5 og 9,5 for at afdække, hvorvidt høj pH i søvandet over sedimentet kan føre til genopløsning af Al-flokken i sedimentet og dermed også P med efterfølgende frigivelse til søvandet. Udvekslingsforsøgene er kørt under iltede forhold for at undgå P-frigivelse fra reduceret jern og endelig er forsøgene kørt i 2 uger ved hver pH-værdi.

For både Kollelev Mose og Sønderby Sø var der en signifikant sammenhæng imellem pH og frigivelsen af Al fra sedimentet, mens sammenhængen ikke var signifikant for Nordborg Sø (Figur 18). Med sediment fra Kollelev Mose steg Al-frigivelsen fra $0,1 \pm 0,1 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ved pH 7,5 til hhv. $1,1 \pm 0,3$ og $1,5 \pm 0,4 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ved pH 8,5 og 9,5. De tilsvarende værdier for Sønderby Sø var $0,0 \pm 0,0 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ved pH 7,5 mens det var $0,7 \pm 0,1 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ved pH 8,5 og endelig $2,9 \pm 0,4 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ved pH 9,5. For Nordborg Sø var billedet et andet. Her sås ingen forskel i Al-frigivelsen fra pH 7,5 til pH 8,5 ($0,2 \pm 0,1 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), mens frigivelsen steg markant i den første uge med pH 9,5 ($0,8 \pm 0,4 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Dog har Nordborg Sø ikke nær så høje frigivelsesrater som de 2 andre søer ved hverken pH 8,5 eller 9,5. Resultaterne tyder altså på, at sediment fra Nordborg Sø ikke frigiver nær så meget Al, som følge af høj pH i det ovenstående vand, som de 2 andre søer gør. Grunden til dette kendes endnu ikke. Det skyldes ikke forskel i dosering og umiddelbart taler ældning og begravning af flokken i sedimentet nærmere for at det skulle være omvendt, da Nordborg Sø er den sidst behandlede af disse 3 søer.



Figur 18: Frigivelsesraten af Al fra søsediment ved hhv. pH 7,5; 8,5 og 9,5 for 3 forskellige søer. Frigivelsesraterne er målt over 2 uger for hver pH-værdi. Hver søjle angiver gennemsnittet af 5 sedimentkerner inkl. standard error of mean.

I tabel 6 sammenlignes den doserede mængde Al i søerne med den mængde Al der kunne frigives i perioden maj til september ved pH 7,5-9,5 på baggrund af frigivelsesraterne i figur 18. Det er for alle 3 søer en forsvindende lille mængde af den tilsatte Al som potentielt kan frigives over en sommer, selv hvis man forudsætter at pH i bundvandet er 9,5 igennem alle fem måneder, hvilket aldrig vil være tilfældet. Den procentvise frigivelse vil maksimalt være 0,06% ved pH 7,5; 0,39% ved pH 8,5 og 1,42% ved pH 9,5.

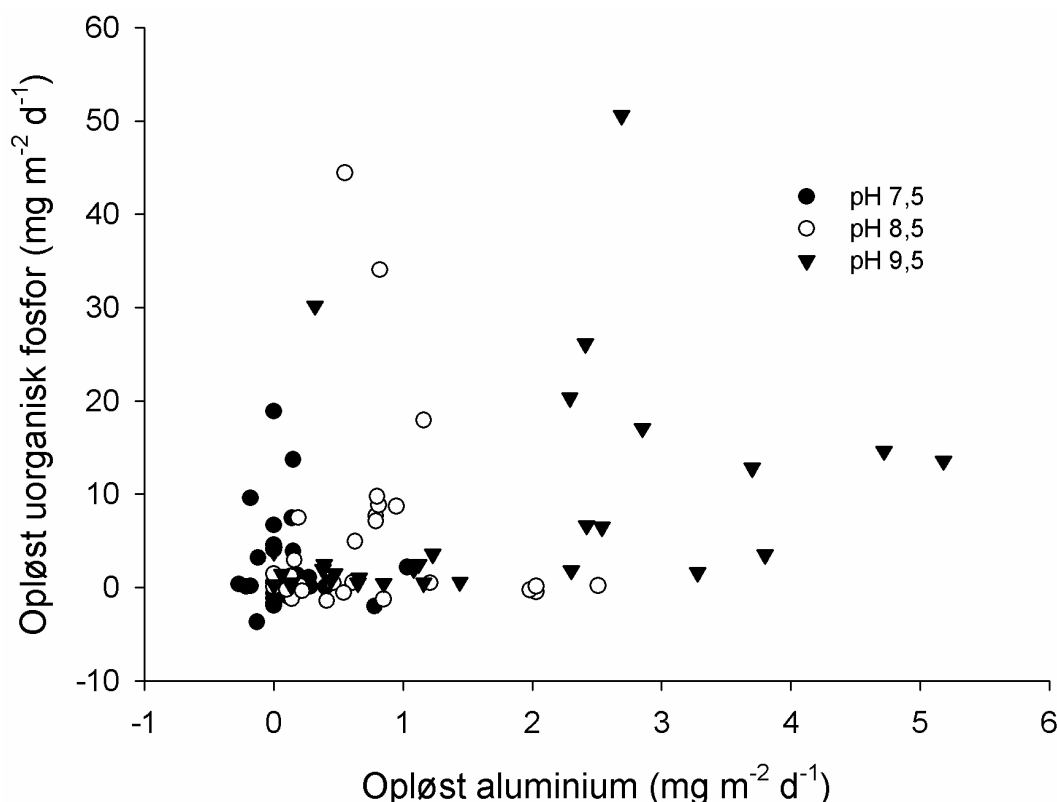
Den maksimale Al-frigivelse over 5 måneder ved de enkelte pH-værdier kan vha. søernes middeldybde omregnes til den stigning i Al-koncentrationen, som det maksimalt vil kunne give anledning til i søvandet (tabel 6). Ved pH 7,5 vil koncentrationsstigningen i de 3 undersøgte søer være 2-7 $\mu\text{g l}^{-1}$, stigende til 6-112 $\mu\text{g l}^{-1}$ ved pH 8,5 og 14-156 $\mu\text{g l}^{-1}$ ved pH 9,5 med klart de største stigninger i Kollelev Mose og Sønderby Sø sammenlignet med Nordborg Sø, som følge af de lavere frigivelsesrater i Nordborg Sø og et større vandvolumen per areal sedimentoverflade i Nordborg Sø. Beregningen er et "worst case" scenarie, hvor pH er konstant f.eks. 8,5 eller 9,5 igennem alle 5 måneder, hvilket aldrig vil være tilfældet. Koncentrationen vil således ikke nå de beregnede niveauer, da Al vil udfælde igen, når pH er lavere. Vi vurderer derfor, at udskylning af Al fra søerne som følge af genløsning ved høj pH vil være minimal i hvert fald når genopløsning sker udelukkende som en passiv diffusion over sedimentoverfladen, som det er simuleret i dette forsøg. Dertil kommer at vandudskiftningen i søerne normalt er mindst netop i sommerperioden.

Erfaringer med aluminiumbehandling af danske søer

Tabel 6: Vha. frigivelsesraterne fra figur 10 er Al-frigivelsen i g m^{-2} over en sommer (maj-sep) beregnet, ligesom tabellen indeholder en kolonne over den tilsatte mængde Al (g m^{-2}). Endelig er der vha. søernes middeldybde beregnet, hvad frigivelsen over en sommer maksimalt vil kunne medføre af koncentrationsstigning af Al i søvandet ($\mu\text{g l}^{-1}$).

Maj-Sep	Tilsat Al (g m^{-2})	Frigivet Al (g m^{-2}) over en sommer			Max. stigning i søvandet ($\mu\text{g Al l}^{-1}$)		
		7,5	8,5	9,5	7,5	8,5	9,5
Kollelev Mose	54	0,01	0,17	0,23	7	112	151
Sønderby Sø	31	0,01	0,12	0,44	2	44	156
Nordborg Sø	52	0,03	0,03	0,07	6	6	14

Simultant med Al-frigivelsen har vi målt P-frigivelsen ved de enkelte pH-værdier for at afdække en evt. sammenhæng mellem Al-frigivelsen og P-frigivelsen. Fosforfrigivelsen ved høj pH kan dog også stamme fra den jernbundne P-pulje (Jensen et al., 1992). Der er en klar tendens for både Kollelev Mose og Sønderby Sø til en positiv sammenhæng mellem Al - og P-frigivelsen, men sammenhængen er dog ikke signifikant, hvorimod der slet ikke er nogen signifikant sammenhæng for Nordborg Sø. Ser man derimod på sammenhængen mellem Al og P for alle søerne under ét (Figur 19), så er der en signifikant sammenhæng ved pH 9,5 ($p=0,04$).



Figur 19: Sammenhæng mellem frigivelse af Al og P ved forskellige pH-værdier.

Sammenhængene imellem Al - og P-frigivelsen kan forklares ved at genopløsning af Al-flokken medfører frigivelse af den bundne P som dermed også frigives til vandfasen. At der ikke altid er en sammenhæng eller en ikke-signifikant sammenhæng kan skyldes flere ting. Først og fremmest kan den P som frigives fra den genopløste flok bindes af ikke genopløst Al i sedimentet eller af oxideret jern i sedimentet og dermed ikke frigives til vandfasen. Dvs. at så længe der er ubrugt bindingskapacitet

i sedimentet vil frigivet P ikke nødvendigvis frigives til vandfasen. At der slet ikke er nogen sammenhæng for Nordborg Sø kan netop skyldes, at der stadig er en del ubrugt bindingskapacitet i sedimentet i form af Al som stadig kan binde P, da Al-flokken i Nordborg Sø ikke er ælde så meget som i Sønderby Sø og Kollelev Mose.

pH-effekter på resuspenderet overfladesediment

Et er hvorvidt Al-flokken genopløses, når pH stiger i søvandet over sedimentet, som beskrevet ovenfor. Noget andet er genopløsning af Al, hvis flokken resuspenderes (Egemose et al., 2009). Da det kun er overfladesedimentet som resuspenderes må man forvente, at mængden af genopløst Al afhænger af, hvor lang tid det er siden, at søen er behandlet. Dette skyldes dels at flokken med tiden blandes dybere og dybere ned i sedimentet, dels at nyt materiale sedimenterer ovenpå og dels at flokken med tiden ældes og bliver mere stabil (Berkowitz et al., 2005; de Vicente et al., 2008a).

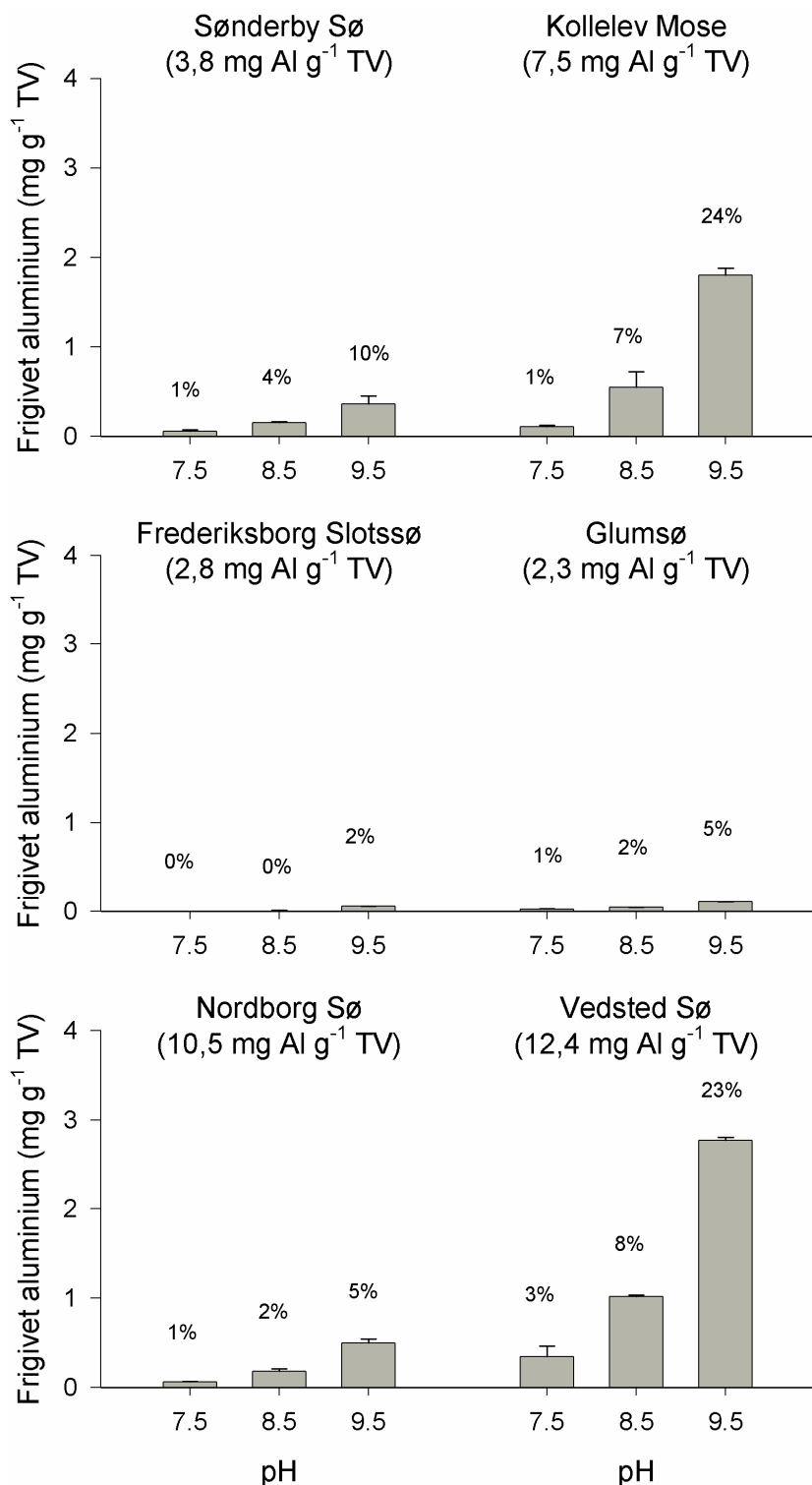
Den aktuelle risiko for genopløsning af Al-flokken under resuspension er undersøgt med overfladesediment (0-2 cm) fra de 6 danske Al-behandlede søer. Forsøget er udført ved pH 7,5; 8,5 og 9,5 for at afdække genopløsningen af Al ved resuspension i søvandet med varierende pH. Efterfølgende er pH nedjusteret til 7,0 for at se om den evt. opløste Al genudfælder og igen binder fosfor. Forsøget er udført ved, at 0,5 g vådt overfladesediment rystes i 2 timer i 250 ml søvand med en kendt startkoncentration af Al og P, hvorefter sedimentet får lov til at genudfælde i 2 timer og der måles Al og P i vandfasen. Herefter blev pH i søvandet nedjusteret til 7,0 og sedimentet blev igen rystet op i søvandet i 2 timer og fik derefter lov til at udfælde igen (24 timer) med efterfølgende måling af Al og P i vandfasen.

Genopløsning af aluminium ved resuspension

Ved resuspension af overfladesediment, gælder det for alle 6 søer, at der blev genopløses mere og mere Al efterhånden som pH stiger fra 7,5 til 8,5 og 9,5 (figur 20), hvilket er i overensstemmelse med Egemose et al. (2009) som viste det samme med frisk Al-flok. Der er dog forskel på hvor meget Al som frigives fra sedimentet i de enkelte søer. I absolutte mængder ($\text{mg Al g}^{-1} \text{TV}$) ses den største frigivelse fra sediment fra Kollelev Mose og Vedsted Sø. Det er også disse søer som frigiver den største andel af Al-indholdet i sedimentet (op til 24% ved pH 9,5). Det gælder for alle søerne, at ved pH 7,5 frigives kun en lille andel af sedimentets Al-indhold (0-3%), hvorimod at der frigives 0-8% ved pH 8,5 og 2-24% ved pH 9,5. Sediment fra Frederiksborg Slotssø og Glumsø frigiver generelt mindre Al ved alle pH-værdier sammenlignet med de 4 øvrige søer.

Der er flere årsager til, at der genopløses forskellige mængder Al fra de 6 søers sediment. Som forventet er der ved alle tre pH-værdier en positiv signifikant sammenhæng mellem Al-indholdet i sedimentet og mængden af frigivet Al ($p = 0,002-0,004$), således at jo mere Al sedimentet indeholder jo mere Al bliver frigivet når sedimentet resuspenderes. Sedimentets Al-indhold hænger sammen med, hvor stor en dosis Al søerne er behandlet med og det er derfor ikke overraskende, at der også er en positiv sammenhæng imellem dosis og mængden af frigivet Al. Denne sammenhæng er dog kun signifikant ved pH 9,5 (pH 7,5 $p=0,099$; pH 8,5 $p=0,060$ og pH 9,5 $p=0,045$).

Erfaringer med aluminiumbehandling af danske søer



Figur 20: Al frigivelse fra resuspenderet overfladesediment (mg Al g⁻¹ TV) for de 6 søer ved pH 7,5; 8,5 og 9,5. Den totale mængde NaOH-ekstraherbart Al i sedimentet i mg Al g⁻¹ TV er angivet under sønavnet. Procenterne angiver hvor stor en andel af overfladesedimentets Al-indhold som er genopløst. Søerne er angivet i den rækkefølge de er behandlet i.

Der er dog ikke noget som tyder på, at mængden af genopløst Al afhænger af, hvor ældet Al-flokken er. Dette er ikke i overensstemmelse med andre undersøgelser, som har vist at Al-flokken bliver mere stabil med tiden (Berkowitz et al., 2005) og genopløses mindre og mindre over tid (Egemose et al., 2009). I denne undersøgelse ses stort set den samme både mængde og andel af genopløst Al i Kallelev Mose,

som blev behandlet for 7 år siden, og Vedsted Sø som blev behandlet for 1 år siden.

Til gengæld er der en signifikant sammenhæng imellem mængden af genopløst Al og søvandets alkalinitet og dette gælder for alle tre pH-værdier ($p = 0,005-0,009$), således at der genopløses mere Al jo lavere søvandets alkalinitet er. Denne signifikante sammenhæng skyldes dog udelukkende Vedsted Sø, som den eneste lavalkaline Al-behandlede danske sø, så det er ukendt om det er en generel sammenhæng.

Aluminiumflokken kan udover fosfor bl.a. også binde organiske forbindelser (de Vicente et al., 2008b) som f.eks. humusforbindelser. Dette bekræftes i denne undersøgelse af, at der særligt ved pH 8,5 og 9,5 er en sammenhæng mellem mængden af genopløst Al og sedimentet organiske indhold, således at der genopløses mere Al jo højere indholdet af organisk stof er i sedimentet. Sammenhængen er kun signifikant ved pH 9,5 ($p=0,004$), mens der er en klar tendens ved pH 8,5 ($p=0,078$).

Der er således en hel række faktorer som indvirker på hvor meget af sedimentets Al-indhold som genopløses når søvandet resuspenderes i søvand med varierende pH, men overordnet set så genopløses mere og mere Al jo højere pH er i søvandet.

Fosforfrigivelse ved resuspension

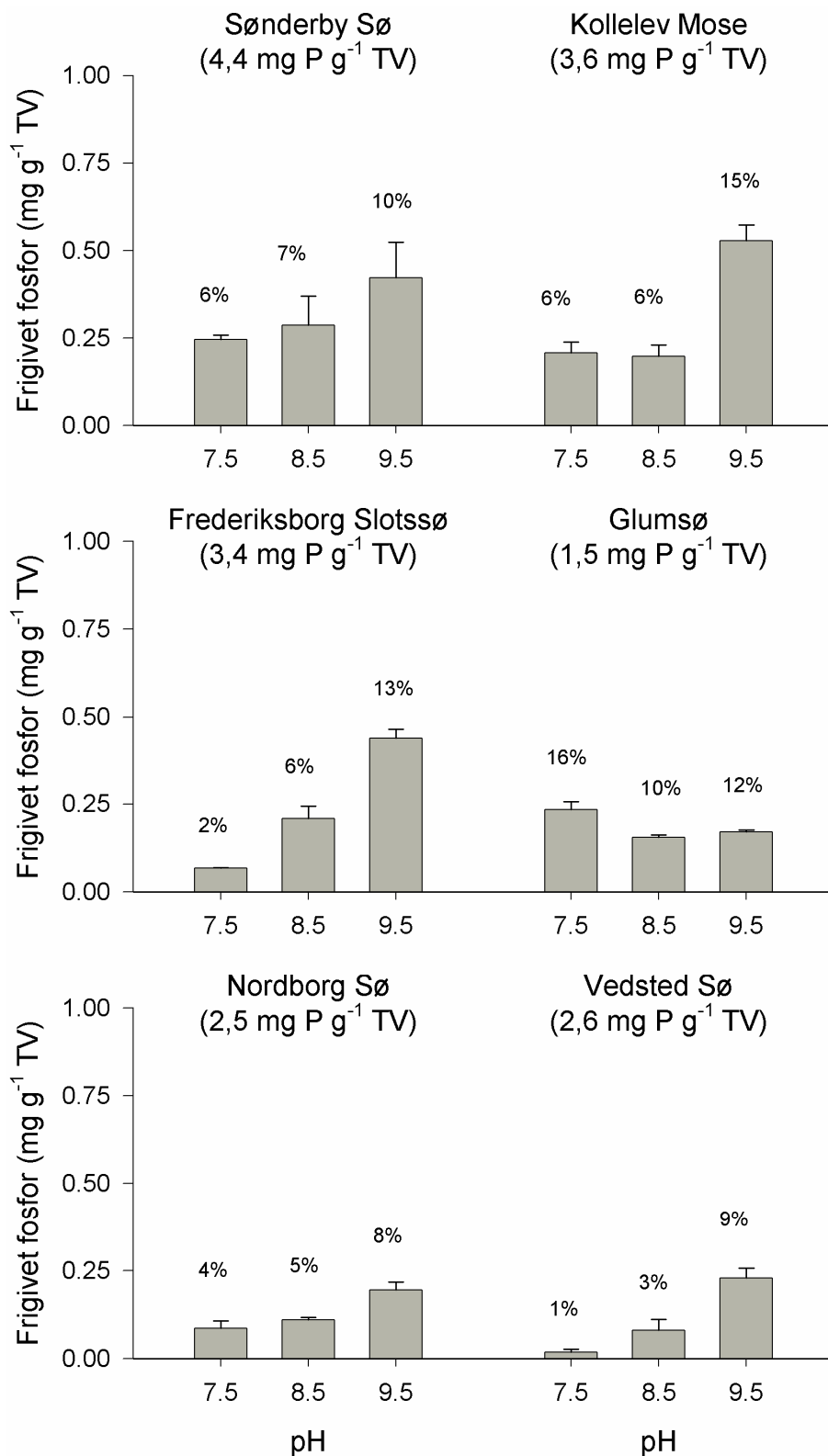
Når Al-flokken genopløses ved resuspension af overfladesediment frigives den P som var bundet til Al-flokken og det er derfor forventeligt, at P-frigivelsen til søvandet stiger i takt med at flokken genopløses. Det er netop også hvad der ses i denne undersøgelse (Figur 20 og 21). Med undtagelse af Glumsø, så stiger P-frigivelsen med stigende pH, i takt med at mere og mere Al genopløses. Ser man på alle 6 undersøgte søer under ét er der ingen signifikant sammenhæng imellem genløsningen af Al og P-frigivelsen, selvom der er en klar sammenhæng ($p=0,122$). Dette skyldes sedimentet fra Vedsted Sø, hvor der frigives meget lidt P til trods for en stor Al-frigivelse. Dog er der også for Vedsted Sø en klar sammenhæng. Hvis man derfor ser på Vedsted Sø for sig selv og de 5 øvrige søer for sig selv, så er der for begge en signifikant sammenhæng mellem Al - og P-frigivelsen ($p=<0,001$) og dette gælder ved alle tre pH-værdier. Årsagen til at Vedsted Sø frigiver markant mindre P set i forhold til Al-frigivelsen sammenlignet med de 5 øvrige søer, er sandsynligvis, at ikke genopløst Al i sedimentet fra Vedsted Sø er bedre til at binde P fra den genopløste flok end sedimentet fra de øvrige søer er, grundet den friske floks større affinitet for P (de Vicente et al., 2008a) idet det kun er 1 år siden behandlingen af Vedsted Sø.

Der er for alle tre pH-værdier en signifikant sammenhæng imellem, hvor mange år det er siden, at søerne er behandlet og hvor meget P der frigives ($p = <0,001-0,034$). Der frigives altså mere P jo længere tid det er siden, at søen er blevet Al-behandlet. Det skyldes sandsynligvis, at en del af P-indholdet i overfladesedimentet er nyt sedimenteret labilt P og mængden af dette vil afhænge af tidsrummet siden Al-behandlingen.

Endelig afhænger P-frigivelsen også af både P-indholdet og Al-indholdet i overfladesedimentet. Ved både pH 8,5 og 9,5 ses der positiv signifikant sammenhæng imellem P-frigivelsen og sedimentets P-indhold ($p=0,006$ og $p=<0,001$), således at der frigives mere P jo mere P der i sedimentet. Det kan måske skyldes at det Al som genopløses indeholder mere P per Al i sediment med et højt P-indhold end i sediment med et lavt P-indhold. Det omvendte er tilfældet mht. Al-indholdet, hvor der frigives mindre P jo højere Al indholdet er i sedimentet (signifikant for pH 7,5 og 8,5; $p= 0,03$ og $0,02$). Denne sammenhæng tyder derimod på, at frigivet P fra

Erfaringer med aluminiumbehandling af danske søer

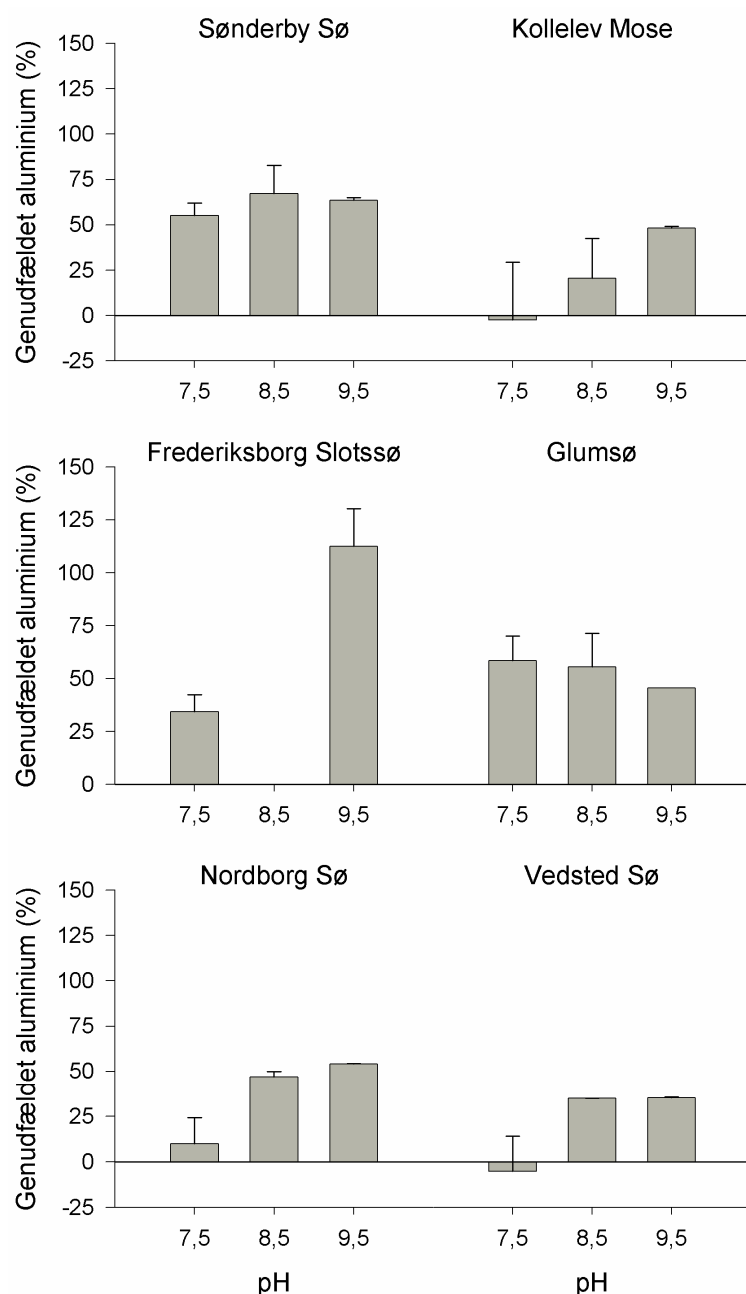
genopløst Al-flok bindes til ikke-genopløst Al i sedimentet og dermed hindrer P-frigivelse til søvandet.



Figur 21: Fosforfrigivelse fra resuspenderet overfladesediment (mg P g⁻¹ TV) for de 6 søer ved pH 7,5; 8,5 og 9,5. Den totale mængde P i sedimentet i mg P g⁻¹ TV er angivet under sønavnet. Procenterne angiver hvor stor en andel af overfladesedimentets P-indhold som frigives. Søerne er angivet i den rækkefølge de er behandlet i.

Genudfældning af frigivet aluminium og fosfor

Et er hvor meget Al-flok der genopløses ved resuspension i søvandet med høj pH. Noget andet er hvorvidt den genopløste Al genudfælder igen når pH falder og om den frigivne P bindes igen og fælder med ud sammen med Al-flokken. Dette blev undersøgt ved at sænke pH til 7,0 efter resuspension af overfladesedimentet ved pH 7,5; 8,5 og 9,5 og måle hvor meget Al og P som var genudfældet efter 24 timer.



Figur 22: Procentdelen af Al som er genudfældet efter 24 timer, når pH sænkes til 7,0, i forhold til den frigivne mængde Al ved pH 7,5; 8,5 og 9,5.

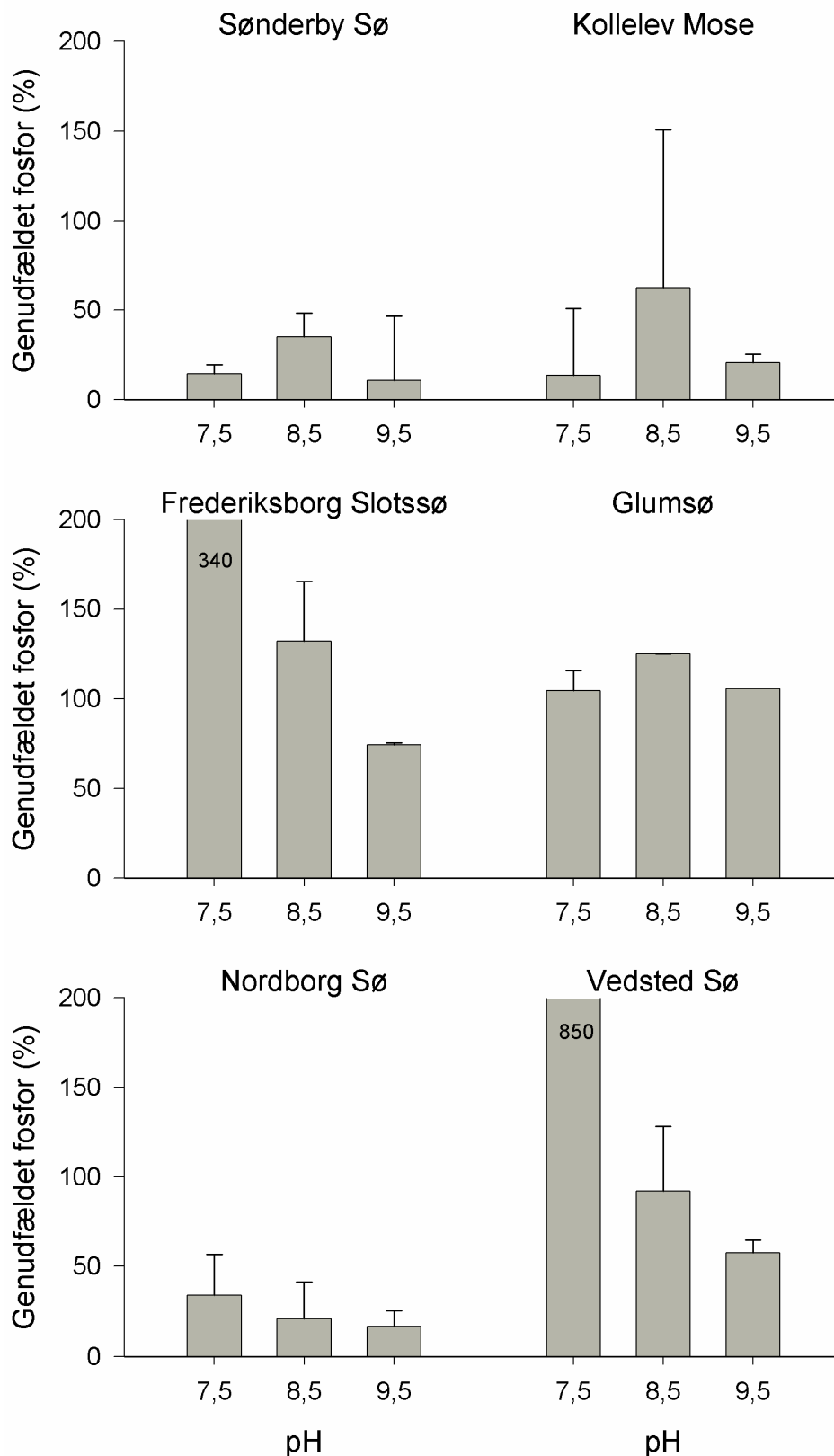
Det svinger noget, hvor meget Al der er genudfældet efter 24 timer for de enkelte søer og ved de enkelte pH-værdier (Figur 22) når pH sænkes til 7,0. Procentdelen som udfælder svinger fra ingenting til over 100%. En udfældning på over 100% skyldes, at en del af søvandets baggrundskoncentration af Al også udfælder. Der er dog en tendens til, at jo mere Al som har været genopløst i søvandet jo større en

Erfaringer med aluminiumbehandling af danske søer

procentdel udfælder. For Sønderby Sø udfælder 55-67% af den opløste Al, hvilket er på samme niveau som for Glumsø (46-58%), mens der for Nordborg Sø kun udfælder 10% ved pH 7,5 mod 47 og 58% ved pH 8,5 og 9,5. Det svinger meget mere for Kollelev Mose og Vedsted Sø, hvor der ved pH 7,5 faktisk genopløses den smule mere Al, mens der genudfælder 21-48% ved pH 8,5 og 9,5. Endelig er der Frederiksborg Slotssø, hvor der genudfælder 34% ved pH 7,5, 0% ved pH 8,5 mens der ved pH 9,5 genudfælder 113%, hvilket betyder, at der udover den genopløste Al og udfælder noget af baggrundskoncentrationen i søvandet.

Overordnet set viser resultaterne, at en stor del af den genopløste Al genudfælder indenfor 24 timer. Så det betyder, at hvis Al-flok genopløses i søerne under re-suspension ved høj pH vil den genopløste Al fælde igen inden for få dage så snart pH i søvandet falder igen.

Erfaringer med aluminiumbehandling af danske søer



Figur 23 Procentdelen af P som er genudfældet efter 24 timer, når pH sænkes til 7,0, i forhold til den frigivne mængde P ved pH 7,5; 8,5 og 9,5.

Samtidig med at den genopløste Al udfældes, når pH sænkes til 7, så binder Al-flokken igen P, hvorved den frigivne P også genudfældes (Figur 23). Der er ikke umiddelbart nogen sammenhæng mellem andelen af genudfældet Al og andelen af gen-

udfældet P (Figur 22 og 23). For Frederiksborg Slotssø og Vedsted Sø er der en klar sammenhæng imellem andelen af P som genudfældes og pH i vandet under resuspension, således at den største genudfældning af P ses ved pH 7,5 og den mindste ved pH 9,5. Denne sammenhæng ses dog ikke for de 4 andre søer. For sedimentet fra Sønderby Sø, Kollelev Mose og Nordborg Sø er 11-63% af den frigivne P genudfældet efter 24 timer, når pH sænkes til 7. For Frederiksborg Slotssø, Glumsø og Vedsted Sø er genudfældningen langt større. Her genudfældes 58-850% af den frigivne P, hvilket betyder, at når den genopløse Al udfældes, så binder den ikke kun den frigivne P, men også noget af det oprindelige P-indhold i søvandet.

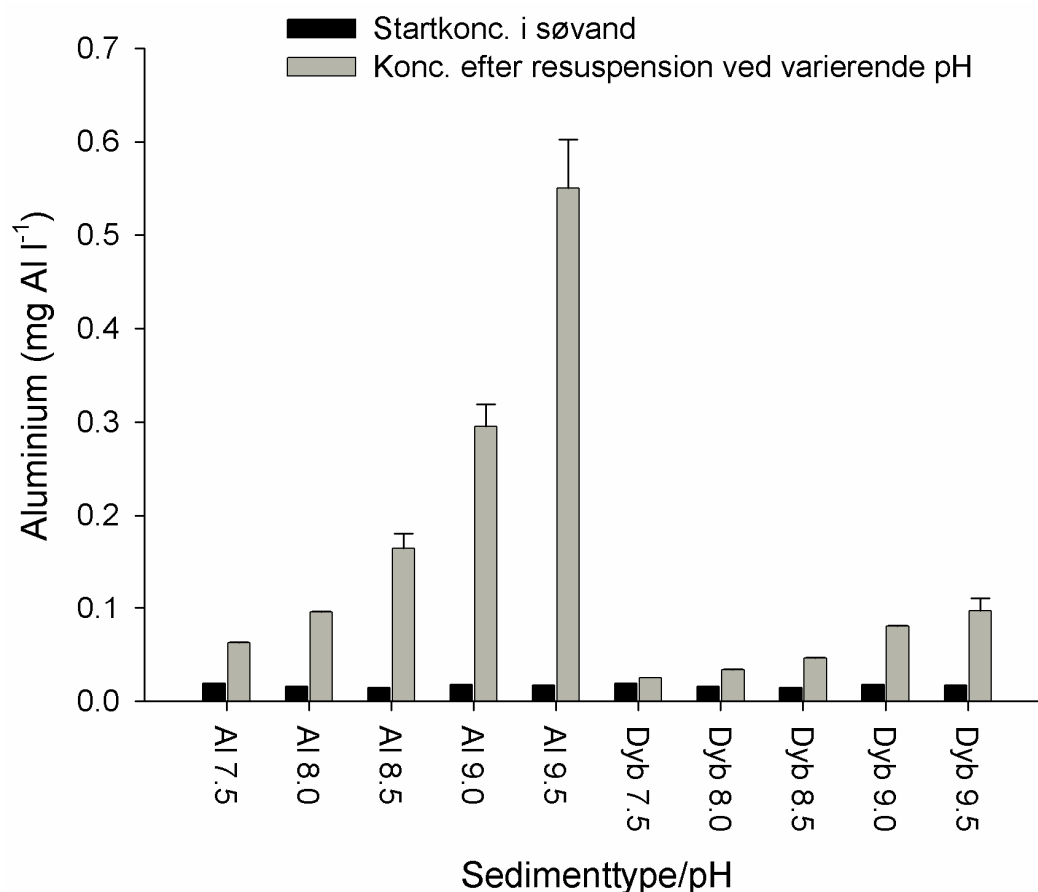
pH-effekter på aluminiumholdigt sediment kontra naturligt sediment

For at afdække hvorvidt sedimentets naturlige Al-indhold genopløses lige så let ved stigende pH som den tilførte Al, har vi undersøgt genopløsningen af Al under resuspension ved pH 7,5-9,5 for det mest Al-rige sedimentlag i Kollelev Mose sammenlignet med et dybt ikke-Al-påvirket sedimentlag i Kollelev Mose. Forsøget er udført på samme måde som ovenstående forsøg med overfladesediment med efterfølgende nedjustering til pH 7 for at følge genudfældningen af Al. Hvis alt Al i det tilsatte sediment opløses vil det svare til 2 mg l⁻¹ for det Al-rige lag og 0.35 mg l⁻¹ for det dybe naturlige sedimentlag.

Startkoncentrationen af Al i det anvendte søvand var 15-19 µg l⁻¹, men når sedimentet resuspenderes i søvandet stiger Al-koncentrationen markant som følge af genopløsning og frigivelse af Al fra sedimentet (Figur 24). Dette gælder for begge sedimenttyper og jo højere pH er jo mere Al frigives der fra sedimentet. Denne sammenhæng er signifikant både for det Al-rige sediment ($p = 0,016$) og det naturlige sediment ($p = 0,008$).

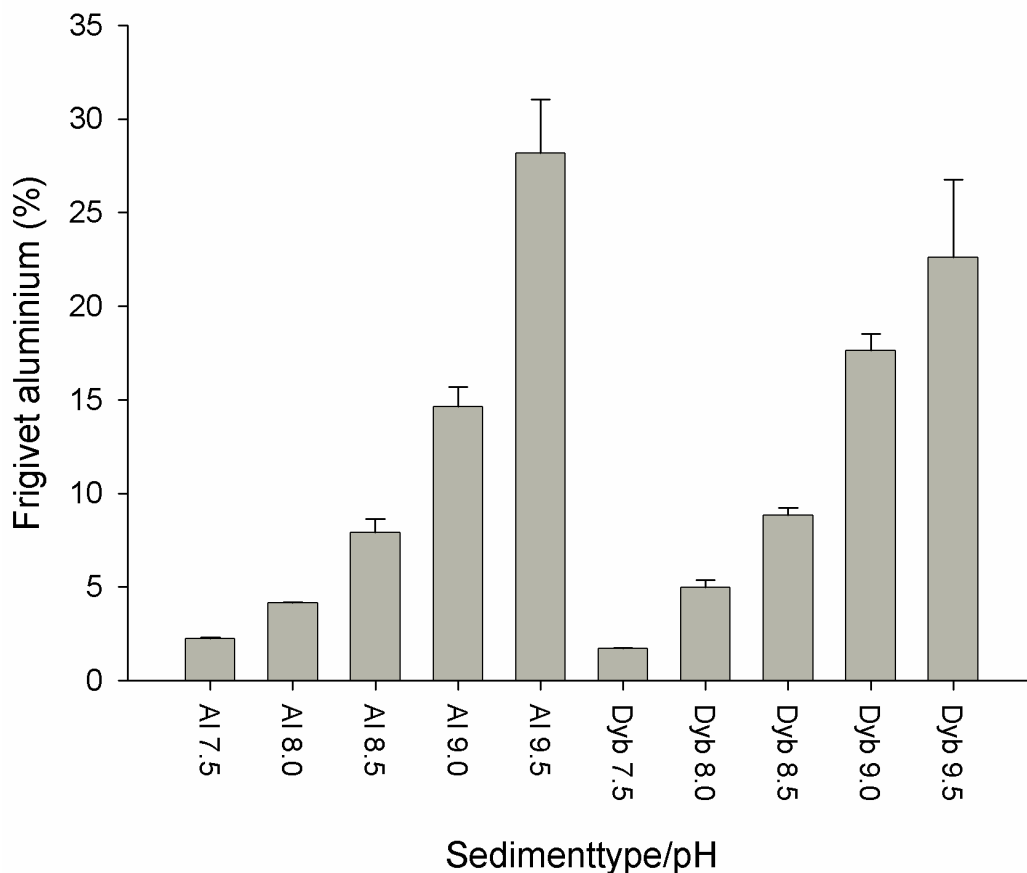
Erfaringer med aluminiumbehandling af danske søer

Koncentrationsstigningen er dog 3-6 gange større fra det Al-rige sediment sammenlignet med det naturlige sediment, hvilket skyldes det langt større Al-indhold i det Al-rige sediment.



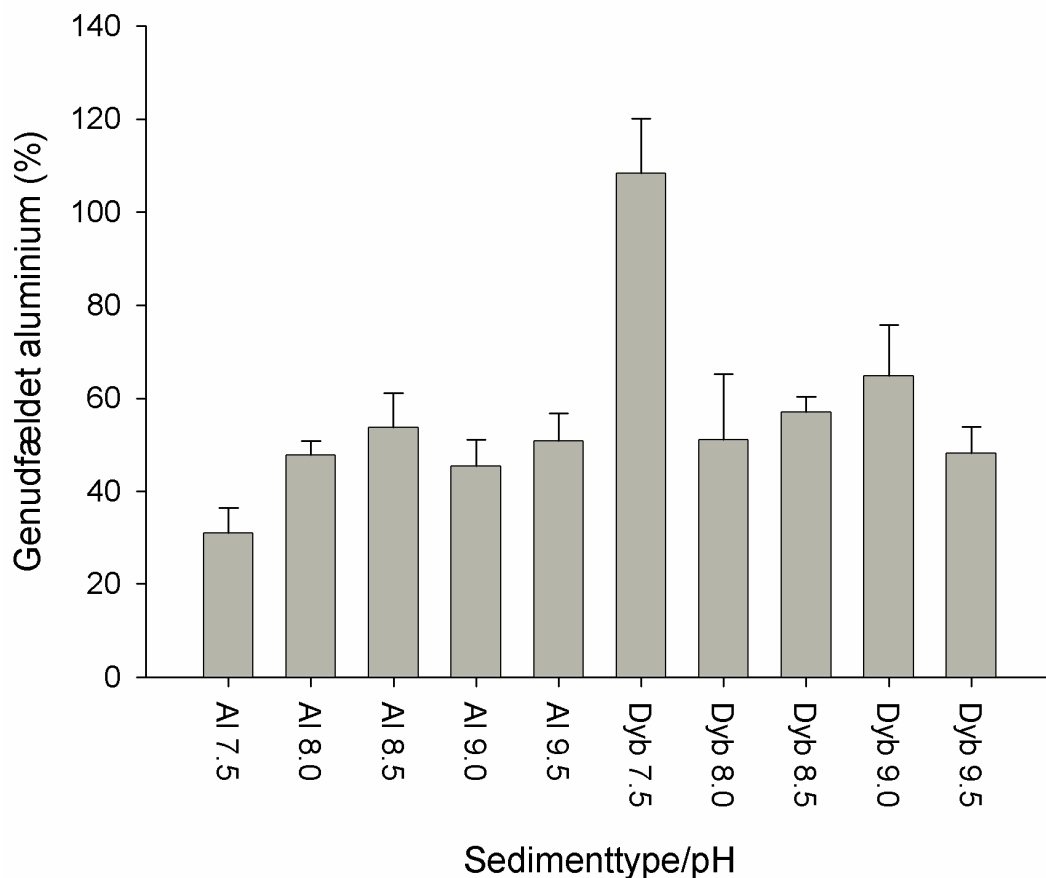
Figur 24: Koncentrationen af Al i søvand ved resuspension af sediment ved varierende pH for hhv. det mest Al-holdige sedimentlag og et dybt sedimentlag, som ikke er påvirket af Al-behandlingen.

Ser man derimod på frigivelsen af Al i forhold til Al-koncentrationen i det resuspenderede sediment (Figur 25), så er der ingen forskel imellem det Al-rige sediment og det naturlige sediment. Andelen af frigivet Al er næsten ens for de to sedimenttyper og dette gælder ved alle undersøgte pH-værdier. Andelen af opløst Al stiger fra 2% ved pH 7,5 til 23-28% ved pH 9,5. Dvs. at både den tilførte Al og det naturlige Al-indhold i sediment opløses lige let, når pH øges. Altså er den tilsatte Al i Kollelev Mose nu ældet til samme genopløsningsegenskaber som det naturlige sediment, da mængden af genopløst Al kun afhænger af sedimentets Al-indhold. Forsøget viser, at også naturligt sediment kan være en kilde til forhøjede Al-koncentrationer i søvand ved kombinationen af høj pH og resuspension.



Figur 25: Andelen af frigivet Al (%) i forhold til indholdet af Al i det resuspenderede sediment ved pH 7,5-9,5 for hhv. det Al-rige lag og et dybt naturligt ikke- Al-påvirket sedimentlag.

De to sedimenttyper er også meget ensartede hvad angår genudfældning af den opløste Al (Figur 26). Generelt så udfælder 31-65% af den opløste Al indenfor 24 timer, når pH falder til 7,0. Eneste undtagelse er det genopløste Al ved pH 7,5 og naturligt sediment hvor 108% genudfælder – altså også noget af baggrundsindholdet i søvandet. Men der er ingen forskel på genudfældning for det opløste Al fra det Al-rige sediment sammenlignet med sedimentet med det naturlige Al-indhold. Også dette forsøg viser, at opløst Al genudfælder indenfor få dage når pH falder.



Figur 26 Andelen af genudfældet Al (%) i forhold til den frigivne mængde Al i det resuspenderede sediment ved pH 7,5-9,5 for hhv. det Al-rige lag og et dybt naturligt ikke-Al-påvirket sedimentlag. pH er efter resuspension af sedimentet ved pH 7,5-9,5 nedjusteret til 7,0 og sedimentet er udfældet over 24 timer.

Diskussion

Aluminiumtilsætning havde i alle 6 søer en positiv effekt på fældning af P i søvandet og binding af P i sedimentet. I alle søerne faldt søvandets TP-koncentration i årene efter behandlingen og i 5 af søerne viste direkte målinger af fosfatudvekslingen mellem sediment og vand et markant fald i frigivelsen. Virkningen på sedimentet synes at være langvarig, hvilket stemmer overens med, at den fældede P kan genfindes som Al-bundet P i sedimentet i alle søerne.

Sønderby Sø og Frederiksborg Slotssø blev tilsat for lidt Al i forhold til den mængde P, som skal bindes for at standse den interne P-belastning fuldstændigt. Dette er mest udtalt i Frederiksborg Slotssø, som kun blev tilsat 10 g Al m^{-2} mens der i de 5 andre søer blev tilsat $30\text{-}54 \text{ g Al m}^{-2}$. I Frederiksborg Slotssø kan effekten af Al-behandlingen på søvandets TP således også kun spores i ét år efter behandlingen. Sønderby Sø blev tilsat 31 g Al m^{-2} , men her var den potentielt mobile P-pulje (se bilag 2) så stor, at bindingsratioen mellem Al og P kun var 4. På det tidspunkt, hvor Sønderby Sø blev behandlet (2001), var effekten af aluminiumflokens ældning ikke kendt og Sønderby Sø skulle have haft en dosis, som var mindst dobbelt så stor. Det optimale ville have været, at behandle søen igen efter 2-3 år, idet en frisk aluminiumflok binder P bedre end en ældet flok (de Vicente et al. 2008a) og i søer

som Sønderby Sø, hvor der kræves en stor dosis for at binde al mobilt P, må en behandling ad flere omgange anbefales (se bilag 1).

I de øvrige tilfælde, hvor søvandets TP stiger langsomt i årene efter Al-behandlingen, må vi konkludere, at dette højst sandsynligt skyldes de eksterne tilførsler. Forud for behandlingen af Sønderby Sø, Nordborg Sø og Vedsted Sø blev det beregnet, at søvandets TP ville være omkring $70\text{--}90\ \mu\text{g L}^{-1}$ efter behandlingen i Sønderby Sø og Nordborg Sø og $20\ \mu\text{g L}^{-1}$ i Vedsted Sø. Sønderby Sø nåede aldrig helt ned på dette niveau, men både Nordborg Sø og Vedsted Sø har lavere TP i sommerperioden end forventet.

De tydelige fald i søvandets TP medførte øget sigtddybde og faldende klorofyl a i alle søer undtagen Kollelev Mose det første år efter behandlingen. I Sønderby Sø og Nordborg sø var effekten også synlig andet år efter, mens den længerevarende positive effekt i Frederiksborg Slotssø må tilskrives ændringerne i den trofiske struktur og i Kollelev Mose kombinationen af Al-behandling og biomanipulation. I Vedsted Sø er sommergennemsnittet i 2010 for klorofyl a og sigtddybde (anden sommer efter behandlingen) ikke forskellig fra værdierne i 2008. Tallene dækker dog over store forskelle, idet Vedsted Sø i 2010 var meget klarvandet i perioden maj-juli; men med dominans af blågrønne alger i august og september. I 2008 var billedet lige omvendt. Vandkvaliteten i 2009 og 2010, efter behandlingen, var i øvrigt betydeligt bedre end i årene med iltning (1995 – 2007) og vinterkoncentration af opløst P i 2011 var kun $8\ \mu\text{g L}^{-1}$ mod $\sim 20\ \mu\text{g L}^{-1}$ i årene før Al-behandlingen. Det er derfor sandsynligt, at den meget lave koncentration af TP ($13\ \mu\text{g L}^{-1}$ i sommeren 2010) kan holdes i de kommende år.

Det kan måske med forsigtighed konkluderes, at effekten af Al-behandling på de eutrofe søers vandkvalitet kun slår tydeligt igennem, når søvandets TP bringes ned under $50\ \mu\text{g L}^{-1}$ og at de tidligere mål på $50\text{--}100\ \mu\text{g L}^{-1}$ kun er tilstrækkelige i forbindelse med en samtidig forbedring af den trofiske struktur. Den mesotrofe Vedsted Sø vil i de kommende år blive fulgt af CLEAR og en endelig konklusion på effekten i denne sø må vente. Resultaterne tydeliggør, at den eksterne P-tilførsel skal være bragt så langt ned inden Al-behandlingen, at der i en ny ligevægtssituation kan sikres en TP-koncentration i vandfasen, som er i overensstemmelse de mål, som er opsat i Vandplanerne for opnåelse af en god økologisk kvalitet.

Den tilsatte Al kan genfindes kvantitativt i sedimentet i alle søer undtagen Glumsø og den fordeler sig rimeligt jævnt over søbunden, dog med nogen opkoncentrering i de dybeste dele af søerne eller i andre sedimentationszoner. Der har tidligere været rejst tvivl om, hvorvidt tilsat Al ville blive varigt begravet i sedimentet (Rydin et al. 2000) eller om noget ville blive skyllet ud af søerne; men den kvantitative genfangst af tilsat Al, som vi her dokumenterer for de danske søer, skaber øget sikkerhed for, at Al-metoden har en varig effekt ved at binde P permanent i sedimentet.

Aluminium blev i alle søerne genfundet i dybder ned til 16 cm med de største koncentrationer i 4-12 cm's dybde. Sedimentationsraterne er kendt i to af søerne (Sønderby Sø og Vedsted Sø) og i begge tilfælde må det konkluderes, at flokken har bevæget sig dybere ned i sedimentet end hvad der kan forklares ved aflejring af nyt materiale. Dette ses meget tydeligt i Vedsted Sø, hvor Al genfindes helt ned til 14 cm dybde kun ét år efter behandling. Hvad end mekanismen er for denne udsynkning/begravning af Al, så betyder det, at Al efter få år ikke vil komme i kontakt med nyt P, som tilføres søen fra eksterne kilder. Det er altså udelukket, at Al kan doseres "på forskud" med henblik på at binde P, som tilføres søen efter behandlingen.

Udsynkningen af Al betyder også, at $\text{Al}(\text{OH})_3$ i løbet af få år er begravet så dybt i sedimentet, at det ikke vil blive udsat for høje pH-værdier, selvom søvandets

(bundvandets) pH skulle stige til over 8,5 eller bliver udsat for resuspension. Der er dermed, i teorien, kun en ringe risiko for, at Al genopløses og frigives fra sedimentet pga. høj pH i bundvandet med mindre det sker i de første 1-2 år efter behandling, som det blev iagttaget både i laboratorieeksperimenter og *in situ* i Vedsted Sø i 2010.

Forsøgene med mobilisering af Al fra sedimenterne, hvor pH blev øget i vandet over sedimentet viste, at Al-frigivelsesraten steg med stigende pH; men at pH skal være over 8,5 i lang tid (måneder), førend det kan medføre målelige stigninger i Al-koncentrationen i søvandet. Forsøgene viste endvidere, at Al også frigives fra naturlige (ubehandlede) sedimentter ved høj pH og sandsynligvis er dette en af forklaringerne på, at der i september 2006, forud for Al-behandlingen, kunne måles over 60 µg Al L⁻¹ i søvandet i Nordborg Sø. Det kan konkluderes, at risikoen for, at pH-induceret Al-frigivelse fra uforstyrret sediment kan medføre kritiske koncentrationer af opløst Al i søvandet (> 50 µg L⁻¹), kræver sammenfald af flere faktorer: 1) Der skal være en stor pulje af Al(OH)₃ i overfladesedimentet. Dette er kun tilfældet i 1-2 år efter behandling. 2) Bundvandets pH skal være 8,5 eller højere i mindst 2 måneder. 3) Vandsøjlen skal være lav for at Al kan opkoncentreres til en kritisk koncentration. Disse betingelser vil kun være til stede i en lavvandet sø (eller på lav vanddybde), hvor det ikke er muligt at kontrollere algeproduktionen i de første år efter en Al-behandling. Ofte vil Al-behandlingen alene medføre et tilstrækkeligt fald i algeproduktion; men det kan også være nødvendigt at kombinere Al-behandling og biomanipulation, således som det blev gjort i Kollelev Mose og Frederiksborgs Slotssø (se anbefalinger i bilag 1).

Hvis søen er lavvandet og vindeksponeret således, at den er karakteriseret ved hyppig resuspension af overfladesediment, er risikoen for opløsning af Al(OH)₃ ved høj pH betydeligt større. Forsøgene med suspenderet overfladesediment viste, at ved en pH på 9,5 kan der opløses op til 20-24% af Al-puljen i det suspenderede sediment i løbet af 2 timer. Kombinationen af resuspenderet overfladesediment og høj pH i søvandet må derfor vurderes, at kunne føre til kritisk forhøjede Al-koncentrationer, som det også blev iagttaget ved enkelte målinger i Glumsø. Selvom Glumsø sandsynligvis fik tilsat nok Al til at binde den mobile P-pulje i sedimentet, så vil algeproduktionen i søen, som har en opholdstid på kun 0,15 år, være meget styret af den eksterne P-tilførsel. Yderligere er søen øst-vest orienteret og meget lavvandet (gennemsnitsdybde 1,3 m), så risikoen for vindinduceret resuspension er stor. Analyser af indløbsvand til Glumsø i 2006-07 viste TP koncentrationer omkring 100 µg P L⁻¹ og med en hurtig vandgennemstrømning vil dette uværgeligt føre til høj algeproduktion og dermed høj pH. Glumsø er et eksempel på en hårdvandet, eutrof sø, hvor forudsætningerne for en vellykket Al-behandling ikke er til stede (se bilag 1) og den burde ikke have været behandlet. Det skal dog bemærkes, at overfladesedimentet i Glumsø ikke har et højere Al-indhold end baggrunds niveauet og det er derfor et spørgsmål, om koncentrationer over 50 µg L⁻¹ i forbindelse med høj pH ikke også forekom før Al-behandlingen.

Når risikoen for pH-induceret genopløsning af Al(OH)₃ skal vurderes for en given sø er det vigtigt at bemærke, at den opløste Al genudfælder, så snart søvandets pH falder igen. Dette er påvist både i laboratorieforsøgene og i målingerne i Vedsted Sø. Det betyder, at genopløsning normalt ikke vil føre til tab af Al og P til nedstrøms systemer med mindre søen er hurtigt gennemstrømmet i sommerperioden og at betingelserne for genopløsning af Al i øvrigt er til stede. Med den nuværende viden om Al's toksicitet ved høj pH må vi yderligere konkludere, at risikoen for toksiske eksponeringer (høj koncentration i lang tid) ved genopløsning af Al fra sedimentet kun er til stede i lavalkaline søer. Den gennemsnitskoncentration på 55 µg L⁻¹ for sommeren 2010, som blev målt i Vedsted Sø året efter tilsætning, medførte dog ikke målelige skader på krebs (*Astacus astacus* og *Gammarus pulex*) gennem langtidsforsøg i blødt vand i laboratoriet (Rosenqvist et al., upubliceret). Målelige effek-

ter indtraf først ved $250 \mu\text{g L}^{-1}$. Aluminiums toksicitet er dog en reel risiko i lavalkaline søer. Derfor må det konkluderes, at Al-behandling ikke er en velegnet metode til restaurering af lavalkaline søer og vi anbefaler en alkalinitetsgrænse på 1 meqv L^{-1} svarende til $100 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ i hårdhed. Søer med mindre hårdhed i vandet bør ikke Al-behandles (bilag 1). Værdien er baseret på viden om toksicitet af Al^{3+} (Gensmer og Playle 1999) ved forskellig hårdhed; men yderligere vil en alkalinitet på mindre end 1 meqv L^{-1} som regel kræve en bufret Al-tilsætning, som er meget sværere at styre, end når der kun doseres surt polyaluminiumklorid (jvf. erfaringer fra Vedsted Sø).

Mens genopløsning af Al fra sediment kun vurderes at kunne blive et problem i få typer af søer eller under helt specielle forhold, så er situationen anderledes ved selve Al-behandlingen. Her viser laboratorieforsøg, at hvis ikke pH i hele søens vandvolumen er nede på 7-7,5 eller bringes ned i dette interval ved tilsætningen, så er der stor risiko for restkoncentrationer af opløst Al på over $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Også selvom udfældningen lykkes i første omgang kan en efterfølgende stigning i pH føre til genopløsning af den helt friske flok. Hvor der hidtil ved de 6 danske Al-behandlinger har været lagt vægt på, at pH og alkalinitet skulle falde mindst muligt ved tilsætningen, så må de fremtidige anbefalinger være, at pH gerne må falde til værdier mellem 6 og 7 for at sikre en lav restkoncentration af Al. Det medfølgende fald i alkalinitet er ikke kritisk så længe alkaliniteten er over 1 meqv L^{-1} . Ligeledes skal Al udbringes på et tidspunkt, hvor der ikke i de efterfølgende 3 mdr. kan forventes stigende pH i søvandet, hvilket er den periode det tager, før Al-flokken er stabiliseret. Det betyder, at Al bør udbringes i perioden september til december (bilag 1).

I hårdvandede søer vil det ofte kræve en høj dosis af polyaluminiumklorid at drive pH ned under 7 og det kan være i modstrid med ønsket om at fordele Al-tilsætningen over flere år af hensyn til at binde mobilt P optimalt. Det må derfor for hver enkelt sø vurderes, hvilket hensyn der skal have størst vægt og her kan en tommelfingerregel være, at restkoncentrationen af opløst Al efter udbringning skal være under $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Det anbefales derfor, at der for hver enkelt sø laves en fældningstest, hvor der tages udgangspunkt i søvandets forventede pH på tilsætnings-tidspunktet (bilag 1).

Erfaringerne fra den bufrede Al-tilsætning i Vedsted Sø viste tydeligt, at man ikke bør anvende det basiske natriumaluminat under nogen omstændigheder. Det er i praksis umuligt at styre pH i blandingsvandet sådan, at al aluminat bringes til udfældning. Anvendelsen af aluminat var hovedårsagen til giftvirkningerne i Vedsted Sø og forårsagede også fiskedød i Kollelev Mose; mens alle de øvrige behandlinger forløb problemfrit.

Referencer

- Berkowitz, J., Anderson, M.A. and Graham, R.C., 2005. Laboratory investigation of aluminum solubility and solid-phase properties following alum treatment of lake waters. *Water Research*, 39(16): 3918-3928.
- Bostrom, B., Andersen, J.M., Fleischer, S. and Jansson, M., 1988. Exchange of Phosphorus across the Sediment - Water Interface. *Hydrobiologia*, 170: 229-244.
- Burrows, W. D. (1977): Aquatic aluminum: chemistry, toxicology, and environmental prevalence. *CRC Crit. Rev. Environ. Control* 7, 167-216.
- Cooke, G. D., Welch, E. B., Peterson, S. A. & Nicholas, S.A. (2005): Restoration and management of lakes and reservoirs. Boca Raton, Florida: CRC Press.
- de Vicente, I., Huang, P., Andersen, F.O. and Jensen, H.S., 2008a. Phosphate adsorption by fresh and aged aluminum hydroxide. Consequences for lake restoration. *Environmental Science & Technology*, 42(17): 6650-6655.
- de Vicente, I., Jensen, H.S. and Andersen, F.O., 2008b. Factors affecting phosphate adsorption to aluminum in lake water: implications for lake restoration. *Science of the Total Environment*, 389: 29-36.
- Egemose, S., Reitzel, K., Andersen, F.O. and Flindt, M.R., 2010. Chemical Lake Restoration Products: Sediment Stability and Phosphorus Dynamics. *Environmental Science & Technology*, 44(3): 985-991.
- Egemose, S., Wauer, G. and Kleeberg, A., 2009. Resuspension behaviour of aluminium treated lake sediments: effects of ageing and pH. *Hydrobiologia*, 636(1): 203-217.
- Flindt, M., Egemose, S., Reitzel, K., Jensen, H.S. and Andersen, F.O., 2010. Kemisk sørestaurering 2: Fysiske sidegevinster og ulemper. *Vand og Jord*, 17(1): 35-38.
- Garrison, P.L. and Knauer, D.R., 1984. Long-term evaluation of three alum treated lakes. *Lake and Reservoir Management*, 1: 513-517.
- Gensemer, R. W. & R. C. Playle (1999): The bioavailability and toxicity of aluminum in aquatic environments. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 29, 315-450.
- Kopáček J., Hejzlar, J., Borovec, J., Porcal, P. & Kotorova, I. (2000): Phosphorus inactivation by aluminum in the water column and sediments: Lowering of in-lake phosphorus availability in an acidified watershed-lake ecosystem. *Limnology & Oceanography* 45(1): 212-225.
- Jensen, H.S., Kristensen, P., Jeppesen, E. and Skytthe, A., 1992. Iron-Phosphorus Ratio in Surface Sediment as an Indicator of Phosphate Release from Aerobic Sediments in Shallow Lakes. *Hydrobiologia*, 235: 731-743.
- Lewandowski, J., Schauser, I. and Hupfer, M., 2003. Long term effects of phosphorus precipitations with alum in hypereutrophic Lake Susser See (Germany). *Water Research*, 37(13): 3194-3204.

NALMS (2005): North American Lake Management Society - Temanummer af Lake Line om aluminiumbehandling af søer. Lake Line Vol. 25, nr. 3.

Paludan, C. and Jensen, H.S., 1995. Sequential extraction of phosphorus in freshwater wetlands and sediment: Significance of humic acids. *Wetlands*, 15(4): 365-373.

Pentecost, A., Andrews, J.E., Dennis, P.F., Marca-Bell, A. and Dennis, S., 2006. Charophyte growth in small temperate water bodies: Extreme isotopic disequilibrium and implications for the palaeoecology of shallow marl lakes. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 240(3-4): 389-404.

Reitzel, K., Hansen, J., Andersen, F.O., Hansen, K.S. and Jensen, H.S., 2005. Lake restoration by dosing aluminum relative to mobile phosphorus in the sediment. *Environmental Science & Technology*, 39(11): 4134-4140.

Reitzel, K., Hansen, J., Jensen, H.S., Andersen, F.O. and Hansen, K.S., 2003. Testing aluminum addition as a tool for lake restoration in shallow, eutrophic Lake Sønderby, Denmark. *Hydrobiologia*, 506(1-3): 781-787.

Rydin, E., Huser, B. and Welch, E., 2000. Amount of phosphorus inactivated by alum treatments in Washington lakes. *Limnology and Oceanography*, 45(1): 5.

Smeltzer, E. (1990): A successful Alum/Aluminate treatment of Lake Morey, Vermont. *Lake and Reservoir Management* 6(1), 9-19.

Welch, E., 2005. History of alum use in lakes. *Lakeline*, 25(3): 11-12.

Welch, E.B. and Cooke, G.D., 1999. Effectiveness and longevity of phosphorus inactivation with alum. *Lake and reservoir management*, 15(1): 13.

Bilag

Bilag 1: Vejledning i anvendelse af aluminium til sørestauring

Forslag til retningslinjer for anvendelse af aluminium til sørestauring i Danmark.

Indholdsfortegnelse:

Baggrund

Hvornår kan aluminium med fordel anvendes?

Hvilke søtyper er egnede til aluminiumbehandling?

Beregning af dosering

Forhold der skal tages hensyn til ved udbringning

Oplysninger som skal indgå i en ansøgning om tilladelse til aluminiumbehandling

Vilkår for tilladelse til aluminiumbehandling

Baggrund

Aluminium (Al)-salte anvendes til fældning af fosfor (P) i spildevand i renseanlæg og i overfladevand, som skal bruges til drikkevand. Al-salte har også været anvendt til immobilisering af P i søer og i indløbsvand til søer i over 200 tilfælde i USA. Al-saltet virker ved at det reagerer med vand og danner $\text{Al}(\text{OH})_3$ (aluminiumhydroxid), som har en stor affinitet for fosfat og de fleste opløste organiske P-forbindelser. $\text{Al}(\text{OH})_3$ flokkulerer hurtigt i vandet og bundfælder P i søen eller i renseanlæggets bassin; men mens flokken hurtigt fjernes med slammet fra renseanlægget forventes den at blive liggende i søsedimentet og bibeholde sin bindingsevne overfor P. Alle hidtidige undersøgelser tyder på, at Al kan dette selvom 50-75% af bindings- evnen går tabt ved ældning (krystallisering) af Al-flokken. Aluminiums potentiale i sørestauring er, at Al-P komplekset er stabilt under de redox- og pH-forhold, som forekommer i de fleste danske søers sediment.

I Danmark er 6 søer blevet behandlet med Al siden 2001 og forfatterne til dette notat har deltaget forskningsmæssigt i 3 af behandlingerne. Projektet "Erfaringer med aluminiumbehandling af danske søer" blev igangsat dels for at opsamle erfaringer fra de 6 søer og dels for at undersøge tvivlsspørgsmål om stabiliteten af Al ved stigende pH i søvandet vha. eksperimenter. Se i øvrigt nærværende rapport.

Notatet er bygget op, så hvert afsnit starter med et forslag til, hvad der skal stå i den endelige vejledning og dette efterfølges så af en kort begrundelse baseret på erfaringsopsamlingen.

Hvornår kan aluminium med fordel anvendes?

Al-behandling af søer bør kun tillades når følgende kriterier er opfyldt:

- Søens P-dynamik er præget af intern P-belastning og søens P-pulje udvaskes ikke eller kun meget langsomt. Typisk sker der kun en ringe transport af P ud af søen om sommeren pga. ringe vandføring. Søtypen skal desuden være velegnet (se afsnit 3)
- Det skal være sandsynligt at P-niveauet efter Al-behandlingen kan opfylde VRDs krav til maksimal P-koncentration i søvandet. Dette krav indebærer at den eksterne belastning er nedbragt til et niveau, som kan forventes at give en acceptabel P-koncentration i søen.
- En sø kan også Al-behandles, hvis behandlingen kan føre til VRD målopfyldelse i nedstrøms beliggende søer.

Begrundelse:

Ad a.

Aluminiumbehandling af søer bør kun bruges til at immobilisere overskud af P i søvandet samt den pulje af P i sedimentet, som kan frigives til søvandet og som ikke udvaskes så hurtigt, at søen ville nå målopfyldelse af sig selv i vandplan perioden (eller en vedtaget længere periode). Aluminium bør altså ikke bruges i søer for at skabe et fældningsbassin for P tilført fra oplandet. Se afsnit 3 ang. "velegnet søtype".

Ad b.

Dette kriterium er baseret på den holdning, at det er meningsløst at udføre en kemisk behandling af en sø, hvis den eksterne P-tilførsel stadigvæk er for høj til, at man kan forvente permanente effekter.

I Sønderby Sø, Frederiksborg Slotssø og Nordborg Sø viser målinger af P-fluxen over sedimentoverfladen tydeligt, at Al-tilsætningen har reduceret den interne P-belastning. I Sønderby Sø og Nordborg Sø er søvandets TP-indhold også faldet markant efter behandlingen. Alligevel er der ikke set en forbedring af vandkvalite-

ten i mere end 2 år. Vi ved at både Sønderby Sø og Frederiksborg Slotssø blev underdoseret i forhold til den potentielt mobile P-pulje i sedimentet, hvorfor vi ikke kan forvente en langvarig effekt i disse søer. Dertil kommer, at den eksterne P-belastning stadigvæk er for høj.

Ad c.

Der kan forekomme en situation, hvor en Al-behandling ikke medfører målopfyldeelse i den behandlede sø; men hvor behandlingen betyder, at søen ophører med at afgive P til en nedstrøms liggende sø, som derved bliver i stand til at opfylde VRD-målene.

Et eksempel på denne problemstilling er søerne i Haderslev Tunneldal, hvor Stevning Dam, som ligger øverst i systemet, afgiver ca. 6 tons P årligt til Hindemad og Haderslev Dam. Stevning Dam er imidlertid så hurtigt gennemstrømmet, at vandkvaliteten i denne sø i primært bestemmes af det indstrømmende vand. Beregninger viser, at Stevning Dam vil afgive P i minimum 15 år mere.

Andre eksempler er Søllerød Sø og Vejle Sø hvis restaureringsplanen for Mølleå-systemet vedtages med det indhold, at gennemstrømningen i de to søer øges. Sker dette er der risiko for udvaskning af P til Furesøen. Også her kan frigivelsen fortsætte i mindst 15-20 år.

Hvilke søtyper er egnede til aluminiumbehandling

- Søens alkalinitet må ikke være lavere end 1 meqv L^{-1} .
- Søer med lagdeling eller med tilstrækkelig lille bølgepåvirkning af sedimentet (relativ stor dybde til trods for manglende lagdeling eller lille påvirkning af vind) er altid egnede hvis kriterium c er opfyldt.
- Søer hvor der ikke er risiko for, at høj pH fører til genopløsning af udfældet Al. Ved Al-behandling af lavvandede søer kan der være risiko for at udfældet Al genopløses ved høj pH i forbindelse med resuspension af sediment. Der dannes $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ og P frigives. Al genudfældes når pH falder. Det er imidlertid uønsket at der tabes Al til nedstrøms vandløb og det er uønsket med permanent forhøjet koncentration af opløst Al (over 50 mg L^{-1}). Risikoen for at sediment (fra de dybder, hvor Al er aflejret) ved resuspension kommer i forbindelse vand, hvor pH er mere end 8,5 bør derfor vurderes. Er risikoen til stede i årene efter Al-tilsætning kan den måske afværges ved indgreb i fiskebestanden, som vil mindske sandsynligheden for forhøjet pH pga. intensiv algeproduktion.

Begrundelse:

Ad a.

Polyaluminiumklorid er opløst i saltsyre og dannelsen af $\text{Al}(\text{OH})_3$ udfra Al^{3+} er yderligere en syredannende proces. Fældning af $\text{Al}(\text{OH})_3$ sker bedst i pH-intervallet 6-6,5 og i søer med en lavere alkalinitet end 1 meqv L^{-1} er der risiko for, at bufferevnen er for lav til at denne pH-værdi kan opnås efter tilsætning. I så fald vil man have en høj restkoncentration af Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ og $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, som alle er særdeles toksiske ioner. Det er muligt at bufre den sure Al med basisk aluminat eller med CaO / $\text{Ca}(\text{OH})_2$; men med erfaringerne fra Vedsted Sø og Kollelev Mose må brugen af aluminat frarådes og brugen af CaO / $\text{Ca}(\text{OH})_2$ har også vist sig at være kompliceret - om end mulig (se bl.a. nærværende rapport side 8 og 10).

Ydermere står det nu klart, at toksiciteten af opløst Al både under sure forhold (Al^{3+} -ionen) og basiske forhold ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ionen) er meget højere i lavalkalint vand end i vand af høj alkalinitet (her 2 meqv^{-1} og højere). Forskellen skyldes sandsynligvis et højere indhold af Ca^{2+} og silikat-ioner i højalkalint vand.

Ad b og c.

Udfældet $\text{Al}(\text{OH})_3$ kan genopløses ved høje pH værdier via dannelse af aluminat ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$). Derved frigives den Al-bundne P og ydermere har aluminat nogen toksicitet (dog mest i vand med alkalinitet lavere end 1 meqv L^{-1}). Amerikanske anbefalinger baseret på forsøg med fisk er derfor, at koncentration af opløst Al, også i højalkalint vand og ved normal eller høj pH, ikke bør overstige $100 \mu\text{g L}^{-1}$, idet sublethale effekter er iagttaget ved $\sim 500 \mu\text{g Al L}^{-1}$. På SDU blev der iagttaget øget dødelighed af *Gammarus p.* og *Astacus a.* i lavalkalint vand ($0,3 \text{ meqv L}^{-1}$) ved $250 \mu\text{g Al L}^{-1}$, men ved forsøg med *Gammarus p.* i højalkalint vand sås ikke forskelle i dødelighed i intervallet $0 - 1000 \mu\text{g Al L}^{-1}$ (N. Rosenqvist Petersen – upubliceret). Disse forsøg er i overensstemmelse med iagttagelser i den lavalkaline Vedsted Sø, hvor hele krebsebestanden døde efter $1-1\frac{1}{2}$ månedes eksponering til Al-koncentrationer på $250-350 \mu\text{g Al L}^{-1}$. Disse koncentrationer skyldtes dels, at noget af den anvendte aluminat ikke udfældede og dels at stigende pH-værdier i søvandet i perioden maj-juni medførte genopløsning af noget af den allerede udfældede Al. Genopløsning kan dog også finde sted selv år efter udfældningen, hvis flokken udsættes for tilstrækkelig høj pH som f.eks. pH 9,5 i de forsøgsserier vi har gennemført. Genopløsning ved pH 8,5 er meget moderat; men af sikkerhedshensyn bør pH 8,5 være den højest acceptable værdi i det søvand, som kommer i kontakt med Al-behandlet sediment.

I lagdelte søer er der intet problem, idet Al-flokken især vil sedimentere på dybder under springlaget og som regel behøver man ikke at behandle sediment på lavere vanddybde end 2 m, idet der normalt ikke akkumuleres mobilt P på lavt vand i dybe eller moderat dybe søer. Lavvandede søer kan imidlertid have dybder på 2-3 m eller mindre over hele søen og dermed en jævn fordeling af mobilt P. Det må antages, at sedimentet i søer uden lagdeling kan påvirkes af overfladevand, som kan have høje pH-værdier om sommeren.

En af de behandlede søer, Glumsø, er netop lavvandet og høje pH-værdier (op til 9.3) har været iagttaget i sommeren 2009 (3 år efter Al-behandling) i kombination med en forhøjet Al-koncentration i vandet (op til $96 \mu\text{g L}^{-1}$).

Forsøg med intakte sedimentsøjler fra Glumsø har dog vist, at selv ved pH 9,5 var frigivelsen af opløst Al så lav, at den ikke kan have forårsaget den høje koncentration, som blev målt i 2009, hvorimod resuspension af Al-rigt sediment ser ud til at kunne frigive betydelige mængder opløst Al ved så høje pH-værdier. Glumsø er netop meget eksponeret for vestenvind og det er sandsynligt, at resuspension i kombination med høj algeproduktion (høje pH-værdier) har ført til genopløsning af Al-flokken.

Laboratorieforsøgene har også vist, at opløst Al genudfælder når pH falder, hvilket også blev iagttaget i Vedsted Sø. Bindingskapaciteten på Al kan altså genskabes. Et estimat for udvaskningen af Al fra Glumsø, baseret på de målte sommerkoncentrationer af Al i Glumsø, viser endvidere at tabet til nedstrøms vandløb er ubetydeligt i forhold til den mængde Al, som blev tilsat. Anbefalingen om, at man skal undgå at behandle søer, hvor resuspension kan forekomme samtidig med pH-værdier over 8,5 i søvandet, er derfor primært begrundet i forsigtighed mht. toksiciteten af den dannede aluminat og sekundært i at virkningen af Al-tilsætningen forsvinder, hvis Al-bundet P genopløses om sommeren.

Kravet om at pH i søvandet i lavvandede søer skal holdes under 8,5 vil normalt kunne opfyldes, hvis den eksterne P-tilførsel er nedbragt tilstrækkeligt og hvis søen har en god trofisk struktur. Den trofiske struktur er dog sjældent god i eutrofe søer, så det kan være en idé at kræve, at lavvandede søer kun Al-behandles i kombination med at en god trofisk struktur sikres ved fiskeindgreb. Et meget klart eksempel på at netop denne kombination kan bruges er Kollelev Mose, hvor kombinationen af

Al-tilsætning og biomanipulation medførte en stor forbedring af vandkvaliteten; mens indgrebene hver for sig ikke havde den ønskede effekt.
Se endvidere nærværende rapport side 8-10 og 25-28.

Beregning af dosering

- Al skal doseres i en molar ratio på 10:1 i forhold til den potentielt mobile P-pulje i søen. Da molvægten for Al og P er hhv. 27 og 31 svarer det til en vægt-ratio på 8,7.
- Den potentielt mobile P-pulje beregnes som summen af søvandets TP og potentielt mobilt P i de øverste 10 cm af sedimentet. Til "potentielt mobilt P i sedimentet" medregnes porevands-P, jernbundet P, og NaOH-ekstraherbart organisk P. Ofte er det netop disse tre P-puljer, som udgør den koncentrationsforøgelse (målt i $\mu\text{g P gTV}^{-1}$), som iagttages i den øverste del af en koncentrationsprofil for total P i sediment og alternativt kan denne bruges til en simpel bestemmelse af potentielt mobilt P.
- Det vil være optimalt, hvis tilsætningen kan fordeles på 2-3 tilsætninger over en 5-årig periode. Dette skal dog afvejes mod, at der også bør tilstræbes en pH-værdi mellem 6,5 og 7 ved tilsætningen og at der derfor skal tilsættes en tilstrækkelig mængde på én gang (se afsnit 5).

Begrundelse:

Ad a.

Se: Vicente, I de, P Huang, FØ Andersen & HS Jensen 2008. Phosphate adsorption by fresh and aged aluminium hydroxide. Consequences for lake restoration. *Environmental Science and Technology* 42: 6650-6655.

Ad b.

I de fleste danske søer findes den potentielt mobile P-pulje i de øverste 10 cm af sedimentet; men akkumulering i større dybde er set i søer, som tidligere har modtaget meget store mængder P (f.eks. Søbygaard Sø, Vejle Sø, Søllerød Sø) og i søer med meget organisk sediment kan den mobile P-pulje findes jævnt fordelt i dybden 0-20 cm eller 0-30 cm (f.eks. dybeste station i Sønderby Sø, Nordborg Sø, Haderslev Dam). Sandsynligvis finder der mobilisering af P sted fra større dybde end 10 cm i disse søer og de 10 cm i anbefalingen skal derfor tages med forbehold. Se endvidere: Reitzel, K, J Hansen, FØ Andersen, KS Hansen, and HS Jensen 2005. Lake restoration by dosing aluminum relative to mobile phosphorus in the sediment. *Environmental Science and Technology* 39(11): 4134-4140.

Ad c.

Al-flokken mister hurtigt (3 mdr.) sin høje affinitet for P og det er derfor optimalt, hvis der er høje koncentrationer af opløst P til stede i vand og/eller sediment ved tilsætningen. Da f.eks. organiske P-former i sedimentet frigives langsomt og da heller ikke hele den jernbundne P-pulje nødvendigvis mobiliseres hvert år, kan det være en fordel at vente med noget af Al-tilsætningen til der er sket en yderligere mobilisering af fosfor til porevandet fra sedimentets partikulære puljer.

Forhold der skal tages hensyn til ved udbringning

- Der skal anvendes et surt Al-produkt som polyaluminiumklorid eller alum (aluminiumsulfat). Det basiske aluminat må ikke anvendes pga. dårlige fældningsegenskaber ved praktisk brug i søerne.
- Der skal udbringes så meget af det sure produkt, at pH i søvandet falder til under 7,5 og helst til mellem 6,5 og 7 i forbindelse med udbringningen. Dette sikrer en lav restkoncentration af opløst Al. Den beregnede dosering (mg Al L^{-1} søvand), når hele søens volumen medregnes, skal derfor testes i laboratorieforsøg forud for udbringning. Dette kan evt. ske som led i ansøgningen om tilladelse til udbringning. Hvis Al kun tilsættes hypolimnion skal doseringen (Al L^{-1}) beregnes

på baggrund af hypolimnions volumen og testes under disse betingelser. Her skal opmærksomheden især rettes imod at undgå for lave pH-værdier.

- c. pH i søvandet skal måles kontinuerligt i udbringningsperioden. Udbringningen standses, hvis søvandets pH falder til under 6,5.
- d. Udbringningen skal foregå i perioden september til december, så der ikke i de efterfølgende måneder er risiko for høj pH i søvandet. Start pH skal således også være lav nok til at kriterium b) opfyldes. Perioden august-september kan være mest velegnet, idet der ofte er høje koncentrationer af fosfat i søvandet. Dog må der ikke være udpræget algeblomst af blågrønner i udbringningssituationen, da dette kan forsinke eller forhindre bundfældning af Al-flokken.
- e. Det er muligt at tilsætte Al alene til hypolimnion i en lagdelt sø. Hvis dette er planen kan Al udbringes i hele sommerhalvåret uafhængigt af pH i overfladevandet.
- f. Da frisk Al-flok meget let resuspenderes og transporteres med bundstrøm (5 cm sek⁻¹) er nok til at transportere frisk flok) skal udbringningen helst foregå i roligt vejr. Afhængig af søen størrelse og vindeksponering kan der sættes kriterier for vindhastighed og retning. Målet er, at opnå den korrekte arealmæssige dosering.
- g. Fisk skal have mulighed for at flygte fra Al-flokken i forbindelse med udbringning. Man skal derfor ikke dække hele søen på samme dag; men fordele udbringningen over to eller flere dage.
- h. Der skal anvendes GPS-sporing eller lignende for at sikre, at Al udbringes på det ønskede areal.

Begrundelse:

Ad a, b og c.

Laboratorieforsøg har vist en klar sammenhæng mellem koncentrationen af opløst Al og pH i søvandet efter fældning. pH er langt vigtigere end f.eks. mængden af tilsat Al og derfor kan f.eks. en tredobling af Al-tilsætningen medføre en lavere koncentration af opløst Al i søvandet, fordi den øgede tilsætning fører til større pH-fald. Optimal fældning sker i pH-intervallet 6-6,5; men kommer pH i søvandet under 6 er der meget lidt bufferkapacitet tilbage og dermed forøget risiko for at Al³⁺-ioner forfindes. Derfor sættes den nedre pH-grænse i anbefalingen til 6,5.

Ad e.

Normalt vil det være bedst at tilsætte Al i den øverste m af vandsøjlen. Teknisk set er det mere enkelt og man kan lettere følge processen. Desuden får man fældet mest P fra vandfasen ved at tilsætte øverst i vandsøjlen. Man kan dog forestille sig en stor lagdelt sø (Furesø, Hald Sø, Ravn Sø), hvor man af hensyn til fisk eller særligt følsomt dyreliv (som f.eks. relikv krebs) ville vælge kun at dosere Al i en iltfri vandmasse, hvor dyrene i forvejen var flygtet væk fra. Ligeledes kunne man forestille sig en lagdelt sø, hvor pH i epilimnion var for høj til en Al-tilsætning og hvor man derfor valgte kun at behandle hypolimnion, hvor pH var lavere.

Ad f.

Ved behandlingen af Nordborg Sø blev der ikke sejlet ud, hvis der var langsgående vind på mere end 10 m/s. En 2-dages periode med kraftig vind midt i udbringningsperioden formodes at have flyttet en hel del Al-flok ud på den største dybde i søen. Undersøgelse af Nordborg Sø 2010 viser at sedimentets Al-koncentration er højest i sedimentationsområderne og lavere end doseringen i områder med "transportbund".

Oplysninger som skal indgå i en ansøgning om tilladelse til aluminiumbehandling

Der skal i alle tilfælde ansøges om tilladelse til Al-behandling af søer i henhold til miljøbeskyttelsesloven §27, stk. 3 og bekendtgørelse nr. 2010 om miljøkvalitetskrav for vandområder og krav til udledninger af forurenende stoffer til vandløb, søer eller havet.

Erfaringer med aluminiumbehandling af danske søer

- a. Ansøgningen skal indeholde en redegørelse for søens nuværende tilstand. Denne skal indeholde data fra 5 prøvetagninger over mindst en sommer (1. maj-30. september) og omfatte: TP, fosfat, pH, alkalinitet, sigtdybde og Chl.a. Oplysninger om søens trofiske struktur og om undervandsvegetation er velkomne for senere evaluering af indgrebets virkning.
- b. Det skal dokumenteres at kriterierne under afsnit 2) for anvendelse af Al til sørestauration er opfyldt. Der skal gives et estimat for forventet TP i søvandet efter behandlingen ud fra Vollenweider-modellering og ud fra dette den forventede forbedring i sigtdybde.
- c. Det skal fremgå, hvordan den potentielt mobile P-pulje er beregnet, hvor mange stationer i søen der ligger til grund for beregningen og hvordan dosis er beregnet i forhold til denne. Der bør foreligge målinger af sedimentets P-puljer fra mindst 3 stationer i søen. Om muligt skal der gives et estimat for den årlige frigivelse af P fra sedimentet evt. på baggrund af akkumulering af fosfor i vandfasen gennem sommeren.
- d. Det skal fremgå hvad der aktuelt ønskes udbragt (g Al m^{-2}) på den behandlede søbund (kan være forskellig i forhold til fordeling af P-puljerne) og beregnet på hele søens areal. Ligeledes skal det angives hvor stor doseringen er (mg Al L^{-1}) i forhold til hele søens vandvolumen.
- e. Der skal foreligge en plan for udbringningen, hvor det fremgår, hvor stor en mængde der ønskes udbragt ved første (evt. anden og tredje) tilsætning samt i hvilken periode disse forventes at finde sted.
- f. Det skal fremgå om Al tilsættes i overfladen eller alene til hypolimnion. Resultat af et fældningsforsøg, hvor ændringer i pH og evt. alkalinitet ved den foreslåede dosering er målt, skal vedlægges ansøgningen. Der må også gerne måles opløst Al i dette forsøg.
- g. Det skal fremgå, at der ved den planlagte dosering ikke tilføres for høje mængder af tungmetaller til søens vandfase eller sediment. Dette beregnes ud fra produktbeskrivelse af det valgte Al-produkt.

Begrundelse:

Punkterne er selvforklarende.

Vilkår for tilladelse til aluminiumbehandling

- a. Tilsynsmyndighed og afrapporteringskrav (f.eks. efter endt udbringning, efter 1 år, 4 år, og 10 år).
- b. Den udbragte mængde Al og fordelingen over det ønskede areal skal dokumenteres ved GPS-sporing.
- c. pH i søvandet skal følges og dokumenteres i forbindelse med Al-udbringningen.
- d. Effekten på søens vandkvalitet skal dokumenteres ved målinger af TP, fosfat, Chl. a., sigtdybde, alkalinitet, pH, opløst Al i sommeren inden udbringning, hvis ikke data er til rådighed fra de seneste 3-5 år, samt 2-3 sommerperioder indenfor de efterfølgende 10 år (mindst månedlige prøvetagninger i sommerperioden).

Begrundelse:

Det vigtigste er, at effekten af indgrebet dokumenteres, så der kan indsamles erfaringer med Al-behandling. Endvidere er det ønskeligt at der i en periode måles opløst Al, skønt vi forventer, at denne parameter er triviell, idet kun én (Glumsø) af de 5 højalkaline søer har vist forhøjede Al-koncentrationer i årene efter behandling. Det er også vigtigt, at kravene til ansøgning og det senere måleprogram er overkommelige set i forhold til den samlede økonomi i indgrebet. Derfor foreslår vi, at ikke alle de elementer som indgik i de tidligere tilladelser skal med i fremtidige tilladelser. Krav, som ikke længere medtages er f.eks.:

- *Måling af Al i sedimentet efter udbringning. Målingerne er dyre og Al flyttes alligevel noget rundt i søen.*

Erfaringer med aluminiumbehandling af danske søer

- *Måling af tungmetaller i vand og sediment. De tilsatte mængder vil ikke kunne spores med den eksisterende baggrund og de eksisterende metoder. Desuden er det meget dyre målinger.*
- *Måling af Al i dyr og planter. Kun i Vedsted Sø, hvor der skete fejl ved første udbringning, var det muligt at måle Al-akkumulering i væv. Også disse målinger er meget dyre.*

Bilag 2: Måling af den potentielt mobile fosforpulje i søsediment forud for aluminiumbehandling

Indledning:

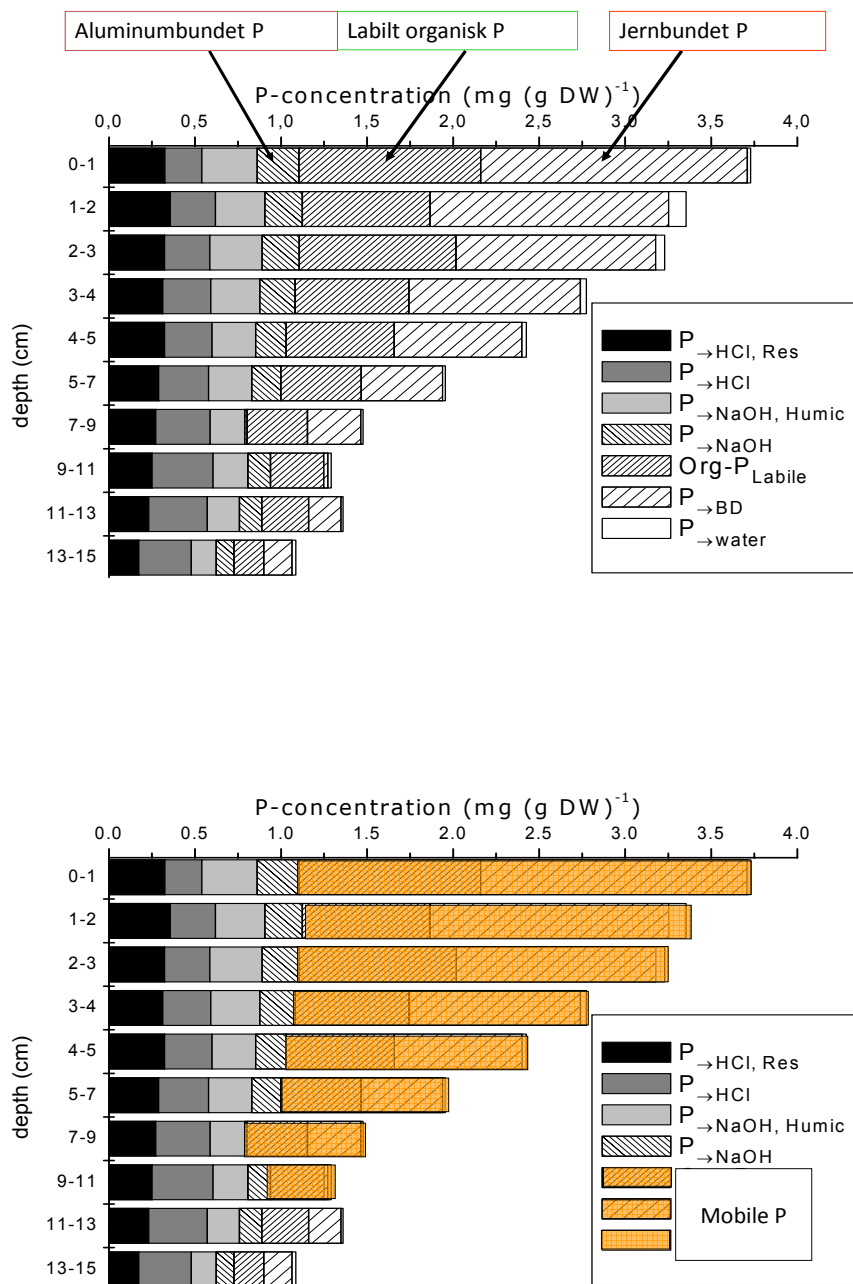
Ved aluminiumbehandling af søer er det vigtigt, at doseringen er så stor, at alt tilgængeligt fosfor og al den fosfor (P), som potentielt kan frigives fra sedimentet bliver bundet, idet en underdosering i forhold til P-puljen i søen vil betyde at den positive effekt af behandlingen kun bliver kortvarig (få år). Omvendt skal man af økonomiske såvel som etiske grunde ikke tilsætte mere aluminium end der er behov for. Behovet opgøres i forhold til puljen af totalfosfor (TP) i søvandet samt puljen af potentielt mobilt P i sedimentet. Der skal doseres efter en molær bindingsratio på 10:1 mellem aluminium og P (svarende til en vægtratio på 8,7:1).

Den mobile P-pulje er erfaringsmæssigt nogle gange større end den årlige interne P-belastning i søen, som i nogle tilfælde kan beregnes ud fra hvor meget søens TP stiger i sommerperioden. Nedenstående redegøres for tre metoder til bestemmelse af den mobile pulje: 1) Alt P_{sed} mere end 1 mg g^{-1} tørstof er mobilt, 2) Vurdering ud fra P_{sed} dybdeprofilen (alt over baggrunds niveauet, som ses i dybereliggende sediment er mobilt) og 3) Sekventiel ekstraktion af jernbundet P og labilt organisk P fra frisk sediment.

Det er rimeligt kun at beregne dosering efter den mobile P-pulje i de øverste 10 cm af sedimentet om end de mobile P-former kan forekomme i dybder helt ned til 40 cm i nogle søer. Vi anbefaler dog at måle mobilt P i dybden 10-20 cm også, idet mobilisering fra denne dybde kan nødvendiggøre en ekstra behandling efter 10-20 år. Tidshorizonten for frigivelse af P fra dybder under 10 cm er lang og frigivelsen modvirkes af den diagenetiske proces, som kan omdanne porevands-P til stabile krystallinske former som apatit (en form af kalciumbundet P) eller vivianit (P bundet til reduceret jern).

En dybdeprofil for sedimentets P-puljer i Sønderby Sø illustrerer de tre forskellige metoder til at kvantificere den mobile P-pulje (Fig.1). Baggrunds niveauet for P (her målt i dybden 13-15 cm) er lige over 1 mg g^{-1} tørvægt og hvis man antager at koncentrationer højere end denne værdi repræsenterer mobilt P vil man nå ca. samme estimat med metode 1 og 2. Også med den tredje metode, sekventiel ekstraktion, hvor de tre yderste (til højre) fraktioner repræsenterer vand-ekstraherbar P ($P_{\text{H}_2\text{O}}$), jernbundet P (P_{BD}) og labilt organisk P ($\text{Org-P}_{\text{Labile}}$), vil man nå samme estimat for mobilt P i de øverste 10 cm af sedimentet. Eksemplet er en "ideel sag", idet man i mange søer ikke kommer ned til baggrunds niveauet i 10 cm dybde og i mange tilfælde udgør de immobile P-puljer også mere end 1 mg g^{-1} tørvægt. Metode 3 med sekventiel ekstraktion anbefales derfor som den foretrukne metode.

Erferinger med aluminiumbehandling af danske søer



Figur 1. Dybdeprofil af P-puljer i sedimentet i Sønderby Sø 2001.

Prøvetagning og analyser:

Nedenstående beskrives fremgangsmåden ved metode 3 (ekstraktion), idet metode 1 eller 2 kun anvendes når der i forvejen eksisterer et godt datasæt for sedimentet i søen.

Der udtages sedimentprøver fra de vigtigste sedimentationsområder - mindst 3 stationer i søen: Største dybde og middeldybde i hver sin ende af søen.

Prøverne udtages som uforstyrrede sedimentkerner med Kajak bundhenter. Kernerne skal være mindst 20 cm lange og have en diameter på mindst 5 cm. Der udtages 3 kerner fra hver station.

I laboratoriet opsplittes sedimentet i dybderne 0-5 cm, 5-10 cm og 10-20 cm med så lidt kontakt til atmosfærisk luft som muligt - gerne i N₂ atmosfære i en handskepose. I hvert fald skal sedimentet øjeblikkeligt ned i en gastæt plasticpose. Sedimentet fra de 3 rør puljes for hver dybde og mikses grundigt i plastikposen. Det friske sediment opbevares koldt indtil analyse; men bør analyseres hurtigst muligt.

Herfra udtages sedimentet til flg. analyser:

1. Tørstof, glødetab og evt. efterfølgende måling af total fosfor og total jern . Tørstof og glødetab er nødvendige for at beregne tørstofindholdet per sedimentvolumen (bulk density) og dermed tørstofindholdet per areal i 10 cm dybde.
2. Jernbundet P og labilt organisk P - de potentielt mobile P former. Der bør også måles hhv. jern og aluminium i de to fraktioner da denne information er nyttig for senere fortolkning af udviklingen i søen; men det har ingen betydning for bestemmelse af den mobile P-pulje.

Ad 1) Tørstof, glødetab og total P

5-10 vådt sediment (sten og kviste frasorteres) afvejes og tørres i 24 timer ved 105 C°. Tørvægten bestemmes og sedimentet homogeniseres i en morter. 0,2 - 0,5 gr. tørt sediment afvejes og glødes ved 520 gr. i 4-8 timer. Glødvægten bestemmes. Procent tørstof (%TS) og procent glødetab (%GT) beregnes. Densiteten for frisk (vådt) sediment kan nu beregnes (teoretisk) som:

$$\text{Densitet} = 1/[1-\%TS/100+\%TS/100/(2,6*(1-\%GT/100)+1,05*\%GT/100)]$$

Det antages i denne formel at den mineralske del af sedimentet har en massefylde på 2,6 og at den organiske del har en massefylde på 1,05.

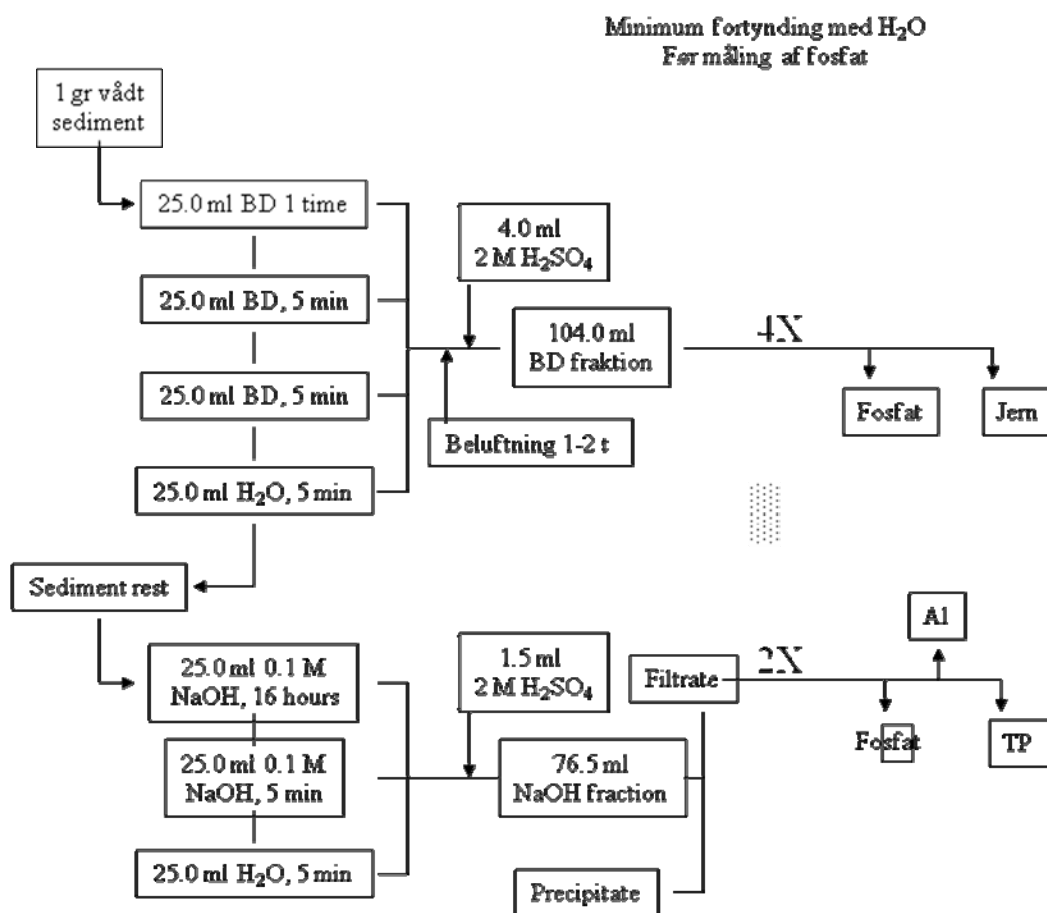
Tørstof per volumenenhed beregnes som: Bulk density = Densitet*%TS/100

Total P og total jern kan bestemmes ved at koge 0,1 gr. glødet sediment i 1 time i 1 M HCl. Ekstraktet fortyndes mindst 5 gange inden bestemmelse af fosfat.

Ad 2) Ekstraktion af jernbundet P og labilt organisk P

1. 1 gr frisk vådt sediment afvejes i 50 ml centrifugerør.
2. *Let adsorberet og jernbundet P:* 25 ml BD-reagens tilsættes og der rystes i 1 time. Der centrifugeres (5-10 min, 3000 rpm) og dekanteres i en 100 ml flaske. Derefter tilsættes igen 25 ml BD-reagens og rystes i 5 min. Centrifugering og dekantering i samme flaske. Dette gentages, så der i alt ekstraheres med 75 ml BD-reagens. Til slut tilsættes 25 ml dest. H₂O og rystes i 5 min. Der centrifugeres og dekanteres ned i 100 ml flasken. Flasken beluftes nu i stinkskaab indtil dithionit lugten er væk hvorefter der tilsættes derefter 4 ml 2 M H₂SO₄. *Det surgjorte ekstrakt analyseres for fosfat efter mindst 4X fortynding . Der kan også analyseres for jern på AAS, ICP eller med ferrozin metode efter 4 X fortynding. Det ekstraherede jern repræsenterer den oxidere pulje af jern i sedimentet.*

3. *Labilt organisk P*: 25 ml 0.1 M NaOH tilsættes sedimentresten fra 2) og der rystes i 15-18 timer. Centrifugeres og dekantering som ovenstående. Der rystes én gang ekstra med NaOH (5 min) og én gang med vand (5 min). I alt 75 ml ekstrakt tilsættes 1,5 ml 2 M H_2SO_4 . I dette ekstrakt vil der udfældes humussyrer i løbet af 2 dage – lad dem bundfælde og udfør kun analyser på supernatanten. Det surgjorte ekstrakt analyseres for fosfat og opløst total-P (fortynd mindst 2 X ved begge metoder). Differencen mellem TP og fosfat udgøres af labilt organiske P. NaOH ekstraherer også aluminiumoxider/hydroxider, som kan binde P. Efter en aluminiumbehandling vil den tilsatte aluminium kunne findes i den NaOH-ekstraherbare fraktion.



Figur 2. Diagram over den sekventielle ekstraktionsprocedure.

Rapporten opsamler erfaringerne med aluminiumbehandling som sørestaureringsmetode i danske søer og giver på denne baggrund en vejledning for fremtidige aluminiumbehandlinger



Naturstyrelsen
Haraldsgade 53
2100 København Ø
www.nst.dk