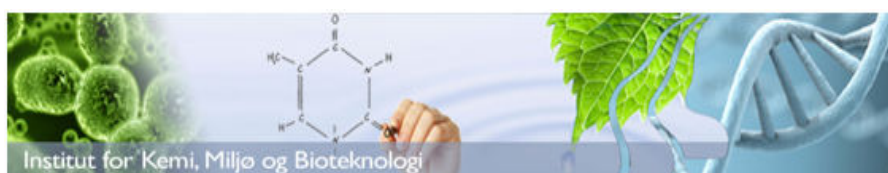


Titel	Potentialet for brug af PAX-15 og Phoslock™ til restaurering af Nols sø
Forfatter	Louise Iversen
Vejledere	Kaj Henriksen ¹ og Peter Roslev ¹
Projekt periode	01-02-09 til 18-06-09
Antal sider	52
Antal appendiks	8

¹ Institut for Kemi, Miljø og Bioteknologi på Aalborg Universitet, Danmark

Inger Louise Iversen



Sammenfatning

Denne afhandling omhandler en evaluering af potentialet for brug af Phoslock™ og PAX-15 til inaktivering og udfældning af søers interne fosforkilde i sedimentet med projektlokalitet i Nols sø i Nordjylland. Evalueringen af Phoslock™ og PAX-15 er baseret på både laboratorieforsøg og *in situ*-forsøg i form af 12 mesokosmer i Nols sø.

Toksicitetstest er udført til bestemmelse af Phoslock™ og PAX-15's hæmmende effekt på hhv. nitrifikationsraten i sedimentet samt aktiviteten af lysemissionen fra bakterien *Vibrio fischeri* i henhold til hhv. ISO 9509 (2006) og ISO 11348-1 (2007). Ændring i Phoslock™ og PAX-15's adsorptionskapacitet over tid i sedimentet er undersøgt ved et laboratorieforsøg.

Til vurdering af fældningsmidlernes effekt på vandkvaliteten i Nols sø blev hvert fældningsmiddel tilsat *in situ* i fire replikater til mesokosmos-opstillingen. 4 af de 12 mesokosmer blev brugt som reference. Phoslock™ og PAX-15 blev tilsat i koncentrationerne 400 g Phoslock™/m² og 22 g Al/m² (Al:P 5:1). Koncentrationerne af Phoslock™ og PAX-15 er vurderet ud fra en målt koncentration af mobil P i de øverste 10 cm af sedimentet på 5 g PO₄/m².

Både før og efter tilsætningen til mesokosmerne blev ændringer i vandkvaliteten i de 12 mesokosmer samt søen målt med 1-2 ugers intervaller indtil d. 18. maj. 4 uger efter tilsætningen blev Phoslock™ og PAX-15's effekt på frigivelsesraten af fosfat under både aerobe og anaerobe forhold bestemt på intakte sedimentsøjler, fra hvert mesokosmos-scenarie samt søen. Phoslock™ og PAX-15's effekt på frigivelsesraten af fosfat blev også bestemt ved et laboratorieforsøg, hvor Phoslock™ og PAX-15 blev tilsat til intakte sedimentsøjler i samme koncentrationer som ved *in situ*-forsøget,

Slutteligt blev der lavet en grov kvalificering af tilstanden i Nols sø med fokus på vandkvaliteten samt den interne fosforpulje. De eksterne kilders indflydelse på vandkvaliteten i Nols sø blev undersøgt i begrænset omfang.

Vandkvaliteten i Nols sø kan kvalificeres som værende af dårlig kvalitet med en sigtedybde mellem 30-60 cm. Allerede i foråret er der store algeopblomstringer, som er domineret af blågrønalger. Der er i gennemsnit en intern mobil P-pulje i de øverste 10 cm af sedimentet på 5 g PO₄/m². I projektperioden var koncentrationen af P_{total} i den fotiske zone i gennemsnit 150 µg/L.

Under projektperioden er der målt en 75 % højere frigivelsesrate af fosfat fra sø sedimentet forhold til sediment fra kontrol-mesokosmerne.

En af de dominerende eksterne kilder til Nols sø er overløb fra Saltum bys overløbsbygværk, som i 2008 belastede Nols sø med et estimat på ~32-43 kg P. Igennem de senere år har der været en tendens til stigning i frekvensen og længden af overløb fra Saltum bys overløbsbygværk, hvilket højst sandsynligt er som følge af klimaændringerne.

Både Phoslock™ og PAX-15 er fundet til at reducere frigivelsen af fosfat fra sedimentet med hhv. ~70 % og ~86 % under både aerobe og anaerobe forhold. Over en periode på 38 dage er der ikke målt en reduktion i Phoslock™ eller PAX-15's adsorptionskapacitet, men i stedet en stigning for begge fældningsmidler (Phoslock™ ~40 % og PAX-15 ~27 %).

Phoslock™ blev ikke fundet til at have en hæmmende effekt på nitrifikationsraten i koncentrationen nødvendig ved dosering til Nols sø (EC_{50} 1032 g Phoslock™/m²). Derimod blev PAX-15 fundet til at have en EC_{50} -værdi på 0,41 g Al/m², hvilket er 50 gange mindre, end hvad der er vurderet nødvendigt at tilsætte til Nols sø (22 g Al/m²). Hverken Phoslock™ eller PAX-15 blev fundet til at have en hæmmende effekt på aktiviteten af lysemission fra bakterien *Vibrio fischeri* i koncentrationerne 0,02 – 25 g /L.

Selvom Phoslock™ er et dyrere fældningsmiddel end PAX-15, så vil brug af Phoslock™ medføre en nemmere tilsætning, hvor der ikke skal tages højde for, hvorvidt der kan ske lokale pH-sænkninger. Derudover blev Phoslock™ i modsætning til PAX-15 ikke fundet til at have en inhiberende effekt på nitrifikationsraten i sedimentet. Phoslock™ dannede et betydeligt mindre lag over sedimentet (1-3 mm) end PAX-15 (0,5-1 cm), hvilket kan være en fordel for bl.a. iltgennemtrængningen til sedimentet samt bevægelse og fødeoptag for organismer i sedimentet.

Det er nødvendigt at reducere den sommerlige middelværdi af P_{total} ned til 50-100 µg/L, hvis indgreb mod den interne fosforkilde skal have en signifikant effekt på vandkvaliteten i Nols sø. Overløbsbygværket er fundet til at være én af de dominerende eksterne næringskilder til Nols sø. Det er derfor anbefalelsesværdigt at fokusere på en opdatering af overløbsbygværket, så det kan håndtere de nutidige, men også fremtidige ekstreme regnhændelser.

For at optimere effekten af Phoslock™-tilsætning, bør tilsætningen foregå over flere omgange, hvis det er finansielt muligt. Ud fra *in situ*-tilsætning til Nols sø er det erfaret, at tilsætningen bør foregå om foråret inden algeopblomstring eller om efteråret, når algerne er sedimenteret ud, for at opnå den bedste effekt. Derudover anbefales det at lave en opfiskning af fredfisk inden tilsætning af Phoslock™, da fredfisk såsom brasen og skaller roder op i sedimentet og dermed kan ødelægge tæppet af Phoslock™.

Summary

This thesis concerns an evaluation of the potential in using Phoslock™ and PAX-15 for inactivation and precipitation of P in the lake sediment, with project locality in Lake Nols in North Jutland. The evaluation of Phoslock™ and PAX-15 is based on both laboratory and *in situ*-experiments by the means of 12 mesocosmes in Lake Nols.

Toxicity tests were carried out to determine whether Phoslock™ and PAX-15 constitute an inhibition of both the rate of nitrification in the sediment and the activity of light emission from the bacteria *Vibrio fischeri*. The toxicity tests were carried out according to ISO 9509 (2006) and ISO 11358-1 (2007). Adsorption capacity of PAX-15 and Phoslock™ over time, after application to the sediment were examined in a laboratory experiment.

To be able to estimate the Phoslock™ and PAX-15's effect on the water quality in Lake Nols, PAX-15 and Phoslock™ were added *in situ* in replicates of 4 to mesocosmes. 4 of the 12 mesocosmes were used as reference. The trapping chemicals were added in the concentrations of 400 g Phoslock™/m² and 21.8 g Al/m² (Al:P 5:1) respectively in respect to a concentration of mobile phosphorus in the top 10 cm of the lake sediment of 5 g PO₄/m².

Before and after the addition of Phoslock™ and PAX-15 to the mesocosmes, the changes in water quality in the 12 mesocosmes and the lake were measured with 1-2 weeks intervals until the 18 of May. 4 weeks after the addition, Phoslock™ and PAX-15's reducing effect on the release rate of phosphorus were determined on intact sediment cores selected from each mesocosmes-scenario and the lake. The release of phosphat from the sediment cores were determined under both aerobic and anaerobic conditions. A similar experiment was carried out on intact sediment cores from Lake Nols, where the trapping chemicals were added in the same concentration as in the mesocosmes.

Finally a rough estimation was made of the environmental state of Lake Nols with focus on the water quality and the internal pool of phosphorus. The influence of the external sources on the water quality in Lake Nols were shortly examined.

The water quality in Lake Nols is of a poor quality with a secchidepth of 30-60 cm, and with massive blooms of algae, dominated by blue-green algae. The concentration of mobile phosphorus in the top 10 cm of the sediment is in average 5 g PO₄/m² in Lake Nols. During the project period the concentration of total phosphorus, P_{total} were in average 150 µg/L.

During the project period there were measured a 75 % higher release rate of phosphat from lake sediment compared to sediment from the reference mesocosmes.

Saltum city's stormwater sewage could be one of the dominating external sources to Lake Nols. The overflow construction contributed in 2008 with an estimated ~32-43 kg phosphorus to Lake Nols. There have been an increase in frequency and length of periods with discharge from the stormwater sewage through the last years, which most likely is due to the climate changes.

Phoslock™ and PAX-15 are both found to reduce the release of phosphat from the sediment for both aerobic and anaerobic conditions with ~70 % and ~86 % respectively. The adsorption capacity of Phoslock™ and PAX-15 were not found to be reduced over a period of 38 days, but instead they were found to increase with ~40 % and ~27 % respectively.

Phoslock™ is not found to have an inhibitory effect on the rate of nitrification in the sediment within the needed doses for Lake Nols (400 g Phoslock™/m²). Phoslock™ is found to have an EC₅₀-value of 1320 g Phoslock/m² whereas PAX-15 is found to have an EC₅₀-value of 0,41 g Al/m², which is 50 times less, than what is estimated needed to add to Lake Nols. Neither Phoslock™ nor PAX-15 were found to have an inhibitory effect on the activity of lightemission from the bacteria *Vibrio fischeri* in the examined interval of 0,02 – 25 g/L.

Phoslock™ is a more expensive trapping chemical than PAX-15 but the adding procedure of the trapping chemical to the lake is less complicated than when using PAX-15, since there is no concerns regarding lowering the pH in the lake when using Phoslock™. Furthermore was Phoslock™ in contrast to PAX-15 not found to have inhibitory effect on the rate of nitrification in the sediment. Phoslock™ made up a significant thinner layer above the sediment (1-3 mm) than PAX-15 (0,5-1 cm), which can show to be an advantage for the penetrating of oxygen to the sediment aswell as movement and uptake of food for the organisms in the sediment.

The summer mean concentration of P_{total} needs to be reduced to the interval of 50-100 µg/L if action against the internal pool of phosphorus can be expected to have a significant effect on the water quality in Lake Nols. One of the dominating external sources was found to be the stormwater sewage, and it is therefor recommende to focus on an expansion of the capacity of the stormwater sewage, so it can handle the present and future occurences of extreme rain events.

To optimize the effect of Phoclock™ addition, it should be added in smaller increments over several occurences. Based on the *in situ* setup in Lake Nols, it is found to be most effecient if the addition of Phoslock™ takes place in the early spring, before the algae begins to bloom or in the fall, when the algae has settle out. Furthermore it is recommended to do an extensive fish up of the population of breams and roachs in Lake Nols before adding Phoslock™. since these fish are known to course resuspension of the sediment when seraching for food, which can damage the layer of trapping chemical.

Forord

Denne rapport er udarbejdet som et 10 semester afgangsprøveprojekt på civilingeniøruddannelsen under K studienævnet for Kemiteknik, Miljøteknik og Bioteknologi ved Aalborg universitet. Projektet er gennemført via et samarbejde mellem Aalborg Universitet og Jammerbugt Kommune.

Projektet omhandler en indledende kvalificering af den økologiske tilstand i Nols sø, samt evaluering af fædningsmidlerne Phoslock™ og PAX-15 som restaureringsmetode i Nols sø til reducere af den interne fosforpulje. Evalueringen af fædningsmidlerne baseres på både laboratorie- og *in situ*-forsøg, hvor effekten af fædningsmidlerne og evt. toksiske bivirkninger ved tilsætning af fædningsmidlerne bestemmes.

Rapporten henvender sig til vejledere fra Aalborg Universitet og Jammerbugt Kommune samt personer med interesse indenfor brug af fædningsmidler til reducere af den interne fosforbelastning i søer.

Jeg vil gerne takke følgende personer for deres ekspertise og udveksling af informationer om Nols sø samt donering af fædningsmiddel til projektforsøgene.

- Jesper Hansen og Henrik Damgaard fra Plan og Miljø ved Jammerbugt Kommune
- Per Schriver kontorchef for Ferskvand ved Miljøcenter Aalborg
- Nigel Traill General Manager and director ved Phoslock Europe GmbH, Tyskland.
- Said Yasseri fra Insitut Dr. Nowak, Tyskland
- Kemira
- Lektor Henning S. Jensen fra Syddansk Universitet
- Kasper Reitzel post doc. ved Syddansk Universitet
- Klaus Tveden, beboer i Saltum

Indholdsfortegnelse

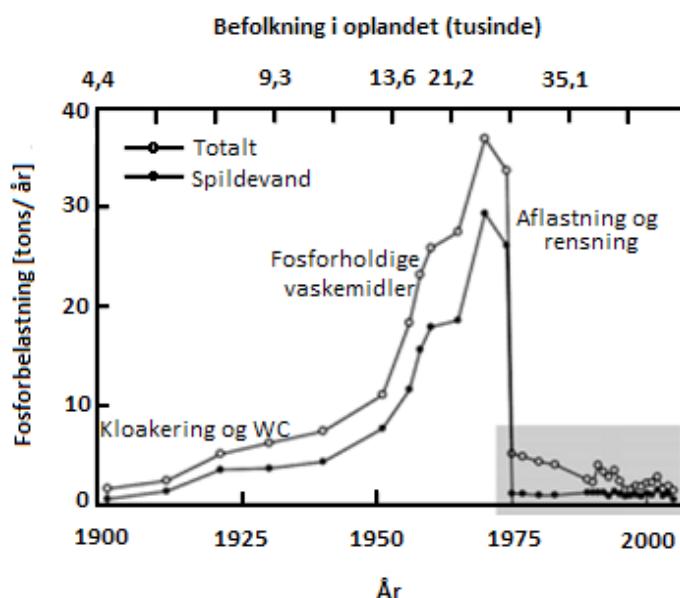
1.	Indledning	1
2.	Projektets formål	4
3.	Nols sø	5
3.1	Eksterne næringskilder til Nols sø	6
3.2	Vandkvaliteten	8
3.3	Restaureringsinitiativer siden 1978	9
4.	Den interne P-pulje i sedimentet	11
5.	Fældningsmidlerne	12
5.1	Aluminiumklorid	12
5.1.1	Aluminiumtilsætning til søer	13
5.1.2	Økotoksiske effekter af aluminium i vandmiljøet	14
5.2	Phoslock™	15
5.2.1	Phoslock™-tilsætning til søer	16
5.2.2	Økotoksiske effekter af Phoslock™ i vandmiljøet	16
5.3	Faktorer, der påvirker effekten af fældningsmidlerne	17
6.	Projektets undersøgelser til evaluering af Phoslock™ og PAX-15	19
6.1	Undersøgelse af Nols sø	19
6.1.1	Vandkvalitetsmålinger	20
6.1.2	Bestemmelse af frigivelsesraten af fosfat og P-fraktioner i sedimentet fra Nols sø	20
6.2	Mesokosmos-opstilling i Nols sø	20
6.2.1	Tilsætning af fældningsmiddel til mesokosmerne og efterfølgende målinger	21
6.3	Tilsætning af PAX-15 og Phoslock™ til sedimentsøjler	23
6.4	Ændring i fældningsmidlernes adsorptionskapacitet	24
6.5	Toksicitets tests	25
6.5.1	Hæmning af nitrifikationen i sedimentet	25
6.5.2	Hæmning af lysemissionen fra bakterien <i>Vibrio fischeri</i>	25
7.	Resultater fra evalueringen af fældningsmidlerne	27
7.1	Indledende karakterisering af tilstanden i Nols sø	27
7.2	Effekt af PAX-15 og Phoslock™-tilsætning til sedimentsøjler fra Nols sø	29
7.3	Effekt af PAX-15 og Phoslock™-tilsætning til mesokosmos-opstilling i Nols sø	32
7.3.1	Effekt på vandkvaliteten	32

7.3.2	Effekt på frigivelsesraten af fosfat fra sedimentet.....	34
7.4	Ændring i adsorptionskapacitet over tid.....	36
7.5	Toksicitet.....	39
7.5.1	Toksisk effekt overfor bakterien <i>Vibrio fischeri</i>	39
7.5.2	Toksisk effekt overfor nitrifikationen.....	39
8.	Diskussion	41
8.1	Den økologiske tilstand i Nols sø	41
8.1.1	Den mobile P-pulje i sedimentet.....	42
8.1.2	De eksterne kilders indflydelse	43
8.2	Phoslock™ kontra PAX-15	44
8.2.1	Effekt på vandkvaliteten	44
8.2.2	Ændring af adsorptionskapaciteten over tid.....	46
8.2.3	Toksiske bivirkninger.....	47
8.3	Forslag til restaureringsinitiativer til Nols sø	49
9.	Konklusion	51
10.	Referencer	53
	Appendiks.....	60
	A1 – Tryklinjekort	61
	A2 – Bestemmelse af P -fraktioner og frigivelsesraten af P fra sedimentet	62
	A3 – Aluminiumklorid.....	67
	A4 – Planche opsat ved Nols sø.....	70
	A5 – Ændring i Phoslock™ og PAX-15's adsorptionskapacitet over tid	71
	A6- Toksicitetstest – hæmning af nitrifikationen i sediment	75
	A7- Toksicitetstest – hæmning af lysemissionen fra <i>Vibrio fischeri</i>	77
	A8 – Klassificering af lavvandede søer	80

1. Indledning

I gennem de seneste årtier har det danske vandmiljø oplevet en stigende eutrofiering i takt med intensiveringen af landbruget og urbaniseringen. I 1987 kom et af de større nationale tiltag i form af Vandmiljøplan I for at forbedre vandmiljøet i Danmark. Sidenhen er der kommet Vandmiljøplan II og III og i 2003 kom Miljømålsloven, som fæster EU vandrammedirektivet fra 2000 i dansk lovgivning (Kronvang *et al.*, 2001; Christensen *et al.*, 2004). Vandrammedirektivet er udstedt af Europaparlamentet og pålægger EU's medlemslande at føre søernes økologiske tilstand tilbage til "den uberørte" tilstand før den store urbanisering, også kaldet "den gode økologiske tilstand", inden udgangen af 2015 (Søndergaard *et al.*, 2003; Bræm & Christensen, 2006).

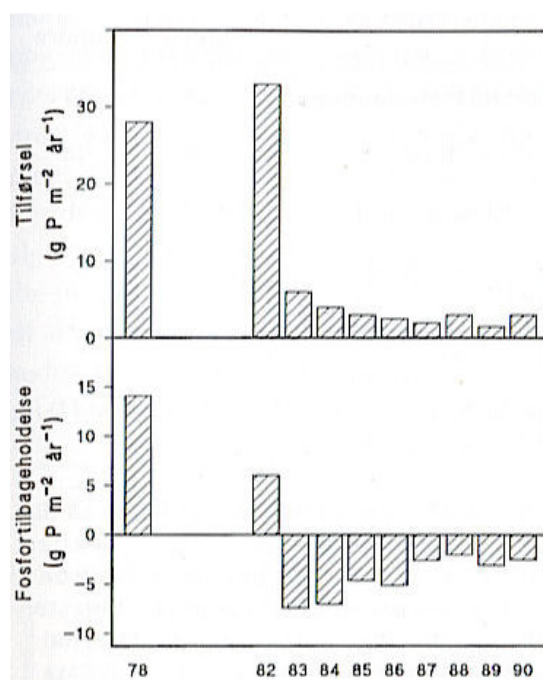
Hovedparten af de danske søer er eutrofieret med hyppige og kraftige algeforekomster, iltvind og begrænset artsdiversitet (Christensen *et al.*, 2004; Sand-Jensen & Lindegaard, 2004). Fosfor er generelt det næringsstof, som oftest er begrænsende for algevæksten i de danske søer og anses derfor som det styrende næringsstof for den økologiske tilstand i søerne (Harremoës & Malmgren-Hansen, 1990; Kronvang *et al.*, 2001; Christensen *et al.*, 2004; Sand-Jensen & Lindegaard, 2004). Fosforens indflydelse er også anerkendt i Vandmiljøplanerne, hvor især Vandmiljøplan I og III fokuserede på reduktion af fosfortilførsen til vandmiljøet fra industri, renseanlæg og landbruget (Christensen *et al.*, 2004). Indtil da udgjorde byspildevand 68 % af den eksterne fosforbelastning til spildevandsbelastede søer (Figur 1) (Sand-Jensen & Lindegaard, 2004).



Figur 1. Den generelle historiske udvikling i den eksterne fosforbelastning og befolkningstallet i oplandet til danske søer gennem de sidste 100 år med udgangspunkt i Furesø (Sand-Jensen, 1995)

På trods af den intensive indsats overfor den eksterne fosfortilførselse til søerne, er der i flere tilfælde ikke set en tydelig forbedring af søernes økologiske tilstand. Dette kan kædes sammen med en fosforfrigivelse fra laget af såkaldt "kulturslam" i sedimentet, der er opstået efter flere

års tilledning af høje næringsstofkoncentrationer fra hovedsageligt spildevand (Søndergaard, 1988; Harremoës & Malmgren-Hansen, 1990). Størstedelen af fosforen er bundet i uorganiske forbindelser såsom calcium-, aluminium- og jernforbindelser, adsorberet til overflader af lerpartikler eller bundet i organiske forbindelser. Der er en konstant frigivelse af fosfat fra sedimentet til vandfasen pga. mineraliseringen af det organiske materiale i sedimentet. Under anaerobe forhold, hvor jern bliver reduceret, sker der en markant stigning i frigivelsen af fosfat fra sedimentet til vandfasen, som kan bidrage til en øget algevækst (Harremoës & Malmgren-Hansen, 1990; Christensen *et al.*, 2004). På grund af den høje interne fosforfrigivelse fra sedimentet, vil der stadig frigives høje næringsstofkoncentrationer til vandfasen, som kan bidrage til øget algevækst (Figur 2).



Figur 2. Et eksempel på tilførsel og tilbageholdelse af fosfor i en lavvandet sø, der går fra at få tilledt urensset spildevand til fosforrenset spildevand. Eksemplet er for Søbygård Sø ved Silkeborg, som i perioden op til 1982 fik tilledt urensset spildevand fra den nærliggende Hammel by. Under perioden med tilførsel af dårligt renset spildevand ophobedes store fosforpuljer i sedimentet. Otte år efter spildevandsrensningen frigør søbunden stadig store fosformængder til vandsøjlen (omtegnet efter Jeppesen *et al.*, 1995) (Sand Jensen & Lindegaard, 2004).

Op igennem 1990'erne kom der mere fokus på sørestauring, hvor metoder som udsætning af geddeyngel, fjernelse af fredfisk og iltning af søbunden skulle bidrage til en bedre økologisk tilstand i søerne. Men pga. især den interne fosforpulje i sedimentet var effekten kun kortvarig, og behovet for metoder til reducere af den interne fosforpulje blev en realitet. I kraft af den snarlige deadline for opfyldelse af Vandrammedirektivet bliver sørestaureeringsmetoder, der er specifikt rettet mod reducere af den interne fosforpulje, i højere grad et nødvendigt supplement til reducere af den eksterne fosfortilførsel (Liboriussen *et al.*, 2007a; Liboriussen *et al.*, 2007b).

De mest benyttede metoder til reducere af den interne fosforbelastning er fysisk fjernelse af det fosforrige sediment eller brugen af et "kemisk låg", hvor den fysiske fjernelse foregår ved at grave eller pumpe det fosforrige sediment væk fra søen. Princippet bag det "kemiske låg" er at

tilføre et fædningsmiddel, som udfælder ovenpå sedimentet og aktivt binder fosforen, der frigives fra det underliggende sediment. Bindingen mellem fædningsmidlet og fosforen vil ikke være redoxafhængig ligesom bindingerne mellem fosfor og jern (Cooke *et al.*, 1993a; Sand-Jensen & Lindegaard, 2004; Liboriussen *et al.*, 2007a). Sedimentfjernelse er tidligere benyttet på Brabrand sø ved Århus samt nogle mindre søer (2-13 ha) i det tidligere Ribe amt. Effekten af sedimentfjernelsen har været varierende og en endelig vurdering af potentialet i sedimentfjernelse kræver flere fortilfælde. Ud fra de få tilfælde med brug af sedimentfjernelse i Danmark, anses metoden for at være forholdsvis effektiv, såfremt den eksterne fosfortilledning er reduceret tilstrækkeligt. Sedimentfjernelse er et drastisk indgreb på en søs dynamik, hvilket kan tage flere år at genskabe, derudover skal resultatet af sedimentfjernelse også holdes op imod en gennemsnitlig udgift på 147.000 kr./ha. (Liboriussen *et al.*, 2007a og b)

Da sedimentfjernelse er så drastisk og dyrt et indgreb er fædningsmidler oftere blevet brugt til reducere af den interne fosforpulje. Indenfor de sidste 8 år er aluminium for alvor taget i brug som fædningsmiddel i Danmark som f.eks. i Sønderby sø på Fyn og Kollelev mose på Sjælland (Reitzel *et al.*, 2005; Liboriussen *et al.*, 2007b). Der ses generelt en markant reducere i fosforkoncentrationen i vandsøjlen og en forbedret sigtedybde umiddelbart efter tilsætning af aluminium i søerne, såfremt de eksterne kilder er reduceret tilstrækkeligt (Liboriussen *et al.*, 2007b). Selvom tilsætning af aluminium til søer har haft positive effekter, har der generelt været forbehold fra kommunerne og amternes tekniske forvaltninger overfor aluminium som fædningsmiddel. Forbeholdende skyldes frygten for toksiske bivirkninger samt det unaturlige i at bruge "kemi" til at løse eutrofieringsproblemerne.

I Australien er der i de seneste år udviklet et mere miljøvenligt fædningsmiddel "Phoslock™", som er et reaktionsprodukt af bentonite, ler og lanthanklorid (Douglas *et al.*, 1999; NICNAS, 2001; McIntosh, 2006). Phoslock™ har med succes været afprøvet på søer og spildevandsanlæg i bl.a. New Zealand, Holland, Tyskland og Australien (Douglas *et al.*, 1999; McIntosh, 2006; Institut Dr. Nowak, 2008a). Princippet bag Phoslock™ er det samme som med aluminium, hvor det er stoffet lantan i Phoslock™, der danner irreversible bindinger med fosfat. Producenterne bag Phoslock™ markedsfører sig på, at Phoslock™ er et alternativ til de andre mere kemiske fædningsmidler, hvis der ønskes en mere miljøvenlig restaureringsmetode til reducere i den interne fosforbelastning (Phoslock, 2008a).

Efter den nye strukturomlægning med nedlægning af Amterne, er det nu kommunernes opgave at opfylde Vandrammedirektivet. Det gælder generelt for kommunerne, at der er begrænset midler til rådighed til naturgenopretning og dermed også sørestaurering. Kommunerne er flere steder nødt til at søge finansiel støtte hos fonde, og kommunerne vil derfor i de fleste tilfælde benytte den billige løsning.

Nols sø i Nordjylland nordvest for Saltum, er én af de søer, som bliver indskrevet i Vandplanen til at skulle opfylde Vandrammedirektivet. Op til 1978 blev der ledt urensset spildevand ud i Nols sø, hvilket har resulteret i et kulturslamlag på omkring 30-50 cm (Jammerbugt Kommune, 2007). Søen er kraftig eutroferet, og der har været gentagende hændelser med fiskedød og kraftig algevækst (Jammerbugt Kommune, 2007). Jammerbugt Kommune er den instans, der har til opgave at opfylde Vandrammedirektivet i forbindelse med Nols sø og kommunen er derfor interesseret i, hvorvidt brugen af fædningsmiddel i Nols sø vil være tilstrækkelig til at reducere den interne fosforbelastning fra sedimentet.

2. Projektets formål

Hovedformålet med dette projekt er at evaluere brugen af Phoslock™ som fældningsmiddel i forhold til det mere kendte aluminiumklorid på formen PAX-15 med projektlokalitet i Nols

Evalueringen baseres på både laboratorieforsøg og et *in situ*-forsøg i form af 12 mesokosmer i Nols sø, hvor effektiviteten og evt. toksiske bivirkninger ved tilsætning af de to fældningsmidler evalueres.

I forbindelse med *in situ*-forsøgene vil de to fældningsmidlers effekt på den kemiske dynamik i Nols sø evalueres ved måling af følgende kemiske parametre før og efter tilsætning af fældningsmidlerne:

- Frigivelsesrate af fosfor fra sedimentet
- Fordelingen af fosforfraktioner i sedimentet
- Koncentrationen af P_{total} i den fotiske zone
- Koncentrationen af ammonium, nitrit og nitrat og ortofosfat i den fotiske zone
- Koncentrationen af klorofyl *a*
- Algedynamikken
- Sigtedybden

Fældningsmidlernes effekt på frigivelsesraten af fosfat fra sedimentet, samt fordelingen af fosforfraktioner i sedimentet før og efter tilsætning vil også blive undersøgt ved laboratorieforsøg, hvor fældningsmidlerne tilsættes til intakte sedimentsøjler fra Nols sø.

Der har været diskussion om den langvarige effekt af fældningsmidler. Det er derfor interessant, i evalueringen af Phoslock™ og PAX-15, at evaluere hvordan deres adsorptionskapacitet ændrer sig over tid i sedimentet.

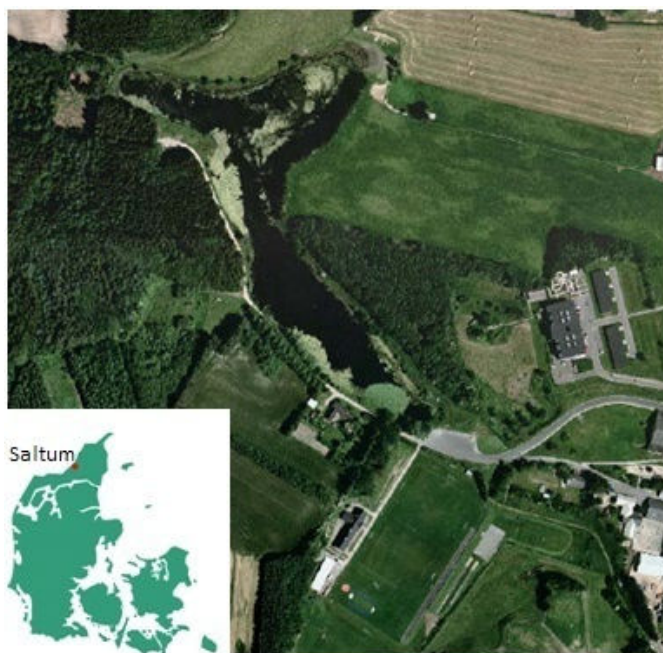
Til evaluering af eventuelle toksiske bivirkninger ved brug af Phoslock™ og PAX-15, udføres der en række laboratorieforsøg, hvor den toksiske effekt på følgende parametre undersøges:

- Nitrifikationsraten i sedimentet (ISO 9509 (2006))
- Aktiviteten (lysemission) af bakterien *Vibrio fischeri* (ISO 11348-1 (2007))

3. Nols sø

Nols sø er en stærkt eutrofieret sø beliggende nordvest for Saltum by i Nordjylland. Nols sø dækker 2,4 ha og udgøres af en foldespalte, der blev dannet under istiden ved dannelse af de omgivende "Saltum Bakker" (Figur 3) (Jammerbugt Kommune, 2007). Nols sø er én af de få naturlige dannede søer i Nordjylland og har derforuden en høj rekreativ værdi for borgerne i Saltum. Der er et fælles ønske fra Jammerbugt Kommune og borgerne i Saltum om at forbedre vandkvaliteten i Nols sø. I Regionplanen fra 2005 var der fastsat mål om at opnå en sigtedybde på 1- 1,5 m i Nols sø, samt gøre søen et levested for naturlige fiskearter såsom aborrer (Jammerbugt Kommune, 2007).

EU vandrammedirektivets krav om en god økologisk tilstand i søerne gælder overvejende kun for søer med et overfladeareal > 5 ha, hvilket efterlader ansvaret for en god økologisk tilstand i de mindre søer i et gråfeltssområde (EU, 2000; Søndergaard *et al.*, 2003). Eftersom der var fastsat målsætninger for Nols sø i den tidligere Regionplan, er det vedtaget, at selvom Nols sø dækker under 5 ha, så skal den også indskrives i Vandplanen (Nordjyllands Amt, 2005).



Figur 3. Nols sø (Jammerbugt Kommune, 2007)

Nols sø dækker som sagt et område på 2,4 ha $\sim 0,24 \text{ km}^2$ med et gennemsnitlig volumen på 48.000 m³. Nols sø har en middeldybde på 2 m og kategoriseres derfor som en lavvandet sø (Søndergaard *et al.*, 2003; Pandrup Kommune, 2005). Jordbundstyperne i området omkring Nols sø består af 69,1 % finsand og 1,4 % grov lerblandet sandjord (Pandrup Kommune, 2005).

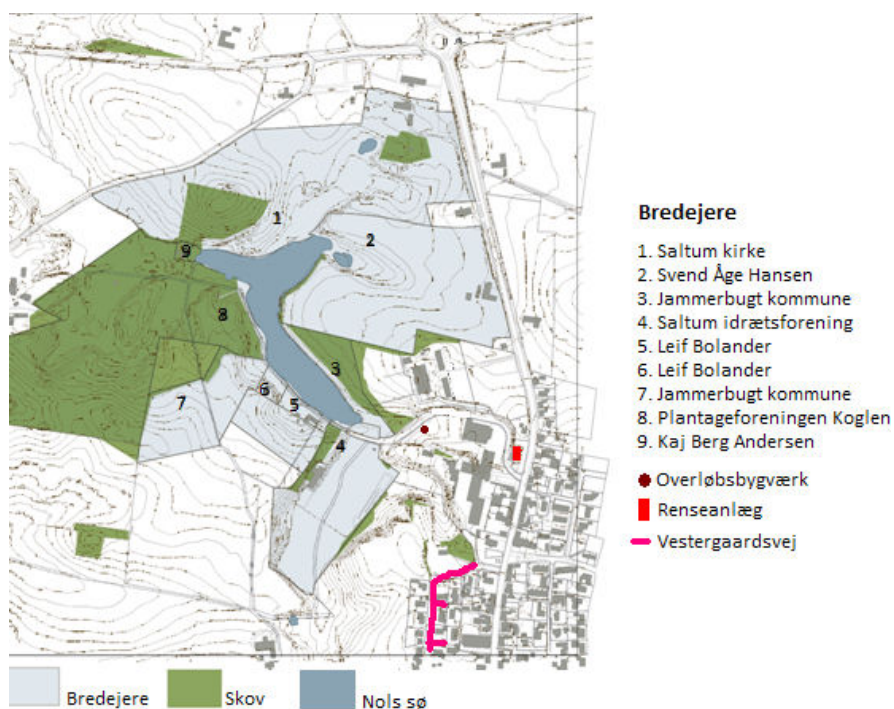
Nols sø er beliggende tæt op af et grundvandskel og er hovedsageligt grundvandsfødt jf. tryklinjekort i appendiks 1. Kvanbækken er det eneste afløb fra søen, og kan kun bidrage til en begrænset fraførsel af næringsstof fra søen, da vandføringen i Kvanbækken er meget ringe (Jammerbugt Kommune, 2007). Der er ikke nogen direkte tilløb til søen i form af vandløb, men et drænrør, som dræner dele af de nærliggende fodboldbaner tilhørende Saltum

idrætsforening, har udløb til søens sydlige bassin (Figur 4). Fra markerne bagved fodboldbanerne er et naturligt vandløb blevet rørlagt og ført hen til drænrøret. Inden vandet når drænrørene løber det igennem en kunstig anlagt dam. På en forårsdag er der målt et tilløb til dammen på 15 L/min, hvilket også kan antages at være flowet på tilløbet til drænrørene fra det rørlagte vandløb.

3.1 Eksterne næringskilder til Nols sø

Fra der kom kloakering og op til 1978, blev der ledt urensset spildevand fra Saltum by til søen, som i den tidsperiode har haft en population på omkring 2600 indbyggere (Nørrelykke, 1969; Jammerbugt Kommune, 2007). Nu er hovedparten af Saltum by fælleskloakeret, og kun under ekstreme regnhændelser ledes der fortyndet spildevand fra Saltums overløbsbygværk (780 m³) ud i Nols sø (Pandrup Kommune, 2002; Jammerbugt Kommune, 2007). Vestergaardsvej blev i 70'erne som den eneste vej i Saltum separatkloakeret, og siden da er regnvandet fra Vestergaardsvej ledt ud i Nols sø (Figur 4). Ved en fejltagelse blev to af husenes spildevandsledning koblet til regnvandsledningen under tilkoblingen, hvormed der blev udledt urensset spildevand til Nols sø. Denne fejlkobling blev først opdaget og rettet op på i marts 2009. Dermed har der fra slutningen af 70'erne og op til foråret 2009 været udledt urensset spildevand fra 4 personer, hvilket svarer til en årlig belastning på 4 kg fosfor pr. år udledt til Nols sø (Miljøministeriet, 2008; Strande, 2009).

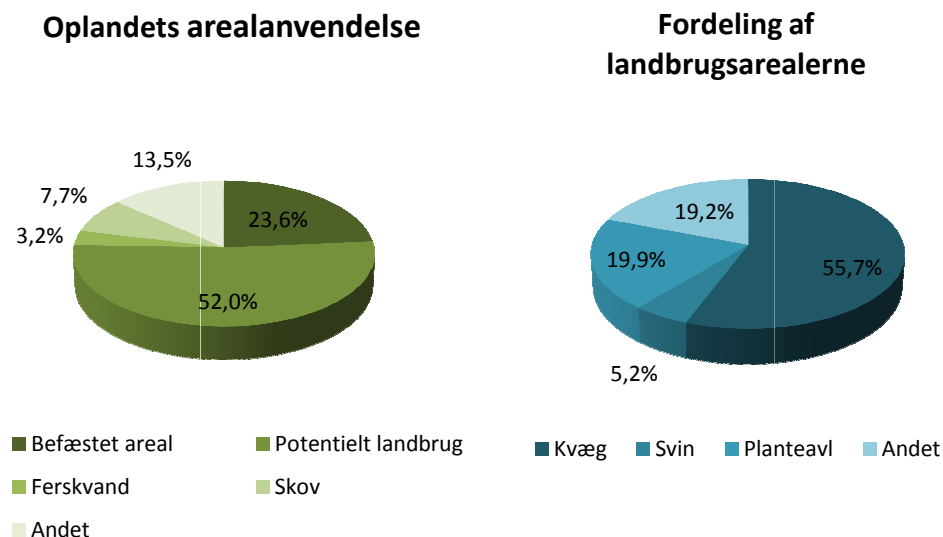
Nols sø er ikke opgivet til at være ejet af nogen, hvormed det i princippet er bredejerne, som ejer søen. Dermed vil det også være bredejerne, med Jammerbugt Kommune i front, der skal være de involverede i restaureringen af Nols sø.



Figur 4. Skitsering af opland til Nols sø med angivet ejerforhold. Den røde firkant anviser placeringen af Saltum renseanlæg og den røde cirkel anviser placeringen af overløbsbygværket.

Vestergaardsvej, hvor der er separatkloakering er markeret med lyserødt (Jammerbugt Kommune, 2007)

Oplandsarealet til Nols sø er vurderet til 0,85 km² og udgøres overvejende af oplandet øst for søen. Oplandet domineres hovedsageligt af landbrug, skov og befæstede arealer såsom parkeringspladser og skolegårde (Figur 5) (Pandrup Kommune, 2005).



Figur 5. Procentvis fordeling af udnyttelsen af oplandsarealet til Nols sø (Pandrup Kommune, 2005)

I oplandsarealet til Nols sø er der to private boliger med hver en septiktank til 3 personer, som også må antages at bidrage med næringsstoffer til søen (Figur 4) (Jammerbugt Kommune, 2007). Ud fra en foreløbig vurdering af den eksterne belastning til Nols sø fra 2005 udført af det tidligere Nordjyllands Amt, anses gødskningen på de nærliggende boldbaner som den største eksterne næringskilde (Tabel 1). Da disse udregninger blev foretaget var fejkoblingen på Vestergaardsvej endnu ikke opdaget, og derfor ikke medregnet i vurderingen af de eksterne næringskilder til Nols sø. Derudover er der også sidenhen rejst tvivl ved størrelsen af belastningen fra boldbanerne, og det er anbefalet at undersøge boldbanernes påvirkning yderligere (Jammerbugt Kommune, 2007). I samme omgang er det også anbefalelsesværdigt at undersøge, hvor stor en belastning regnvandstilledningen fra Vestergaardsvej samt overfladeafstrømningen fra oplandet til Nols sø udgør.

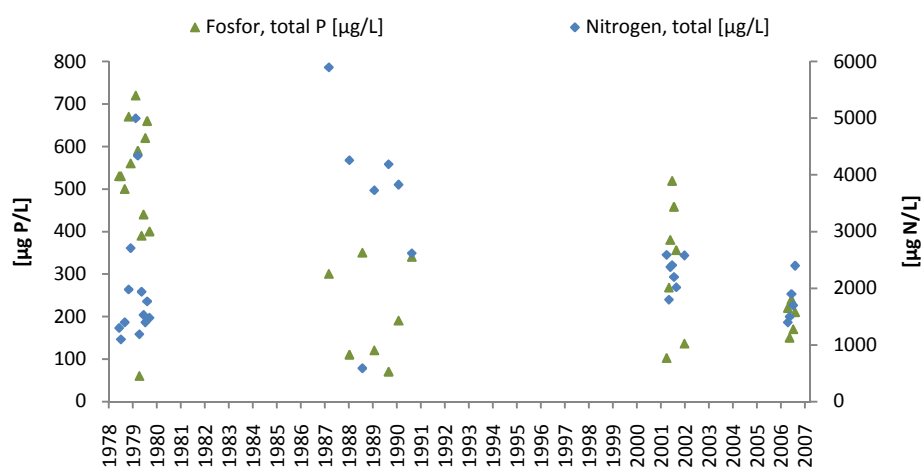
Tabel 1. Nordjyllands Amts vurdering af de eksterne kilders bidrag til næringsstofbelastningen til Nols sø før fejkoblingen på Vestergaardsvej blev opdaget (Nordjyllands Amt, 2005; Jammerbugt kommune, 2007)

Bidrag	Fosfor		Kvælstof	
	Kg P/år	Kg P/år (%)	Kg N	Kg N (%)
Kloak	3,5	10	12,5	2
Boldbaner	21,9	62	87,5	13
Privat hus	5,5	16	17,7	3
Landbrug	4,3	12	530,9	82
I alt	35,3	100	648,6	100

3.2 Vandkvaliteten

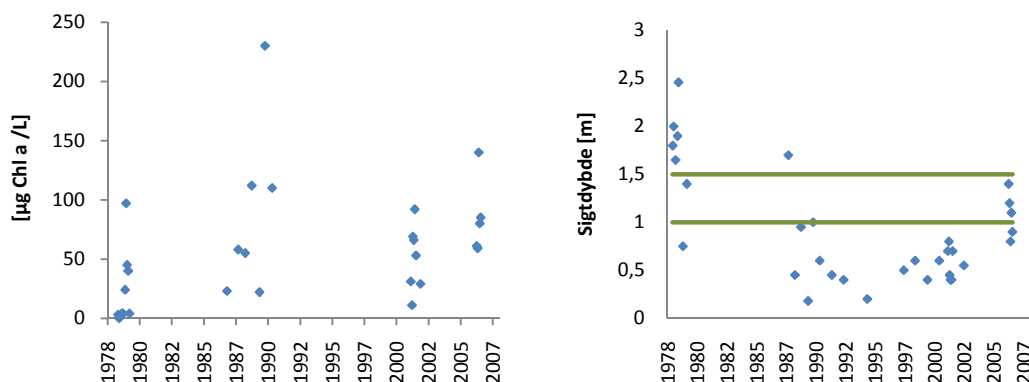
Der er kun lavet få målinger på vandkvaliteten i Nols sø. Det er bl.a. Nordjyllands Amt, naturovervågningsprogrammet NOVANA samt borgere fra Saltum by, der har bidraget til målinger og observationer af vandkvaliteten i Nols sø.

Fra spildevandstilledningen til Nols sø blev afskåret i 1978 og op til 2006 er der sket en reduktion på ~65 % i den totale fosforkoncentration og ~56 % i kvælstofkoncentrationen i vandfasen (Figur 6) (Jammerbugt Kommune, 2007). I 2006 lå den totale fosforkoncentration på 200 µg/L, denne koncentration skal under 100-50 µg/L, hvis der skal være forhåbninger om, at tiltag til reducere i den interne fosforpulje skal have en tilstrækkelig effekt på søens økologiske tilstand (Liboriussen *et al.*, 2007a).



Figur 6. Analyser på total fosfor og total kvælstof i Nols sø siden 1978 foretaget af Nordjyllands Amt i forbindelse med det landsdækkende NOVANA program. Både totalfosfor og kvælstof ser ud til at være nedadgående over den næsten 30 årige periode (Jammerbugt Kommune, 2007; Miljøcenter Aalborg, 2009).

Nols sø har en alkalinitet på ~2 mmol/L, og kan anses som en velbufferet sø (Sand Jensen & Lindegaard, 2004). Sigtedybden i Nols sø er for det meste meget ringe grundet den kraftige algevækst, der starter i foråret og fortsætter henover sommeren (Figur 7). Nols sø er for lavvandet til at opleve lagdeling, men har stadig hyppige tilfælde med iltvind (Jammerbugt Kommune, 2007).



Figur 7. Enkeltmålinger på klorofyl a og sigtedybde i Nols sø siden 1978, som blev foretaget af Nordjyllands Amt hovedsageligt i forår og sommermånederne i forbindelse med det landsdækkende NOVANA program. De grønne streger indikerer intervallet for det fastsatte mål for sigtedybden i regionsplanen. Kraftige opblomstringer af alger i Nols sø starter generelt allerede i februar, med de markant højeste opblomstringer i årene 1989 og 1990 (Miljøcenter Aalborg, 2009).

31. august 2001 og 7. august 2002 blev der observeret iltsvind og fiskedød af hovedsageligt ål, skaller og nogle enkelte geder i Nols sø. (Jammerbugt Kommune, 2007). I juni 2005 kunne der konstateres et massiv lag af trådalger i søen (Pandrup Kommune, 2005).

3.3 Restaureringsinitiativer siden 1978

Efter spildevandstilledningen til Nols sø blev afskåret i 1978, blev der foretaget forskellige tiltag for at afhjælpe forureningen af søen forårsaget af flere årtiers spildevandstilledning. Det resulterede i, at der i perioden 1978-1979 blev udsat 1000 kinesiske græskarper for at nedbringe den store mængde bundgrøde og algeforekomst i søen. Derudover blev der vha. en kompressor forsøgt at øge iltindholdet i søen, samt sedimentet langs bredden af søen blev gravet op for på denne måde at rense søen, men ingen af tiltagene havde en tilfredsstillende effekt (Jammerbugt Kommune, 2007).

Først igen i 1988 skete der noget omkring Nols sø igen, hvor Nordjyllands Amt søgte om fredningstilladelse til Nols sø, hvilket ikke blev efterkommet (Jammerbugt Kommune, 2007).

Efter forekomsten af iltsvind og fiskedød i 2001 og 2002 blev hhv. Miljøcenter Vendsyssel og Nordjyllands Amt kontaktet for at få en afklaring på fiskedøden og forslag til tiltag til afhjælpning af problemet i søen. Resultatet af denne inspektion fik Nordjyllands Amt til at foreslå en mulig udvidelse af overløbsbygværket, samt at de øvrige kilder til forureningen af søen hurtigst muligt blev reduceret. Derudover vurderede amtet at det var nødvendigt at reducere fosforfrigivelsen fra kulturslammet, hvilket de vurderede ville være mest effektivt ved en sedimentfjernelse (Jammerbugt Kommune, 2007).

I 2007 blev der iværksat en tidsplan for restaureringsprocessen af Nols sø, hvor selve oprensningen var sat til at finde sted i 2009 (Jammerbugt Kommune, 2007). Nordjyllands Amt vurderede udgifterne til sedimentfjernelse af Nols sø til at ligge omkring 12 millioner kr. Denne udgift må anses for at være skudt for højt, da tidligere erfaringer dokumenterer en

udgift på 147.000 pr ha, og da Nols sø kun udgør 2,4 ha må udgiften i stedet ligge omkring 360.000 kr.

Plan og Miljøafdelingen på Jammerbugt Kommune bad et rådgivende ingeniørfirma komme med et prisoverslag på en forundersøgelse af Nols sø. Prisoverslaget blev på 167.000 kr., hvilket udgør over halvdelen af hvad Jammerbugt Kommune har til rådighed til lønninger og andre udgifter til miljøbeskyttelse m.v. i hele Jammerbugt Kommune, hvorfor forundersøgelserne blev sat på standby (Jammerbugt Kommune, 2007; Andersen, 2008).

Tabel 2. Jammerbugt Kommunes årlige udgifter og indtægter til miljøbeskyttelse. Beløbet er udregnet ud fra faste afgifter baseret på Jammerbugt Kommunes budget fra 2007 (Andersen, 2008).

Udgifter	Indtægter	Netto
699.000	-398.000	301.000

Jammerbugt Kommune tog sidenhen kontakt til Aalborg Universitet, og status er nu at kommunen afventer resultaterne fra dette projekt samt et tilsvarende specialeprojekt, som skal karakterisere de eksterne kilder til Nols sø, førend de tager stilling til hvilke restaureringstiltag, der skal iværksættes (Jammerbugt Kommune, 2007). Jammerbugt Kommune forventer umiddelbart ikke, at de vil være i stand til inden udgangen af 2015 at opfylde målene opgivet i Vandplanen for Nols sø, og vil derfor søge om udskydelse af tidsfristen for opfyldelse af Vandrammedirektivet (Hansen, 2009).

4. Den interne P-pulje i sedimentet

Den ophobede interne P-pulje i søers sediment kommer primært fra eksterne tilledninger i form af f.eks. urensset spildevand. Derudover vil sedimentationen af de årlige algeopblomstringer bidrage med en betydelig fraktion af organisk fosfor til sedimentet. I sedimentet sker der en konstant mineralisering af det organiske materiale, og fosforen bundet i det organiske materiale bliver atter frigivet til vandsøjlen i form af fosfat. Koncentrationen af metallerne, jern, calcium og aluminium i sedimentet kan i første omgang binde det frigivende fosfat ved enten kovalente bindinger eller adsorption, så længe der er bindingskapacitet nok. Bindingen af fosfat til calcium og aluminium anses ofte som permanent, mens bindingen mellem jern og fosfat er redoxafhængig, og derfor vil fosfaten blive frigivet under anaerobe forhold i sedimentet. Ved $E_h < 200$ mV vil ferri-jern reduceres kemisk eller mikrobiologisk til ferro-jern, hvorved jernbundet fosfat dissocieres (Søndergaard, 1988; Søndergaard et al., 1998).

Fraktionerne af fosfor i sedimentet er beskrevet i Reitzel *et al.*, 2003, hvor fosforen i sedimentet er delt op i 7 puljer.

$$P_{total} = P_{HCl, res} + P_{org, Plabile} + P_{HCl} + P_{NaOH, humus} + P_{NaOH} + P_{jern og mangan} + P_{porevand}$$

Hvor

P_{total} = Total mængde af P i sedimentet

$P_{HCl, res}$ = Svært nedbrydeligt organisk P

$P_{org-plabile}$ = Letomsætteligt organisk P

P_{HCl} = Calcium og magnesiumbundet fosfat

$P_{NaOH, humus}$ = Humusbundet P

P_{NaOH} = P adsorberet til ler og aluminiumoxid

$P_{jern og mangan}$ = Jern og manganbundet P

$P_{porevand}$ = Fosfat i porevand samt løst adsorberet ortofosfat

Reitzel *et al.*, 2003 vurderede at puljen af fosfor, der kan forventes at blive frigivet til vandsøjlen udgøres af hhv. det jern og manganbundet P, det letomsætteligt organisk P og fosfaten i porevandet. Det er primært den mobile P-pulje, P_{mobil} , som fældningsmidlerne inhiberer frigivelsen af, ved at danne en irreversibel binding med fosfaten, inden den når vandsøjlen (Cooke *et al.*, 1993a; Phoslock, 2008a). Koncentrationen af den mobile P-pulje reduceres med sedimentdybden, og det antages, at det kun er de øverste 10 cm af sedimentet, som bidrager med fosfat til vandsøjlen bl.a. fordi bioturbationen ikke anses for at nå længere ned end de øverste 10 cm af sedimentet (Reitzel *et al.*, 2003).

Fraktionerne af P_{total} , $P_{porevand}$ og $P_{org-Plabile}$, P_{jern} kan bestemmes ved hhv. HCl, NaOH ekstraktion og en kraftig reduktor i form af dithionit, for yderligere detaljer se appendiks 2.

5. Fældningsmidlerne

I dette projekt holdes det mere kendte fældningsmiddel, aluminiumklorid op imod det i danske øjne endnu ukendte Phoslock™. Evalueringen vil som sagt være baseret på både den kortvarige og langvarige effekt af de to fældningsmidler, samt de eventuelle toksiske bieffekter.

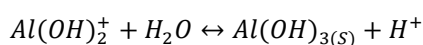
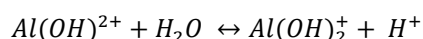
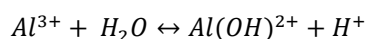
5.1 Aluminiumklorid

Der findes flere forskellige former for kemiske fældningsmidler, hvor de salte, som aktivt går ind og binder fosfat kan være hhv. jern, calcium og aluminium. Aluminium har vist sig som den mest stabile fosfatbinder af de tre, da både jern og calciums opløselighed i højere grad er afhængig af enten redoxforholdene eller pH (Cooke *et al.*, 1993a og b). Medmindre der opføres et supplerende restaureringstiltag i form af f.eks. iltning af hypolimnion, anses aluminium som det mest stabile fældningsmiddel af de tre.

Aluminium har tidligere været tilsat både i form af aluminiumsulfat og aluminiumklorid, hvor aluminiumklorid har vundet mere indpas, da det ikke er ønskværdigt at tilsætte yderligere sulfat til en sø. Sulfat kan gå i forbindelse med jern og danne jernsulfater, og dermed reducere sedimentets bindingskapacitet af fosfat (Cooke *et al.*, 1993a). Derudover vil sulfat kunne reduceres til sulfid, der i opløst form bl.a. er toksisk overfor mange akvatiske makrofyter (Lamers *et al.*, 2002). Aluminium havde oprindeligt til hensigt kun at udfælde fosfat fra vandfasen, men er sidenhen målrettet blevet anvendt til at øge søsedimentets bindingskapacitet overfor fosfor (Kennedy & Cook, 1982).

Til forsøgene i dette projekt er det aluminiumklorid i formen PAX-15, der er blevet evalueret. PAX-15 er en polyaluminiumklorid-opløsning med en vægtprocent af aluminium på 7,5 %. Det er muligt at få andre polyaluminiumklorid-opløsninger med en højere eller lavere vægtprocent af aluminium, men PAX-15 er den mest brugte til sørestaurering bl.a. fordi det ikke indeholder silikat (Kemira, 2008a).

Når aluminiumklorid tilsættes til tilstrækkeligt bufferede søer, sker der en række processer, hvor den primære reaktion vil være en hydrolyserække med aluminiumhydroxider som produkter (Kennedy & Cooke, 1982; Cooke *et al.*, 1993a og b). Hvis der findes høje koncentrationer af fosfat i vandsøjlen, vil der også blive dannet tungtopløseligt AlPO_4 . Tilsætning af aluminiumklorid vil medføre en kortvarig forsurening af søen pga. den øgede koncentration af H^+ -ioner under hydrolysen.



Det er vigtigt, at pH'en i søen ligger mellem 6-8 for at opnå den bedste effekt af aluminiumtilsætningen, da aluminium i dette pH interval primært er på den faste form, $\text{Al}(\text{OH})_3$, som er i stand til at danne stærke bindinger med fosfat jf. appendiks 3. Derudover vil kraftige pH -sænkninger have en toksisk effekt på vandmiljøet (Gensemer & Playle, 1999; Lewandowski *et al.*, 2003). $\text{Al}(\text{OH})_3$ går sammen i hvide amorfe flokke, der sedimenterer ud på søbunden. De hvide flokke har god affinitet overfor fosfat samt alger og partikulært organisk materiale, hvorfor der efter tilsætning af aluminiumklorid kan forventes et fald i koncentrationen af disse samt forbedring af sigtedybden for en periode (Reitzel *et al.*, 2003). Når aluminiumflokkene når søbunden, danner de et hvidt lag oven på søbunden, som med tiden inkorporeres i sedimentet som følge af konstant sedimentering af organisk materiale (Cooke *et al.*, 1993a).

Det hvide lag af aluminiumhydroxider tilbageholder fosfat, der ved enten mineralisering eller ændring i redoxpotentialet frigives fra sedimentet, ved at danne stærke irreversible bindinger til fosfaten $\text{Al}(\text{OH})_3 \sim \text{P}$. Derudover vil aluminium binde fosfat, der allerede var bundet til jern, da bindingen til aluminium er stærkere. Med tiden vil bindingen $\text{Al}(\text{OH})_3 \sim \text{P}$ omdannes til AlPO_4 dog uden bindingen bliver mindre stærk (Lewandowski *et al.*, 2003).

Aluminiums inaktivering af den interne P pulje afhænger af pH. Så længe pH er mellem 6-8 binder aluminium P og er ikke toksisk for vandmiljøet. Så snart aluminium kommer på opløst form frigives fosfaten og aluminium-ionerne kan have en toksisk effekt på vandmiljøet (Kennedy & Cooke, 1982; Cooke *et al.*, 1993a; Berkowitz *et al.*, 2005).

5.1.1 Aluminiumtilsætning til søer

Der er mange studier omkring hvornår på året, aluminiumtilsætningen burde forekomme, samt hvordan doseringsmængden bestemmes (Kennedy & Cooke, 1982; Cooke *et al.*, 1993a; Rydin & Welch, 1999; Hansen, 2003). Hansen, 2003 og Rydin & Welch, 1999 anbefaler at bestemme doseringsmængden ud fra mængden af mobilt P i de øverste 10 cm af sedimentet. Aluminiumklorid tilsættes for det meste ud fra et molært forhold mellem aluminium og mobilt fosfor i sedimentet. Der er et stort spænd mellem de anbefalede molære forhold, hvor Hansen, 2003 fandt det tilstrækkeligt at bruge et forhold på 4:1 ved tilsætning i Sønderby Sø på Fyn, hvorimod Rydin & Welch, 1999 anbefalede et forhold på 85:1 ved tilsætning i Lake Wisconsin i USA. Liboriussen *et al.*, 2007a vurderer ud fra erfaringer fra aluminiumtilsætning i danske søer, at et molært forhold på 10:1 vil være tilstrækkeligt.

Selve flokdannelsen af aluminium-hydroxiderne er mest effektiv uden for mange partikler og alger i vandet, hvorfor Kennedy & Cooke, 1982 anbefaler en dosering om foråret, hvor ligeledes forholdet mellem fosfat og totalfosfor er høj. Cooke *et al.*, 1993a anbefaler dog sensommer og efteråret, da bl.a. vindeksponeringen som oftest er kraftigere i forårsmånederne og dermed besværliggør tilsætningen og hindrer en jævn fordeling af flokkene over søbunden. Hovedformålet med aluminiumtilsætningen er at binde fosforen i sedimentet, og det er derfor vigtigere at få en jævn fordeling af flokkene end at binde forårskoncentrationen af fosfat i vandsøjlen (Cooke *et al.*, 1993a).

Polyaluminiumklorid-opløsningen har en pH på ~1, men da de danske søer generelt er tilstrækkeligt bufferede og ligger med en pH omkring 7, forventes det ikke, at tilsætning af

aluminiumklorid vil medføre kritiske pH -sænkninger i søerne. Hvis der hersker tvivl om søens bufferkapacitet er tilstrækkelig, kan opløsningen pH-justeres inden tilsætning (Hansen, 2003, Kemira, 2008a).

5.1.2 Økotoksiske effekter af aluminium i vandmiljøet

Aluminium er næstefter oxygen og silicium det mest forekommende grundstof i jordens skorpe (Gensemer & Playle, 1999). På trods af dette anses brug af aluminiumklorid stadig som et voldsomt kemisk indgreb, idet aluminium er fundet toksisk ved pH under 6, hvor aluminium er på opløst form (Gensemer & Playle, 1999; Liboriussen *et al.*, 2007a). Generelt er forhøjede koncentrationer af nogle opløste former af aluminium (især Al^{3+}) toksiske for mange forskellige organismer og er sammen med lav pH en af de vigtigste årsager til toksicitet hos ferskvandsfauna (Driscoll & Schecher 1990; Gensemer & Playle, 1999). I Danmark er grænseværdien for aluminium i drikkevand sat til 200 µg/L, da aluminium anses for både bioakkumulerbart og neurotoksisk (Miljøstyrelsen, 1999).

Aluminiums toksiske effekter ved pH < 6 er velkendte, men for pH >6 er der kun begrænsede undersøgelser til rådighed. Undersøgelser udført ved pH < 6 omhandler toksiske effekter på bl.a. fisk, alger, makrofyter og dansemyggelarver (Tabel 3). Der er endnu ikke observeret en betydelig toksikologisk effekt på ferskvandsfaunaen i søer efter almindelige aluminiumtilsætninger, hvorfor de toksikologiske effekter kun er bevist ved laboratorieforsøg (Hansen, 2003).

Tabel 3. EC_{50} -værdier fundet for aluminium og PAX-15 for en række ferskvandsplanter og dyr ved pH ~7.

Testorganisme	EC_{50}	Reference
Cyanobakterier	16,2 mg Al/L	Gensemer & Playle, 1999
<i>Nostoc linchia</i>		
Phytoplankton	108 mg Al/L	Gensemer & Playle, 1999
<i>C. Vulgaris</i>		
Dafnier	98 mg PAX-15/L	Kemira, 2008b

Cooke *et al.*, 1978 udførte laboratorieundersøgelser af aluminiumklorids toksiske påvirkning på laks under forsuredede forhold i vandfasen, og anbefalede derudfra en øvre grænse på 50 µg Al^{3+} /L. Dette er den samme grænse som Miljøstyrelsen kræver, når der gives tilladelse til brug af aluminiumtilsætning til søer (Liboriussen *et al.*, 2007b). Den toksiske effekt på fiskene kommer til udtryk ved hæmmet iltoptagelse eller en hæmning af fiskenes osmoregulering jf. appendiks 3 (Hansen, 2003). Derudover er aluminium fundet til at bioakkumulere i ferskvandsinvertebraterne og de dyr, der lever af ferskvandsinvertebraterne. Den toksiske effekt består af en inhibering af enzymesystemet til optagelse af ioner jf. appendiks 3 (Rosseland *et al.*, 1990)

Toksiciteten af aluminium overfor makrofyter er endnu ikke endegyldig bevist, men det er fundet at algers biomasseproduktion samt kvælstoffiksering er inhiberet af aluminium, når pH

~6 (Gensemer & Playle). Hvor kraftig en inhibering afhænger af koncentrationen af aluminium. Mikroorganismerne og bunddyrene i sedimentet, vil være de organismer, der vil have potentiale for at opleve de højeste aluminiumkoncentrationer, da aluminiumhydroxiderne udfælder på søbunden.

Dansemyggelarven (*Chironomidae*), der har en del af dens livsstadie i sedimentet, er ved laboratorieundersøgelser fundet til at have en øget dødelighed ved kronisk eksponering til aluminium, hvilket er tilskrevet dannelsen af et tykt flokklag, der påvirker dansemyggelarvernes bevægelse og fødeoptag (Gensemer & Playle, 1999, Hansen, 2003).

Den toksiske effekt af aluminium reduceres markant ved tilstedeværelse af bl.a. humussyrer og kiselsyrer, da de danner kompleksbindinger med det toksiske opløste aluminium. Humussyrer og kiselsyrer forekommer oftest i store mængder i næringsrige søer, hvor aluminiumtilsætning kunne være aktuelt (Rosseland *et al.*, 1990; Ramamoorthy, 1998; Gensemer & Playle, 1999). Dette kan også forklare hvorfor de toksikologiske effekter kun er påvist i laboratoriet.

5.2 Phoslock™

Phoslock™ er en blanding af naturligt ler i form af bentonite, hvor det sjældne jordelement lanthan er adsorberet til sitsene i bentoniten. Koncentrationen af lanthan i Phoslock™ er 5,9 % i vægtprocent (Uniquet, 2006). Phoslock™ er i stand til at fjerne fosfat fra vandfasen vha. adsorption, hvor lanthan er det aktive element, der binder fosfaten (Douglas *et al.*, 1999; NICNAS, 2001; McIntosh, 2006; Uniquet, 2007; Phoslock, 2008a). Phoslock™ blev oprindeligt udviklet i Australien af Water and Rivers Commission (WRC) og Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO) i forsøget på at finde et produkt, der kunne kontrollere algeopblomstringen i vandmiljøet (Douglas *et al.*, 1999; Robb *et al.*, 2003; McIntosh, 2006).

Phoslock™ fungerer ligesom andre fældningsmidler og skal tilsættes til vandmiljøet i en form for slurry, hvorefter det sedimenterer ud på søbunden og danner et lag, der er mindre end 1 mm tyk alt afhængig af doseringsmængden. På vej ned gennem vandsøjlen adsorberer Phoslock™ den pulje af fosfat, der er i vandsøjlen i en stærk irreversibel binding mellem ortofosfat og lanthan (Douglas *et al.*, 1999; NICNAS, 2001; McIntosh, 2006). På søbunden binder Phoslock™ puljen af fosfat, der konstant bliver frigivet fra sedimentet via hhv. mineralisering og svingende redoxforhold. Generelt vil laget af Phoslock™ fylde mindre på søbunden end et aluminiumlag (Garman, 2008). Laboratorie- og feltundersøgelser udført af Ross & Cloete, 2006 viser at Phoslock™ til en grad er i stand til at flokkulere alger i vandsøjlen og udsedimentere dem, men det er ikke det primære formål med tilsætningen.

Bindingen mellem lanthan og fosfat er irreversibel i et pH interval fra ~4-11, dog bliver bindingskapaciteten svagere, når pH > 9. Derudover er bindingen ikke redoxafhængig og er stærk under forskellige temperaturer og salinitets koncentrationer (NICNAS, 2001; Swane, River Trust, 2001; Hagheresht, 2004; Phoslock, 2008a). Dog vil for høje salinitetskoncentrationer medføre løsrivelse af lanthan fra Phoslock™, da natrium-ionerne går ind og ionbytter med lanthan (NICNAS, 2001). Som med aluminiumhydroxiderne vil fosfaten,

der er bundet til jernet i sedimentet have en tendens til at løsrive sig fra jernet og binde til lanthan, da fosfats tiltrækning til lanthan er stærkere (Garman, 2008).

5.2.1 Phoslock™-tilsætning til søer

100 g Phoslock™ er fundet til at kunne binde 1 g fosfat (NICNAS, 2001; Graham, 2008; Phoslock, 2008a). Normalt bestemmes doseringen af Phoslock™ efter hvor meget mobilt fosfor, der er i sedimentets øverste 10 cm samt koncentrationen af fosfat i vandsøjlen. Producenten anbefaler dog ikke at tilsætte i højere doser end 400 g Phoslock™/m² for at undgå end unødvendige høje doseringer (Traill, 2009a). Det anbefales at tilsætningen af Phoslock™ foregår en uge inden eller efter en algecycle, da koncentrationen af fosfat på dette tidspunkt vil være højere, end når algerne er blomstret op, og der vil observeres en hurtigere effekt (Phoslock, 2008a). Det er også muligt at tilsætte i perioden med algeopblomstring, men der vil effekten af tilsætningen være forsinket i forhold til tilsætning før algeopblomstringen, da alt fosfaten er optaget i algerne og først frigives når algerne henfalder og mineraliseres (Phoslock, 2008b).

Tilsætningen anbefales at ske over minimum to gange med f.eks. 4-6 ugers mellemrum (Robb et al., 2003; Phoslock, 2008b). Ligesom ved tilsætning af aluminiumklorid kan det være nødvendigt at tilsætte Phoslock™ løbende, hvis de eksterne tilledninger ikke er reduceret tilstrækkeligt (Phoslock, 2008a). I tilfælde hvor pH > 9 anbefales det at øge den beregnede dosis med 50 %, da lantans bindingskapacitet overfor fosfat reduceres ved pH > 9 pga. konkurrence om bindingerne til lanthan fra hydroxid-ionerne (Ross & Cloete, 2006; Phoslock, 2008a).

5.2.2 Økotoksiske effekter af Phoslock™ i vandmiljøet

Phoslock™ har undergået en række toksikologiske undersøgelser, der både dækker regnbueørreder, grønalger, ferskvandsrejer, dafnier osv. Testene blev udført i henhold til "United States Environmental Protection Agency toxicity testing criteria". Ud fra disse forsøg blev der ikke fundet nogen toksiske effekter ved tilsætning af Phoslock™. Phoslock™ er godkendt af National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme (NICNAS) og Department of Environment and Climate Change (DECC) i Australien, og har tilladelse til at blive importeret og videresolgt i Europa (Uniquet, 2006; Uniquet, 2007; Phoslock, 2008b).

Opløst lanthan er giftige for nogle akvatiske organismer, da lanthan konkurrerer med calcium i et stort spænd af biomolekyler og biomolekylære processer, såsom calciumpumpen i de røde blodlegemer, og enzymer, der aktiveres af calcium. Lanthan går ind og ionbytter med calcium og inhiberer dermed disse processer (NICNAS, 2001). Men på trods af dette er lanthan ikke fundet toksisk nok til at blive optaget på NOHSC's listen, som er listen over designated hazardous substances (NICNAS, 2001). Derudover er lanthan vurderet sikker nok til at bruge i hospitalsverdenen til reduktion af fosforkoncentrationen i patienter med kritiske nyresygdomme (Graham, 2008).

Lanthan er kun toksisk, når det er på opløst form, hvilket kun vil forekomme under ekstreme salinitetsforhold, som ikke normalt findes i søer og pH < 4 og pH > 11, men ligesom ved

aluminium vil tilstedeværelsen af bl.a. humus binde de frie lanthan-ioner og reducere koncentrationen (NICNAS, 2001).

Der er udført en række af toksicitetstests af Phoslock™ og opløst lanthan. Generelt er der kun fundet toksisk effekt på ferskvandsfaunaen for koncentrationer af hhv. Phoslock™ eller opløst lanthan højere end hvad der vil forekomme ved den maksimale anbefalede dosis på 400 g Phoslock™/m² (Tabel 4).

Tabel 4. EC₅₀ værdier fundet for hhv. Phoslock™ og opløst lanthan for en række ferskvandsdyr og bakterier.

	EC ₅₀	Kilde
Regnbueørred	4350 mg Phoslock™/L	Martin & Hickey, 2004
Daphnia Magna	103 mg La ³⁺ /L	Yasseri & Nowak, 2008
	14.12 ± 28,4 mg La ³⁺ /L	Tolman, 2007
	>50 g Phoslock™/L	Martin & Hickey, 2004
Bakterien: <i>Vibrio fischeri</i>	37 mg La ³⁺ /L	Yasseri & Nowak, 2008
Dansemýggelarven:	>400 g Phoslock™/m ²	NIWA, 2004
<i>Chironomus-Zealandicus</i>		

Der er indtil videre ikke observeret nogen akutte vedvarende toksiske effekter efter Phoslock™ tilsætning til vandige miljøer, og ligesom ved aluminiumklorid vil tilstedeværelse af humus og kiselsyre reducere den toksiske effekt (Douglas *et al.*, 1999; NICNAS, 2001; Swan River trust, 2001; McIntosh, 2006, Institut Dr. Nowak, 2008a).

5.3 Faktorer, der påvirker effekten af fældningsmidlerne

Hvor god en effekt aluminiumtilsætning har på søens økologiske tilstand afhænger af mange forskellige forhold, og varigheden af effekten kan strække sig fra 1-20 år (Welch & Cooke, 1999). Effekten og varigheden heraf er generelt tilfredsstillende, såfremt de eksterne fosfortilførelser er reduceret tilstrækkeligt (Jernelöv, 1971; Kennedy *et al.*, 1987; Welch & Cooke, 1999). I de tilfælde, der har været med brug af Phoslock™ til reduktion af den biotilgængelige fosfatmængde er der observeret op til 73-95 % reduktion i fosfatkoncentrationen i vandsøjlen kort tid efter tilsætningen (Douglas *et al.*, 1999; Swan River Trust, 2001; McIntosh, 2006; Ross & Cloete, 2006; Garman, 2008). Der er også tilfælde, hvor der ikke ses en reduktion af fosfaten umiddelbar efter tilsætningen af Phoslock™, hvilket kan skyldes valg af doseringstidspunkt. (Phoslock, 2008a).

Effekten af fældningsmidlerne afhænger i høj grad også af den vertikale transport af P i søen. I lagdelte søer vil den frigivende P-pulje fra sedimentet først nå den fotiske zone i efteråret, hvor lagdelingen er ophørt. I efteråret er temperaturerne og lysmængden mindre og P-puljen vil for det meste blive ført videre med vandføringen i stedet for at blive brugt til algeopblomstring i søen. De lavvandede søer vil i stedet opleve en konstant vertikal P-opblanding, der bidrager til algeopblomstringen, da de for det meste ikke oplever lagdeling. Effekten af

aluminiumtilsætningen vil være størst i de søer, der har en konstant vertikal opblanding. Sandsynligheden for at fosforrigt vand bliver ført fra hypolimnion og op i den fotiske zone kan udtrykkes vha. Osgood Indexet (ratio af søens middeldybde (m) relativt til kvadratroden af overfladearealet (km²)).

$$I = \left(\frac{Z}{\sqrt{A_0}} \right)$$

Et højt Osgood Index antyder kraftig lagdeling og dermed en lille sandsynlighed for vertikal opblanding (Osgood, 1988; Cooke *et al.*, 1993a; Welch & Cooke, 1999). Cooke *et al.*, 1993a fandt, at det bedste resultat med aluminiumtilsætning ville være i søer med et Osgood Index < 6. Det skal dog nævnes, at søer med et højt Index stadig kan have en vertikal transport, når der er høje koncentrationsforskelle mellem hypolimnion og epilimnion (Hansen, 2003).

Tilstedeværelse af makrofytter spiller også en betydelig rolle i hvorvidt fosforfrigivelsen fra sedimentet er effektivt reduceret efter tilsætning af fædningsmiddel. Makrofytter har for det meste deres rødder placeret længere nede end laget af fædningsmiddel. Hvis der er mange makrofytter i søen, som nedbrydes henover sommeren, vil den fosforpulje, der er optaget i makrofytterne via rødderne blive frigivet til vandfasen og bidrage til algeopblomstringen. Derudover vil tilstedeværelse af makrofytter besværliggøre en ligelig fordeling af fædningsmidlet henover søbunden (Welch & Schriever, 1994; Welch & Cooke, 1999). Det skal dog nævnes, at tilstedeværelse af makrofytter anses som et godt tegn, da det er med til at stabilisere søbunden, mens de samtidig fungerer som skjulested for fisk og zooplankton.

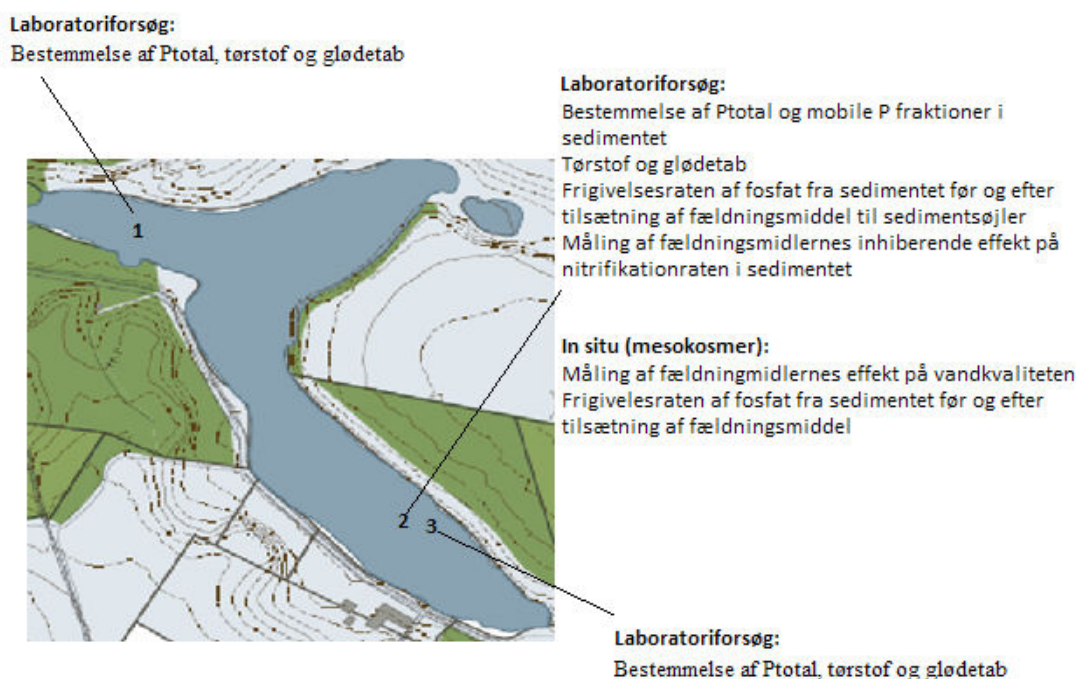
Effekten af fædningsmidlerne afhænger i høj grad af hvor godt fædningsmidlerne dækker sedimentet. Som tidligere nævnt har både makrofytter og vindekspønering en indflydelse herpå. Derudover vil fisk såsom brasen, der leder efter føde ved søbunden samt myggelarver og børsteorme bidrage til en bioturbation og fysisk forstyrrelse af laget af fædningsmiddel. Derfor anbefaler Søndergaard *et al.*, 1998, at populationen af brasen reduceres før tilsætningen af fædningsmiddel.

Aluminiumklorid og PhoslockTM er kun produkter, der kan kontrollere algeopblomstringerne i vandmiljøet ved at reducere mængden af tilgængeligt fosfat i vandsøjlen, og skal ikke ses som en endegyldig løsning på eutrofiseringsproblemet.

6. Projektets undersøgelser til evaluering af PhoslockTM og PAX-15

Til at evaluere potentialet i brugen af PhoslockTM og aluminiumklorid på formen PAX-15 til reducere af P-frigivelsen fra den interne P-pulje i Nols sø, er der udført en række forsøg.

Fra februar og frem til maj 2009 er der løbende udtaget vandprøver fra Nols sø, for at få et indblik i vandkvalitetens udvikling henover slutningen af vinteren og starten af foråret. Der blev udtaget intakte sedimentsøjler fra forskellige steder i søen, til at bestemme forskellen i den interne P-pulje i søen, samt for at få en ide om densiteten og sammensætningen af sedimentet i søen. Derudover er der lavet en række laboratorieforsøg på sediment og sedimentsøjler fra Nols sø samt en mesokosmos-opstilling i søen, hvortil der blev tilsat hhv. PAX-15 og PhoslockTM (Figur 8).



Figur 8. Forsøgsoversigt. Det er kun ved Station 2, der er lavet in situ-tilsætning af fældningsmidler til en mesokosmos-opstilling.

6.1 Undersøgelse af Nols sø

Til kvalificering af den økologiske tilstand i Nols sø blev der både taget løbende vandkvalitetsmålinger samt bestemmelse af koncentrationen af fosfor i sedimentet.

6.1.1 Vandkvalitetsmålinger

Fra februar og frem til midt maj blev der løbende udtaget filtrerede og ikke filtrerede vandprøver fra den fotiske zone. På de filtrerede vandprøver, blev der målt NH_4 , NO_2 , NO_3 , O-P og på de ikke filtrerede blev der målt P_{total} . Der blev altid filtreret 50 mL søvand af gangen, således filtrene $\sim 75 \mu\text{m}$, kunne bruges til bestemmelse af koncentrationen af Chl. *a*. O-P og P_{total} blev bestemt i henhold til de danske standarder DS 291 "Vandundersøgelse Orthophosphat-phosphor fotometrisk metode" og DS 292 "Vandundersøgelse Total Phosphor fotometrisk metode". Chl. *a* blev bestemt ved ethanol ekstraktion og efterfølgende måling af koncentration vha. fotometer ifølge DS. 2201 "Klorofyl *a*. Spektrofotometrisk måling i ethanolekstrakt". NH_4 , NO_2 og NO_3 blev målt på en autoanalyser af mærket Technica Traacs 800, der kan måle ned til 0,04 mg/L. Autoanalyseren kunne også måle O-P i koncentrationer ned til 0,06 mg/L, hvorfor dette blev benyttet, ved prøver med højt indhold af O-P. Derudover blev pH og salinitet målt et færre antal gange, hvorimod vandtemperaturen blev målt løbende.

I starten af måleperioden blev der både udtaget prøver i den nordlige og sydlige ende af søen (Figur 8). Men efter mesokosmerne blev sat op, blev der kun udtaget vandprøver ved station 2.

6.1.2 Bestemmelse af frigivelsesraten af fosfat og P-fraktioner i sedimentet fra Nols sø

Der blev udtaget intakte sedimentsøjler d. 25. februar 2009 fra station 1, 2 og 3 til bestemmelse af P_{total} samt tørstof og glødetab i sedimentintervallerne 0-2, 2-6, 6-10 og 10-20 cm. Ved station 2 og 3 hælder søbunden meget, og da mesokosmerne skulle opsættes her, var det relevant at se, hvor stor en indflydelse hældningen af søbunden havde på P_{total} i sedimentet, samt densiteten af sedimentet.

I forbindelse med mesokosmos-opstillingen i Nols sø, blev der også udtaget intakte sedimentsøjler før og ca. 1 måned efter tilsætning af fædningsmidler til mesokosmos-opstillingen. På disse søjler blev frigivelsesraten af fosfat fra sedimentet bestemt, samt den mobile P pulje og P_{total} i sedimentet i samme intervaller som nævnt ovenfor.

P fraktionerne i sedimentet, tørstof og glødetab -bestemmelse samt frigivelsesraten af fosfat er nærmere beskrevet i appendiks 2.

6.2 Mesokosmos-opstilling i Nols sø

For at kunne evaluere effekten af brugen af hhv. Phoslock™ og PAX-15-tilsætning til Nols sø, blev der i samarbejde med Jammerbugt Kommune lavet en mesokosmos-opstilling, bestående af 12 isolerede dele af søen på hver 0,8 m² med en dybde fra 1,2-1,35 m (Figur 9). Mesokosmerne blev opstillet i den sydøstlige ende af søen, hvor søbredden var mere uafgjort og dermed mindre befærdet af lokalbefolkningen, for dermed så vidt muligt at minimere tilgangen af uvedkommende til opstillingen (Figur 8).

Af samme årsag, blev der også sat en mindre afspærring op, samt en planche, der forklarede meningen med opstillingen og vigtigheden af at opstillingen forblev urørt. For at se planchen gå til appendiks 4.

Fra bredden blev der opført en gangbro, der gik 12 m ud i søen. Selve mesokosmerne bestod af et dobbeltlag plastik, en jernring og en plastikring af samme diameter. Plastikken blev spændt omkring jernringen i den ene ende og plastikringen i den anden ende vha. hhv. spændeseler og plastikclips (Figur 9).



Figur 9. Til venstre er der et billede af en mesokosmos, inden den blev sænket ned i søen. Ved nedsænkning af mesokosmerne blev det antaget, at jernringene borede sig ned igennem de øverste ~15 cm porøse sediment og dermed fæstnede sig selv til bunden. Hver mesokosmos udgjorde 0.8 m² og havde en dybde fra 1,2 til 1,35 m og var alle fæstnet til gangbroen (egne billeder og Nordjyske Stiftstidende, 2009).

Nedsænkningen af mesokosmerne blev gjort vha. snore markeret ved hver 50 cm, for at få en lige og kontrolleret nedsænkning af mesokosmerne. Ved nedsænkning af mesokosmerne blev det antaget, at jernringene borede sig ned igennem de øverste ~15 cm porøse sediment og dermed fæstnede sig selv til bunden.

6.2.1 Tilsætning af fædningsmiddel til mesokosmerne og efterfølgende målinger

Ud fra målinger af P_{total} på sedimentsøjler udtaget d. 25. februar blev der fundet en koncentration af mobilt fosfor i de øverste 10 cm på gennemsnitlig ~5 g/m² i søen. 100 g Phoslock™ er vurderet til at kunne binde 1 g fosfat, hvorfor der i teorien skulle tilsættes 500 g Phoslock™/m², men producenten anbefaler ikke at tilsætte mere end 400 g/m², hvorfor det blev dosissen (Traill, 2009a). I Sønderby Sø på Fyn blev der tilsat aluminiumsulfat ud fra et molært forhold mellem aluminium og mobilt fosfor på 4:1, hvilket i længden ikke var tilstrækkeligt (Reitzel *et al.*, 2003). Liboriussen *et al.*, 2007a anbefaler et molært forhold på 10:1, men for ikke at tilsætte unødige mængder af aluminiumklorid til søen og dermed risikere toksiske bieffekter, blev et molært forhold på 5:1 benyttet i mesokosmos-opstillingen i Nols sø. Dette svarer til en koncentration på ~22 g Al/m², hvilket svarer til 222 mL PAX-15/m². Da

mesokosmerne ikke var mere end 1,2-1,35 m dybe, blev PAX-15 pH-justeret til ca. 7 vha. 19 M natriumhydroxid før tilsætning, for at undgå en reduktion i pH.

Inden fældningsmidlerne blev tilsat til opstillingen blev der udtaget filtrerede og ufiltrerede vandprøver fra hhv. søen og mesokosmerne til bestemmelse af O-P, P_{total} , Chl. $a.$, pH, temperatur, NH_4 , NO_2 og NO_3 . Der blev ligeledes udtaget sedimentsøjler fra søen til bestemmelse frigivelsesraten af fosfat, og de mobile P fraktioner og P_{total} i sedimentet før tilsætning af fældningsmidler. Derudover blev sigtedybden også målt i både søen og mesokosmos-opstillingen inden tilsætningen af fældningsmidler.

D. 3. april 2009 blev fældningsmidlerne tilsat til mesokosmos-opstillingen. 4 med Phoslock™, 4 med PAX-15 og 4 til kontrol (Figur 10). For at kunne vurdere fældningsmidlernes effekt på vandkvaliteten blev de før nævnte vandkvalitetsparametre målt 3 dage efter tilsætningen og derefter med 1-2 ugers interval indtil d. 18. maj.



Figur 10. Øverst til højre bliver Phoslock™ doseret i granulatform til en mesokosmos og umiddelbart efter tilsætningen blev det øverste af vandsøjlen omrørt vha. en sneskraber. Nederst er der et billede af det pH-justeret PAX-15 før og under tilsætning. Vandsøjlen blev også omrørt efter tilsætning af PAX-15.

D. 5. maj blev der udtaget sedimentprøver fra hhv. kontrol, Phoslock™ og PAX-15 mesokosmerne for at måle fældningsmidlernes indflydelse på frigivelsesraten af fosfat fra sedimentet under både aerobe og anaerobe forhold, og P_{total} og P_{porevand} i de tidligere nævnte dybdeintervaller. Da forsøget skal køre videre efter d. 5. maj, var det kun én af mesokosmerne fra hvert af de 3 scenarier, der blev udtaget sedimentsøjler fra, således de resterende forblev urørte.

6.3 Tilsætning af PAX-15 og Phoslock™ til sedimentsøjler

For at kunne evaluere effekten af hhv. Phoslock™ og PAX-15 udføres der både laboratorie- og *in situ*-tilsætninger af fædningsmidlerne. Til laboratorieforsøgene blev der udtaget intakte sedimentsøjler fra Nols sø, hvortil hhv. Phoslock™ og PAX-15 blev tilsat i samme koncentrationer som i mesokosmos-opstillingen. Samtidig med måling af frigivelsesraten af fosfat i søjlerne blev der også udtaget prøver til måling af hhv. NH_4 , NO_2 og NO_3 for at måle en eventuel inhiberende effekt på nitrifikationen i sedimentet.

D. 6. april 2009 blev der udtaget 8 sedimentsøjler i området omkring mesokosmos-opstilling til bestemmelse af frigivelsesraten af fosfat før og efter tilsætning af hhv. Phoslock™ og PAX-15 til søjlerne. Frigivelsesraten før tilsætning af fædningsmidlerne blev også brugt som frigivelsesraten før tilsætning af fædningsmidlerne i mesokosmos opstillingen.

Indledende blev frigivelsesraten af fosfat før tilsætning af fædningsmiddel bestemt på alle 8 søjler, for nærmere beskrivelse af bestemmelse af frigivelsesraten af fosfat se appendiks 2. Dernæst blev der tilsat Phoslock™ og aluminiumklorid i hver 3 søjler, og de resterende 2 søjler blev brugt som kontrol (Figur 11).

Bestemmelsen af frigivelsesraten af fosfat foregik under aerobe forhold og ved stuetemperatur, hvilket svarer til frigivelsesraten fra sedimentet i sommerperioden, mens der stadig er aerobt ved sedimentet. Søjlerne blev opbevaret mørkt under hele forsøgsperioden.

Efter tilsætningen af fædningsmidler blev frigivelsesraten af fosfat målt indledende i 24 timers intervaller indtil frigivelsesraten var konstant, hvorefter den kun blev målt ugentlig. Vandprøver til bestemmelse af NH_4 , NO_2 og NO_3 blev udtaget i samme intervaller.



Figur 11. Intakte sedimentsøjler til bestemmelse af frigivelsesraten af fosfat efter der er tilsat enten Phoslock™, aluminiumklorid eller ingen af delene til søjlerne. Der er tilsat Phoslock™ på billedet i midten og aluminiumklorid på formen PAX-15 på billedet til højre. Der er konstant omrøring af vandsøjlen for at have en homogen opblending af vandsøjlen samt aerobe forhold. Propperne er sat løst på, for at forhindre fordampning fra søjlerne. Under hele forsøgsperioden opbevares prøverne ved stuetemperatur og i mørke vha. sorte plastiksække.

Da der efter 16 dage ikke var målt en signifikant forskel mellem kontrolsøjlerne og søjlerne med fædningsmidler grundet en minimal frigivelsesrate, blev søjlerne gjort anaerobe vha. 1

times kvælstoftilførsel til vandsøjlen samt tilsætning af natriumdithionit i koncentration 5 mM til vandfasen. Ved at gøre søjlerne anaerobe blev fosfaten bundet i jernforbindelserne frigivet, og det var muligt at evaluere hvor effektiv hhv. Phoslock™ og PAX-15 i de givne koncentrationer var til at binde det frigivende fosfat. Efter at søjlerne var blevet gjort anaerobe, blev der kun udtaget prøver til fosfat bestemmelse i intervallerne, 24, 48, 96 og 120 timer. Prøveudtagningen foregik via en nål i proppen, for at minimere ilttilførslen til søjlerne. Da forsøget stoppede, blev sedimentsøjlerne skåret op i intervallerne 0-2, 2-6, 6-10 og 10-20 for at måle ændringerne i de mobile P fraktioner, P_{total} , tørstof og glødetab i kontrol, PAX-15 og Phoslock™ – søjlerne.

6.4 Ændring i fældningsmidlernes adsorptionskapacitet

Brug af fældningsmidler er ikke en endegyldig løsning på en søs eutrofiseringsproblemer, og der skal for det meste tilsættes fældningmiddel til søen igen for at bibeholde effekten af fældningsmidlet. Det er derfor interessant i evalueringen af Phoslock™ og aluminiumklorid at undersøge hvordan deres adsorptionskapacitet ændrer sig over tid. For at se en mere detaljeret beskrivelse gå til appendiks 5.

Ændringen af fældningsmidlernes adsorptionskapacitet over tid blev undersøgt ved et laboratorieforsøg, der var udformet frit ud fra Berkowitz *et al.*, 2006. Ændring i adsorptionskapaciteten for Phoslock™ og PAX-15 blev bestemt for en koncentration på hhv. 400 g/m² og 50 g Al/m². Princippet var at lade en bestemt mængde sediment med eller uden fældningsmiddel henstå med omrøring og aerobe forhold ved ca. 5 °C i hhv. 4, 21 og 42 dage. Efter udløben henstillingstid blev sediment ± fældningsmiddel udtaget fra de respektive prøver over i greinerrør med 25 mL kunstigt søvand med koncentrationer af fosfor på hhv. 0, 25, 50, 100, 200, 500 og 600 mg P/L. Disse prøver blev henstillet i yderligere 48 timer på et rystebord, hvorefter det kunne forventes, at der var indstillet en ligevægt mellem fosfaten i sedimentet og fosfaten i vandsøjlen. Ligevægtskoncentrationen af fosfat i vandsøjlen bestemmes fotometrisk ud fra den danske standard DS. 291, og blev brugt til at beregne hvor meget fosfat sedimentet ± fældningsmiddel havde adsorberet ved de forskellige koncentrationer, C_{abs} og til de forskellige aldringstrin. For at kunne bestemme ændringen i den maksimale adsorptionskapacitet over tid blev der fittet et Langmuir isoterm til de målte data.

$$C_{abs} = C_{max} \cdot \frac{K_L \cdot C_{vand}}{1 + K_L \cdot C_{vand}}$$

Hvor C_{max} er den maksimale adsorptionskapacitet, C_{vand} er ligevægtskoncentrationen af fosfat i vandfasen, C_{abs} er koncentrationen af fosfat bundet til fældningsmidlet og K_L er en Langmuir adsorptionskonstant (Loll & Møldrup, 2000).

6.5 Toksicitets tests

Til undersøgelse af eventuelle toksiske bieffekter ved tilsætning af hhv. Phoslock™ og aluminiumklorid i formen PAX-15 til Nols sø, blev der udført 2 toksicitetstest, hvor EC - værdierne blev bestemt.

Da Phoslock™ og PAX-15 udfælder på søsedimentet, var det relevant at undersøge deres toksiske effekt på processer, der foregår i søsedimentet. I dette projekt er der taget udgangspunkt i nitrifikationen i de øverste 2 cm af søsedimentet, da dette er en betydelig følsom proces (Henze *et al.*, 2006). Den anden toksicitetstest udføres på den luminiserende bakterie *Vibrio fischeri*, hvor hæmningen af lysemissionen måles.

6.5.1 Hæmning af nitrifikationen i sedimentet

Bestemmelsen af fældningsmidlerne Phoslock™ og PAX-15's toksiske indflydelse på nitrifikationen i søsedimentet fra Nols sø er baseret på DS/EN ISO 9509 (13-07-2006). Mikrobiel nitrifikation er oxidation af ammonium (NH_4^+) til nitrit (NO_2^-) og nitrat (NO_3^-). Nitrifikation udføres af to grupper af kemolithoautotrofe bakterier og er generelt en meget følsom proces (Henze *et al.*, 2006). I denne test blev hæmningen af nitrifikation målt som en hæmning af nitrit + nitrat produktionen efter tilsætning af fældningsmidlerne. For at se en mere detaljeret beskrivelse gå til appendiks 6.

Princippet bag forsøget var at tilsætte fældningsmidlerne i forskellige koncentrationer (0,01 – 100 mg/L) til rør indeholdende 2 g sediment fra de øverste 2 cm, hvor det antages nitrifikationsbakterierne vil befinde sig. Til hvert rør blev der tilsat ammonium, så der var en startkoncentration på ~220 mg/L. Der blev lavet kontrolrør uden fældningsmidler og rør tilsat det kendte toksiske stof N-Allyltheuarea som en positiv kontrol i koncentrationer fra 0,25-1 mg/L. Prøverne blev henstillet i mørke på et rystebord i 48 timer. Der blev udtaget 5 mL homogen prøve fra hver prøve til tidsskridtene 24 og 48 timer, som blev centrifugeret (5 min. ved 4000 rpm) og filtreret (75 µm) til senere nitrit og nitrat bestemmelse på en autoanalyser af mærket Technican Traacs 800.

Beregning af den procentvise hæmning af nitrifikationen blev udregnet ud fra mængde oxideret kvælstof (nitrit+nitrat), der var dannet i tidsrummet 24 til 48 timer, hvilket resulterede i dosisresponskurver. EC_{10} , EC_{50} og EC_{90} for de to fældningsmidler og positivkontrollen blev fundet ved at lave det bedste fit til de respektive dosisresponskurver vha. den logistiske model og problemløser.

$$\% \text{ hæmning} = \frac{100}{1 + \exp (-(\alpha + \beta \cdot \log(c)))}$$

6.5.2 Hæmning af lysemissionen fra bakterien *Vibrio fischeri*

Toksiciteten af Phoslock™ og aluminiumklorid i form af PAX-XL60 kan bestemmes ud fra stoffernes inhibering af lysemissionen fra den marine bioluminiserende bakterie *Vibrio*

fischeri (*Aliivibrio fischeri* DSM 7151). Metoden er baseret på den internationale standard ISO 11348-1 (2007), som er den mest anvendte toksicitet test.

Oprindeligt var det meningen, at det var aluminiumklorid på formen PAX-XL60, der skulle evalueres i dette projekt, men efter konsultation med Kemira blev PAX-15 valgt i stedet. Dette forsøg blev udført før konsultationen med Kemira, hvorfor det er PAX-XL60 eventuelle hæmmende effekt på lysemissionen fra *Vibrio fischeri*, der er målt og ikke PAX-15's. For at se en mere detaljeret beskrivelse af forsøget gå til appendiks 7.

Princippet bag forsøget var at måle lysemissionen fra bakterien *Vibrio fischeri* ved koncentrationer af hhv. Phoslock™ og PAX-XL60 fra 0,02 til 25 g/L se også appendiks 7. Prøverne blev lavet i mikrotitterplader, hvor lysemissionen kunne aflæses på en Perker Elmer Multilabel Reader ved 20 °C efter hhv. 15 og 30 minutters henstillen. Måling af hæmningen af lysemissionen blev foretaget på både filtrerede og ikke filtrerede opløsninger med fædningsmidler.

Beregning af den procentvise hæmning af lysemissionen blev beregnet for hhv. 15 og 30 minutters henstillen og blev præsenteret som dosisresponskurver. EC_{10} , EC_{50} og EC_{90} for de to fædningsmidler blev fundet ved at lave det bedste fit til de respektive dosisresponskurver vha. den logistiske model og problemløser.

7. Resultater fra evalueringen af fældningsmidlerne

7.1 Indledende karakterisering af tilstanden i Nols sø

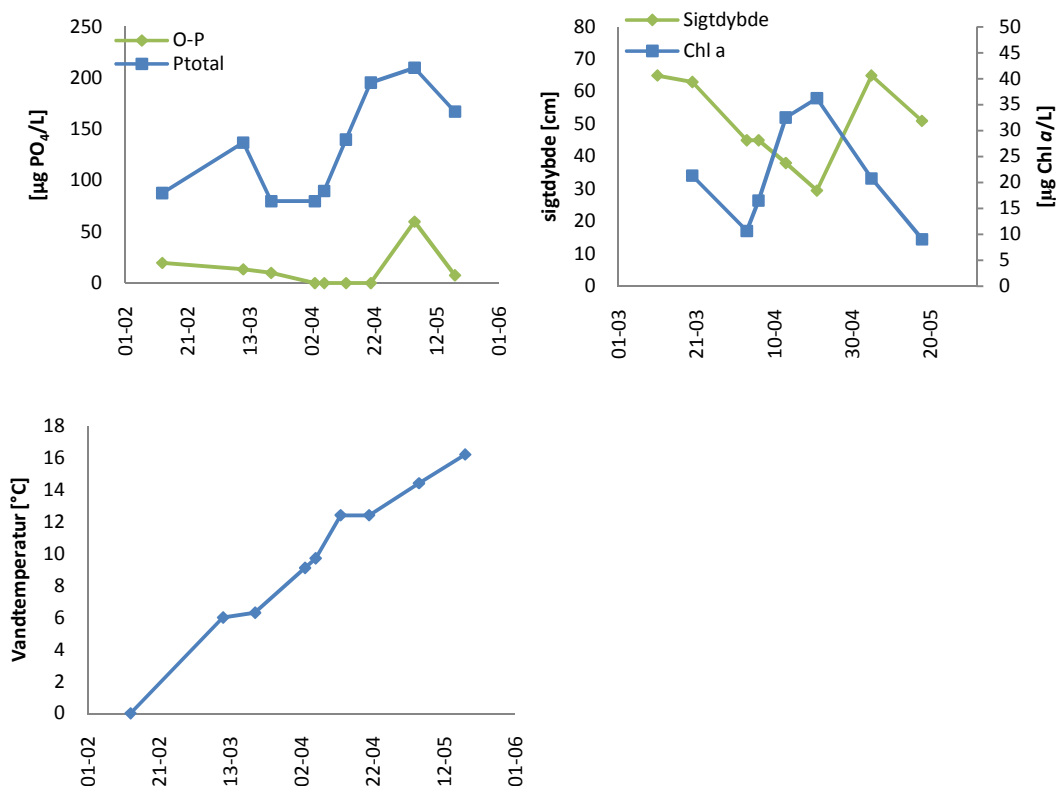
Igennem hele projektperioden med start i feb. 2009 og slutning i midt juni er der løbende målt forskellige vandkvalitets parametre for Nols sø, for at kunne lave en karakterisering af tilstanden i Nols sø.

Hele februar og indtil midt i marts var Nols sø frosset til med et islag på ~8 cm, så dataene fra før d. 13 marts er målt på vandprøver taget, mens der stadig var is på søen. Umiddelbart efter islaget forsvandt, var der alger i søen (Figur 12) med blågrønalgen af typen *Aphanizomenon floc aquae* som den dominerende art. Der var få kiselalger men forholdsvis mange grønalger af typen *Pandorina*. Igennem hele måleperioden var det blågrønalger, der dominerede algesammensætningen i Nols sø.

Midt i maj havde søen en vandtemperatur på ~16 °C og under hele måleperioden var pH mellem 8-9 og ledningsevnen på ~0,04 mS/m.

I starten af marts var der en sigtedybde på ~65 cm, hvorefter sigtedybden faldt kontinuert med stigende Chl. *a* koncentrationer og endte på 29,5 cm i midt april, hvorefter den steg igen (Figur 12). Koncentrationen af ortofosfat i den fotiske zone var på ~20 µg/L umiddelbart efter islaget var smeltet, men faldt i takt med den stigende Chl. *a* koncentration for at ende på 0 µg/L fra slutningen af marts til starten af maj, hvorefter det igen var muligt at måle en koncentration af ortofosfat. Koncentrationen af P_{total} var under hele måleperioden > 80 µg/L (Figur 12).

Ved udløbet af drænrøret til søens sydlige ende blev der d. 5. maj målt en koncentration af ortofosfat på 80 µg/L og en P_{total} på 150 µg/L.

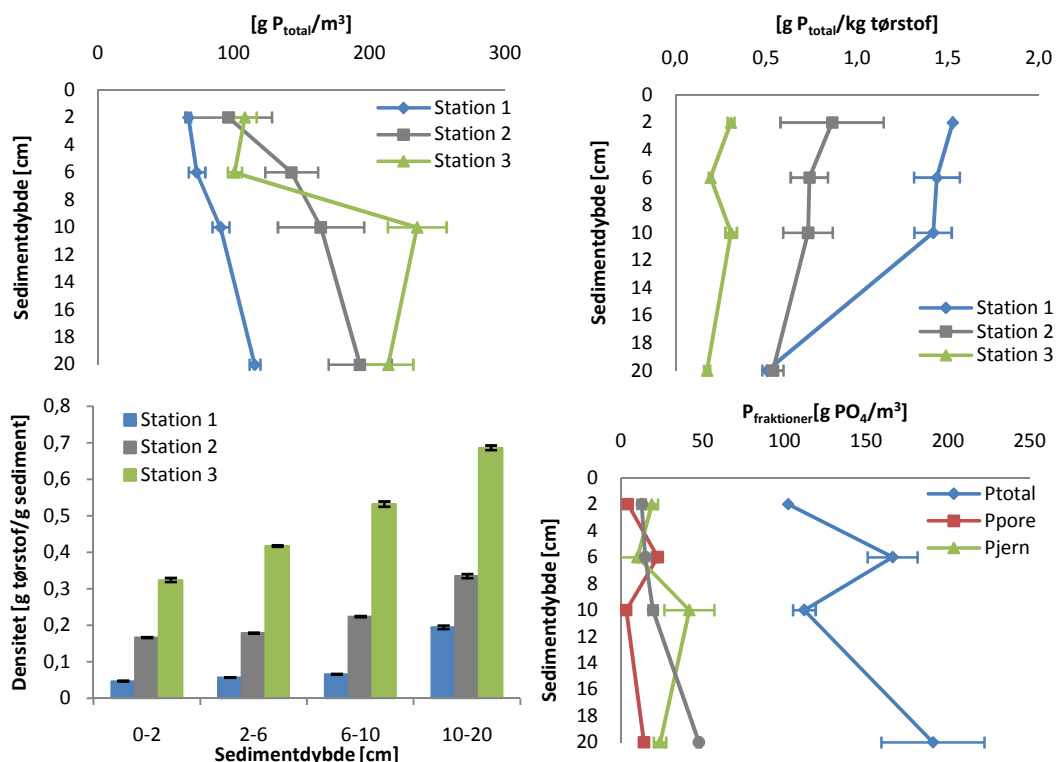


Figur 12. Koncentrationen af P_{total} og O-P (øverst til venstre), sigtedybden og Chl. a koncentration (øverst til højre) og vandtemperaturen (nederst til venstre) målt i den fotiske zone ved mesokosmos-opstillingen i Nols sø i perioden fra februar midt maj 2009.

Laget af kulturslam varierer efter hvor i søen, der måles. I den nordlige ende ved station 1 udgør kulturslamlaget over 30 cm, hvorimod den kun udgør ~15 cm ved station 2 og 3 i søens sydøstlige ende. Densiteten i sedimentet ved station 1 er $< 0,1$ g tørstof/g sediment ned til en sedimentdybde på 10 cm., hvor densiteten ved station 2 og 3 er hhv. en faktor 4 og faktor 8 højere (Figur 13).

Forskellen i densiteten fra de tre stationer har en indflydelse på koncentrationen af $P_{\text{total}}/\text{m}^3$ i sedimentet, hvor station 1 med mindre end $0,1$ g tørstof/ g sediment har den laveste koncentration af $P_{\text{total}}/\text{m}^3$. Hvis det i stedet opgives i g $P_{\text{total}}/\text{kg}$ tørstof er koncentrationen i de øverste 10 cm en faktor 2 højere ved station 1 end ved station 2 og en faktor 5 højere i forhold til station 3 (Figur 13).

Hvis det antages at den mobile P-pulje udgør 40 % af den totale P-pulje i de øverste 10 cm, udgør den mobile P-pulje $3,2$ g PO_4/m^2 , $5,7$ g PO_4/m^2 og $6,2$ g PO_4/m^2 ved hhv. station 1, 2 og 3, hvilket giver ~ 5 g PO_4/m^2 i gennemsnit for søen. Ved måling af de mobile P-fraktioner på sedimentsøjler fra station 2 udgjorde de mobile P-puljer i de øverste 10 cm 39 % af den totale P-pulje (Figur 13). Koncentrationen af P_{porevand} er målt i intervallet $3 - 20$ g/ m^3 i de øverste 10 cm og P_{jern} i intervallet $10 - 40$ g/ m^3 og P_{total} mellem $160 - 200$ g/ m^3 ved station 2 (Figur 13).



Figur 13. På sedimentsøjler udtaget d. 25. februar fra station 1, 2 og 3 blev der målt $g P_{total}/m^3$ (øverst til venstre) og $g P_{total}/kg \text{ tørstof}$ (øverst til højre) i sedimentintervallerne 0-2, 2-6, 6-10 og 10-20 cm. Nederst til højre er opgivet densiteten i de forskellige sedimentintervaller for hhv. Station 1, 2 og 3. Nederst til højre er der vist koncentrationen af de mobile $P_{fraktioner}$ og P_{total} på sedimentsøjler udtaget ved mesokosmos-opstillingen d. 6. april 2009.

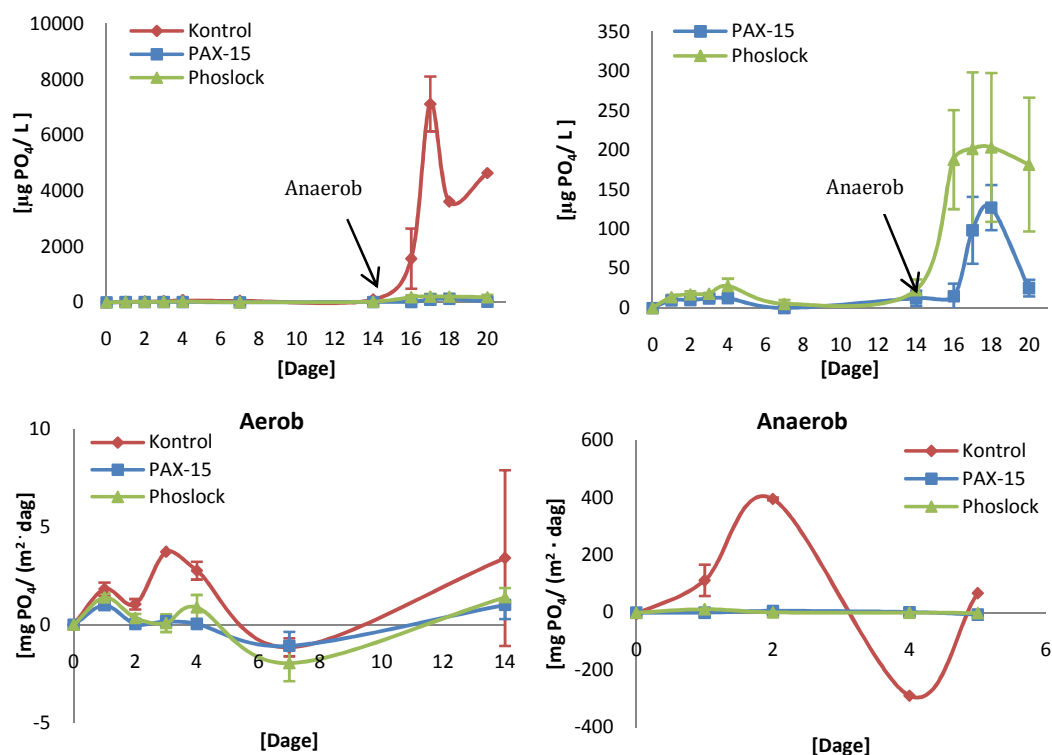
7.2 Effekt af PAX-15 og Phoslock™-tilsætning til sedimentsøjler fra Nols sø

D. 6. april blev der udtaget 8 intakte sedimentsøjler fra Nols sø ved mesokosmos-opstillingen, der skulle bruges til at måle effekten af hhv. Phoslock™ og PAX-15 på frigivelsesraten af fosfat fra sedimentet ved et laboratorieforsøg. Der blev tilsat hhv. 400 g Phoslock™/m² og 22 g Al/m² til hver 3 søjler og de sidste 2 blev brugt som kontrol. Forsøget kørte ved stuetemperatur, hvorfor frigivelsesraterne repræsenterer den potentielle maksimale frigivelsesrate under en sommerperiode ved både aerobe og anaerobe forhold. Ved tilsætningen udgjorde laget af Phoslock™ ~3 mm og laget af aluminiumhydroxider ~1 cm.

Ud fra stigningen i koncentrationen af fosfat i vandfasen, ses det tydeligt, at der frigives mere fosfat fra sedimentet i søjlerne uden fædningsmiddel end søjlerne med. Under aerobe forhold i søjlerne er der ingen signifikant forskel i koncentrationen af fosfat i vandsøjlen mellem søjlerne tilsat Phoslock™ og PAX-15, hvorimod der er en tendens til, at der frigives mere fosfat i søjlerne tilsat Phoslock™ under de anaerobe forhold (Figur 14). Der er en del fluktuationer i de målte koncentrationer af fosfat, som til dels kan tilskrives indstilling af ligevægt mellem vandsøjlen og porevandet, samt en ikke tilfredsstillende omrøring af vandsøjlen. På grund af

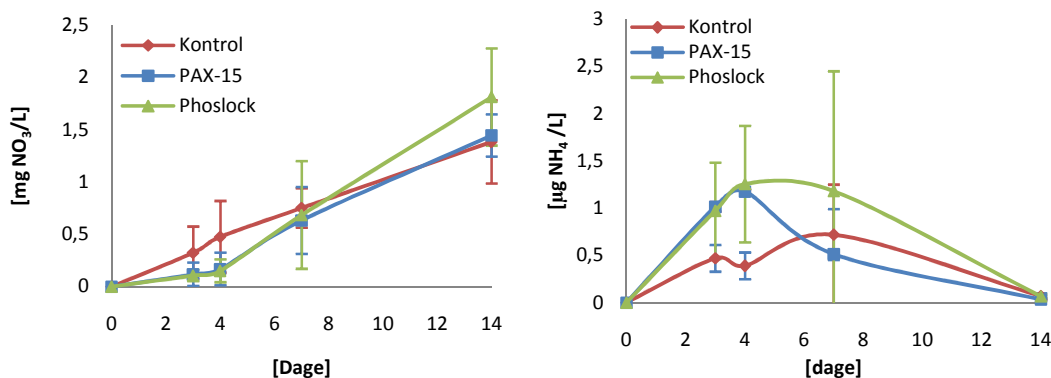
fluktuationerne er det den initiale frigivelsesrate, der henvises til, når frigivelsesraterne fra de 3 scenarier sammenlignes.

Frigivelsesraten af fosfat under aerobe forhold blev i kontrolsøjlerne målt til $\sim 3,5\text{--}4 \text{ mg PO}_4/(\text{m}^2 \cdot \text{dag})$, hvor søjlerne tilsat Phoslock™ og PAX-15 havde en aerob frigivelsesrate på $\sim 1 \text{ mg PO}_4/(\text{m}^2 \cdot \text{dag})$ (Figur 14). Da søjlerne blev gjort anaerobe skete der en markant initial stigning i frigivelsesraten af fosfat i kontrolsøjlerne på ca. en faktor 100, hvorefter raten fluktuerede. I søjlerne tilsat Phoslock™ og PAX-15 er stigningen i frigivelsen af fosfat til vandfasen ikke så markant (Figur 14). Ud fra den initiale stigning i frigivelsesraten er der en forskel på en faktor 40 og en faktor 100 mellem kontrolsøjlerne og søjlerne tilsat hhv. Phoslock™ og PAX-15.



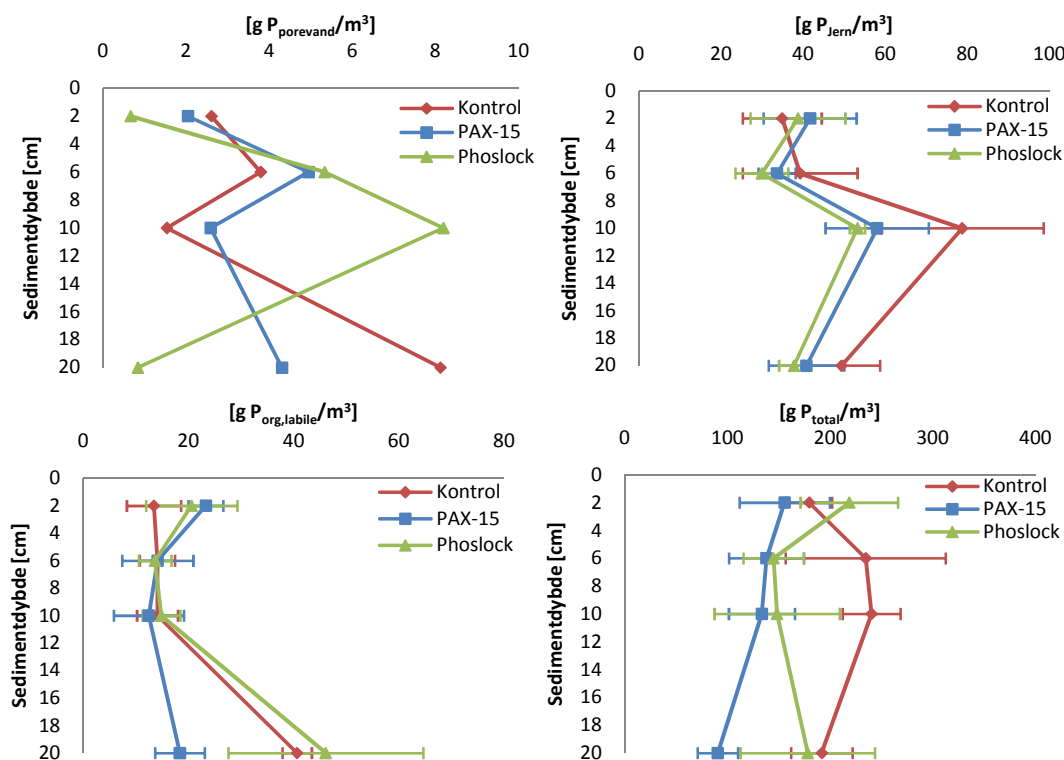
Figur 14. Stigning i koncentrationen af fosfat i vandsøjlen over sedimentet under både aerobe og anaerobe forhold for søjlerne med og uden fældningsmiddel i koncentrationerne 400 g Phoslock™/m² og 22 g Al/m² (øverst til venstre) og det samme kun for søjlerne tilsat fældningsmidler (øverst til højre). Nederst er de beregnede frigivelsesrater af PO₄ under aerobe (nederst til venstre) og anaerobe (nederst til højre) forhold. Vær opmærksom på forskellige skaleringer på Y-aksen

Koncentrationerne af hhv. NH₄, NO₃ og NO₂ blev også målt i vandsøjlen, for at undersøge hvorvidt tilsætningen af Phoslock™ og PAX-15 havde en inhiberende effekt på nitrifikationen i sedimentet (Figur 15). Der er ikke målt nogen signifikant forskel i hverken koncentrationen af NO₃ eller NH₄ i vandsøjlen imellem de 3 scenarier. Ved alle 3 scenarier blev der målt en stigning i koncentrationen i NO₃ og en tilsvarende reduktion i koncentration af NH₄.



Figur 15. Koncentration af NO_3 (venstre) og NH_4 (højre) målt i vandsøjlen i sedimentsøjlerne, mens de stadig var aerobe.

Ved opskæring af sedimentsøjlerne er der ikke målt nogen signifikant forskel i koncentrationen P_{jern} og $P_{\text{org, labile}}$ i de øverste 10 cm af sedimentet fra hhv. kontrol, Phoslock™ og PAX-15 søjlerne (Figur 16). Der er generelt en stor standardafvigelse på måledataene, og det ikke muligt at sige, om der er en signifikant forskel i koncentrationen af P_{total} mellem kontrolsøjlerne og søjlerne tilsat enten Phoslock™ eller PAX-15 (Figur 16).



Figur 16 Fordeling af hhv. P_{porevand} , P_{jern} , $P_{\text{org, labile}}$ og P_{total} i anaerobe sedimentsøjler tilsat hhv. Phoslock™ og PAX-15. Der er trippel-bestemmelse på alle data med undtagelse af koncentrationerne af fosfat i porevandet pga. Tidslige og mængdemæssige begrænsninger i målemetoden.

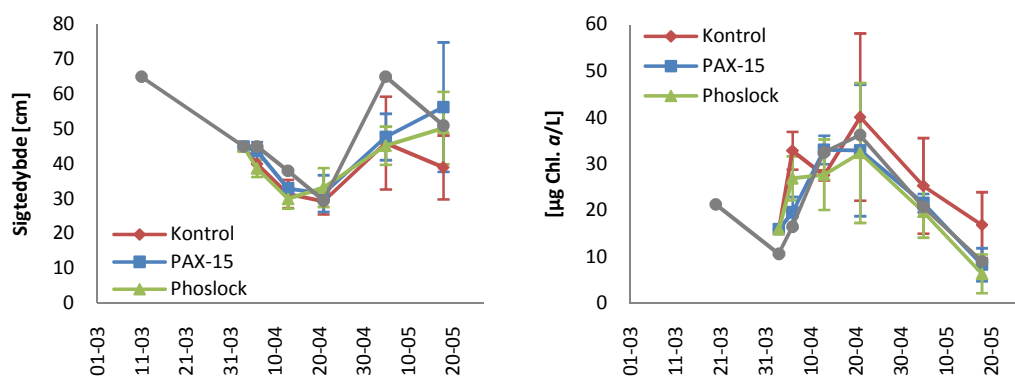
Da det ikke var muligt at lave trippel-bestemmelse på P_{porevand} -koncentrationerne, kan det ikke med sikkerhed siges, at der er en signifikant forskel mellem de 3 scenarier. Der er en tendens til, at der er en lavere koncentration af fosfat i porevandet i de øverste 2 cm af sedimentsøjlerne, hvor der er tilsat Phoslock™ i forhold til de 2 andre scenarier (Figur 16). Generelt ligger koncentrationen af P_{porevand} for alle 3 scenarier i et interval fra 0,5 – 8 g /m³.

7.3 Effekt af PAX-15 og Phoslock™-tilsætning til mesokosmos-opstilling i Nols sø

For at evaluere hvor effektiv en tilsætning af fædningsmiddel i form af enten PAX-15 eller Phoslock™ vil være i Nols sø, blev der udført et *in situ*-forsøg med tilsætning af fædningsmidlerne til en mesokosmos-opstilling i søen. Fædningsmidlerne blev tilsat i koncentrationerne 400 g Phoslock™/m² og 22 g Al/m². Dette afsnit omhandler både resultater fra måling af vandkvalitetsdata i den fotiske zone samt måling af den potentielle maksimale frigivelsesrate under aerobe og anaerobe forhold på sedimentsøjler fra mesokosmos-opstillingen 1 måned efter tilsætning af fædningsmidlerne.

7.3.1 Effekt på vandkvaliteten

D. 3. april blev fædningsmidlerne tilsat mesokosmos-opstillingen, og på dette tidspunkt var der allerede en betydelig algeopblomstring i søen. Der blev ikke observeret en forbedring af sigtedybden umiddelbart efter tilsætning af fædningsmidlerne. Koncentrationen af Chl. *a* var ved tilsætningen ~10 µg/L i søen og ~16 µg/L i mesokosmos-opstillingen. Gennem hele måleperioden er der ikke målt nogen signifikant forskel mellem de 3 mesokosmos-scenarier samt søen. For alle 3 scenarier og søen er der målt den højeste Chl. *a* koncentration d. 20. april, hvorefter koncentrationen faldt. Der er en tendens til, at koncentrationen af Chl. *a* i kontrolscenarierne ikke falder lige så markant, som i de 2 andre mesokosmos-scenarier. Ændringer i sigtedybden følger ændringerne i Chl. *a* koncentrationen, med den laveste sigtedybde midt i april på ~30 cm (Figur 17).



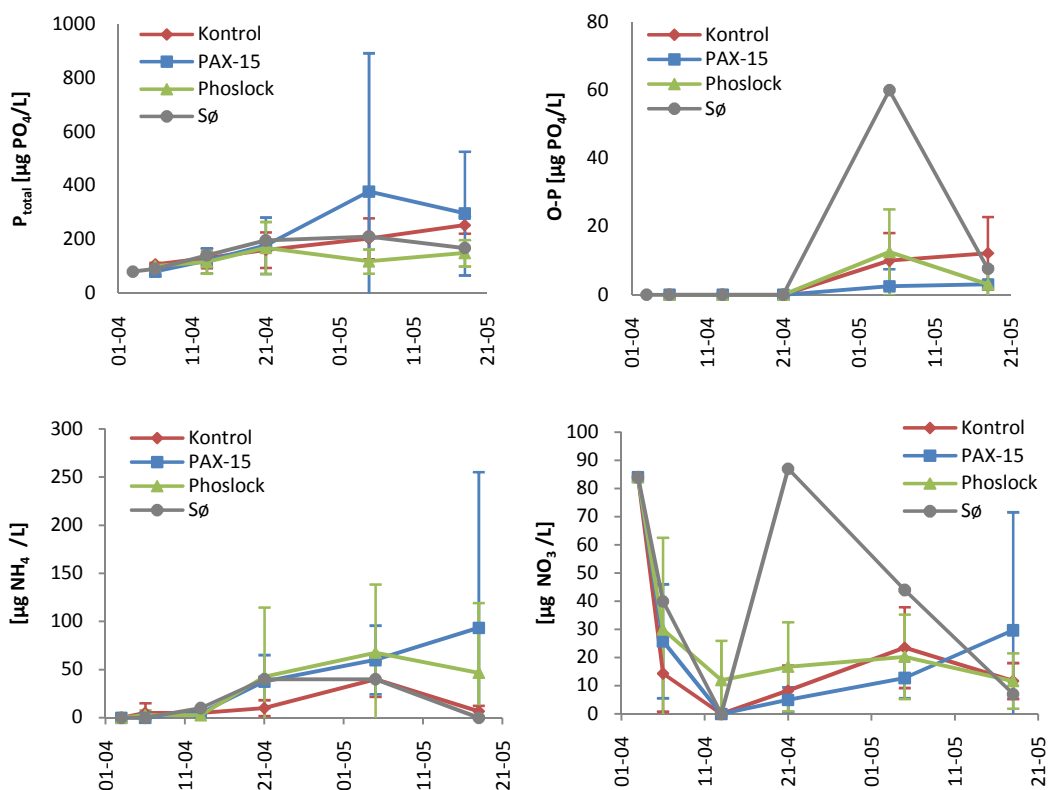
Figur 17. Sigtdybde og Klorofyl *a*-koncentrationen i mesokosmos-opstillingen og søen før og efter tilsætning af fædningsmidler i mesokosmos-opstillingen (3. april 2009). For alle scenarier, undtagen søen, er de viste værdier baseret på middelværdien for 4 mesokosmer.

Der er ikke målt en forskel i algesammensætningen mellem de 3 scenarier i mesokosmos-opstillingen samt søen under projektperioden.

PH blev målt løbende i alle scenarierne og lå for alle mesokosmos-scenarierne og søen mellem 8 og 9. Data fra pH-målingerne kan ses på Cd-rommen.

Ved måling af hhv. ortofosfat, P_{total}, NH₄, NO₃ og NO₂ i den fotiske zone, er der ikke målt nogen signifikant forskel mellem de 3 mesokosmos-scenarier samt søen, hvilket til dels skyldes de store standardafvigelser (Figur 18). Der er en tendens til, at koncentrationen af P_{total} følges af

for de 4 scenarier indtil starten af maj, hvor koncentrationen i mesokosmerne tilsat PAX-15 bliver højere (Figur 18). Dette understøttes af tendensen i koncentrationen af ortofosfat, hvor der er en tendens til at koncentrationen i mesokosmerne tilsat PAX-15 er lavere fra starten af maj end for de andre scenarier. D. 5. maj er der målt en ortofosfatkoncentration på $\sim 60 \mu\text{g/L}$ i søen, hvilket er minimum en faktor 6 højere end for de andre scenarier i mesokosmos-opstillingen. D. 5. maj blev der samtidig målt en koncentration af ortofosfat ud fra dræntilløbet på $80 \mu\text{g/L}$ (jf. Afsnit 3). D. 18. maj er ortofosfatkoncentrationen i søen faldet til samme niveau som i de andre scenarier (Figur 18).



Figur 18 P_{total} , O-P, NH_4 og NO_3 -koncentrationer i mesokosmos-opstillingen og søen før og efter tilsætning af fældningsmidler (3. april 2009). For alle scenarier, undtagen søen, er de viste værdier baseret på middelværdien for 4 mesokosmer.

For alle scenarier og søen er der en stigende koncentration af ammonium igennem måleperioden, hvor den er mest stigende for PAX-15 og PhoslockTM scenarierne, dog uden at kunne sige, der er en signifikant forskel mellem scenarierne. Koncentrationen af nitrat er på $80 \mu\text{g/L}$, da fældningsmidlerne blev tilsat og falder for alle scenarierne indtil midt april, hvorefter koncentration stiger igen. D. 20. april er der registreret en markant stigning i nitratkoncentrationen i søen, der er minimum en faktor 8 højere end for de andre scenarier, men koncentrationen falder efterfølgende til samme koncentrationsinterval som de andre scenarier (Figur 18).

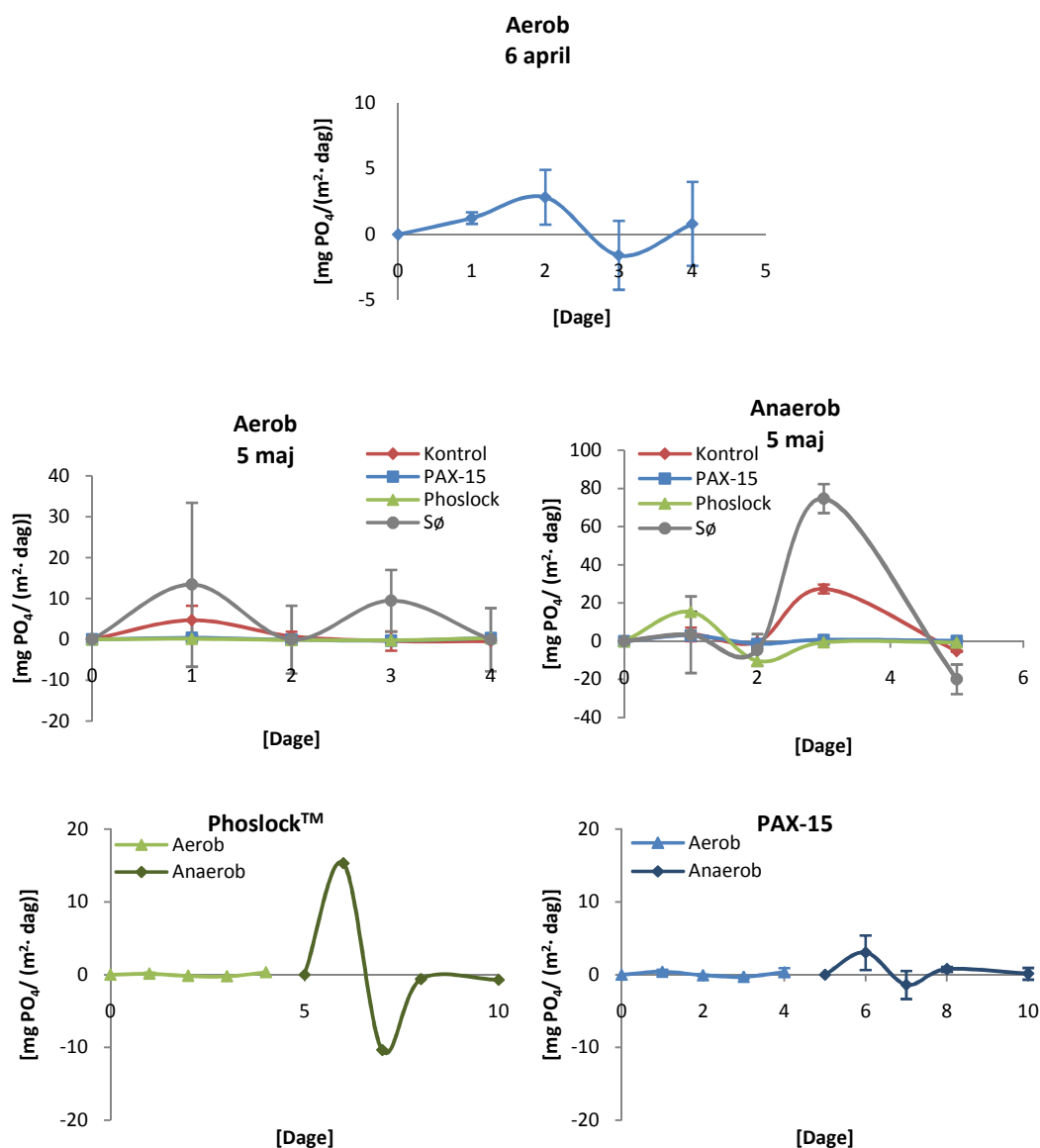
7.3.2 Effekt på frigivelsesraten af fosfat fra sedimentet

d. 6. april umiddelbart efter mesokosmos-opstillingen stod færdig, blev der udtaget intakte sedimentsøjler i søen omkring opstillingen til bestemmelse af frigivelsesraten af fosfat fra sedimentet. d. 5. Maj blev der udtaget sedimentsøjler fra de fire scenarier, sø, kontrol, PAX-15, Phoslock™ til bestemmelse af fældningsmidlernes indflydelse på den maksimale potentielle frigivelsesrate af fosfat fra sedimentet i mesokosmos-opstillingen ved både aerobe og anaerobe forhold.

Før der blev tilsat fældningsmiddel til mesokosmos-opstillingen var der en frigivelsesrate af fosfat fra sedimentet i Nols sø på $\sim 2,8 \text{ mg PO}_4/(\text{m}^2 \cdot \text{dag})$ (Figur 19). 1 måned efter er den initiale frigivelsesrate i søen steget til $\sim 13 \text{ mg PO}_4/(\text{m}^2 \cdot \text{dag})$ (Figur 19). Samtidig er den initiale frigivelsesrate på $\sim 4,7 \text{ mg PO}_4/(\text{m}^2 \cdot \text{dag})$ fra sedimentet i kontrollerne i mesokosmos-opstillingen, som var afskåret fra de eksterne kilder. Der kan ikke siges at være en signifikant forskel i den initiale aerobe frigivelsesrate for kontrol og sø scenariet pga. de store standardafvigelser.

Sedimentet fra mesokosmerne tilsat PAX-15 og Phoslock™ har 1 måned efter tilsætning af fældningsmidlerne en aerob frigivelsesrate af fosfat, der er ca. hhv. en faktor 7 og faktor 19 lavere end før tilsætningen (Figur 19). Umiddelbart efter søjlerne er gjort anaerobe er der en initial frigivelsesrate i søjlerne tilsat Phoslock™ på $\sim 15 \text{ mg PO}_4/(\text{m}^2 \cdot \text{dag})$, mens søjlerne tilsat PAX-15 kun stiger til $\sim 3 \text{ mg PO}_4/(\text{m}^2 \cdot \text{dag})$. I begge tilfælde optages den frigivne fosfat hurtigt igen og raten forbliver i resten af måleperioden negativ eller $< 0,1 \text{ mg PO}_4/(\text{m}^2 \cdot \text{dag})$ både i søjlerne tilsat Phoslock™ og PAX-15 (Figur 19).

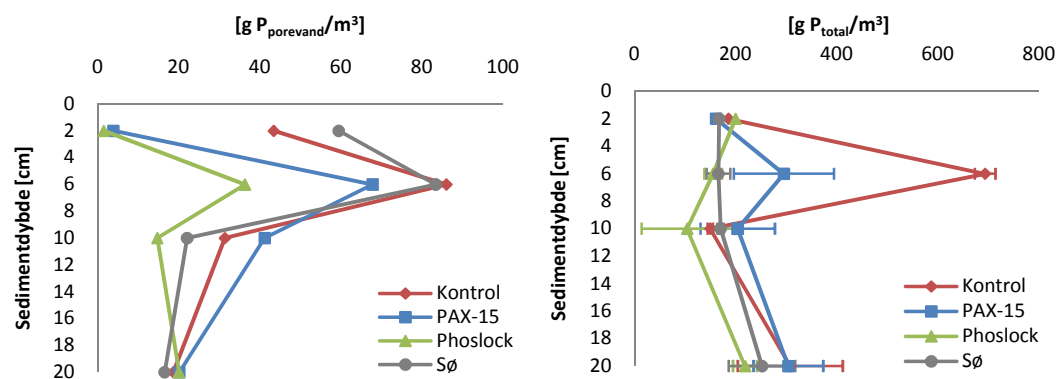
Både søjlerne fra søen og kontrollerne i mesokosmos-opstillingen har en sen reaktion på de anaerobe forhold i søjlerne. Herefter er der målt en initial frigivelsesrate på $75 \text{ mg PO}_4/(\text{m}^2 \cdot \text{dag})$ og $27 \text{ mg PO}_4/(\text{m}^2 \cdot \text{dag})$ for hhv. sø og kontrol scenariet (Figur 19).



Figur 19. Den aerobe frigivelsesrate af fosfat fra intakte sedimentsøjler udtaget i Nols sø omkring mesokosmos-opstillingen d. 6. april (øverst). Ca. 1 måned efter in situ-tilsætning af fældningsmidlerne blev der udtaget sedimentsøjler fra de 3 scenarier og søen, hvorpå den aerobe (midten til venstre) og anaerobe (midten til højre) frigivelsesrate af fosfat blev bestemt. Vær opmærksom på forskellen i skaleringen på Y akserne. De to nederste grafer er zoomet ind på frigivelsesraterne for sedimentsøjler tilsat hhv. Phoslock™ (nederst til venstre) og PAX-15 (nederst til højre) ved aerobe og anaerobe forhold.

Ved opskæring af sedimentsøjlerne blev koncentrationen af P_{porevand} og P_{total} bestemt i sedimentintervallerne 0-2, 2-6, 6-10 og 10-20 cm. Som tidligere nævnt er der ikke trippelbestemmelse på koncentrationen af P_{porevand} , hvorfor der kun kan tales om en tendens i stedet for en signifikant forskel i de målte koncentrationer af P_{porevand} . Søjlerne tilsat PAX-15 og Phoslock™ havde i de øverste 6 cm en tendens til en lavere koncentration af P_{porevand} end søjlerne fra søen og kontrollerne (Figur 20). Der er ikke nogen signifikant forskel i P_{total}

koncentrationen ned igennem sedimentet imellem de 4 scenarier med undtagelse af søjlerne fra kontrollen i dybden 2-6 cm, hvor koncentrationen når op på $\sim 700 \text{ g PO}_4/\text{m}^3$.

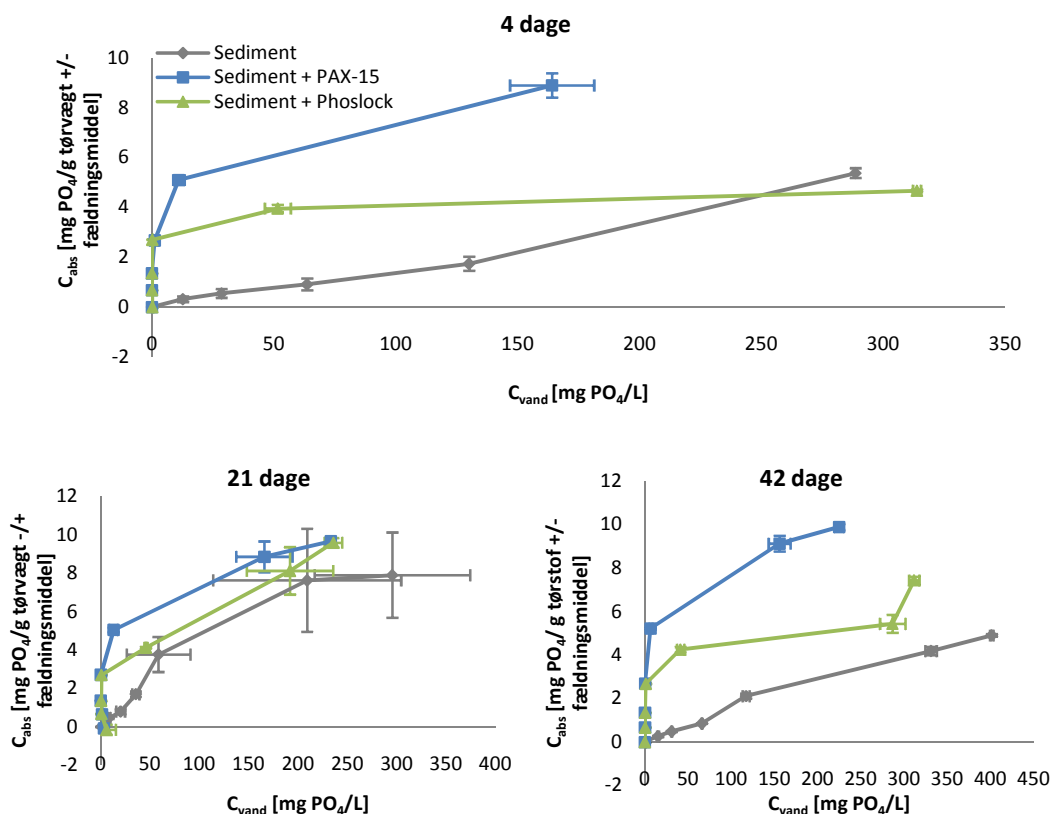


Figur 20. Efter frigivelsesraten af fosfat er bestemt på søjlerne fra de 4 scenarier, blev søjlerne skåret op og der blev bestemt P_{porevand} (venstre) og P_{total} (højre) i sedimentintervallerne 0-2, 2-6, 6-10 og 10-20 cm.

7.4 Ændring i adsorptionskapacitet over tid

Ændringen af PhoslockTM og PAX-15's adsorptionskapacitet over tid er undersøgt ved koncentrationer af fædningsmidlerne på hhv. $400 \text{ g Phoslock}^{\text{TM}}/\text{m}^2$ og $50 \text{ g Al}/\text{m}^2$, hvilket svarer til et molært forhold mellem Al og den mobile P-pulje i de øverste 10 cm af sedimentet på 10:1.

I Figur 21 er der vist adsorptionskurver for sedimentet og sediment + fædningsmiddel til aldringstrinene 4, 21 og 42 dage. Til alle aldringstrinene er der en større adsorptionskapacitet i sedimentet tilsat PAX-15 end i sedimentet alene eller tilsat PhoslockTM (Figur 21).

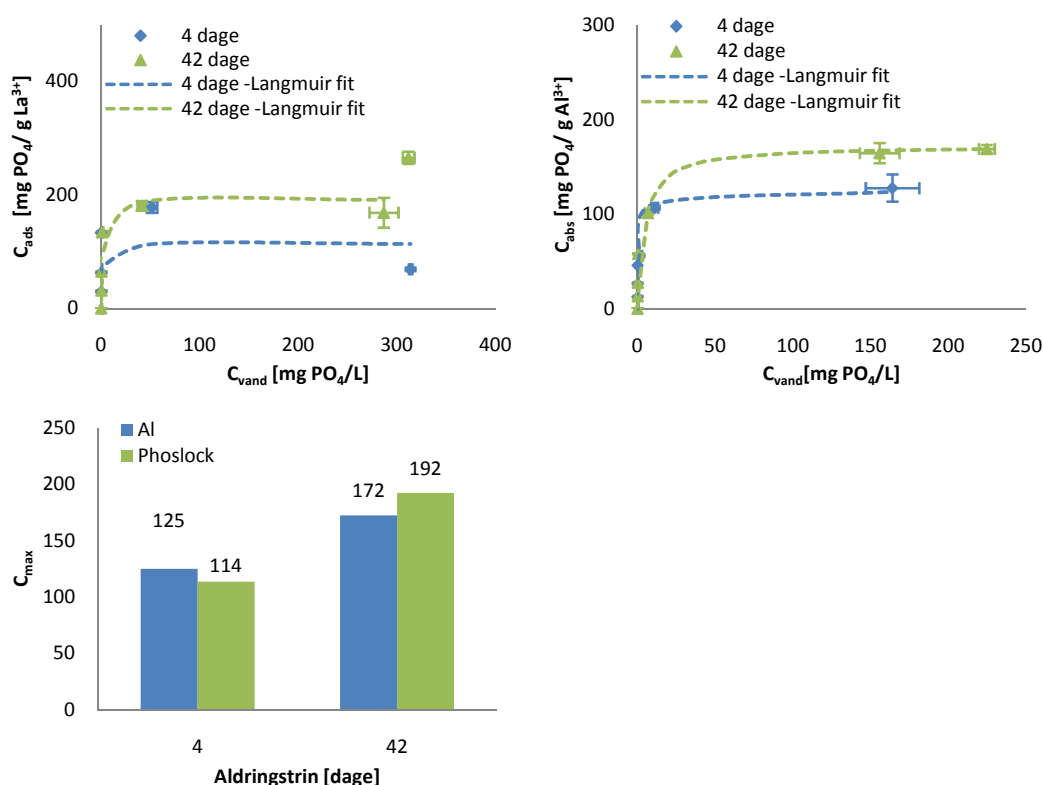


Figur 21. Adsorptionskurver for adsorption af fosfat til hhv. sediment alene og sediment + enten Phoslock™ eller PAX-15. Adsorptionskurverne er for aldringstrinene 4, 21 og 42 dage, hvor sedimentet $\pm$ fældningsmiddel har henstået i en slurry med omrøring ved $\sim 5^\circ\text{C}$.

Til alle aldringstrin er det prøverne tilsat PAX-15, der har den højeste adsorptionskapacitet. Til aldringstrinet 21 dage var magneterne i prøverne slidt ned, og jernet i magneterne var synlige, hvorfor dataene fra dette aldringstrin anses for tvivlsomme og indgår derfor ikke i de videre resultater.

I Figur 21 er det den samlede adsorptionskapacitet for prøverne med sediment $\pm$ fældningsmiddel, der er opgivet. For at finde hvor meget Phoslock™ og PAX-15's adsorptionskapacitet udgør fratrækkes sedimentets adsorptionskapacitet fra adsorptionskapaciteten for sediment + fældningsmiddel (Figur 22). Der er ikke den samme mængde af sediment i prøverne med fældningsmiddel, som i prøverne med sediment alene. Det er derfor nødvendigt at kende, hvor meget sedimentet udgør af tørstofindholdet i sediment + fældningsmiddel i forhold til sediment alene. Phoslock™ er tilsat i pulverform i forholdet $\sim 266 \text{ mg Phoslock}^\text{TM}$ pr g våd sediment, og sedimentet er fundet til at have en densitet på $\sim 400 \text{ mg tørstof/g sediment}$, hvorfor forholdet mellem mængde tørstof og mængde Phoslock™ er fundet til $\sim 1,5:1$.

PAX-15 er tilsat som en væske, hvorfor mængden af tørstofindholdet, der udgøres af sedimentet i sediment + PAX-15 -prøverne må bygge på antagelser om, at aluminium primært har dannet $\text{Al}(\text{OH})_3$ i hydrolyseprocessen. Der er tilsat $345 \mu\text{L PAX-15/g vådt sediment}$, hvilket, ud fra antagelserne om primært dannelse af $\text{Al}(\text{OH})_3$, medfører et forhold på 6,8:1 mellem mængde tørstof og mængde $\text{Al}(\text{OH})_3$. Dette forhold medindregnes når adsorptionskapaciteten fra sedimentet trækkes fra sediment + fældningsmiddel (Figur 22).



Figur 22. Adsorptionskurver for hhv. Phoslock™ (øverst til venstre) og PAX-15's adsorptionskapacitet (øverst til højre) af fosfat til aldringstrinene 4 og 42 dage. Adsorptionskapaciteten er for begge fældningsmidler opgivet pr g aktivt stof. De fittede kurver er beregnet ud fra princippet bag Langmuir isotermer. Nederst til venstre er opgivet den maksimale adsorptionskapacitet, C_{max} til aldringstrinene 4 og 42 dage.

Adsorptionskurverne for både Phoslock™ og PAX-15 stemmer overens med princippet bag Langmuir isotermer jf. appendiks 5. Overensstemmelsen mellem de fittede adsorptionskapaciteter og de målte er for både Phoslock™ og PAX-15 bedre, når der ses bort fra den laveste målte værdi (Tabel 5).

Adsorptionskapaciteten er steget fra aldringstrinet 4 dage i forhold til 42 dage for både Phoslock™ og PAX-15. For Phoslock™ stiger den maksimale adsorptionskapacitet, C_{max} med 40 % og for Pax-15 med 27 % (Figur 22).

Tabel 5. Relativ RMSE mellem de målte data og den fittede Langmuir isotherm. Relativ RMSE* er beregnet uden at tage det laveste målepunkt med.

		4 dage	42 dage
Phoslock™	Relativ RMSE	98,7	19,8
	Relativ RMSE*	0,5	0,33
PAX-15	Relativ RMSE	0,7	3,8
	Relativ RMSE*	0,6	0,5

7.5 Toksicitet

Phoslock™ og PAX-15 er blevet undersøgt for eventuelle toksiske bivirkning ved hjælp af 2 standardiserede toksicitetstests: A effekt på nitrifikationsraten i søsediment fra Nols sø jf. ISO 9509 (2006) samt B effekt på aktiviteten af den luminiserende bakterie *Vibrio fischeri* jf. ISO 11348-1 (2007). Resultaterne fra begge undersøgelser udtrykkes vha. dosisresponskurver og EC-værdier. Toksicitetsforsøgene blev udført tidligt i projektførløbet inden det blev besluttet at bruge PAX-15 i stedet for PAX-XL60. Der er derfor nogle tokstest, der er udført med PAX-XL60 og andre med PAX-15.

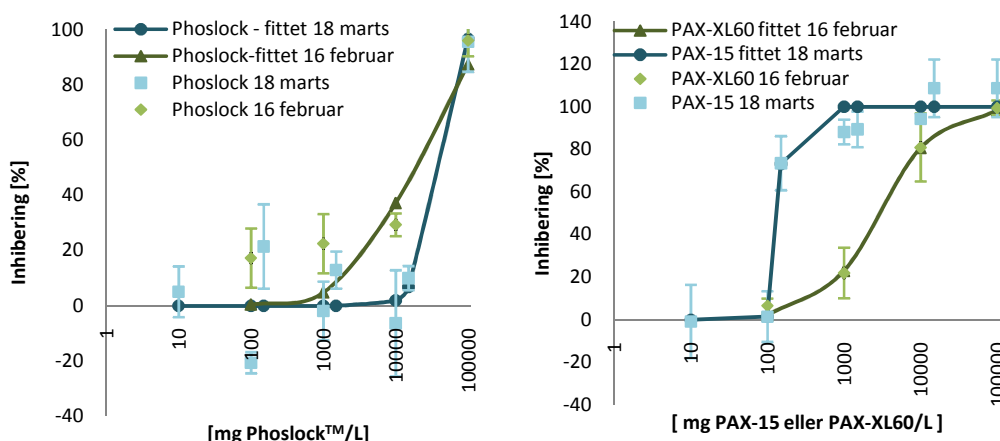
7.5.1 Toksisk effekt overfor bakterien *Vibrio fischeri*

Der blev ikke målt nogen signifikant inhibering af lysemissionen fra bakterien *Vibrio fischeri* for hverken Phoslock™ eller aluminiumklorid på formen PAX-XL60 ved de filtrerede og ikke filtrerede prøver. Forsøget blev udført for koncentrationer af fældningsmidlerne mellem 0,02 og 25 g fældningsmiddel/L.

Der var en minimal inhibering ~1 % af lysemissionen på de "ikke filtrerede Phoslock™ prøver, hvilket tilskrives opløsningens grumsede farve. Resultaterne fra forsøget kan findes på den vedlagte Cd-rom.

7.5.2 Toksisk effekt overfor nitrifikationen

Måling af fældningsmidlernes hæmmende effekt på sedimentets nitrifikation blev bestemt ved to laboratorieforsøg med ca. 1 måneds mellemrum, og resulterede i dosisresponskurver (Figur 23).



Figur 23. Dosisresponskurver for hhv. Phoslock™ og PAX-15 og PAX-XL60 ved måling af fældningsmidlernes inhibering af nitrifikationsraten i de øverste 2 cm af søsedimentet fra Nols sø. Der er lavet dobbeltbestemmelse på toks.-forsøgene med ca. 1 måneds mellemrum.

Både Phoslock™ og aluminiumklorid på hhv. formen PAX-15 og PAX-XL60 har en inhiberende effekt på nitrifikationsraten i de øverste 2 cm af søsedimentet fra Nols sø (Figur 23). Der er

målt en inhibering af nitrifikationsraten ved de lavest undersøgte koncentrationer på 10 mg/L for både aluminiumklorid og Phoslock™. Der er dog nogle store udsving ved Phoslock™, der både udtrykker hæmning og fremmelse af nitrifikationsraten indtil koncentrationen af Phoslock™ overstiger 1500 mg/L. For både PAX-15 og PAX-XL60 er der kun målt en inhibering af nitrifikationsraten.

Der er en signifikant forskel på toksiciteten af PAX-15 og PAX-XL60 overfor nitrifikationen i søsediment, hvor PAX-15 er den mest toksiske (Figur 23).

De fittede kurver er udregnet vha. en logistisk model og ved brug af problemløser i Excel. Der har været komplikationer i forbindelse med brug af problemløser på den logistiske model, men ud fra de relative RMSE-værdier må det siges kurverne fitter tilfredsstillende (Tabel 6). Den relative RMSE værdi for dosisresponskurven til PAX-15 fra d. 18 marts er relativ høj i forhold til de andre relative RMSE-værdier, hvilket skyldes at den fittede kurve ikke fitter tilfredsstillende til de lave værdier i dosisresponskurven.

Tabel 6. Relativ RMSE mellem målte og fittede data til dosisresponskurverne.

Dato og teststof	Relativ RMSE
Phoslock 16. feb.	0,64
Phoslock 18. marts	0,92
PAX-XL60 16. feb.	0,34
PAX-15 18. marts	0,36

Da både PAX-XL60 og PAX-15 er signifikant mere toksiske end Phoslock™ overfor nitrifikationsraten i søsediment fra Nols sø, er de beregnede EC₁₀, EC₅₀ og EC₉₀-værdier tilsvarende lave for PAX-15 og PAX-XL60 i forhold til Phoslock™ (Tabel 7).

Tabel 7. Beregnede EC-værdier for hhv. Phoslock™, PAX-15 og PAX-XL60's inhiberende effekt på nitrifikationsraten i de øverste 2 cm af søsedimentet fra Nols sø. EC-værdierne er beregnet ud fra ligningen til de fittede dosisresponskurver. EC-værdierne er både opgivet i g/L og g/m².

Teststof	Koncentration	EC ₁₀	EC ₅₀	EC ₉₀
Phoslock™	[g Phoslock™/L]	17,12	34,32	68,79
	[g Phoslock™/m ²]	~515	~1032	~2069
	[g PAX-15/L]	0,12	0,14	0,16
PAX-15	[g Al/m ²]	~0,35	~0,41	~0,46
	[g PAX-XL60/L]	0,86	4,67	25,45
PAX-XL60	[g Al/m ²]	~1,2	~9	~61,2

8. Diskussion

Diskussionen vil tage udgangspunkt i den økologiske tilstand i Nols sø, samt resultaterne fundet ved evaluering af Phoslock™ og PAX-15 sammenlignet med tidligere undersøgelser. Slutteligt sættes de to fældningsmidler op imod hinanden til en endelig vurdering af restaureringsinitiativer til Nols sø.

8.1 Den økologiske tilstand i Nols sø

Selvom Nols sø ved Saltum i Nordjylland har opnået en reduktion på 65 % i koncentrationen af P_{total} i vandfasen efter afskæring af spildevandstilførslingen i 1978, er der stadig kraftige forekomster af algeopblomstringer i søen i foråret 2009. I Vandrammedirektivet arbejdes der med 5 forskellige økologiske kvalitetsklasser (høj, god, moderat, ringe og dårlig), hvor søerne som minimum skal opfylde en god økologisk tilstand inden udgangen af 2015 (Søndergaard *et al.*, 2003). I Danmark er det foreslået at anvende 6 typer af indikatorer til bestemmelse af søers økologisk kvalitet: fisk, undervandsplanter, planteplankton, dyreplankton, bunddyr og vandkemi se appendiks 8. Der er ikke målt for alle disse parametre i Nols sø, men på baggrund af middelværdierne af hhv. sigtedybde, Chl. *a*, P_{total} og pH målt i projektperioden, kan der gives et groft overslag på den økologiske tilstand (Tabel 8).

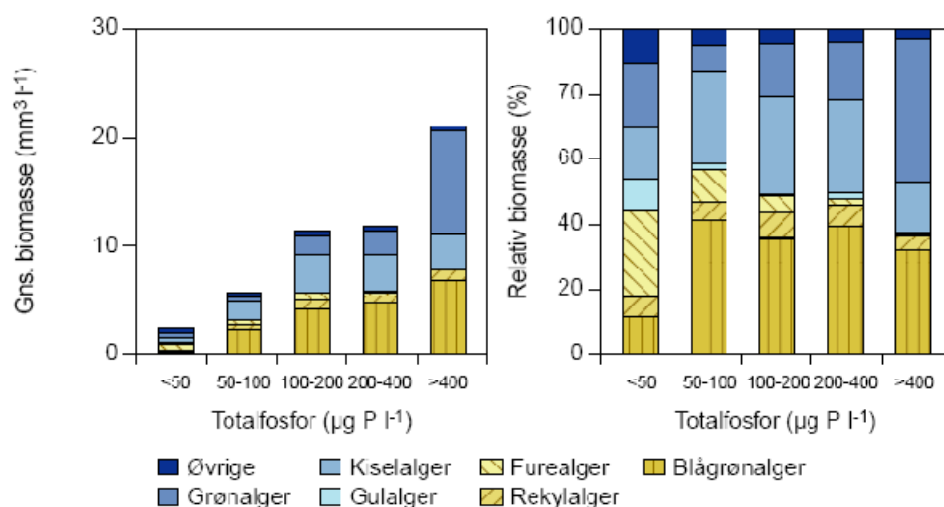
Tabel 8. Middelværdier for sigtedybde, koncentrationen af Chl. *a* og P_{total} i den fotiske zone samt pH over måleperioden marts til midt maj 2009 holdt op imod kriterierne for hhv. moderat, dårlig og ringe økologisk tilstand for lavvandede søer (Søndergaard *et al.*, 2003).

Parametre	Nols sø	Økologisk tilstand		
		Moderat	Dårlig	Ringe
Sigtedybde [m]	0,5	1,7-1	1-0,87	> 0,69
Chl. <i>a</i> [$\mu\text{g/L}$]	21	13-22	22-56	56-90
P_{total} [$\mu\text{g/L}$]	147	< 100	< 200	> 200
pH	8,6	< 8	8-8,1	8,1-8,2

Ud fra de 4 parametre er der en tendens til, at den økologiske tilstand i Nols sø kan tilskrives at være dårlig. Der kan ikke kvantificeres en entydig økologisk tilstand af Nols sø, hvilket til dels skyldes, at kvalificeringen er baseret på middelværdier af parametrene målt i foråret 2009. Normalt kvalificeres der så vidt muligt ud fra middelværdier målt henover sommeren, hvor det kan forventes, at koncentrationen af især P_{total} og Chl. *a* vil være højere, hvilket ydermere understøtter som minimum en økologisk dårlig tilstand i Nols sø.

Dette understøttes yderligere af algesammensætningen observeret i Nols sø under projektperioden, hvor søen primært var domineret af blågrønaler af den toksiske art *Aphanizomenon floc aquae*, og grønalgen *Pandorina*, hvilket begge er kendetegnende for eutrofe søer (Søndergaard *et al.*, 2003). Generelt vil biomassen af grønaler og blågrønaler blive mere dominerende med stigende koncentrationer af P_{total} (Figur 24) (Søndergaard *et al.*, 2003). I projektperioden er der målt en gennemsnitlig P_{total} på 147 $\mu\text{g/L}$, hvormed søen ud fra

Søndergaard *et al.*, 2003 burde være domineret af blågrønalger og kiselalger i stedet for blågrønalger og grønalger. Hvorfor dette ikke er observeret i Nols sø, kan evt. forklares med den tidlige opblomstring og dominans af blågrønalger i marts.



Figur 24. Planteplanktonets biovolumen (venstre) og sammensætning (højre) i relation til totalfosfor (Søndergaard *et al.*, 2003).

8.1.1 Den mobile P-pulje i sedimentet

Der er fundet en mobil P -pulje i de øverste 10 cm af sedimentet i Nols sø på gennemsnitlig 5 g/m², hvor den mobile P -pulje er fundet højest i søens sydlige ende. Sammenlignet med andre danske søer, der har fået tilsat fældningsmiddel til reducere af den interne belastning, ligger koncentrationen af P_{mobil} i den lave ende (Tabel 9).

Tabel 9. Koncentrationer af den interne mobile P-pulje i de øverste 10 cm af sedimentet i søer, hvor der tidligere er brugt fældningsmiddel i form af aluminiumklorid.

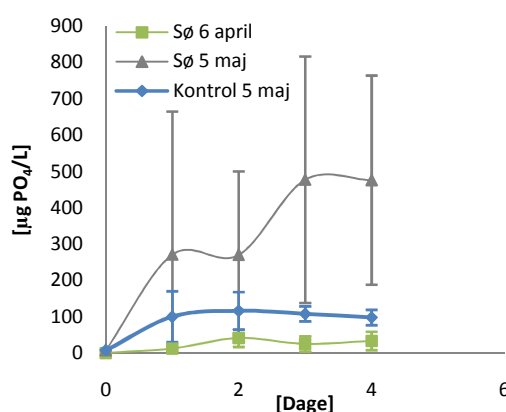
Sø	P _{mobil} g/m ²	Areal ha	Reference
Nols sø	5	2,4	-
Frederiksborg Slotssø*	12,1	22,3	Liboriussen <i>et al.</i> , 2007b
Sønderby Sø	14,6	8	Reitzel <i>et al.</i> , 2003
Utterslev Mose	5	57	Blichfeldt, 2007
Vedsted Sø	3,1	8	Liboriussen <i>et al.</i> , 2007b

* Koncentrationen af P_{mobil} er beregnet ud fra opgivet mængde aluminium tilsat, det molære forhold samt arealet af søen

P_{jern} udgør kun 10 % af den totale P pulje i de øverste 6 cm i sedimentet i Nols sø, hvilket er i det samme interval som fundet i Utterslev Mose, P_{jern} ~16 %, hvorimod P_{jern} udgør ca. 1/3 af den totale Pulje i de øverste 6 cm i Sønderby Sø (Reitzel *et al.*, 2003, Blichfeldt, 2007). Det må derfor antages, at søer som Nols sø og Utterslev Mose har en mindre frigivelse af fosfat under anaerobe bundforhold end søer som Sønderby Sø, hvor ca. 1/3 af fosforen i de øverste 6 cm er bundet i jernforbindelser.

8.1.2 De eksterne kilders indflydelse

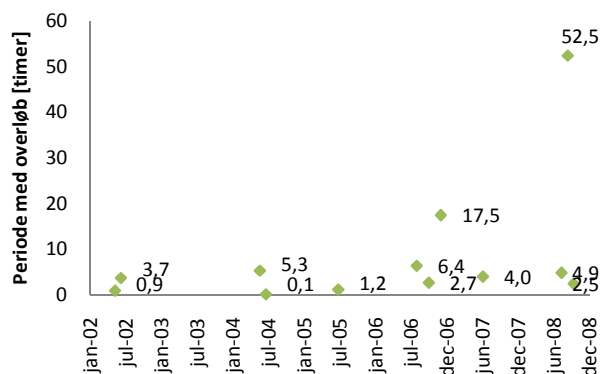
Ved sammenligning af vandkvaliteten og frigivelsesraten af fosfat fra sediment udtaget i søen og sediment udtaget i kontrol-mesokosmerne, som var isoleret fra de eksterne kilder, var der en klar tendens til, at de eksterne kilder har en indflydelse på Nols søs vandkvalitet. Forsøget har på nuværende tidspunkt kun kørt i lidt over en måned, hvilket kan forklare, hvorfor der endnu ikke er set en forskel i vandkvaliteten mellem søen og kontrol-mesokosmerne. Derudover er der allerede efter 1 måned målt en frigivelsesrate af fosfat i søen, der er ~75 % højere end fra sedimentet i kontrol-mesokosmerne (Figur 25). Det må derfor antages, at de eksterne kilder medfører en stigning i den mobil P-pulje i Nols sø, enten indirekte ved tilførsel af ortofosfat eller direkte ved tilledning af fosfat bundet til f.eks. letomsætteligt organisk materiale.



Figur 25. Ændring i koncentration af PO_4 målt i vandsøjlen i intakte sedimentsøjler udtaget fra søen ved mesokosmos-opstillingen hhv. d. 6. april og 5. maj samt sedimentsøjler udtaget d. 5. maj fra en mesokosmos, hvor der ikke er tilsat fældningsmiddel.

Saltum bys overløbsbygværk er fundet til at være én af de dominerende eksterne kilder til Nols sø. I 2008 medførte ekstreme regnhændelser overløb fra Saltum bys overløbsbygværk til Nols sø på i alt 60 timer (Figur 26). Fra et mindre byområde som Saltum kan overløbshastigheden forventes at ligge omkring 100-150 L/sek (Vollertsen, 2009). Ved ekstreme regnhændelser har Miljøstyrelsen opgivet et typetal for udløbskoncentrationen af P_{total} på 1,5-2 mg P/L (Arnbjerg-Nielsen *et al.*, 2000). Dette giver i runde tal en estimeret tilledning i 2008 på 32-43 kg P til Nols sø alene fra overløbsbygværket. Overløbsbygværket må derfor anses som en helt dominerende ekstern kilde, hvis størrelse er meget variabel, da den er nedbørsafhængig (Figur 26).

Tilfælde med overløb fra Saltum bys overløbsbygværk har været stigende i både frekvensen og størrelsen igennem de senere år (Figur 26). Hvis Intergovernmental Panel on Climate Change's (IPCC's) klimascenarier passer, kan der forventes en yderligere stigning i frekvensen og størrelsen af ekstreme regntilfælde i Danmark (ATV, 2003). For at reducere overløbsbygværket indflydelse på vandkvaliteten i Nols sø, bør overløbsbygværket derfor udvides og dimensioneres til at kunne håndtere fremtidens ekstreme regnhændelser.



Figur 26. Oversigt over perioder med overløb fra Saltum bys overløbsbygværk til Nols sø (Jammerbugt Kommune, 2009).

Ud over overløbsbygværket er der en række andre kendte og ukendte eksterne kilder til Nols sø jf. Afsnit 3.1. Larsen, 2009 har i sit afgangsspeciale lavet en dybdegående undersøgelse af hvilke eksterne kilder, der er til Nols sø og hvilken belastning de udgør. Larsen, 2009 fandt ligeledes, at de eksterne kilder udgør en essentiel næringsstofbelastning til Nols sø.

8.2 Phoslock™ kontra PAX-15

Evalueringen af tilsætning af Phoslock™ som fældningsmiddel i Nols sø i forhold til aluminiumklorid på formen PAX-15 tager udgangspunkt i både laboratorieforsøg og *in situ*-forsøg. Evalueringen baseres på hvorvidt fældningsmidlerne kan forventes at have en effekt på vandkvaliteten i Nols sø, hvordan fældningsmidlernes adsorptionskapacitet ændrer sig over tid samt hvorvidt det kan forventes, at der kan forekomme økotoksiske effekter i forbindelse med tilsætning af fældningsmidlerne til Nols sø.

8.2.1 Effekt på vandkvaliteten

In situ-forsøget, med tilsætning af fældningsmidler til en mesokosmos-opstilling i Nols sø, har 1½ måned efter tilsætning ikke vist nogen signifikant forskel i vandkvaliteten mellem de 3 mesokosmos-scenarier og søen. Taget i betragtning af den korte monitoreringstid samt en betydelig opblomstring af alger ved doseringstidspunktet er dette ikke så usædvanligt. Ved tilsætning af fældningsmidlerne havde algerne allerede optaget al ortofosfaten i den fotiske zone. Eftersom hverken Phoslock™ eller PAX-15 medførte en udsedimentering af algerne i vandfasen efter tilsætning, kan der først forventes en effekt af fældningsmidlerne, når algerne sedimentere ud og bliver mineraliseret (Phoslock, 2008a).

Efter tilsætning af fældningsmidlerne blev der målt en stigning i koncentrationen af Chl. *a* og P_{total} i den fotiske zone, selvom der ikke var en detekterbar koncentration af ortofosfat i den fotiske zone. En stigning i Chl. *a* koncentrationen efter tilsætning af fældningsmidler er tidligere observeret i søer og vandløb, hvor blågrønalgerne var dominerende. Blågrønalger har den fordel i forhold til andre alger, at de er i stand til at "luksus optage" fosfat fra vandfasen, i perioder hvor koncentrationen af fosfat er høj. Så selvom der ikke er mere ortofosfat tilgængeligt i den fotiske zone, vil der stadig ske en vækst i biomasse af blågrønalger. Det er

tidligere vist, at blågrønalger kan øge deres biomasse 4-32 gange alene vha. den mængde fosfat, de har haft i overskud (Mur *et al.*, 1999).

Stigningen i koncentrationen af P_{total} kan skyldes blågrønalgerne bevægelse i vandsøjlen. Blågrønalger er i stand til at regulere deres massefylde og dermed deres position i vandsøjlen ved hjælp af luftvakuoler, og kan derfor bevæge sig efter den position i vandsøjlen, der er mest optimal for dem med hensyn til lys, temperatur og næringsforsyning (Sand Jensen & Lindegaard, 2004).

Der blev ikke observeret en opklaring af vandsøjlen efter tilsætning af det pH-justerede aluminiumklorid-opløsning. Aluminium-opløsningen kan have været pH-justeret for meget, da søen på doseringstidspunktet havde en pH-værdi $> 8,5$. Den mest effektive flokdannelse og binding af fosfat sker omkring pH 6,5 og ved højere pH begynder der at ske en videre hydrolysering af aluminium til det opløselige $\text{Al}(\text{OH})_3$, der ikke binder fosfor jf. afsnit 5.2 (Gensemer & Playle, 1999; Jensen, 2009).

Normalt pH-justeres det sure aluminiumklorid ikke inden tilsætning til søer pga. for stor varmeudvikling og flokdannelse, som kan skade doseringspumperne. For at undgå en pH-sænkning i søen, har det tidligere været brugt, at blande det sure polyaluminiumklorid med et basisk aluminium-produkt i form af aluminat i et forhold, der opnår en pH-værdi på ~ 7 (Liboriussen *et al.*, 2007a; Jensen, 2009).

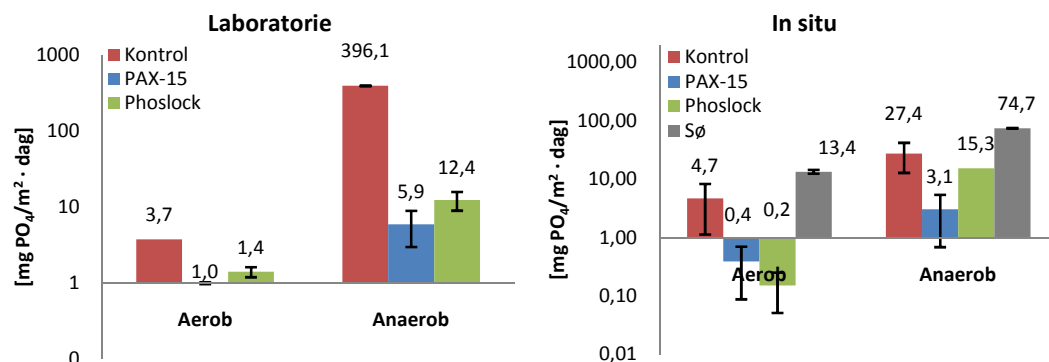
Ved afslutning af dette projekt blev der målt en reduktion i de 3 mesokosmos-scenarier og søen i koncentrationen af P_{total} og Chl. *a* samt en stigning i sigtedybden, hvilket indikerer at en algecycle er ved at være slut og algerne er ved at sedimentere ud. Hvis Phoslock™ og PAX-15 er i stand til at binde fosfaten frigivet fra de udsedimenterede alger, vil der i de efterfølgende måneder forventes at kunne registreres en forbedring af vandkvaliteten i mesokosmoserne tilsat fædningsmiddel. Nols sø bliver ikke lagdelt, og der er derfor en konstant vertikal opblanding, (Osgood Index på ~ 4), hvorfor der kan forventes en effekt af fædningsmidlerne indenfor den næste $1\frac{1}{2}$ måned i stedet for først til efteråret (Cooke *et al.*, 1993a). Sammenlignet med tidligere tilsætning af hhv. aluminium og Phoslock™ til søer kan der forventes forbedringer i både sigtedybde, koncentrationen af Chl. *a*, P_{total} og ortofosfat (Tabel 10).

Tabel 10. Procent forbedring af vandkvalitetsparametrene Chl. *a*, P_{total} , O-P og sigtedybde ½ år efter tilsætning af hhv. Phoslock™ til Bärensee og Silbersee i Tyskland og aluminium til Sønderby Sø på Fyn og Frederiksborg Slotssø på Sjælland (Hansen, 2003; Liboriussen *et al.*, 2007a; Institut Dr. Nowak, 2008a; Institut Dr. Nowak, 2008b).

	Chl. <i>a</i>	P_{total} , vand	O-P	Sigtedybde
Sønderby Sø*	58,4 %	93 %	96,5 %	215 %
Frederiksborg Slotssø	80 %	83 %	88 %	300 %
Bärensee, Tyskland	~ 71 %	~ 70 %	100 %	363 %
Silbersee, Tyskland	-	80 %	100	**

* 1 år efter aluminiumtilsætning ** Ingen data opgivet for ændring i koncentrationen af Chl. *a*, men der blev observeret en mindre opblomstring efter tilsætning end før tilsætning.

In situ-tilsætningens forventelige effekt understøttes yderligere af, at både Phoslock™ og PAX-15 har vist at reducere koncentrationen af fosfat, der bliver frigivet fra sedimentet under både aerobe og anaerobe forhold. Dette blev både vist ved tilsætning til sedimentsøjler i laboratoriet, men også ved *in situ*-tilsætning til mesokosmos-opstillingen, hvor frigivelsesraterne fra sedimentsøjlerne tilsat fædningsmiddel var 70-90 % lavere end kontrolsøjlerne (Figur 27).



Figur 27. De initiale frigivelsesrater fra sediment tilsat fædningsmiddel i laboratoriet (venstre) og sediment tilsat fædningsmiddel *in situ* (højre). Frigivelsesraterne er målt under både aerobe og anaerobe forhold ved stuetemperatur. Vær opmærksom på logaritmisk Y akse.

Under både aerobe og anaerobe forhold var der en tendens til, at der initialt blev frigivet 1,5-2 gange så meget fosfat i søjlerne tilsat Phoslock™ i forhold til søjlerne tilsat PAX-15 ved både *in situ* og laboratorietilsætning. Begge fædningsmidler havde efter den initiale frigivelsesrate en optagelse af fosfat fra vandsøjlen, hvilket tyder på en forsinket adsorption af fosfat.

8.2.2 Ændring af adsorptionskapaciteten over tid

Phoslock™ og PAX-15's adsorptionskapacitet i sedimentet er i dette projekt fundet til at stige med hhv. 40 % og 27 % over en periode på 38 dage. Umiddelbart skulle det forventes, at adsorptionskapaciteten ville falde med tiden, da de Vicente *et al.*, 2008a har vist, at tilstedeværelsen af silikat og humus i koncentrationer, der kan findes i danske søer, reducerer $\text{Al}(\text{OH})_3$ bindingskapacitet med hhv. 15 % og 25 %. Koncentrationen af humus er højere i sedimentet, hvorfor det kan forventes, at reduktionen af aluminiumhydroxidernes adsorptionskapacitet er højere i sedimentet, på trods af højere fosfat koncentrationer. Da humus og silikat også er kendt for at binde til lanthan-ioner, kan der forventes en lignende indflydelse på Phoslock™'s adsorptionskapacitet.

De Vicente *et al.*, 2008b fandt ved aldring af $\text{Al}(\text{OH})_3$ i vand uden fosfat indenfor de første 75 dage fik reduceret adsorptionskapaciteten med 75 %, hvorefter den forblev det samme de næste 275 dage. Når der var fosfat tilstede fandt de Vicente *et al.*, 2008b en tendens til stigning i den maksimale adsorptionskapacitet på ~23 % over 3 mdr. for en koncentration af $\text{PO}_4 < 150 \mu\text{M}$. Denne stigning er tilsvarende stigningen i den maksimale adsorptionskapacitet fundet under dette projekt for PAX-15 i sediment over 42 dage (27 %). Ud fra disse data anbefaler de Vicente *et al.*, 2008b at dosere aluminium over flere omgange og i perioder, hvor koncentrationen af fosfat er høj, for at opnå den bedste adsorptionskapacitet.

De Vicente *et al.* 2008b udtog også sedimentsøjler fra Frederiksborg Slotssø og Sønderby Sø, hvor det var hhv. 6 mdr. og ~4 år siden søerne var blevet behandlet med aluminiumklorid. De Vicente *et al.*, 2008b fandt at aluminiumhydroxiderne fra Frederiksborg Slotssø havde en højere adsorption af fosfat end det ældre aluminiumhydroxid fra Sønderby Sø, men i koncentrationsintervallet lignende P_{porevand} var bindingsratioen (P:Al molær ratio) den samme for begge søer (~0.1).

Da det ikke er kendt, hvor meget fosfat aluminiumhydroxiderne har adsorberet fra sedimentet, inder der blev tilsat en fosfatopløsning til prøverne, er det ikke muligt at beregne et P:Al ratio for forsøget udført i dette projekt. Tidligere målinger af ældet aluminiumhydroxideres adsorptionskapacitet (P:Al molær ratio) for både laboratorietilsætning og *in situ*-tilsætning af aluminium ligger i intervallet 0,035 – 0,48 (Tabel 11) (de Vicente *et al.*, 2008b).

Tabel 11. P:Al molære bindingsforhold opgivet i litteraturen.

Reference	P:Al [mol/mol]	Fremgangsmåde
Berkowitz <i>et al.</i>, 2006	0,035	Estimeret ud fra C_{max} for $\text{Al}(\text{OH})_3$ ældet i laboratoriet i 180 dage
Lewandowski <i>et al.</i>, 2003	0,48	Målt ratio i Lake Süssee ~15 år efter søen blev behandlet med aluminiumsulfat
Rydin & Welch, 1999	0,1-0,01	Aluminiumhydroxider ældet i søsediment ved et laboratorieforsøg
Rydin & Welch, 1999	0,17	Målt ratio i Lake Delavan ca. 10 år efter søen blev behandlet med aluminium
De Vicente <i>et al.</i>, 2008b	0,11	Fundet for laget med aluminium i Sønderby Sø 4 år efter tilsætning
De Vicente <i>et al.</i>, 2008b	0,13	Fundet for laget med aluminium i Frederiksborg Slotssø 6 mdr. efter tilsætning

Der er ikke lavet tilsvarende aldringsforsøg på Phoslock™, men da der i dette projekt ikke er fundet nogen signifikant forskel i ændringen i adsorptionskapaciteten af Phoslock™ i forhold til PAX-15, samt at lanthan-ionerne som tidligere nævnt også er kendt for at danne bindinger med humus, kan der argumenteres for at tendenserne fundet for $\text{Al}(\text{OH})_3$ kan være de samme for Phoslock™.

8.2.3 Toksiske bivirkninger

Ved undersøgelse af Phoslock™'s inhiberende effekt på nitrifikationsraten i sedimentet, blev der fundet en EC_{50} -værdi for Phoslock™ på 1032 g/m², hvilket er næsten 3 gange så meget som den maksimale anbefalede dosis til Nols sø (400 g/m²) (Phoslock, 2008a). Der er ikke tidligere observeret en inhiberende effekt af nitrifikationen i sedimentet efter tilsætning af Phoslock™. Dette stemmer overens med at Fransmann *et al.*, 2000 og Hancock *et al.*, 2000 ved tilsætning af Phoslock™ i en mesokosmos-opstilling ikke målte nogen ændring i biomassen af nitratproducerende og denitrificerende bakterier. I 2006 tilsatte Ross & Cloete, 2006

Phoslock™ til dele af en menneskeskabt bugt i Sydafrika, hvor resten af bugten blev brugt som kontrol. Ross & Cloete, 2006 fandt ingen forskel i nitratkoncentrationen i de dele af bugten hvor Phoslock™ var blevet tilsat i forhold til kontrolområdet. Generelt er der ikke fundet nogen toksiske bivirkninger efter tilsætning af Phoslock™ til søer og vandløb, hvilket begrundes med tilstedeværelsen af bl.a. humus, som binder med La^{3+} , og dermed reducerer den toksiske effekt ved at mindske koncentrationen af frie lanthan-ioner (Douglas *et al.*, 1999; NICNAS, 2001; Sean River Trust, 2001; McIntosh, 2006).

For aluminiumklorid i form af PAX-15 og PAX-XL60 blev der fundet en EC_{50} -værdi på hhv. 0,4 g Al/m^2 og 4,7 g Al/m^2 , hvilket i begge tilfælde er lavere koncentrationer, end hvad der er vurderet nødvendigt til dosering i Nols sø (22 g Al/m^2). Tilstedeværelse af humus vil som tidligere nævnt mindske den toksiske effekt af aluminiumklorid, da humus binder til de frie aluminium-ioner. Der er tidligere argumenteret for, at årsagen til der ikke blev fundet de samme hæmmende bivirkninger ved tilsætning til søer som i laboratoriet, skyldes tilstedeværelsen af humus (Rosseland *et al.*, 1990; Ramoorthy, 1998; Gensemer & Playle, 1999). Men da fældningsmidlernes inhiberende effekt på nitrifikationsraten i sedimentet blev målt ved tilsætning til en sedimentslurry, må det antages, at der var humus til stede i prøverne, og dermed allerede havde en reducerende effekt på den toksiske effekt.

Der er tidligere dokumenteret en hæmmende effekt på nitrifikationsraten i sedimentet ved et laboratorieforsøg med tilsætning af aluminiumklorid i form af PAX-XL60 i koncentrationerne 15,5 g Al/m^2 og 31 g Al/m^2 til intakte sedimentsøjler fra Tjele Langsø (Hermansen *et al.*, 2004). Hæmningen begrundede Hermansen *et al.*, 2004 med en mindsket ilttilførsel til sedimentet pga. den øgede diffusionsafstand efter forekomsten af det 0,5-1 cm tykke gellag af aluminiumhydroxider på sedimentoverfladen. Da nitrifikationsprocesserne er aerobe vil en mindsket ilttilførsel inhibere nitrifikationen (Henze *et al.*, 2006).

Tendensen til inhibering af nitrifikationen i sedimentet er ikke observeret i tilsvarende forsøg udført i dette projekt på sedimentsøjler fra Nols sø med en koncentration af aluminium på 22 g/ m^2 jf. Figur 15 s31.

Generelt afhænger fældningsmidlernes hæmmende effekt hovedsageligt af hvor meget af hhv. lanthan og aluminium, der bliver frigivet til vandfasen, og hvor meget af dette, der bliver bundet til f.eks. humus. Tidligere undersøgelser har vist, at mængden af lanthan tabt fra Phoslock™ i opløsning er mindre end 0,02 % af hvad Phoslock™ indeholder af lanthan (NICNAS, 2001, Institut Dr. Nowak, 2008a). Tidligere tilsætninger af aluminium har umiddelbart efter tilsætning resulteret i en kortvarig periode med koncentrationer af $\text{Al}^{3+} > 50 \mu\text{g}/\text{L}$, hvorefter koncentrationen falder til samme interval som før tilsætning (Liboriussen *et al.*, 2007b). Vandkvalitetskriteriet for Al^{3+} er 50 $\mu\text{g}/\text{L}$, hvorfor det er problematisk, hvis tilsætning af aluminiumklorid til søer kan medføre koncentrationer $> 50 \mu\text{g}/\text{L}$ (Liboriussen *et al.*, 2007a og b).

Hæmning af nitrifikationen er kun fundet som en akut hæmning og kan derfor ikke sige noget om en kronisk hæmning af nitrifikationen. Derudover er der i dette projekt kun fundet en hæmmende effekt af aluminiumklorid overfor én proces. Derudover er der ikke tidligere fundet hæmmende effekter på ferskvandsfauna eller dyr ved så lave koncentrationer af aluminiumklorid som fundet i dette projekt jf. Tabel 3 side 14. Men ud fra dette projekt har Phoslock™ vist at have en mindre hæmmende effekt overfor nitrifikationen end

aluminiumklorid på både formen PAX-15 og PAX-XL60, hvorfor Phoslock™ bør anses som havende mindre hvis ingen negativ indflydelse på søsystemet end aluminiumklorid.

8.3 Forslag til restaureringsinitiativer til Nols sø

Vandkvaliteten i Nols sø er af dårlig kvalitet hvilket ud fra undersøgelser under dette projekt både skal tilskrives indflydelse fra de eksterne og interne næringskilder. I dette projekt er der fokuseret på fosfor, da fosfor primært er det begrænsende næringsstof for algevækst i danske søer. Der er fundet en intern mobil fosfor -pulje i sedimentet på gennemsnitlig 5 g PO₄/m². Dette er i samme størrelsesorden, som tidligere danske søer behandlet med fældningsmiddel. Kvalificeringen af de eksterne kilder har ikke været hovedformålet med dette projekt, men der er alligevel fundet en indikation på, at de eksterne kilder har en signifikant indflydelse på vandkvaliteten i Nols sø. Det er især den nedbørsafhængige belastning fra overløbsbygværket, der bør fokuseres på, da klimascenarier forudsiger kraftigere nedbørshændelser i fremtiden (ATV, 2003). Derfor bør der fokuseres på en opdatering af overløbsbygværket, så det kan håndtere de nutidige men også fremtidige regnhændelser.

Det er vigtigt at de eksterne kilder er reduceret tilstrækkeligt, før end der udføres restaurering af Nols sø med fokus på de interne fosforkilder, hvis restaureringen skal have en tilfredsstillende effekt. I projektperioden har koncentrationen af P_{total} i snit været ~150 µg/L, hvor det normalt anbefales at koncentration skal ligge omkring 50 -100 µg/L før end det kan forventes, at tiltag til reducere af de interne kilder vil have en tilstrækkelig effekt på vandkvaliteten i Nols sø (Liboriussen *et al.*, 2007a).

Det er nødvendigt at tilsætte en koncentration af Phoslock™ på 400g/m² for at binde den mobile P-pulje i sedimentet i Nols sø. Der er valgt en dosering af aluminiumklorid i et molært forhold mellem aluminium og mobilt fosfor på 5:1, på trods af, at både de Vicente *et al.*, 2008b og Liboriussen *et al.*, 2007a anbefaler et molært forhold på 10:1. Dette skyldes, at det er vurderet uhensigtsmæssigt at dosere højere koncentrationer til Nols sø, da tidligere undersøgelser af Hermansen *et al.*, 2004 samt undersøgelser i dette projekt har vist tendens til hæmning af nitrifikation i sedimentet ved tilsætning af aluminiumklorid.

Både Phoslock™ og PAX-15 tilsættes til søer fra en båd, hvor bådens propel bruges som omrører (Hansen, 2003; Phoslock, 2008a). Da Phoslock™ ikke reducerer pH ved tilsætning til søen, skal der ikke tages samme forbehold med doseringsmængde som med PAX-15. Derudover kan Phoslock™ i teorien spredes ud over hele søen, hvor tidligere tilsætninger med aluminiumklorid har medført drastiske pH-sænkninger, ved tilsætning for tæt på bredden, hvor vanddybden og dermed bufferkapaciteten er mindre (Liboriussen *et al.*, 2007a og b). Det må derfor antages at være mindre kompliceret at tilsætte Phoslock™ end PAX-15.

Aluminiumklorid på formen PAX-15 er i den anbefalede dosering fundet til at reducere frigivelsesraten af fosfat med ~86 % hvorimod Phoslock™ kun reducerer med ~70 %, men da det ikke med sikkerhed kan fastslås, at aluminiumklorid ikke medfører toksiske bivirkninger på søsystemet anbefales det at bruge Phoslock™. Derudover dannede Phoslock™ et mindre lag over sedimentet ved tilsætning til sedimentsøjler (1-3 mm) end aluminiumklorid (0,5-1 cm) og

må dermed forventes at udgøre en mindre barriere for f.eks. ilttransporten til sedimentet samt fødeoptag og bevægelse for organismer i sedimentet.

Rent økonomisk har tidligere tilsætninger af aluminiumklorid i gennemsnit kostet ~33.000 kr. pr. ha., hvortil der skal tilføjes udgifter til eftermonitering af tilstanden i søen. Til sammenligning vil en tilsvarende tilsætning af Phoslock™ blive ca. dobbelt så dyr (Traill, 2009b). Idet Jammerbugt Kommune har begrænsede midler til restaurering af Nols sø, vil brugen af aluminiumklorid være at foretrække rent økonomisk. Der er eventuelt en mulighed for at reducere udgifterne ved dosering af Phoslock™, hvis producenten er interesseret i en demonstrations site i Danmark. Produktet er relativt nyt i Europa og endnu ikke benyttet i Danmark, hvorfor en tilsætning til den relative lille Nols sø (2,4 ha) kunne fungere som et demonstrations site i Danmark for producenten.

Hvis Jammerbugt Kommune vælger at tilsætte fædningsmiddel til Nols sø, for at binde den interne fosforpulje i sedimentet, anbefales det at tilsætte fædningsmidlet før algeopblomstringen forekommer, så fosfaten i vandsøjlen kan bindes inden algerne optager den. Derudover har tidligere studier af de Vicente *et al.*, 2008b og Phoslock, 2008a vist, at fædningsmidlerne med fordel kan doseres over 2-3 gange over et par år. Dette skyldes at aluminium er fundet til at have den største adsorptionskapacitet, når der er fosfat tilstede, hvorimod adsorptionskapaciteten reduceres markant, når der ikke er fosfat tilstede (de Vicente *et al.*, 2008b). Derudover vil der med tiden dannes et nyt sedimentlag ovenpå laget af fædningsmiddel, som kan frigive fosfat til vandsøjlen. Tidligere laboratorieundersøgelser af Lewandowski *et al.*, 2003 viser at aluminiumlaget til en vis grad også vil have indflydelse på frigivelsesraten af fosfat fra det øvre sedimentlag, da noget af fosfaten vil trække ned mod aluminiumlaget vha. diffusion. Lewandowski *et al.*, 2003 fandt dog, at selv et øvre sedimentlag på 2 cm vil frigive fosfat til vandsøjlen og at aluminiumlaget ikke vil have nogen indflydelse på fosfatfrigivelsen med et øvre sedimentlag større eller lig 5 cm (Lewandowski *et al.*, 2003).

I forbindelse med tilsætning af fædningsmiddel til Nols sø kan det anbefales at lave en opfiskning af fredfisk fra søen, da fredfisk såsom Brasen og Skaller roder op i sedimentet og dermed kan ødelægge tæppet af fædningsmiddel. Derudover vil en opfiskning af fredfisk også reducerer prædationen på zooplankton, hvormed populationen heraf kan forventes at stige og bidrage til en reducere i algebiomassen, også kaldet "top-down kontrol" (Sand-Jensen & Lindegaard, 2004). Tidligere opfiskning af fredfisk har kostet omkring 20.000 kr. pr. ha., hvilket er en betydelig udgift selvom Nols sø kun udgør 2,4 ha. (Miljøstyrelsen, 2006; Liboriussen *et al.*, 2007a og b). Det kan derfor anbefales at inddrage lokalbefolkningen i opfiskningen af fredfisk, for at minimere udgifterne.

Andre restaureringstiltag som udsætning af undervandsplanter forventes ikke at have nogen signifikant effekt i Nols sø, da der allerede i starten af marts er en ringe sigtdybde i Nols sø grundet kraftig algeopblomstring. Derudover har tidligere forsøg med udsætning af geddeyngel til reducere af populationen af fredfisk i eutrofieret lavvandede søer ofte haft utilfredsstillende eller ingen effekt (Søndergaard *et al.*, 1998).

9. Konklusion

Formålet med dette projekt var at evaluere brugen af Phoslock™ som fædningsmiddel i forhold til det mere kendte aluminiumklorid på formen PAX-15 med projektlokalitet i Nols sø i Nordjylland. Evalueringen baseres på både laboratorieforsøg og et *in situ*-forsøg i form af en mosokosmos-opstilling i Nols sø. I kombination med evalueringen af fædningsmidlerne er den økologiske tilstand i Nols sø blevet undersøgt for hhv. at vurdere nødvendigheden for en restaurering af søen og for at kunne vurdere hvilke restaureringstiltag, der er nødvendige.

Den økologiske tilstand i Nols sø

Vandkvaliteten i Nols sø kan kvalificeres som værende af dårlig kvalitet med en sigtddybde på 30-60 cm, og store algeopblomstringer, domineret af blågrønalger, i starten af foråret. Der er i gennemsnit en intern mobil P-pulje i de øverste 10 cm af sedimentet på 5 g PO_4/m^2 . Nols sø har dermed en mobil P-pulje i samme størrelsesorden som andre søer, der har fået tilsat fædningsmidler for at reducere den interne belastning. I projektperioden var koncentrationen af P_{total} i snit 150 $\mu\text{g}/\text{L}$, hvilket skal reduceres ned i intervallet 50-100 $\mu\text{g}/\text{L}$, hvis indgreb mod den interne fosforkilde skal have en signifikant effekt på vandkvaliteten i Nols sø.

Under projektperioden er der målt en 75 % højere frigivelsesrate af fosfat fra sedimentet i søen i forhold til sediment fra kontrol-mesokosmer, der var afskåret fra de eksterne kilder. Dette kan bl.a. indikere, at de eksterne kilder yder et betydeligt bidrag til den mobile P pulje i sedimentet i Nols sø enten direkte ved tilledning af f.eks. organisk bundet fosfor eller indirekte ved tilledning af ortofosfat. Der bør derfor fokuseres på reducere i de eksterne tilledninger til Nols sø før end der fokuseres på reducere af den interne pulje af fosfor.

Belastningen fra Saltum bys overløbsbygværk, som i 2008 belastede Nols sø med et estimat på ~32-43 kg P, er én af de eksterne kilder, der bør reduceres. Belastningen fra overløbsbygværket er nedbørsafhængig og kan variere fra år til år. Igennem de senere år har der været en tendens til stigning i frekvensen og længden af overløb fra Saltum bys overløbsbygværk som følge af klimaændringerne. Derfor er det anbefalelsesværdigt, at fokusere på en opdatering af overløbsbygværket, så det kan håndtere de nuværende men også fremtidige ekstreme regnhændelser.

Evaluering af Phoslock™ og PAX-15 som restaureringstiltag i Nols sø

For at kunne inaktivere og udfælde den interne fosforpulje i Nols sø er det vurderet nødvendigt at tilsætte Phoslock™ i en koncentration på 400 g/ m^2 eller PAX-15 i en koncentration på 22 g/ m^2 .

Selvom Phoslock™ er et dyrere fædningsmiddel end PAX-15, så vil brug af Phoslock™ medføre en nemmere tilsætning, hvor der ikke skal tages højde for, hvorvidt der kan ske lokale pH-sænkninger. Samtidig er Phoslock™ i modsætning til PAX-15 ikke fundet til at have en hæmmende effekt på nitrifikationen i sedimentet ved koncentrationen nødvendig i Nols sø (Tabel 12). Derudover danner Phoslock™ et betydeligt mindre lag over sedimentet (1-3 mm) end PAX-15 (0,5-1 cm), hvilket kan være en fordel for bl.a. iltgennemtrængningen til sedimentet samt bevægelse og fødeoptag for organismer i sedimentet.

Phoslock™ vurderes stadig tilstrækkelig til inaktivering af den interne fosforpulje i Nols sø, selvom Phoslock™ i den anbefalede koncentration til Nols sø kun reducerer frigivelsen af fosfat fra sedimentet med ~70 % hvorimod PAX-15 reducerer frigivelsen med ~86 %.

For at få den bedste effekt af Phoslock™-tilsætning bør tilsætningen foregå over flere omgange, hvis det er finansielt muligt. Ud fra *in situ*-tilsætning til Nols sø samt tidligere studier er det erfaret, at tilsætningen bør foregå om foråret inden algeopblomstring eller om efteråret, når algerne er sedimenteret ud. For at reducere bioturbation af sedimentet og dermed laget af fældningsmiddel, anbefales det at udføre en opfiskning af fredfisk inden tilsætning af Phoslock™, da fredfisk såsom brasen og skaller roder op i sedimentet. Derudover vil en opfiskning af fredfisk reducere prædationen på zooplankton, hvormed populationen her af kan forventes at stige og bidrage til en reduktion i algebiomassen.

Baseret på undersøgelser i dette projekt samt tidligere studier vurderes det, at der ikke sker en reduktion i adsorptionskapaciteten med årene. Derimod er det mere sandsynligt at det er tykkelsen af det nye sedimentlag ovenpå laget af fældningsmiddel, der afgør, hvornår effekten af fældningsmidlerne på frigivelsesraten reduceres.

Tabel 12. Resultater fundet i forbindelse med evalueringen af Phoslock™ og PAX-15 som mulig restaureringstiltag til Nols sø.

	Phoslock™	PAX-15
Kemiske/ fysiske oplysning		
Reducering af frigivelsesraten af fosfat	~70 %	~86 %
Reducering af adsorptionskapacitet over tid	Nej	Nej
Biologiske oplysninger		
EC₅₀-værdi for nitrifikationsraten	1032 g/m ²	0,41 g Al/m ²
Hæmmer aktiviteten af <i>Vibrio fischeri</i> i koncentrationerne 0,02-25 g/L	Nej	Nej
Tykkelse af flokklag	1-3 mm	0,5 - 1 cm
Praktiske oplysninger omkring dosering		
Vurderet nødvendig dosis til Nols sø	400 g/m ²	22 g Al/m ²
Doseringstidspunkt	Forår og efterår hvor O-P koncentrationen er høj	Forår og efterår hvor O-P koncentrationen er høj
Fordelagtigt at dosere over flere omgange	Ja	Ja
Forbehold ved dosering til søer	Ingen kendte	Risiko for pH-sænkning
Nødvendigt at reducere den eksterne belastning	Ja	Ja
Fordelagtigt med opfiskning af fredfisk	Ja	Ja
Økonomi		
Forventet udgift ved dosering	~66.000 pr. ha.	~33.000 pr. ha.

10. Referencer

- Andersen, 2008 Andersen J.D. (2008), Budget for Jammerbugt Kommune 2008.
- Arnbjerg-Nielsen *et al.*, 2000
- Arnbjerg-Nielsen K., Hvitved-Jacobsen T., Johansen N.B., Mikkelsen P.S., Poulsen B.K., Rauch W., Schlütter F. (2000) Stofkoncentrationer i regnbetingede udledninger fra fællessystemer, Miljøprojekt nr. 532, Miljøstyrelsen, miljø og energiministeriet.
- ATV, 2003 ATV (2003), Akademiet for de Tekniske Videnskaber (ATV). Effekter af klimaændringer – tilpasninger i Danmark. Baggrundsrapport.
- Berkowitz *et al.*, 2005 Berkowitz J., Anderson M.A., Amrhein C., (2005), Laboratory investigation of aluminium solubility and solid-phase properties following alum treatment of lake waters, *Water Research* 39 (2005) 3918-3928.
- Berkowitz *et al.*, 2006 Berkowitz J., Anderson M.A., Amrhein C., (2006), Influence of ageing on phosphorus sorption to alum floc in lake water, *Water Research* 40 (2006) 911-916.
- Blichfeldt, 2007 Blichfeldt E. (2007), Sørestaurering i det nordlige recipientsystem - med fokus på Utterslev Mose, Speciale i miljøbiologi Institut for Miljø, Samfund og Rumlig forandring på Roskilde Universitet.
- Bramm & Christensen, 2006
- Bramm M. & Christensen I. (2006), Management og restaurering af søer i Danmark– Lakepromo, Nordjyllands Amt. ISBN 87-7775-622-3.
- Christensen *et al.*, 2004 Christensen P. B., Hansen O. S., Ærtebjerg G., (2004), Iltsvind, Danmarks Miljøundersøgelser 1 udgave, 1 oplag, 2004. ISBN: 87-7739-734-7.
- Cooke *et al.*, 1978 Cooke G.D., Heath R.T., Kennedy R.H. og McComas M.R. (1978), Effects of diversion and alum application on two eutrophic lakes. EPA-600/3-78-033.
- Cooke *et al.*, 1993a Cooke G., Welch E., Martin A., Fulmer D., Hyde J. & Schreive G. (1993), Effectiveness of Al, Ca and Fe salts for control of internal phosphorus loading in shallow and deep lakes, *Hydrobiologia*, 253, 323-335.
- Cooke *et al.*, 1993b Cooke G., Welch E., Peterson S., & Newroth P (1993), Restoration and management of lakes and reservoirs 3th edition, Tayler & Francis, Boca Raton, ISBN: 1566706254.

- de Vicente *et al.*, 2008a de Vicente I., Jensen H.S. og Andersen F.Ø. (2008) Factors affecting phosphate adsorption to aluminium in lake water: implications for lake restoration, *Science of the total environment* 389 (2008) 29-36.
- de Vicente *et al.*, 2008b de Vicente I., Haung P., Andersen F.Ø., Jensen H.S. (2008) Phosphate Adsorption by Fresh and Aged Aluminum Hydroxide. Consequences for Lake Restoration, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42 (17).
- Douglas *et al.*, 1999 Douglas G.B., Adeney J.A. og Robb M.S., (1999), A novel technique for reducing bioavailable phosphorus in water and sediment. International Association Water Quality Conference on Diffuse pollution.
- Driscoll & Schecher, 1990 Driscoll C. og Schecher W. (1990), The chemistry of aluminium in the environment, *Environ. Geochem. Health*, 12, 28-49.
- EU, 2000 EU, (2000), Europa-Parlamentets og Rådets direktiv 2000/60/EF af 23. okt. 2000 om fastlæggelse af en ramme for Fællesskabets vandpolitiske foranstaltninger.
- Franzman *et al.*, 2000 Franzmann RS, Toze LZ og Douglas G (ingen dato), The Effect of lanthanum Treatment on Microbial Biomass and Community Structure in Swan River Sediment Mecosms, ikke dateret rapport fra CSIRO Land and Water.
- Garman, 2008 Garman D. (2008), Multiple Barriers – the role of Phosphorus & Eutrophication Control in Water Bodies, Diasshow præsentation, Phoslock water solutions Ltd.
- Gensemer & Playle, 1999 Gensemer R.W. og Playle R.C. (1999), The bioavailability and toxicity of aluminium in aquatic environments, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*: 29(4):315-450 (1999).
- Miljøstyrelsen, 2006 Miljøstyrelsen udarbejdet af ABH, MMS, GGN (2006), Enhedsomkostninger og forureningsbegrænsning ved forskellige miljøforanstaltninger - Katalog til brug for overordnede tekniske og økonomiske vurderinger i forbindelse med Vandrammedirektivet.
- Hagheresht, 2004 Hagheresht F. (2004), The use of Phoslock™ in reducing filterable reactive phosphorous level in water bodies: an overview of the properties of Phoslock™ and its performance in improving water quality. IMT Holdings.
- Hancock *et al.*, 2000 Hancock D, Rogers S og Toze S (2000) Microbiological Monitoring of the Oxygenation Trial on the Canning River: Stage III; CSIRO Land and Water.
- Hansen, 2003 Hansen J. (2003), Sørestaurering ved anvendelse af aluminiumklorid, Specialeprojekt ved Biologisk institut Syddansk Universitet Danmark.

- Hansen, 2009 Hansen J., (2009), personlig kommentar, Biolog ved Jammerbugt kommune.
- Harremoës & Malmgren-Hansen, 1990) Harremoës P., & Malmgren-Hansen A., (1990), Lærebog i Vandforurening, kap. 5, polyteknisk forlag, ISBN: 87-502-0671-0.
- Henze *et al.*, 2006 Henze M., Harremoës, P., Jansen J.C. og Arvin E. (2006), Teoretisk spildevandsrensning – biologiske og kemiske processer, Polyteknisk Forlag, 3. Udgave, ISBN-87-502-0942-6.
- Hermansen *et al.*, 2004 Hermansen A.M., Hostrup M.K., Høgh J., Kristensen A.H. og Pindstoft K., (2004), Restaurering af Tjele Langsø ved aluminiumtilsætning, 7 semester projekt på miljøingeniørlinjen på Aalborg universitet.
- Institut Dr. Nowak, 2008a Institut Dr. Nowak (2008), Measures for lake restoration at the Bärensee, City of Bruchköbel –application report and results, Institut Dr. Nowak.
- Institut Dr. Nowak, 2008b Institut Dr. Nowak (2008), Report on the application of Benthophos on the Silbersee, Institut Dr. Nowak.
- Jammerbugt Kommune, 2007 Jammerbugt Kommune, (2007), Nols søs restaurering projektbeskrivelse, Plan- og Miljøafdelingen 2007.
- Jammerbugt Kommune, 2009 Jammerbugt Kommune (2009), Udskrift over perioder med overløb fra Saltum bys overløbsbygværk fra 2005-2008.
- Jensen, 2009 Jensen H.S. (2009), email korrespondance, Lektor ved Biologisk Institut ved Syddansk Universitet.
- Jeppesen *et al.*, 1995 Jeppesen E., Jensen J.P., Windolf J., & Søndergaard M., (1995), Hvordan forbedres miljøtilstanden I danske søer – et eksempel på samspil mellem overvågning og anvendt forskning. – SFL-NYTT, Nyhedsblad för Svenska Föreningen för Limnologi 8: 3-12.
- Jernelöv, 1971 Jernelöv, A. (1971) "Phosphate reduction in lakes by precipitation by aluminium sulphate." 5th International Water Pollution Research Conference. Pergamon Press, New York.
- Kemira, 2008a Kemira (2008), Produktblad for PAX-15.
- Kemira, 2008b Kemira (2008), Sikkerhedsdatablad for PAX-15.
- Kennedy & Cook, 1982 Kennedy, Robert H., Cooke, Dennis, (1982): "Control of lake phosphorus with aluminium sulfate: Dose determination and application techniques", Water Resources Bulletin, vol. 18, no. 3.

- Kennedy *et al.*, 1987 Kennedy R., Barko J., James W., Taylor W., & Godshalk G. (1987), Aluminum sulfate treatment of a eutrophic reservoir: rationale, application methods, and preliminary results. *Lake Reserv. Manage.*, 3, 85-90.
- Kronvang *et al.*, 2001 Kronvang B., Iversen H.L., Jørgensen J., Paulsen I., Jensen J.P., Conley D., Ellerman T., Laursen K., Wiggers L., Jørgensen L.F. og Storkmarr J (2001): "Fosfor i jord og vand – udvikling, status og perspektiver", Faglig rapport fra DMU, nr. 380, Miljøministeriet, Danmarks Miljøundersøgelser.
- Lamers *et al.*, 2002 Lamers L., Falla S.-J., Samborska E., van Dulken I., van Hengstum G., og Roelofs J. (2002). Factors controlling the extent of eutrophication and toxicity in sulfate-polluted freshwater wetlands., *Limnol. Oceanogr.*, 47(2), 585-593.
- Larsen, 2009 Larsen J.D. (2009), Restaurering af Nols sø – fokus på bestemmelse af fosforbelastning samt in-situ test af fosforfældning med aluminium, afgangsspeciale ved Aalborg Universitet for Kemiteknik, Miljøteknik Biotechnologi.
- Lewandowski *et al.*, 2003 Lewandowski J., Schauser I. og Hupfer M., (2003) Long term effects of phosphorus precipitations with alum in hypereutrophic Lake Süsser See (Germany), *Water Research* 37 (2003), 3194-3204.
- Liboriussen *et al.*, 2007a Liboriussen L., Søndergaard M., & Jeppesen E. (red.)(2007): Sørestaurering I Danmark Del I: Tværgående analyser, Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 88s. –Faglig rapport fra DMU nr. 636.
- Liboriussen *et al.*, 2007b Liboriussen L., Søndergaard M., & Jeppesen E. (red.)(2007): Sørestaurering I Danmark Del II: Tværgående analyser, Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 312s. –Faglig rapport fra DMU nr. 636.
- Loll & Møldrup 2000 Loll P. og Møldrup P. (2000), Soil Characterisation and Polluted Soil Assessment,, Institut for Miljøteknologi Aalborg Universitet (2000).
- Martin & Hickey, 2004 Martin M.L. og Hickey C.W. (2004), Determination of HSWO Ecotoxic thresholds for granulas Phoslock™ (Eureka 1 formulation) Phase 1: Acute toxicity, NIWA client report: HAM2004-137 okt. 2004, NIWA project:PXL05201.
- McIntosh, 2006 McIntosh J. (2006), Phoslock Application – Lake Okareka, Environmental publication 2006, Environment Bay of Plenty.
- Miljøcenter Aalborg 2009 Data fra Nols sø modtaget fra Miljøcenter Nordjylland udført af det Tidligere Nordjyllands Amt.

- Miljøministeriet, 2008 Miljøministeriet (2008) Hjemmeside:
www.mim.dk
 Direkte Hjemmeside:
<http://www.blst.dk/Vandmiljoeet/Spildevand/Mere+om+spildevand/05010000.htm>.
- Miljøstyrelsen, 1999 Miljøstyrelsen (1999), Miljøprofiler for aluminium i et livscyklusperspektiv, Miljøprojekt nr. 478 (1999).
- Mur *et al.*, 1999 Mur L.R., Skulberg O.M. og Utkilien H., (1999). Cyanobacteria in the environment. In: Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management. Chorus, I. & Bartram, J. (eds), E & FN Spon Publishers.
- Niras, 2009 Niras (2009), tryklinjekort over Saltum by og Nols sø udleveret af Jacob Birk Jensen fra Niras Aalborg.
- NICNAS, 2001 National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme (2001), Lanthanum modified Clay, File no: NA/899.
- NIWA, 2004 NIWA, (2004), Chronic exposure of midge larvae to Phoslock, NIWA client report AUS 2004-005 aug 2004, NAU04927.
- Nordjyllands Amt, 2005 Nordjyllands Amt (2005), Regionplanen 2005.
- Nordjyske Stiftstidende, 2009 Nordjyske Stiftstidende (2009), Fokus på Nols sø hjælper, artikel i Nordjyske stiftstidende i Jammerbugt sektionen d. 2. april 2009.
- Nottingham University, 2009 Nottingham University (2009) Hjemmeside:
<http://www.nottingham.ac.uk/quorum/fischeri.htm>
- Nørrelykke, 1969 Nørrelykke C., (1969), Mellem hav og mose, udsendt af Spare og Lånekassen for Saltum og omegn.
- Osgood, 1988 Osgood R. (1988). "Lake mixis and internal phosphorus dynamics." Arch. Hydrobiol., 113, 629-638.
- Paludan & Jensen, 1995 Paludan C. og Jensen H.S. (1995), Sequential extraction of phosphorus in freshwater wetland and lake sediment: significance of humic acids, Wetlands Vol. 15 Nr. 4 December 1995, side 365-373.
- Pandrup Kommune, 2002 Pandrup Kommune (2002), Telefax med analysedata fra Nols sø fra Steen Jacobsen Pandrup Kommune til Per Schriver Nordjyllands Amt.
- Pandrup Kommune, 2005 Pandrup Kommune (2005), Email korrespondance mellem Steen Jacobsen og Gitte Clausen fra Pandrup Kommune.

- Phoslock, 2008a Phoslock water solutions Ltd. (2008), Hjemmeside:
<http://www.phoslock.com.au/index.php> Direkte hjemmeside:
<http://www.phoslock.com.au/faqs.php#20>.
- Phoslock, 2008b Phoslock water solutions Ltd.(2008), Garden Ponds, Koi & Fish Ponds, Water Storage Ponds and Irrigation Channels Treatment and Fact Sheet.
- Ramamoorthy, 1998 Ramamoorthy S. (1988), Effect of pH on speciation and toxicity of aluminium to rainbow trout (*Salmo Gairdneri*)., Can. J. Fish. Aquat. Sci., 45, 634-642.
- Reitzel *et al.*, 2003 Reitzel K., Hansen J., Jensen H. S., Andersen F. Ø. og Hansen, K. S. (2003): "Testing aluminium addition as af tool for lake restoration in shallow eutrophic Lake Sønderby, Denmark", Hydrobiologia 506-509:781-787, Klüwer Academic Puplichers.
- Reitzel *et al.*, 2005 Reitzel K., Hansen J., Andersen F.Ø., Hansen K.S. og Jensen H.S., (2005), Lake restoration by dosing aluminium relative to mobile phosphorus in the sediment, Environmental Science & Technology/vol. 39, NO. 11, 2005.
- Robb *et al.*, 2003 Robb M, Greenop B. Goss Z., Douglas G. og Adeney J (2003), Application of Phoslock™, an innovative phosphorus binding clay, to two western Australian waterways: preliminary findings, Hydrobiologia 494: 237-243 (2003).
- Ross & Cloete, 2006 Ross G. & Cloete T.E., (2006), Phoslock™ field trial at K'shani Lake Lodge, Hartbeespoort Dam January - December 2006 Summary of Results, University of Pretoria, Phoslock.
- Rosseland *et al.*, 1990 Rosseland B., Eldhust T. og Staurnes M. (1990), Environmental effects of aluminium, Environmental Geochemical Health, 12, 17-27.
- Rydin & Welch, 1999 Rydin E., og Welch E. (1999), "Dosing Alum to Wisconsin Lake sediments based on in vitro formation of aluminum bound phosphate." Lake and Reservoir Management, 15(4), 324-331.
- Sand-Jensen, 1995 Sand-Jensen K.,(1995), Furesøen gennem 100 år, Naturens Verden vol. 5 s. 176-187.
- Sand-Jensen & Lindegaard, 2004 Sand-Jensen K. & Lindegaard C., (2004), Ferskvands økologi, Gyldendalske Boghandel, Nordisk Forlag A/S, København, ISBN: 87-02-02921-9.
- Strande, 2009 Strande A., (2009), Telefonisk samtale med Arve Strande fra Teknik og Miljøforvaltningen i Jammerbugt Kommune.

- Søndergaard, 1988 Søndergaard M., (1988), Seasonal Variations in the Loosely Sorbed Phosphorus Fraction of the Sediment of a Shallow and Hypereutrophic Lake, Environmental Geological Water Science Vol. 11.No.1, 115-121, Springer-Verlag New York Inc.
- Søndergaard *et al.*, 1998 Søndergaard M., Jeppesen E., Jensen J.P. & Lauridsen T.L. (1998), Sørestaurering I Danmark, Miljø og Energistyrelsen, Miljønyt nr. 28.
- Søndergaard *et al.*, 2003 Søndergaard M., Jeppesen E., Jensen J. P., Bradshaw E., Skovgaard H., Grünfeld S., (2003): Vandrammedirektivet og danske søer, Faglig rapport fra DMU, nr. 475, Miljøministeriet, Danmarks Miljøundersøgelser.
- Swan River Trust, 2001 Swane River Science (2001), Phosphorus in the Canning -1999-2000 Phoslock™ trials, River Science, The Science behind the Swan-Canning cleanup programme 17 (2001).
- Tolman, 2007 Tolman Y. (2007), Control and prevention of cyanobacterial blooms Laboratory and field experiments to test possible methods to control cyanobacteria, Report Aquatic ecology and water quality management Nr. 016/2007 Wageningen University, Holland.
- Traill, 2009a Traill N. (2009): Email korrespondance mellem Kaj Henriksen og Nigel Traill fra den tyske afdeling af Phoslock Water solutions Ltd.
- Traill, 2009b Traill N., (2009), personlig kommentar, General Manager and director fra Phoslock Europe GmbH, Tyskland.
- Uniquet, 2006 Uniquet (2006), Environmental risk assessment study (Revision 1).
- Uniquet, 2007 Uniquet (2007), Riskassessment-Human health risk of elevated lanthanum in drinking water resources.
- Vollertsen, 2009 Vollertsen J., (2009), personlig kommentar, Professor indenfor særlige opgaver angående spildevand ved Aalborg Universitet.
- Welch & Schrive, 1994 Welch E., & Schrieve G. (1994). "Alum treatment effectiveness and longevity in shallow lakes. Hydrobiologia, 275/276, 423-431.
- Welch & Cooke, 1999 Welch E.B. og Cooke G.D., (1999), Effectiveness and longevity of phosphorus inactivation with alum. Lake and Reserv.Manag. 15:5-27.
- Yasseri & Nowak, 2008 Yasseri S. & Nowak N (2008), First results of Bentophos®-applications in Germany •Introduction and Preliminary Application Results, Phoslock Seminar in Stockholm, Dr. Nowak Institut.

Appendiks

A1 – Tryklinjekort



Figur 28. Nols sø ligger tæt op af et grundvandsskel og anses som grundvandsfødt. Oplandsarealet til Nols sø ligger hovedsageligt øst for søen. De lysegrønne prikker angiver placeringen af grundvandsboringer, der understøtter tryklinjekortet (Niras, 2009).

A2 – Bestemmelse af P -fraktioner og frigivelsesraten af P fra sedimentet

På sedimentsøjler udtaget fra Nols sø, bestemmes P_{total} og den mobile P-pulje i intervallerne 0-2, 2-6, 6-10 og 10-20 cm. Den mobile P-pulje består af jernbundet P, P_{jern} , porevands P, P_{porevand} og det letomsættelig organisk bundet P, $P_{\text{org, labile}}$. Samtidig bestemmes tørstof og glødetab, for bl.a. at kunne opgive koncentrationerne i g P/ g tørstof, men også fordi glødetabet skal bruges til ekstraktion af P_{total} . Ekstraktion af P-fraktionerne er udarbejdet ud fra Paludan & Jensen, 1995 og Hansen, 2003, og bestemmelse af koncentrationen af fosfat er gjort fotometrisk ud fra den danske standard DS. 291. Der er lavet trippel-bestemmelse så vidt det var muligt med hensyn til mængde af sediment i de forskellige sedimentintervaller.

Til bestemmelse af frigivelsesraten af fosfat fra sedimentet udtages der intakte sedimentsøjler, hvor der over en længere periode måles ændring i koncentrationen af fosfat i vandsøjlen under både aerobe og anaerobe forhold.

Bestemmelse af P_{porevand}

P_{porevand} bestemmes ved at udtage minimum 15 g vådt sedimentet fra hvert interval og overføre i nogle specielle filtreringsrør, som er delt op i to rum adskilt vha. et filter (Figur 29). Prøverne centrifugeres i 10 min ved 2500 rpm., hvorefter porevandet er suget ud af sedimentet og trængt igennem filteret og koncentreret i bunden af røret. Herefter forsures prøven vha. 4 M svovlsyre, hvorefter koncentration af fosfat bestemmes fotometrisk.



Figur 29. Filtreringsrør brugt til udskillelse af porevand fra vådt sediment under centrifugering.

Bestemmelse af P_{jern}

Fosfor, der er adsorberet til overfladen af jern og mangan -hydroxider frigøres ved reduktion af jern og mangan. Reduktionen udføres ved tilsætning af en kraftig reduktant i form af en vandig opløsning af natriumdithionit, ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), på 23,1 g/L. Opløsningen er bufferet til omkring pH 7 vha. bikarbonat. Ved denne ekstraktion frigøres også fosfat opløst i porevandet,

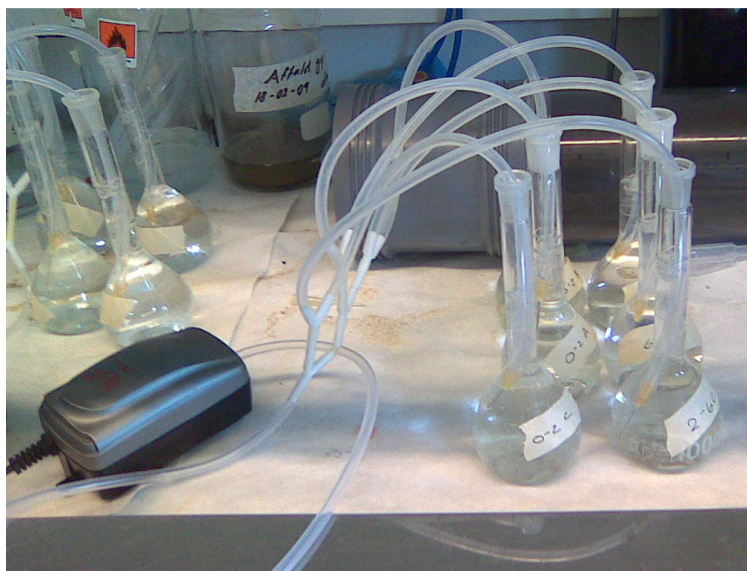
hvorfor denne fraktion skal trækkes fra det endelige resultat. Koncentrationen af det frigjorte fosfat bestemmes ligeledes fotometrisk.

Reagenser

Til fremstilling af natriumdithionit-opløsningen skal der bruges 1 L iltfrit vand, som gøres iltfrit ved gennembobling med kvælstof i minimum en halv time. Dernæst tilsættes der 23,1 g natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) og 9,2 g natriumbikarbonat (NaHCO_3). Opløsningen skal laves frisk før hver ekstraktion, for ikke at forbruges ved reaktion med ilt.

Fremgangsmåde

Umiddelbart efter sedimentsøjlen er skåret op overføres 1 g vådt sediment til hvert sit forvejet 50 mL greinerrør med tætsluttende låg, der indeholder 25 mL af natriumdithionit-opløsningen. Sedimentets eksponering for luftens ilt skal minimeres så vidt muligt, da dette har en indflydelse på hvor meget fosfat, der er bundet til jern og mangan. Sedimentet ekstraheres i 1 time på et rystebord, hvorefter prøven centrifugeres i 5 min ved 4000 rpm. Supernatanten hældes fra og sedimentet gemmes til videre bestemmelse af organisk bundet P. Volumen af supernatanten bestemmes og fortyndes op til 100 mL med ionbyttet vand. For at fjerne den overskydende dithionit, beluftes de fortyndede prøver med atmosfærisk luft i ca. 1 time (Figur 30). Hvis prøvevolumet har ændret sig efter beluftningen pga. væskefordampning fortyndes der atter op til 100 mL. Til sidst tilsættes der 1 mL 4 M svovlsyre til prøverne, hvorefter koncentrationen af jern og manganbundet P kan bestemmes fotometrisk.



Figur 30. Beluftning af prøver med atmosfærisk luft efter 1 times ekstraktion med natriumdithionit, for at forbruge den sidste mængde af dithionit i prøven, inden koncentrationen af fosfat bestemmes.

Bestemmelse $P_{org, labile}$

Fosfor der er bundet til det letomsættelig organiske materiale ekstraheres vha. af natriumhydroxid. Ved NaOH ekstraktion ekstraheres også den P-fraktion, der er adsorberet til aluminiumhydroxider og lerminerale (Paludan & Jensen, 1995). Fremgangsmåden er den samme som ved bestemmelse af jern og manganbundet P. Sedimentet fra bestemmelse af jern og manganbundet P genbruges i dette forsøg, hvor der tilsættes 25 mL 0,1 M NaOH til sedimentet. Det står atter og ekstraherer en time på et rystebord, hvorefter det centrifugeres og supernatanten hældes fra, volumebestemmes og fortyndes op til 100 mL med ionbyttet vand.

Opløsningen har en gullig farve pga. det opløste humus, der også er blevet ekstraheret vha. NaOH. For at udfælde humusen tilsættes der 1 mL 4 M svovlsyre, da humus udfælder ved $pH < 2$ (Figur 31). Prøven står natten over for at humusen kan udfælde og bundfælde, hvorefter der kan udtages prøver til bestemmelse af koncentrationen af letomsætteligt organisk bundet P.



Figur 31. Udfældet humus efter 1 døgns henstilling af prøve, hvor $pH < 2$.

Bestemmelse af tørstof og gløderest

Efter der er taget prøver ud til bestemmelse af den mobile P-pulje, kan tørstof og gløderest bestemmes. Dette gøres ved først at udtage 50 g vådt sediment fra hvert sedimentinterval og tørre det i 24 t ved 105 °C, hvorved kun tørstoffractionen er tilbage og kan afvejes. Efter afvejning brændes prøven i 2½ time ved 550 °C, hvorefter der kun er den uorganiske fraktion tilbage i prøven, det vil sige glødetabet. Glødetabet gemmes til bestemmelse af P_{total} , da al sedimentets fosfat nu er kommet på en syreopløselig form, som kan ekstraheres.

Bestemmelse af P_{total}

Fosfaten i glødetabsprøverne kan ekstraheres vha. saltsyre og energitilførsel i form af varme. Der udtages 1 g gløderest fra hvert sedimentinterval, som overføres til en konisk kolbe, hvortil der tilsættes 25 mL 1 M HCl. Dernæst skal prøven koges i 15 min. i et sandbad (Figur 32). For at undgå at prøverne stødkoger tilsættes der pimpsten til prøverne. Derudover påføres der en koldfinger på hver flaske, for at undgå fordampning af prøven under kogningen. Efter prøven har kogt i 15 min. sættes prøven til afkøling, inden prøven fortyndes op til 100 mL med ionbyttet vand og tilsættes 1 mL 4 M svovlsyre. Herefter kan fosfatkoncentrationen bestemmes fotometrisk.



Figur 32. HCl ekstraktion til bestemmelse af P_{total} i 1 g gløderest vha. af kogning af prøverne i et sandbad.

Bestemmelse af frigivelsesraten af fosfat fra sedimentet

Fosfat bliver løbende frigivet fra sedimentet grundet en konstant mineralisering og svingende redoxforhold. Bestemmelsen af frigivelsesraten foregår under hhv. aerobe og anaerobe forhold og ved stuetemperatur. Derfor er de målte frigivelsesrater de potentielle maksimale frigivelsesrater, der kan forekomme fra sedimentet i sommerperioden under hhv. aerobe og anaerobe forhold. Søjlerne opbevares mørkt under hele forsøgsperioden.

Til bestemmelse af frigivelsesraten udtages der intakte sedimentsøjler fra Nols sø (Figur 33). For at opnå den samme startkoncentration af fosfat blev vandsøjlen over sedimentet fjernet og 200 mL 50 μ m forfiltreret søvand tilsat til hver søjle. Sø vandet tilsættes forsigtigt til søjlerne vha. en T-formet fordeler, for at undgå en opblanding af den øverste porøse del af sedimentet. Efter tilsætning af det filtrerede søvand, gemmes der en vandprøve til bestemmelse af startkoncentrationen af fosfat i vandsøjlen. Der udtages 5 mL vand i 24 timers interval, indtil der kan måles en konstant frigivelsesrate af fosfat fra sedimentet. Bestemmelse af koncentrationen af fosfat i vandprøverne gøres fotometrisk ud fra DS. 291.

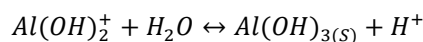
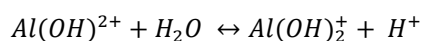
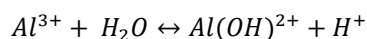


Figur 33. Intakte sedimentsøjler udtaget fra Nols sø til bestemmelse af frigivelsesraten af fosfat fra sedimentet. For at opnå en homogen fordeling i vandsøjlen er søjlerne spændt op omkring en magnetomrører og har hver en magnet hængende i en fiskesnøre fra den øverste prop. Prøverne opbevares ved stuetemperatur og dækket med sort plastik. Til venstre er billeder fra opstillingen, hvor den aerobe frigivelsesrate bestemmes. Ved denne opstilling er propperne sat løst på, for at forhindre fordampning fra søjlerne. Til højre er opstillingen til bestemmelse af den anaerobe frigivelsesrate. Her er der påmonteret nåle i propperne, som benyttes ved kvælstofgennembobling af vandsøjlen, samt tilsætning af natriumdithionit-opløsning og løbende udtag af vandprøver.

Efter frigivelsesraten under aerobe forhold er bestemt, gøres de samme søjler anaerobe ved at forsigtigt at gennemboble vandsøjlen i 1 time med kvælstof og tilsætte natriumdithionit, så der opnås en koncentration på 5 mM i vandsøjlen. For at kunne udtage prøver uden at løfte propperne påmonteres en nål i hver prop med en slange ned i vandsøjlen. På disse nåle påmonteres der også en åbne og lukkemekanisme, for at begrænse mængden af atmosfærisk luft, der bliver tilført søjlerne. Når søjlerne er gjort anaerobe udtages der 5 mL vandprøver i 24 timers intervaller indtil 120 timer efter søjlerne er gjort anaerobe. Bestemmelse af koncentrationen af fosfat i vandprøverne gøres fotometrisk ud fra DS. 291.

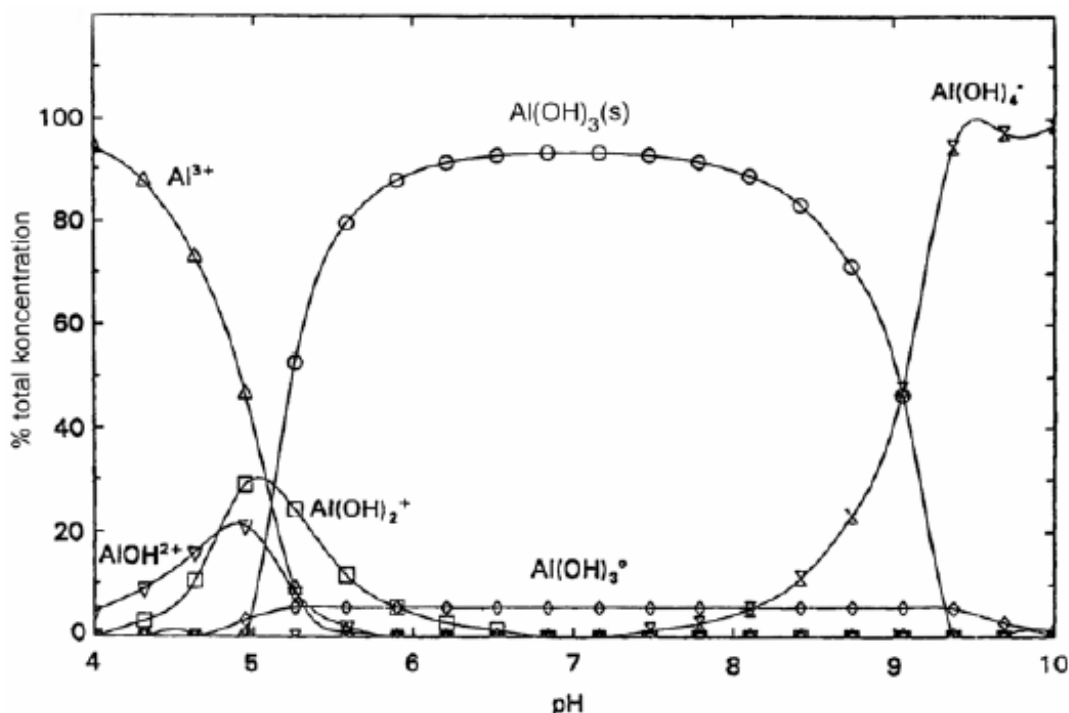
A3 – Aluminiumklorid

Når aluminiumklorid tilsættes til tilstrækkeligt bufferede søer, sker der en række processer, hvor den primære reaktion vil være en hydrolyserække med aluminiumhydroxider som produkter (Kennedy & Cooke, 1982; Cooke *et al.*, 1993a). Hvis der findes høje koncentrationer af fosfat i vandsøjlen, vil der også blive dannet tungtopløseligt AlPO_4 .



Som det kan ses af ovenstående ligninger, vil tilsætning af aluminiumklorid til søer medføre en kortvarig forsurening, da koncentrationen af hydroxid-ioner stiger.

Hvorvidt aluminium er på opløst eller fast form afhænger af pH (Figur 34). Ved pH 6-8 er aluminium primært på fast form $\text{Al}(\text{OH})_3$, og ved pH < 6 og pH > 9 er aluminium hovedsageligt på opløst form. Opløst organisk materiale, calcium, jern og silikat går ind og kompleksbinder med Al^{3+} og er med til at reducere koncentrationen af opløst aluminium i vandfasen, hvilket er en fordel ren toksikologisk set (Gensemer & Playle, 1999).



Figur 34. Bjerrumdiagram for aluminiumforbindelser i vandig opløsning efter Gensemer & Playle, 1999.

Økotoxiske effekter af aluminium

Aluminium er næstefter oxygen og silicium det mest forekommende grundstof i jordens skorpe (Gensemer & Playle, 1999). På trods af dette anses brug af aluminiumklorid stadig som et voldsomt kemisk indgreb, da aluminium ved $\text{pH} < 6$ anses for toksisk (Gensemer & Playle, 1999; Liboriussen *et al.*, 2007a). Generelt er forhøjede koncentrationer af nogle opløste former af aluminium (især Al^{3+}) toksiske for mange forskellige organismer og er sammen med lav pH en af de vigtigste årsager til toksicitet hos ferskvandsfauna (Driscoll & Schecher 1990; Gensemer & Playle, 1999).

Aluminiums toksiske effekter ved $\text{pH} < 6$ er velkendte, men for $\text{pH} > 6$ er der kun begrænsede undersøgelser til rådighed. Undersøgelser udført ved $\text{pH} < 6$ omhandler toksiske effekter på bl.a. fisk, invertebrater, alger makrofytter og dansemyggelarver. Der er endnu ikke observeret en betydelig toksikologisk effekt på ferskvandsfaunaen i søer efter almindelige aluminiumtilsætninger, hvorfor de toksikologiske effekter kun er bevist ved laboratorieforsøg (Hansen, 2003).

Fisk og invertebrates

Cooke *et al.*, 1978 udførte laboratorieundersøgelser af aluminiumklorids toksiske påvirkning på laks under forsurede forhold i vandfasen, og anbefalede derudfra en øvre grænse på $50 \mu\text{g Al}^{3+}/\text{L}$. Den toksiske effekt kommer til udtryk ved hæmmet iltoptagelse eller en forstyrrelse af fiskenes osmoregulering (Hansen, 2003).

Inhiberingen af osmoreguleringen skyldes en hæmmende effekt af Al^{3+} på membranenzymet *Na,K-ATPase*'s aktivitet, hvilket medfører et reduceret optag af ioner. Derudover sker der en ionbytning henover gællemembranen mellem Al^{3+} og Ca^{2+} på gælleoverfladen, hvilket medfører en øget ionudskillelse (Gensemer & Playle, 1999). Samlet set kan Al^{3+} og andre former for opløste uorganiske Al-ioner medføre et betydeligt iontab hos fiskene (Cooke *et al.*, 1993a; Gensemer & Playle, 1999).

Den hæmmende iltoptagelse ved gælleåndende dyr skyldes fiskenes udskillelse af ammoniak gennem gællerne. Ammoniak er en svag base, hvorfor pH vil være svagt basisk omkring gællerne. Når så surt aluminiumrigt vand trænger igennem gællerne, sker der en polymerisering eller en udfældning af aluminium, som inhiberer iltoptagelsen [Gensemer & Playle, 1999].

Da invertebrater ikke udskiller ammoniak gennem gællerne, vil opløst aluminium som oftest ikke påvirke iltoptagelsen hos invertebrater. Dog vil aluminium kunne ophobes på gælleoverfladen ved en overmætning af aluminium [Gensemer & Playle, 1999]. Aluminium er fundet til at bioakkumulere i ferskvandsinvertebraterne, hvilket medfører at dyr, som lever af ferskvandsinvertebraterne ligeledes akkumulerer Al som organiske Al-komplekser. Den toksiske effekt ved dyr og fugle er den samme som ved de gælleåndende fisk, hvor enzymsystemet til optagelse af ioner hæmmes (Rosseland *et al.*, 1990).

Årsagen til at disse toksiske effekter endnu ikke er observeret i søer tilsat aluminiumklorid kan skyldes at fiskene kun eksponeres mens aluminiumflokkene sedimentere ud gennem vandsøjlen (Hansen, 2003).

Mikroorganismer og bunddyr

De bundlevende dyr og organismer i sedimentet vil i højere grad udsættes for høje aluminiumkoncentrationer, da aluminiumen udfælder på bunden. Der er lavet undersøgelser på aluminiums toksiske effekt på dansemyggelarven (*Chironomidae*), der har en del af dens livsstadie i sedimentet, og derfor kan blive eksponeret for de store mængder af aluminiumflokke på sedimentoverfladen. Det er ved laboratorieforsøg fundet, at dansemyggelarverne havde øget dødelighed ved kronisk eksponering til aluminium (Gensemer & Playle, 1999). PH blev under forsøget holdt konstant på 6,8 og de undersøgte koncentrationer lå mellem 0,8 og 77,8 mg Al/L og koncentrationen af opløst $\text{Al}^{3+} < 0,1 \mu\text{g/L}$. Dødeligheden af dansemyggelarverne skyldes hovedsageligt dannelse af et tykt flokklag, der påvirker dansemyggelarvernes bevægelse og fødeoptag (Gensemer & Playle, 1999, Hansen, 2003).

A4 – Planche opsat ved Nols sø

Forsøgsopstilling i Nols sø

Kære Søgæster. Fra midten af marts til december 2009 vil studerende fra Aalborg Universitet have en forsøgsopstilling i Nols sø. Vi vil sætte stor pris på, at besøgende lader forsøgsopstillingen stå urørt således at vi får de bedst mulige informationer ud af forsøgene.

Nols sø er meget eutrofieret, hvilket betyder den har et højt næringsstofindhold. Det høje næringsstofindhold er grunden til den kraftige algevækst fra starten af foråret og hen over sommeren. Den kraftige algevækst har tidligere medført iltvind og fiskedød i og har i tidens løb skåret betydeligt ned i antallet af dyre og plantearter i Nols sø.

Årsagen til den høje næringsstofkoncentration i Nols sø skyldes tilførsel fra både interne og eksterne kilder. Op til 1978 blev der udledt urensset spildevand til Nols sø, hvilket har medført et 30-50 cm lag af "kulturslam" på bunden af søen. I kulturslammet er der en stor næringsstofpulje, der udgør den interne næringsstofkilde. De eksterne kilder udgøres hovedsageligt af tilløb fra nærliggende drænedde marker og grønne arealer og overfladevand fra de omkringliggende befæstede arealer. For at opnå en mere klarvandet sø med større artsdiversitet skal både de eksterne og de interne kilder reduceres, da de begge har en negativ indflydelse på søens økologiske tilstand.

Det gælder for Nols sø, ligesom resten af de danske søer, at fosfor er det næringsstof, der er begrænsende for algevæksten. Hvis koncentrationen af fosfor i vandsøjlen kan blive reduceret tilstrækkeligt, vil koncentrationen af alger blive reduceret og skabe en klarvandet sø med et mere alsidigt plante og dyreliv.

Restaureringsmetoden, der vil blive undersøgt i forbindelse med forsøgsopstillingen i Nols sø er brugen af fædningsmidler til båndlæggelse af søens interne fosforpulje. Et fædningsmiddel går ind og lægger låg på laget af kulturslam ved aktivt at binde den fosfor der ellers vil blive afgivet fra søbunden i sommerperioden og bidrage til øget algevækst.

Forsøgsopstillingen består af 12 indhegninger af søen, som skal bruges til at undersøge effekten af to fosforbindingsmidler Phoslock™ og PAX-XL15.

I forsøgsopstillingen vil effektiviteten af fædningsmidlerne blive testet. Der bliver målt på ændringer i vandets sigtddybe og på mængden af alger, fosfor og ilt. En af de visuelle effekter vil være ændringen i vandets klarhed eller sigtddybe, da tilsætningen af fædningsmidlerne gerne skulle forårsage en reduktion af fosforpuljen i vandsøjlen og dermed også algemængden (Figur 1).



Figur 1 I røret til venstre er der doseret et fædningsmiddel, som binder fosforen, hvilket medfører en klar vandfase i forhold til røret til højre, hvor en kraftig algevækst gør vandet grønt og uklart (Douglas et al., 1999).

PAX XL15 (Polyaluminiumklorid) er et kommercielt produkt, der tidligere er brugt i bl.a. Sønderby sø på Fyn og Frederiksborg Slotssø. Phoslock™ er et lergranulat, som tidligere er benyttet til sørestaurering i Australien, New Zealand, Tyskland og Holland, men er endnu ikke forsøgt brugt i Danmark.

For yderligere information, kontakt ingeniørstuderende Louise Iversen louisei05@bio.aau.dk eller lektor Kaj Henriksen tlf 99408510, kh@bio.aau.dk

AALBORG UNIVERSITET

Figur 35. Billede af planche sat op ved Nols sø ved mesokosmos-opstillingen. Planchen indeholder oplysninger om formålet med mesokosmos-opstillingen samt et ønske om at lokalbefolkningen lader opstillingen stå urørt.

A5 – Ændring i Phoslock™ og PAX-15's adsorptionskapacitet over tid

Phoslock™ og aluminiumklorid på formen PAX-15 bruges ved sørestauring til at binde den interne fosforkilde fra sedimentet i søer, så fosforen forbliver i sedimentet. I denne test måles hvordan de to fældningsmidlers adsorptionskapacitet ændrer sig over tid ved at måle ligevægtskoncentrationen af fosfor i vandet ved forskellige indledende fosfor koncentrationer. Fremgangsmåden er frit ud fra Berkowitz *et. al.*, 2006.

Der laves først et indledende pilotforsøg, for at undersøge indenfor hvilket range PO_4 -koncentrationerne skal ligge, for at opnå et sigende billede af adsorptionskapaciteten for de to fældningsmidler. Ud fra pilotforsøget blev det vurderet, at fosforkoncentrationerne skulle ligge mellem 0-600 mg P/L.

Reagenser

Kunstigt søvand (0,34 g NaHCO_3 /L + 0,146 g NaCl / L)

Phoslock™

PAX-15

600 mg P/L (kunstigt søvand + 133,53 mg Na_2HPO_4 + 10,21 mg NaH_2PO_4)

Sediment fra den øverste centimeter

Fremgangsmåde

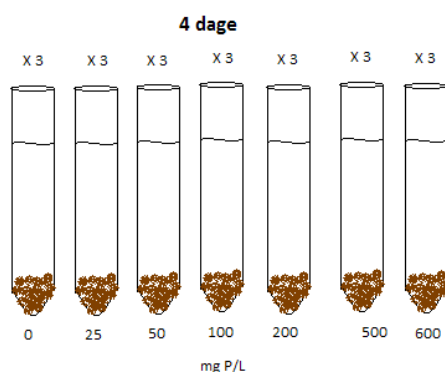
Phoslock™ i koncentrationen 400 g/m² og PAX-15 i koncentrationen 50 g Al/m² tilsættes til hver 3 kolber af 500 mL tilsat en sedimentslurry bestående af 50 g sediment og 50 g ionbyttet vand. Det er nødvendigt at pH-justere aluminiumklorid-opløsningen til ~7 inden den tilsættes til slurrien, da tilsætningen kan medføre en pH-sænkning, der kan have negativ indflydelse på mineraliseringen i sedimentet og flokkuleringen af aluminium-hydroxierne. For at kende sedimentets adsorptionskapacitet, laves der kontrolprøver kun med en sedimentslurry.

Herefter henstilles kolberne med omrøring i mørke ved ca. 5 °C i hhv. 4, 21 og 42 dage (Figur 36). Når slurrien holdes aerob opnås et worst case scenario for reducere i fældningsmidlernes adsorptionskapacitet, da mineraliseringen i sedimentet vil være højere ved iltrige forhold. I de senere beregninger af fældningsmidlernes adsorptionskurver er det nødvendigt at kende tørstofindholdet i det anvendte sediment. Sedimentets tørstofindhold bestemmes ved at tørre 50 g sediment ved 105 °C i 24 timer.



Figur 36 Kolber med en slurry bestående 50 g vådt sediment, 50 mL kunstigt søvand og enten PAX-15 i koncentrationen 50 g Al/m² eller Phoslock™ i koncentration 400 g/m² eller helt uden fældningsmiddel. Prøverne står på en magnetomrører i et kølerum, der konstant er på ~5 °C. Kolbens åbning er dækket med parafilm, så der ikke fordamper vand fra prøven, men så der stadig er iltgennemtrængning til kolberne.

Efter udløben henstillenstid udtages der 4 g sediment ± fældningsmiddel fra de respektive prøver over i greinerrør med 25 mL kunstigt søvand med koncentrationer af fosfor på hhv. 0, 25, 50, 100, 200, 500 og 600 mg P/L (Figur 37). Disse prøver henstilles i yderligere 48 timer på et rystebord, hvorefter det kan forventes, at der er indstillet en ligevægt mellem fosfaten i sedimentet, C_{abs} og fosfaten i vandsøjlen, C_{vand} . Ligevægtskoncentrationen af fosfat i vandsøjle, C_{vand} bestemmes fotometrisk ud fra den danske standard DS. 291, og bruges til at beregne hvor meget fosfat sedimentet ± fældningsmiddel, C_{abs} har adsorberet ved de forskellige koncentrationer og til forskellige aldringstrin.



Figur 37. Skitsering af hvor mange rør samt hvilke fosfatkoncentrationer, der er tilsat til de respektive rør til hvert "aldringstrin" for hhv. kontrol, Phoslock™ og aluminiumklorid-blandingerne. Til 4 dage blev der ved en fejltagelse ikke lavet prøver tilsat 600 mg P/L.

Efterbehandling

Koncentrationen af fosfat adsorberet til sediment+fældningsmiddel beregnes ud fra nedenstående ligning,

$$C_{\text{sediment+fældningsmiddel}} = \frac{(C_{\text{tilsat}} \cdot 25 \text{ mL}_{\text{fosfatopløsning}}) - (C_{\text{vand}} \cdot M_{\text{vand i sediment}} + 2 \text{ mL}_{\text{vand i 4 g slurry}})}{(2 \text{ g sediment} - M_{\text{vand i sediment}})}$$

I kontrol-prøverne, hvor der ikke er tilsat fældningsmiddel bruges ovenstående ligning til at bestemme sedimentets adsorptionskapacitet. Sedimentets adsorptionskapacitet skal bruges, når fældningsmidlernes adsorptionskapacitet skal bestemmes.

Til beregning af hhv. Phoslock™ og PAX-15's adsorptionskapacitet, er det nødvendigt at medregne, hvor meget sedimentet udgør af tørstofindholdet i sediment + fældningsmiddel i forhold til sedimentprøverne alene. Phoslock™ er tilsat i pulverform i forholdet ~266 mg Phoslock™ pr g våd sediment, og sedimentet er fundet til at have en densitet på ~400 mg tørstof/ g sediment, hvorfor forholdet mellem mængde tørstof og mængde Phoslock™ er fundet til ~1,5:1.

$$\frac{\text{g tørstof}}{\text{g Phoslock}} = \frac{392 \text{ mg} \frac{\text{tørstof}}{\text{g sediment}}}{266 \text{ mg} \frac{\text{Phoslock}}{\text{g sediment}}} = 1,5$$

PAX-15 er tilsat som en væske, hvorfor mængden af tørstofindholdet, der udgøres af sedimentet i sediment + PAX-15 -prøverne må bygge på antagelser om, at aluminium primært har dannet $\text{Al}(\text{OH})_3$ i hydrolyseprocessen. Der er tilsat 345 μL PAX-15/g vådt sediment, hvilket, ud fra antagelserne om primært dannelse af $\text{Al}(\text{OH})_3$, medfører et forhold på 6,8:1 mellem mængde tørstof og mængde $\text{Al}(\text{OH})_3$.

$$\frac{\text{g tørstof}}{\text{g Al}(\text{OH})_3} = \frac{392 \text{ mg} \frac{\text{tørstof}}{\text{g sediment}}}{5,8 \text{ mg} \frac{\text{Al}(\text{OH})_3}{\text{g sediment}}} = 6,8$$

Disse forhold medindregnes når adsorptionskapaciteten fra sedimentet trækkes fra sediment + fældningsmiddel. Derudover udtrykkes C_{phoslock} og $C_{\text{PAX-15}}$ ud fra koncentrationen af aktiv stof i fældningsmidlerne, dvs i mg $\text{PO}_4/\text{g La}^{3+}$ og mg $\text{PO}_4/\text{g Al}^{3+}$. Det vides at La^{3+} udgør en vægtprocent på 5,9 af Phoslock™ og Al^{3+} udgør en vægtprocent på 7,5 % i PAX-15 (Uniquet, 2006a; Kemira, 2008a).

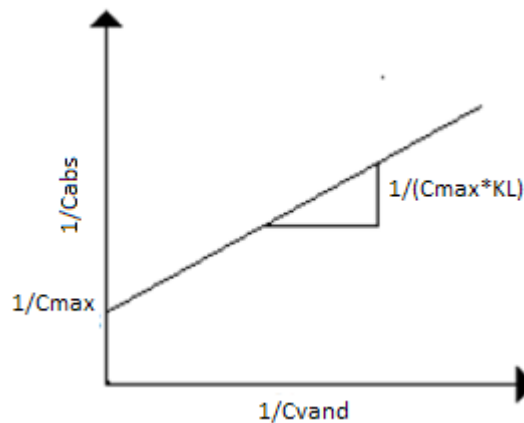
$$C_{\text{Phoslock}} = (C_{\text{sediment+Phoslock}} - \frac{2}{3} \cdot C_{\text{sediment}}) \cdot \frac{1 \text{ g sediment}}{0,016 \frac{\text{g La}^{3+}}{0,266 \text{ g Phoslock}}}$$

$$C_{PAX-15} = (C_{sediment+PAX-15} - 0,85 \cdot C_{sediment}) \cdot \frac{1 \text{ g sediment}}{0,034 \frac{\text{g Al}^{3+}}{345 \mu\text{L PAX-15}}}$$

Adsorptionskurverne for både Phoslock™ og PAX-15 stemmer overens med princippet bag Langmuir isothermer. Langmuir isothermer bygger på princippet om at der kun er et bestemt antal af sorption sites tilgængelig i fældningsmidlet, og at alle sites forekommer i et lag (Loll & Møldrup, 2000).

$$C_{abs} = C_{max} \cdot \frac{K_L \cdot C_{vand}}{1 + K_L \cdot C_{vand}}$$

Ved at plotte det inverse af C_{abs} imod det inverse af C_{vand} kan C_{max} findes som det inverse af regressionslinjens skæring med Y-aksen, og adsorptionskonstanten K_L som det inverse af C_{max} multipliceret med hældningen af regressionslinjen (Figur 38).



Figur 38. Det inverse af C_{abs} plottet imod det inverse af C_{vand} , hvor $1/(C_{max} \cdot K_L)$ er hældningen på regressionslinjen og $1/C_{max}$ er regressionslinjens skæring med y-aksen (Loll & Møldrup, 2000).

A6- Toksicitetstest – hæmning af nitrifikationen i sediment

Bestemmelsen af fældningsmidlerne Phoslock™ og PAX-15 toksiske indflydelse på nitrifikationen i søsedimentet fra Nols sø er baseret på DS/EN ISO 9509 (13-07-2006). Mikrobiel nitrifikation er oxidation af ammonium (NH_4^+) til nitrit (NO_2^-) og nitrat (NO_3^-). Nitrifikation udføres af to grupper af kemolithoautotrofe bakterier og er generelt en meget følsom proces (Henze *et al.*, 2006). I denne test måles hæmning af nitrifikation som en inhibering af nitrit + nitrat produktionen efter tilsætning af fældningsmidlerne.

Reagenser

Sediment fra de øverste 2 cm

Phoslock™

PAX-15

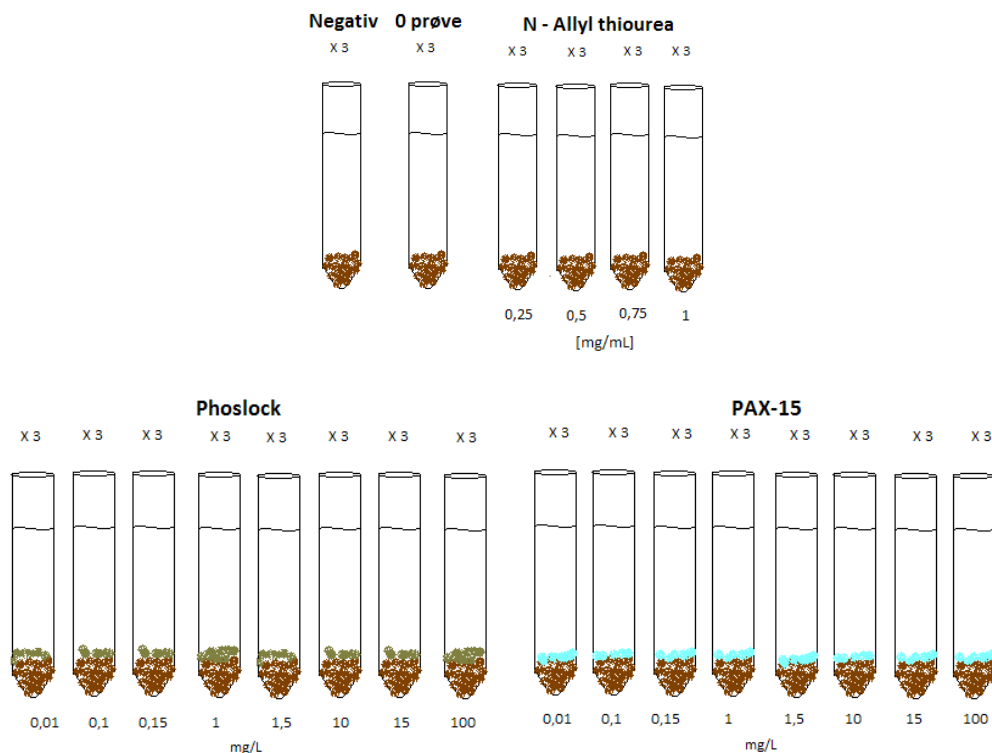
N-Allylthiourea

Autoklaveret ionbyttet vand

Nitrifikationsmedium (1 L 5,3 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ stamopløsning blandes sammen 1:1 med 1 L 10 g/L NaHCO_3 , stamopløsningerne er lavet ud fra autoklaveret ionbyttet vand)

Fremgangsmåde

Princippet bag forsøget er at tilsætte fældningsmidlerne i forskellige koncentrationer til rør indeholdende 2 g sediment fra de øverste 2 cm, hvor det antages nitrifikationsbakterierne vil befinde sig (Figur 39). Til hvert rør tilsættes der en startkoncentration af ammonium på ~220 mg/L. Prøverne henstilles i mørke på et rystebord i 48 timer. Der laves kontrolrør uden fældningsmidler og rør tilsat det kendte toksiske stof N-Allylthiourea som en positiv kontrol i koncentrationer fra 0,25-1 mg/L. Slutteligt laves der også en 0-prøve til bestemmelse af startkoncentrationen af nitrit og nitrat. Prøverne henstilles herefter i mørke på et rystebord i 48 timer. Med undtagelse af 0-prøven udtages der 5 mL homogenprøve fra hver prøve til tidsskridtene 24 og 48 timer, som centrifugeres (5 min. ved 4000 rpm) og filtreres (75 μm filter) til senere nitrit og nitrat bestemmelse vha. en autoanalyser af mærket Technican Traacs 800, der kan måle ned til 0,04 mg/L.



Figur 39. Skitsering af forsøgsopstillingen med 0 prøve, positiv kontrol i form af N-Allylthiourea, Phoslock™ og PAX-15-prøver. I 0-prøven tilsættes der ikke toksiske stoffer, og prøven bruges kun til at bestemme nitrit og nitrat koncentrationen til tiden 0 timer. Positiv kontrollen bruges til at kontrollere, at et toksisk stof er i stand til at inhibere nitrifikationsbakterierne. I negativ kontrollen er der ikke tilsat toksiske stoffer.

Det er nødvendigt at pH-justere PAX-15 til ~7 for at undgå en kraftig pH-sænkning, som kan virke inhiberende på nitrifikationen. Der laves indledende en opløsning af PAX-15 i autoklaveret ionbyttet vand, hvorefter opløsningen pH-justeres vha. en 4 M NaOH-opløsning. Efter aluminiumflokkene er udfældet centrifugeres prøverne ved 4000 rpm i 5 min., hvorefter supernatanten kan hældes fra aluminiumflokkene. Denne procedure er udført for koncentrationer af PAX-15, der indledende var undersøgt for at kunne resultere i pH-sænkninger (fra 10-100 mg PAX-15/L).

Efterbehandling

Beregning af den procentvise hæmning af nitrifikationen blev udregnet ud fra mængden af oxideret kvælstof (nitrit+nitrat), der var dannet i tidsrummet 24 til 48 timer.

$$\% \text{ hæmning} = \frac{\text{Kontrol}_{24-48 \text{ timer}} - \text{Phoslock}_{24-48 \text{ timer}}^{\text{TM}}}{\text{Kontrol}_{24-48 \text{ timer}}} \cdot 100$$

EC₁₀, EC₅₀ og EC₉₀ beregnes ud fra udtrykket for den logistiske model, der laver det bedste fit til de respektive dosis-respons kurver.

$$\% \text{ hæmning} = \frac{100}{1 + \exp(-(\alpha + \beta \cdot \log(c)))}$$

α og β er regressionsparametre og c er koncentrationen af teststof (mg/L). Problemløser blev brugt til at finde de regressionsparametre, der gav det mindste fejllid og dermed det bedste fit til de målte data.

A7- Toksicitetstest – hæmning af lysemissionen fra *Vibrio fischeri*

Toksiciteten af Phoslock™ og aluminiumklorid på formen PAX-XL60 kan bestemmes ud fra stoffernes inhibering af lysemissionen fra den marine bioluminescerende bakterie *Vibrio fischeri* (Aliivibrio fischeri DSM 7151). Metoden er baseret på den internationale standard ISO 11348-1 (2007). *Vibrio fischeri* er en gram negativ stavformet bakterie, som er fundet i det marine miljø, hvor den lever i symbiose med andre større havdyr, som kan udnytte bakteriernes bioluminescens som f.eks. lokkemiddel under fødesøgning (Nottingham University, 2009).

Princippet bag forsøget er at måle lysemissionen fra bakterien *Vibrio fischeri* ved koncentrationer af hhv. Phoslock™ og PAX-XL60 fra 0,02 til 25 g/L. Prøverne laves i mikrotitterplader, hvor prøven fortyndes serielt. Efter 15 og 30 minutters henstillen kan lysemissionen aflæses på en Perker Elmer Multilabel Reader ved 20 °C. Måling af inhiberingen af lysemissionen foretages på både filtreret og ikke filtreret opløsninger med fædningsmidlerne. Oprindeligt var det aluminiumklorid på formen PAX-XL60, der skulle evalueres i dette projekt, men efter konsultation med Kemira blev PAX-15 valgt i stedet. Dette forsøg blev udført før konsultationen med Kemira, hvorfor det er PAX-XL60 der undersøges og ikke PAX-15.

Reagenser og materialer

50 g Phoslock™/L – filtreret og ikke filtreret

50 g PAX-XL60/L -filtreret og ikke filtreret

Hvide mikroplader med 96 brønde

Multipipette og spidser

Vibrio fischeri DSM 7151 kultur

Perker Elmer Multilabel reader ved 20 °C

2 % saltopløsning

Opgroningsmedie: (Destilleret vand, 10 g/L hjerne-bark opløsning, 0,5 g/L gærekstrakt, 0,5 g/L (NH₄)₂SO₄, 25 g/L NaCl, 0,2 g/L MgSO₂ x 7H₂O, 50 mL/L af 1 M fosfatbuffer (pH 7), 3 mL/L glycerol), opgroningsmediet steriliseres ved autoklaving inden brug.

Fremstilling af *Vibrio fischeri* -kultur

Optøet *V. fischeri* podes med opgroningsmediet, hvorefter det inkuberes i 24-72 timer ved 20 °C på et rystebord, der rystes med 180 rpm. Efter inkuberingstiden overføres 0,5 mL kultur til 50 mL opgroningsmedie i 250 mL bluecapflasker, hvorefter det inkuberes i 20-24 timer ved 22 °C på et rystebord, der rystes med 180 rpm. Efter endt inkuberingstid fortyndes kulturen 1:10 med opgroningsmediet og inkuberes efterfølgende ved stuetemperatur i 30 min. inden kulturen kan bruges.

Opbevaring af forberedelse af prøver

Det er nødvendigt at lave en vandig opløsning af både PAX-XL60 og Phoslock™ for at kunne tilsætte homogent til mikrotitterpladerne. Derudover skal opløsningen med PAX-XL60 pH justeres ~7, for ikke at skabe en toksisk inhibering pga. pH -sænkning. Der laves 100 mL opløsninger af hhv. PAX-XL60 og Phoslock™ på 50 g/L, hvor halvdelen filtreres vha. 75 µm filtre og opbevares i separate flasker. På denne måde måles inhiberingen fra de individuelle fældningsmidler samt inhiberingen fra de opløste stoffer fra fældningsmidlerne, der forekommer når fældningsmidlet opløses i vand.

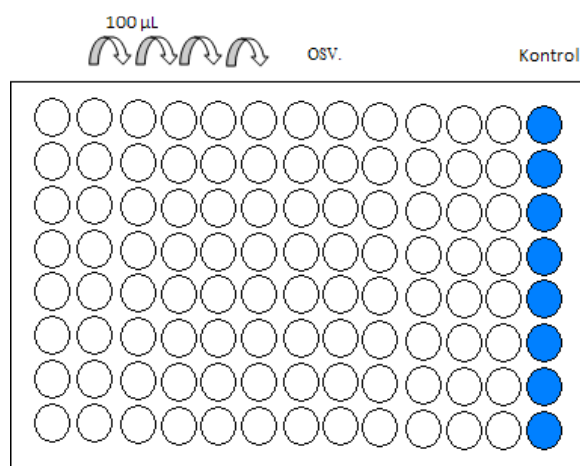
Prøverne laves 24 timer inden brug, og opbevares på køl ved 2-4 °C. da bakterien *Vibrio fischeri* lever bedst under saltrige forhold. Justeres saltindholdet i prøverne til 20 g/L vha. NaCl. Før der kan måles på prøverne, skal de justeres til samme temperatur som *Vibrio fischeri*-kulturen, og skal derfor henstilles ved stuetemperatur indtil de har opnået en temperatur ~ 22 °C.

Procedure for måling af toksicitet vha. *Vibrio fischeri*

Princippet er at fortynde de forskellige prøver med fældningsmiddel serielt i mikrotitterpladerne, hvorefter en eventuel inhibering af lysemissionen kan måles vha. en Multibel Reader efter hhv. 15 og 30 minutters henstillen.

Indledende måles eventuel baggrundsstøj fra en tom mikrotitterplade på Perkin Elmer Multilabel Readeren.

Ved toksicitetstesten tilsættes der 100 µL 2 % NaCl opløsning til alle brøndene i mikrotitterpladen. I første kolonne tilsættes der 100 µL prøve, hvilket også gøres ved kolonne 2, men fra kolonne 2 fortyndes prøven serielt ved overføring af 100 µL til og med næstsidste kolonne i mikrotitterpladen (Figur 40). Slutteligt tilsættes 100 µL *Vibrio fischeri* kultur til alle brøndene og prøven inkuberes i mørke hvorefter lysemissionen fra brøndene måles på en Multibel Reader efter hhv. 15 og 30 minutters henstillen.



Figur 40 Mikrotitterplade med 96 brønde. I alle kolonnerne tilsættes der 100 µL 2 % NaCl-opløsning. I første kolonne fra venstre tilsættes der 100 µL af den undersøgte prøve, som fortyndes serielt hen til næstsidste kolonne. Slutteligt tilsættes 100 µL af *Vibrio fischeri* kulturen.

Efterbehandling

Selve beregningerne er de samme som ved *“Toksicitetstest-inhibering af nitrifikationsraten i sediment”*, hvor EC_{10} , EC_{50} og EC_{90} -værdierne beregnes ud fra en logistisk model, der er fittet til måledata.

A8 – Klassificering af lavvandede søer

Tabel 13. Tabel til samlet klassificering af søer, der er kendetegnet ved at være lavvandede, alkaliske og har lav salinitet. Tallene er baseret på sommergennemsnit, dog er kemidata for nogle søer baseret på enkeltmålinger. Tal i parenteser er usikkert fastlagt (Søndergaard et al., 2003)

Indikator	Parameter (N)	Klasse				
		Høj	God	Moderat	Ringe	Dårlig
Fisk	CPUE (antal)	<20	<43	<96	<151	<201
	CPUE (vægt, kg)	<2,7	<4,7	<4,7	<6,2	<10,3
	Rovfisk% (antal)	(100)	>56	>46	>36	>10
	Rovfisk% (vægt)	(100)	>64	>42	>21	>10
	Gn.vægt rovfisk (g)	>111	>84	>42	>36	-
Undervandsplanter	Antal arter	a=6,19 b=0,33	a=4,54 b=0,30	a=2,15 b=0,11	-	-
	Dybdegrænse (m)	-	-	>1,9	-	-
	Dækningsgrad (%)	-	-	>(42)	-	-
Planteplankton	Klorofyl a ($\mu\text{g l}^{-1}$)	<6,0	<13	<22	<56	<90
	Blågrøn-biomasse ($\text{mm}^3 \text{l}^{-1}$)	<0,01	<(0,01)	<0,13	<1,4	<2,9
	Grønalge-biomasse ($\text{mm}^3 \text{l}^{-1}$)	<0,03	<(0,12)	<0,23	<2,2	<2,9
	Kiselalge-biomasse ($\text{mm}^3 \text{l}^{-1}$)	<0,04	<(0,12)	<0,32	<2,9	<2,2
	Gulalge-biomasse ($\text{mm}^3 \text{l}^{-1}$)	>0,27	>0,27	>0,01	0	0
	Problemarter (antal)	<2	<3	<4	<5	<10
Dyreplankton	Totalbiomasse ($\mu\text{g tv l}^{-1}$)	<164	<143	<342	<487	<1024
	Cyclop. biomasse ($\mu\text{g tv l}^{-1}$)	<7	<25	<60	<98	<237
	Calan. biomasse ($\mu\text{g tv l}^{-1}$)	-	-	-	-	-
	Cyclop. ind.vægt ($\mu\text{g tv ind.}^{-1}$)	-	<0,6	<0,8	<0,9	<1,3
	Calan. ind.vægt ($\mu\text{g tv ind.}^{-1}$)	-	<1,1	<1,7	<2,3	<2,3
	Clado. ind.vægt ($\mu\text{g tv ind.}^{-1}$)	>3,0	>2,1	>2,6	>1,6	>1,1
	Zoo:fyto ratio (tv)	>0,41	>0,27	>0,19	>0,13	>0,11
	Daphnia ind.vægt ($\mu\text{g tv ind.}^{-1}$)	>10,6	>8,6	>9,3	>5,5	>5,9
Bunddyr	-	-	-	-	-	-
Kemi	Total P ($\mu\text{g P l}^{-1}$)	<25	<50	<100	<200	>200
	Total N (mg N l^{-1})	<1,1	<1,0	<1,4	<2,0	<2,9
	Suspend. stof (mg tv l^{-1})	<3,0	<4,0	<6,3	<13	<19
	pH	<7,5	<8,0	<8,0	<8,1	<8,2
	Sigtdybde (m)	>2,1	>1,7	>1,0	>0,87	>0,69
Antal parametre anvendt (N)						
Antal parametre opfyldt (N_{op})						
N_{op}/N						
EQR-Indeks (hvis $N_{op}/N \geq 0,8$)		N_{op}/N	$N_{op}/N - 0,2$	$N_{op}/N - 0,4$	$N_{op}/N - 0,6$	$N_{op}/N - 0,8$