



Undersøgelse af renseeffekten af Stokbæk okkersø.

EMIL EG MØLLER
RIKKE NØRREGAARD HANSEN



----Tom side ----

Titelblad

Titel: Undersøgelse af metode til bestemmelse af opholdstid i en okkersø.

Projektgruppe: Emil Eg Møller og Rikke Nørregaard Hansen

I samarbejde med virksomhed: Varde Kommune

Virksomhedskontaktperson: Flemming Sørensen

Vejleder for projekt: Morten Enggrob Simonsen

Universitet: Aalborg Universitet Esbjerg

Studieretning: Diplomingeniør i kemi og bioteknologi

Projekttype: Bachelorprojekt

Projektperiode: 30/10-2019 – 10/01-2020



Rikke Nørregaard Hansen



Emil Eg Møller

Forord

Bachelorprojektet er skrevet i samarbejde med Varde Kommune, som har ønsket at undersøge tilstanden af et okkerrenseanlæg i Stokbæk, samt at opnå en øget forståelse af hvorfor anlægget i nogle perioder ikke har haft den forventede rensningsgrad. I samme forbindelse blev det besluttet at lave en bredere karakteristik af de kemiske og fysiske forhold i søen, med blandt andet test af næringsstofindhold, forekomst af tungmetaller, måling af pH- og iltniveauer, samt vandmængder ind- og ud. Der blev ligeledes foretaget en ny GPS-opmåling af søen, for at opnå en bedre præcision ved udregning af opholdstiden.

Bachelorprojektet bygger videre på det arbejde der blev startet under vores praktikperiode ved Varde Kommune, hvor der blandt andet blev arbejdet med fortyndingsrækker, som indledning til ledningsevneforsøget, samt undersøgt muligheder for sporing af strømningsmønstre ved hjælp af farvestoffer.

Fra Varde Kommune vil vi gerne takke Flemming Sørensen og Niels Poulsen for hjælp til brugen af udstyr samt hjælp under feltarbejdet, samt Christian Olesen for hjælp med QGIS.

Vi vil desuden gerne rette en tak til Linda Madsen, for hjælp i laboratoriet, samt for at komme med konstruktive forslag, til korrekt udtagning, samt opbevaring af prøver.

Endeligt vil vi gerne rette en stor tak til Erik Kjærgaard Thomsen, for at lade os arbejde ved Stokbæk okkersø, samt for at være behjælpelig med transport af salt.

Abstract

This project treats the problem regarding an increased amount of ferrous iron in aquatic environments in western Denmark. The problem is mainly due to oxidation of pyrite caused by farmers lowering the water table, when draining arable land for cultivation as well as straightening of creeks and rivers.

The study focuses specifically on establishing a way of measuring the actual residence time of water, in lakes made for ocher cleaning, as well as describing the status of Stokbæk okkersø, regarding the water quality. This is done in order to find out, if there is a potential for establishing living conditions for aquatic life, such as trout. As the biggest threat is the ferro iron, the cleaning effect is examined, by comparing water from the inlet to that of the outlet.

An examination of Stokbæk creek, was performed downstream from the lake in order to find out, if the location of the lake secures, that all point sources of ferrous iron is lead through the lake.

At last, testing of the lake sediments is carried out, in order to find out, whether the sediment can be used as fertilizer on fields, or whether the amount of heavy metals excess the amounts, which can be used for that purpose. At the same time any potential patterns in sedimentation is sought.

The main findings of the study have been obscured, by the fact, that the autumn of 2019 has brought the largest amount of precipitation on record, so that the flow through the lake, exceeds its capacity. It is however concluded, that under the given conditions, the cleaning effect of the lake on ferrous iron is at 18%, which is among the lowest observed values since the establishment of the lake.

By applying small amounts of sodium chloride to the inlet, and measuring the differences of conductivity, an approximate residence time, was found to be approximately 5 hours. This low value corresponds well to the low cleaning effect and is low compared to the theoretically calculated residence time of 7 hours 40 minutes. When analyzing the iron content in in- and outlet by ICP, a negative cleaning percentage was measured. This observation was made on water samples collected shortly after an intense downpour. There were indications of a possible inlet of water from a drainpipe, with a high iron content, that may have been the cause of the negative cleaning. No direct measurements were performed on the inlet of drain water, as the inlet was located under the water table.

The quality of the data obtained from sediment samples was not good enough to find any significant differences between the sedimentation contents in different parts of the lake. The chosen significance level was 0.05. There were, however some indications, that there is a difference between the amount of precipitated metals between the northern and southern part of the lake.

While investigating possible point sources of iron downstream from the lake, 3 sources was located. This indicates the need of either blocking off the sources or making an additional cleaning facility further downstream.

Indholdsfortegnelse

1. Indledning	7
2. Okker	8
2.1 Giftighed	10
3. Okkersøer	11
4. Vandmiljø – Økologisk/kemisk tilstand	14
5. Måling af opholdstid	18
5.1 Natriumchlorid	21
5.2 Rhodamin B	21
5.3 Ammoniumbromid	21
5.4 Lithiumchlorid.....	21
5.5 Uranin	22
6. Problemformulering	23
7. Forsøgsdesign	24
7.1 Metodeudvikling til måling af opholdstid.....	24
7.1.1 Undersøgelse af saltniveau til ledningsevneforsøg.....	24
7.2 Karakterisering af okkersøen ved Stokbæk	25
8. Forsøg	27
8.1 Ledningsevneforsøg.....	27
8.2 Feltundersøgelser	27
8.2.1 PH, redoxpotentiale, temperatur og ilt	27
8.2.2 Ferrojernmåling	27
8.2.3 Vandstandsmåling	27
8.2.4 Sigtbarhed.....	28
8.3 Sedimentprøver	28
8.3.1 Det opgravede fra 2017	28
8.3.2 Fra søbunden	29
8.4 Vandprøver	29
8.5 Opmåling af Sø.....	29
9. Resultater og resultatbehandling	30
9.1 Undersøgelse af saltniveau til ledningsevneforsøg.....	30
9.2 Ledningsevneforsøg.....	31
9.3 Feltundersøgelser	32
9.3.1 PH, redoxpotentiale, temperatur og ilt	32
9.3.2 Ferrojernmåling	33
9.3.3 Vandstands- og flowmåling	34
9.3.4 Sigtbarhed.....	35



9.4 Sedimentprøver	35
9.4.1 ICP	35
9.4.2 FIA	50
9.4.3 Opsummering på sedimentprøver	52
9.5 Vandprøver	53
9.5.1 ICP	53
9.5.2 FIA	57
9.5.3 Opsummering på vandprøver	58
9.6 Opmåling af Stokbæk okkersø	58
10. Diskussion	61
11. Konklusion	65
12. Perspektivering	66
13. Litteraturliste	68
14. Appendiks	70
14.1 Indledende konduktivitetsforsøg	70
14.2 Historiske målinger fra Stokbæk okkersø - 1997-2019.	70
14.3 Billeder af sedimentprøver	71
14.4 Rådata for sedimentprøver	74
14.5 Boksplots ICP Sediment	75
14.6 Søjlediagrammer over metalindhold i sedimentprøver	76
14.7 Analyser af søsedimenter	77
14.8 Rådata for vandprøver	82

1. Indledning

Industrialiseringen og den efterfølgende store befolkningstilvækst, samt de sidste 150 års udvikling indenfor landbruget, hvor der er sket en kraftig intensivering og omlægning af driften, har medført, at der i stigende grad er kommet et pres på miljøet, herunder vandmiljøet. Efter 1864 skete der en opdyrkning af en lang række tidligere naturområder, som for eksempel moser, enge, overdrev og de jyske heder [1]. Der blev ligeledes inddæmmede store vandområder, herunder blandt andet lammefjorden, som i dag er et af de mest kendte brands indenfor dansk landbrug. Det næste store skred i dansk landbrug kom efter 2. verdenskrig, hvor der i kraft af modtagelsen af traktorer som en del af Marshall-hjælpen skete en effektivisering af landbruget [2]. Den øgede brug af maskiner, muliggjorde både en yderligere intensivering af landbruget, men frigjorde også arbejdskraft, som i stedet i høj grad indgik i industrisektoren i byerne.

Denne øgede industrialisering, urbanisering og intensivering af landbruget forårsagede nogle store miljømæssige problemer, hvilket i 1974 medførte at den første miljøbeskyttelseslov blev gennemført [3]. Denne er senere blevet opdateret flere gange, og den seneste lovbekendtgørelse er fra 2019.

Miljøbeskyttelsesloven regulerer alle miljøaspekter, som for eksempel luftforurening, støjforurening og forurening af drikke- og overfladevand. I 1987 [3] blev der imidlertid vedtaget en vandmiljølov, som havde et mere specifikt fokus på beskyttelse af såvel overfladevand [4], som grundvand. Dette skete på baggrund af gentagne episoder med iltsvind i de danske fjorde, og der var derfor især fokus på reducere udledning af næringsstoffer fra landbruget, men også ved en effektivisering af renseanlæggene i byerne. Der er efterfølgende vedtaget yderligere vandmiljøplaner, som har fokus på at reducere udledningen af næringsstoffer til et endnu lavere niveau. Der er ligeledes vedtaget lovgivning på baggrund af det europæiske vandrammedirektiv, til fastsættelse af den økologiske og kemiske tilstand i søer og vandløb.

Nogle steder er der udover næringsforureninger og industrielle forureninger ligeledes problemer med okker. Okkeren udfældes af naturligt forekommende pyrit, når der sker en iltning. Dette vil typisk ske når der drænes, da grænsen for jordlag med anoksiske forhold sænkes. Problemet er især stort i Vestjylland, idet der ikke er kalk til stede i jorden, og der dermed ikke dannes forbindelser som kan binde jern og svovlsyre inden det skylles ud i vandmiljøet. Dette problem har medført vedtagelsen af okkerloven i 1985 [5].

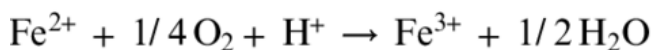
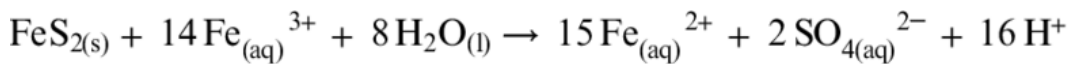
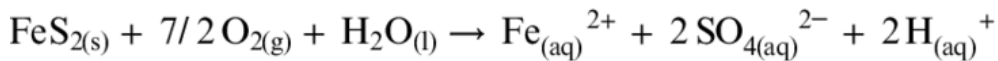
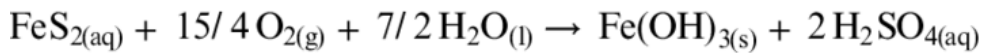
Til løsning af problemet med okker, er der flere steder oprettet okkerrensingsanlæg, også kaldet okkersøer. Okkersøerne oprenser ikke okkeren ud af vandløbene lige godt hele tiden. Derfor vil følgende initierende problem forsøges besvaret i denne rapport:

Hvordan virker en okkersø og hvilke parametre kan have indflydelse på miljøtilstanden i søen og å-systemet, hvor den er placeret?

I dette projekt fokuseres især på forbedring af forståelsen af okkerrensning. Der er ligeledes fokus på karakterisering af en okkersø, blandt andet ved sammenligning med de lovfastsatte kvalitetskrav for overfladevand.

2. Okker

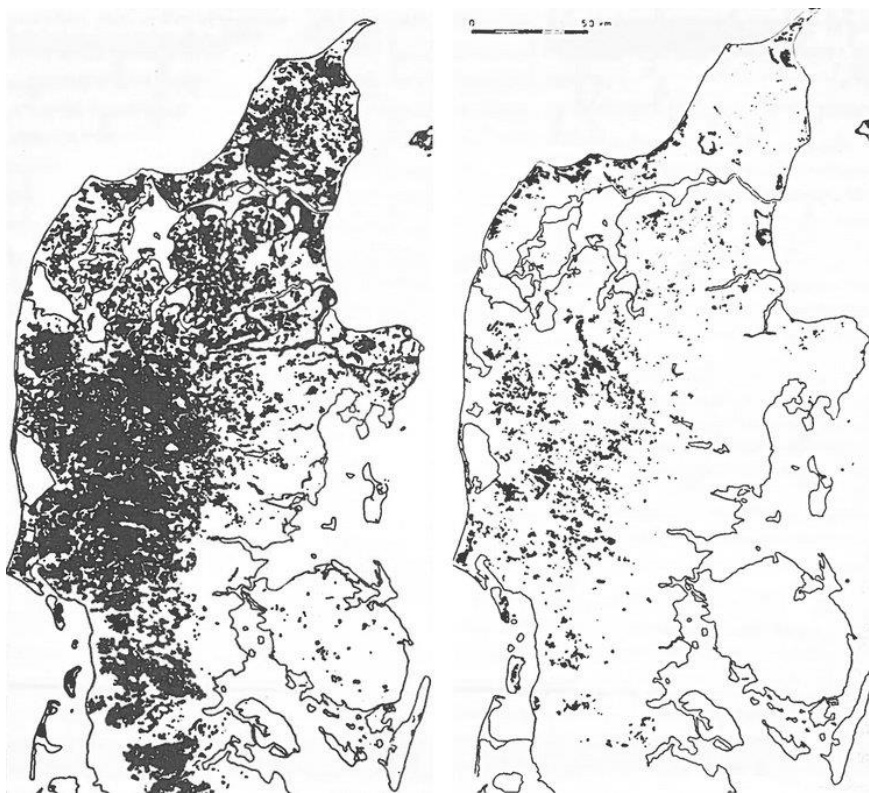
Okker er en jernforbindelse som forekommer naturligt. Under iltfrie forhold er pyrit stabilt, men ved iltning sker en omdannelse til ferrojern og svovlsyre. Ferrojern kan reagere yderligere med ilt, hvorved der dannes okker (Figur 1). Okker er ikke opløseligt i vand og vil derfor udfældes.



Figur 1: Pyrit reagerer i en oxidationsproces bestående af fire trin og vil i sidste trin have dannet ferrijern(Fe^{3+}), hvis forholdene tillader dette [6].

I Danmark findes okker især i det vestlige Jylland vest for israndslinjen. I det østlige Danmark findes i højere grad kalk i jorden. Kalken medfører en højere pH, som vil få ferrojernets opløselighed til at falde [5]. På den måde bringes det ikke ud i vandmiljøet, hvor det kan skade dyrelivet.

Den primære årsag til udskylning af okker er at vandstanden i områder med pyrit i jorden sænkes, så der sker en iltning og udvaskning af ferrojern til vandløb. Dette skyldes især, at der i Danmark sker en meget stor grad af dræning af marker. Ligesom der er en høj opdykningsgrad af områder, som tidligere har haft karakter af marsk, enge, heder og moser (Figur 2).



Figur 2: Opdyrkning af de danske heder. Til venstre ses hedeområderne i år 1800 markeret med sort, mens figuren til højre viser de moderne hedeområder [1].

Baggrunden for denne meget store opdykningsgrad, skal findes i de love der blev vedtaget i Danmark efter tabet af Slesvig, Lauenborg og Holsten. Her blev blandt andet hedeselskabet stiftet, for at opfylde målsætningen om at "Hvad udad tabes skal indad vindes". Dette førte ud over opdykning af hederne også til at åer blev rettet ud, diger og pumpestationer etableret og søer drænet. Mange af de nyopdyrkede områder, som tidligere var uudnyttede eller var henlagt til afgræsning, kunne kun dyrkes ved nedgravning af dræn og etablering af grøfter (Figur 3).

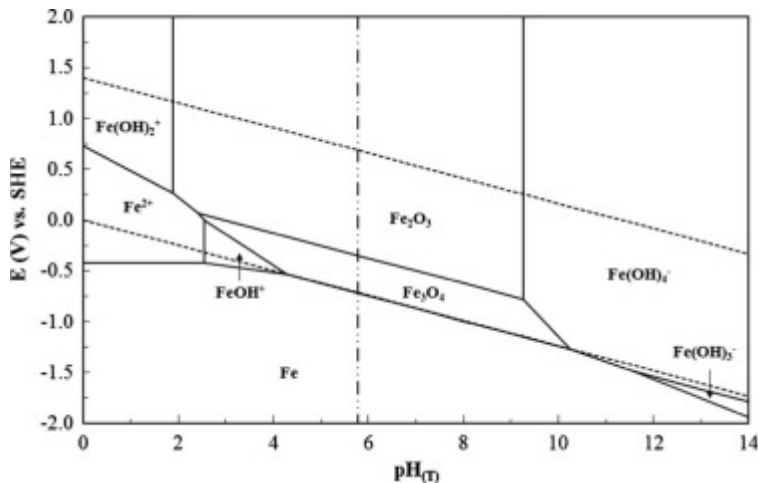


Figur 3: Dræning og etablering af grøfter har øget mulighederne for opdykning af våd jord, men har samtidig skabt problemer med frigivelse af okker [7].

Denne praksis fortsatte gennem størstedelen af det 20. århundrede, og i vandløbsloven fra 1983 fastslås, at der er fri dræningsret fra egne jorder, med enkelte betingelser [8]. På daværende tidspunkt var der dog i stigende grad kommet fokus på at håndtere okkerproblemerne, og i 1985 blev den første okkerlov vedtaget [5]. Blandt hovedpunkterne i denne var blandt andet, at en lodsejer i et okkerpotentielt område ikke vil kunne påbegynde dræning uden forudgående tilladelse. Der gives desuden, i loven, mulighed for at tildele erstatning til lodsejere der får afslag på dræning i et område, hvor der tidligere er tilladt dræning. Endelig er der med loven mulighed for at der kan gives økonomisk støtte til etablering af okkerfældningsanlæg, hvor jernforbindelser kan udfældes og vandløbet dermed beskyttes. I løbet af 1990'erne blev der især i Vestjylland etableret en lang række anlæg, som har medvirket til at okkerforureningen er blevet nedbragt. I årene efter årtusindeskiftet er der ikke bevilget penge til etablering af nye anlæg, ligesom en række af de eksisterende anlæg har vist sig ikke at være effektive.

For bedre at forstå effekten af okkerfældningsanlæg, er det en fordel at kende til jernets potentielle tilstandsformer. Disse kan fastslås ved hjælp af målinger af pH og redoxpotentiale, som plottes i et Pourbaix-diagram. I Pourbaix-diagrammet ses den naturligt forekommende form ved de givne forhold.

Jerns opløselighed afhænger af pH, som kan vises grafisk ved hjælp af et Pourbaix-diagram (Figur 4) [9].



Figur 4: Pourbaix-diagram til visning af jerns tilstandsformer baseret på målt pH og redoxpotentiale.

Pourbaix-diagrammer viser metallers tilstandsformer fortyndet i vandige opløsninger, som funktion af pH og redoxpotentiale.

Hvis metalionernes opløselighed følger ligningen [10]:



Følger de også Nernsts ligning:

$$E_{Me} = E_{0,Me} + \frac{RT}{zF} \ln(Me^{++}) \quad (2)$$

Hvor E_{Me} er metallers potentiale i mV. $E_{0,Me}$ er metallers normalpotentiale i mV. R er gaskonstanten. T er den absolutte temperatur i K. z er antal ladninger, og F er Faradays konstant=96484 Coulomb/mol [10].

Ved brug af Pourbaix-diagrammet, kan jernets tilstandsform derfor bestemmes i for eksempel en sø eller et vandløb, ved at måle pH og redoxpotentialet.

2.1 Giftighed

Jernforbindelser er uønskede i vandmiljøet, da de er giftige. Der er dog stor forskel på giftigheden af henholdsvis den opløste ferrojernforbindelse og okker. Ferrojernet er den mest giftige forbindelse, og dette er årsagen til at den størst mulige andel af jern ønskes udfældet som okker.

Ferrojern Fe^{2+} er giftigt fra lave koncentrationer. Årsagen til at ferrojern er giftigt, er at det udfældes som okker på organismers gæller, hvor der kan dannes okkerpanser, hvilket kan føre til okkerkvælning. Den samme mekanisme kan kvæle fiskeæg.

Okker Fe^{3+} udfældes i vandet som Fe_2O_3 , og er primært et problem for vandplanter, der opnår nedsat evne til at foretage fotosyntese, når bladene dækkes af aflejret okker.

3. Okkersøer

Til okkerbekæmpelse er der hovedsageligt tre metoder der bliver benyttet [11]:

- Hævning af grundvandsstanden
- Hydratkalkfældningsanlæg
- Okkerrensingsanlæg/okkersøer

Ved hævning af grundvandsstanden kan der benyttes flere forskellige metoder, såsom hævning af vandløbsbunden, opstemning af vandet, reducering af grødebeskæringen eller genslyngning af vandløbet. Fordelene ved hævning af grundvandsstanden er, at det helt undgås at der sker en iltning af de pyritholdige lag i jorden, og dermed undgås en udvaskning af ferrojern og svovlsyre til vandløbene. Det er derfor en effektiv metode. En anden fordel ved at hæve grundvandsstanden, er at der ofte vil kunne skabes bedre forhold for dyre- og plantelivet, og der dermed vil kunne skabes en større biodiversitet.

Ulemperne er blandt andet at udvaskningen ofte sker fra drænet landbrugsjord, eller fra områder, hvor der er foretaget grundvandssænkning, for eksempelvis at bygge boliger eller sommerhuse. Det betyder at der vil være en omkostning forbundet med at hæve grundvandet i disse områder, da det vil medføre et tab af landbrugsjord, med dertilhørende landbrugsstøtte, samt i boligområder vil føre til at der vil ske hyppigere oversvømmelser og medfølgende vandskader.

Hydratkalkfældningsanlæg bliver oftest benyttet i forbindelse med tidligere brunkulslejer, hvor der er et stort behov for at øge pH'en i vandløbene, for at udfælde okkeren [11].

Der bliver i enkelte tilfælde ligeledes tilført kalk til okkerrensingsanlæg for at forbedre rensningsgraden. Da denne rapport fokuserer på okkerrensingsanlæggene, vil der ikke blive gået mere i dybden, med disse metoder.

Okkersøer bliver brugt til at oprense okkerbelastede vandløb, hvor det ikke vil give mening at lave en hævning af grundvandsstanden eller at kalke.

Søernes design er bestemt ud fra flere undersøgelser, hvor der er blevet fundet frem til, at de faktorer der har betydning for okkerrensningseffekten er [11]:

- Vegetationens dækningsgrad
- Opholdstiden
- pH i indløbsvandet
- Total-jern-koncentrationen i indløbsvandet (mg/L)
- Ferrojernkoncentrationen i indløbsvandet (mg/L)

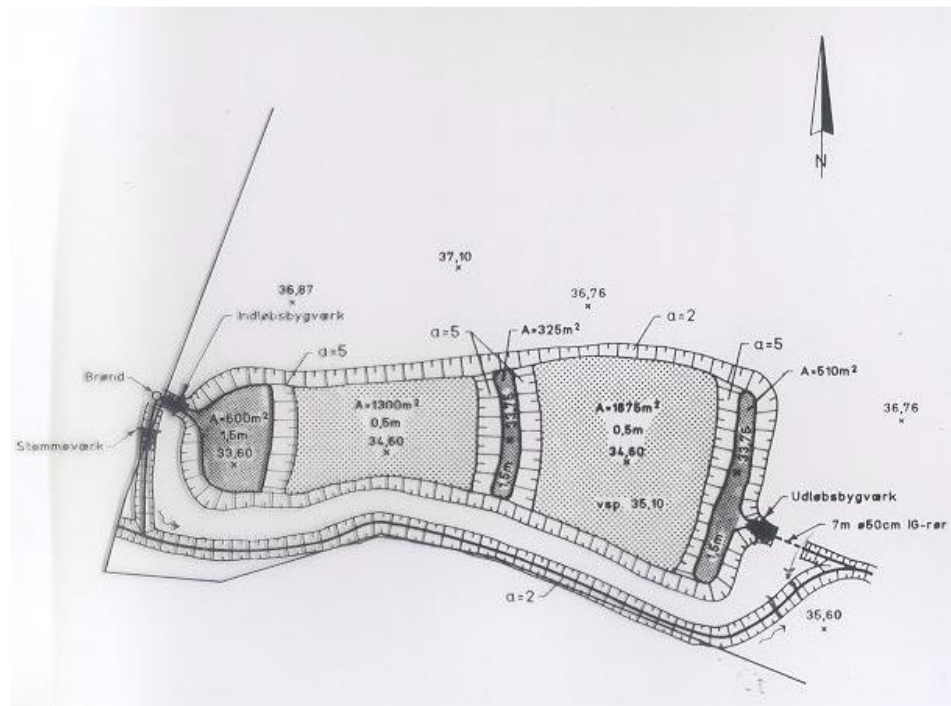
Der findes flere designs af okkersøer, som alle har til formål, at sikre den bedst mulige rensning.

For at få så stor teoretisk opholdstid så muligt, på så lidt plads som muligt, bliver søerne designet med først en dyb del ved indløbet, hvor den i forvejen dannede okker fra vandløbet kan bundfældes. Denne del er typisk omkring 1-1.5 meter dyb, og bunden består af sand eller grus. Denne del vil oftest udgøre 2/3 af søens areal.

Resten af søen er lavbundet med en dybde på omkring 50-60 cm [5]. Denne dybde gør det muligt for sollyset at trænge ned til bunden, og give grøden mulighed for at gro. Vegetationens dækningsgrad har som nævnt ovenover, også stor effekt på renssevnen i okkersøen. Det skyldes blandt andet, at grøden er med til at ilte vandet, som udfælder ferrojernet til okker. Efter udfældningen vil okkeren kunne sætte sig på stilkene og bladende, og blive filtreret ud af vandet, for derefter at bundfælde. Planterne i okkersøer er udvalgt blandt

andet på baggrund af deres robusthed overfor de forhold der er i okkersøer. Planterne er også med til at øge opholdstiden i søen, da det sænker hastigheden på vandet, og er med til at fordele vandet bedre ud i kanterne af søen.

For at fordele vandet mest muligt i søen, kan der graves fordelingsrender, som ligesom den dybe del er omkring 1,5 meter dybe. Fordelingsrenderne kan også fungere som "opsamlingsrender" hvor det nyudfældede okker kan bundfældes. Et eksempel på designet af en okkersø kan ses på (Figur 5) [12].



Figur 5: Figuren viser en typisk okkersø. Der er indløb i venstre side af figuren til en dyb del af søen, hvor der kan udfældes okker. Dernæst er der 2 lavvandede dele, som er adskilt af en dybere fordelingsrende. Ved udløbet er der endnu en dybere del, hvor der sker udfældning af okker.

Her kan det ses at når vandet kommer ind i søen, er vanddybden 1,5 meter, bredden er 33,6 meter, og arealet af denne del er på 600 m². Herefter kommer der et lavbundsområde, hvor dybden er 0,5 meter, bredden er 34,6 meter, og arealet af denne del er på 1300 m². Efter denne del, kommer der en fordelingsrende med en dybde på 1,5 meter, en bredde på 33,75 meter, og et areal på 325 m². Efter fordelingsrenden kommer der igen en lavbundsdel, med en dybde på 0,5 meter, bredde på 34,6 meter, og et areal på 1875 m². Det sidste i søen er endnu en fordelingsrende med dybde 1,5 meter, bredden på 33,75 meter, og med et areal på 510 m² [12]. Alt i alt har denne sø et areal på 4010 m² hvoraf ¾ af søen er lavbundet, med grøde.

De første okkersøer blev designet ud fra en antagelse af, at en teoretisk opholdstid på 8 timer, ville være nok til at opnå en renseseffekt på op til 95% [5]. Søens størrelse blev ud fra denne antagelse beregnet. Formlen nedenfor kan benyttes til at finde gennemsnitsopholdstiden i søer, hvor det antages at der enten ingen lagdeling er, eller kun små lagdelingsperioder set i forhold til opholdstiden [13].

$$\bar{t} = \frac{V}{Q} \quad (3)$$

Hvor $\bar{t}$ er søens estimerede gennemsnitsopholdstid, V er søens volumen og Q er vandføringen gennem søen. Ved vandføring tages der ikke hensyn til det vand der kan sive ind i søen fra siderne eller bunden.

Det er senere blevet undersøgt, at hvis okkerrensingsanlægget skal kunne rense op til 95% hen over hele året, skal den teoretiske opholdstid sættes til 16-17 timer i stedet for de 8 der først blev antaget. Den øgede opholdstid, betyder også større søer.

Fordelen ved at etablere okkerrenseanlæg er, at det er muligt at beholde en større andel af landbrugsjorden i normal drift, idet det areal der udtages til okkersø er langt mindre end det påvirkede område ved en komplet grundvandshævning.

Ulempen ved at benytte okkersøer er at de ikke er effektive til at bekæmpe diffuse udledninger af ferrojern. Der kan desuden være problematikker som spærring af passage for fisk ved opstemning i okkersøer. Endeligt kan der være stor forskel på rensegraden i okkersøer i løbet af en årrække. Dette kan blandt andet være årstidsbestemt, da der i vinterhalvåret vil være en højere vandgennemstrømning. Over en årrække vil en okkersø gradvist fyldes af udfældet okkerslam, og volumen vil derfor falde. Dette medfører at opholdstiden i okkersøer gradvist bliver kortere, hvilket kan afhjælpes ved hyppig oprensning af anlægget.

4. Vandmiljø – Økologisk/kemisk tilstand

Ved vurdering af en sø, eller et vandløbs tilstand, kan der kigges på mange faktorer. Det kan blandt andet være biodiversiteten, vandets klarhed med mere. Der findes dog flere lovbestemte kategoriseringer, som kan benyttes bredt til at bestemme kvaliteten af søen eller vandløbet. Tidligere var det betegnelser som laksefiskevand og karpefiskevand [14] (Tabel 1 og Tabel 2), samt faunaindeks [15]. Kategoriseringerne blev blandt andet brugt til at bestemme hvilke foranstaltninger der kan foretages for at opnå en bedre kategorisering.

Tabel 1: Målsætninger for vandløb fra vejledning i recipientkvalitetsplanlægning 1983 [16].

Målsætning	Beskrivelse
A Særlig naturvidenskabeligt interesseområde	Vandløb, hvor særlige naturelementer ønskes beskyttet.
B₁ Gyde- og yngelopvækstområde for laksefisk	Vandløb, der skal kunne anvendes som gyde- og yngelopvækstområder for ørred og andre laksefisk (herunder klækning og yngelproduktion på dambrug).
B₂ Laksefiskevand	Vandløb, der skal kunne anvendes som opvækst- og opholdsområder for ørred og andre laksefisk (herunder anvendes til ørredopdræt på dambrug).
B₃ Karpefiskevand	Vandløb, der skal kunne anvendes som opholds- og opvækstområder for ål, aborre, gedde og karpefisk.
C Vandløb, der alene skal anvendes til afledning af vand.	
D Vandløb, påvirket af spildevand.	
E Vandløb påvirket af grundvandsindvinding.	
F Vandløb, påvirket af okker.	

Tabel 2: Målsætninger for søer fra vejledning i recipientkvalitetsplanlægning 1983 [16].

	Målsætning	Beskrivelse
Målsætninger med skærpede krav	A ₁ Særlig naturvidenskabeligt interesseområde	Søer, hvor særlige naturelementer ønskes beskyttet.
	A ₂ Badevand	Søer, der skal kunne anvendes til badning og lign.
	A ₃ Råvand til vandforsyning	Søer, hvis vand skal kunne anvendes som råvand til drikkevand
Basismålsætning	B Naturligt og alsidigt dyre- og planteliv	Søer, hvor spildevandstilførsel og andre kulturbetingede påvirkninger ikke eller kun svagt påvirker det naturlige alsidige dyre- og planteliv i forhold til basistilstanden.
Målsætninger med lempede krav	C ₁ Sø påvirket af spildevand, vandindvinding eller andre fysiske indgreb	Søer, der tillades påvirkning af spildevandstilførsel eller andre påvirkninger.
	C ₂ Dyrkningsbelastet sø	Søer, hvor det ikke ved rensning eller afskæring af spildevandsudledninger i oplandet vil være muligt at nå basismålsætningen på grund af næringssaltbelastning fra dyrkede arealer i oplandet.

Senere blev der indført de kategoriseringer, som stadig benyttes ved administrationen i dag, hvor der både kigges på vandenens økologiske og kemiske tilstande og potentialer. I begge tilfælde er der 5 kategorier gående fra dårlig til ringe, moderat, god og høj, hvor der skal tilstræbes at opnå minimum en god tilstand, og der ikke må foretages ændringer, som medfører en forringelse af tilstanden, eller vanskeliggør opnåelsen af god tilstand. Da der ikke kunne skabes politisk flertal for at indarbejde egentlige grænseværdier, ved udarbejdelsen af vandplaner efter 2010, er det i dag op til den enkelte kommune at sørge for at tilstanden i søer og vandløb svarer til den tilstand der ville være, hvis der ikke var menneskelig påvirkning, eller kun i mindre grad var påvirkning af mennesker. I mange tilfælde bliver der imidlertid stadig søgt vejledning i tidligere vejledende grænseværdier, herunder miljøstyrelsens Vejledning i recipientkvalitetsplanlægning fra 1983, hvor del 1 omhandler søer og åer, og har inkorporeret EU's fiskevandsdirektiv [16]. Målsætningerne A samt B₁₋₃ (Tabel 1) svarer i grove træk til de gældende målsætninger for Høj og God miljø- og kemisk tilstand, og det vil derfor være kravene (Tabel 3) til disse der stadig kan være relevante. Kategori F (Tabel 1), vandløb påvirket af okker, dækker over vandløb, som var så påvirkede af okker, at man afskrev muligheden for at få sunde fiskebestande.

Tabel 3: Udvalgte vejledende grænseværdier for karpefiskevand fra Miljøstyrelsens vejledning i recipientkvalitetsplanlægning 1983. Karpefiskevand svarer stort set til det nuværende krav om god økologisk og kemisk tilstand [16].

Variabel	Vejledende værdi	
Temperatur (°C):	Sommer, lavere end	25
	Vinter, lavere end	10
	Maksimal ændring *) mindre end	3 (1,5)
Opløst ilt (mg/l)	50% (mg/l)	7,0
	Døgnminimum(mg/l)	4,0
	Aktuel O ₂ mætning (%)	50
pH	Mellem	6 og 9
	Maksimal ændring	0,5
Ammoniak (mg/l NH ₃)	Mindre end	0,025
Klor (mg/l HOCl)	Mindre end	0,004
Total Zink (mg/l Zn)	Mindre end	1,0
Vandets hårdhed (grænseværdien for zink er afhængig af vandets hårdhed)	Mg/l Ca	Mg/l Zn
	4	0,7
	20	0,7
	40	1,0
	200	2,0
Jernforbindelser (mg/l Fe)	Opløst jern Fe ²⁺	-
	Okker (ferrihydroxid)	-
Opslæmmede stoffer (mg/l)	Mindre end	25
BI ₅ (mg/l O ₂)	Højest	3
Total ammonium (mg/l NH)	Mindre end	1,0
Forureningsgrad **)	Højest	II

*) Maksimal ændring som følge af termisk udledning.

**) Vurderes ud fra landbrugsministeriets "Vejledning om fremgangsmåden ved bedømmelse af recipienters forureningsgrad" (1970)

Dette studie tager udgangspunkt i Stokbæk okkersø, som er en kunstigt anlagt sø til rensning af okker, med det formål at forbedre vandkvaliteten i Stokbæk. Derfor kan det være relevant at kigge på en kombination af parametre for søer og vandløb. For søer var der opsat vejledende grænseværdier for metaller i søsedimenter (Tabel 4), disse er stadig relevante, og kan bruges som vejledende værdier sammen med værdierne fra "Bekendtgørelse om fastlæggelse af miljømål for vandløb, søer, overgangsvande, kystvande

og grundvand" [17], som fastlægger grænseværdierne for bly og cadmium i sediment til henholdsvis 163 mg/kg og 3,8 mg/kg.

Tabel 4: Grænseværdier for tungmetalindhold i søsedimenter.

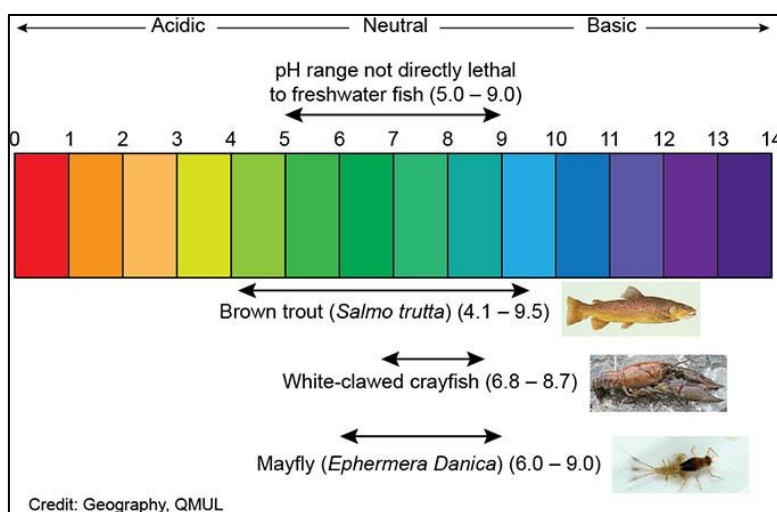
Enhed (mg/kg glødetab)	Sediment fra søer, som ikke er tilført tungmetalholdigt spildevand	Sediment fra søer, med stor tilførsel af tungmetalholdigt spildevand
Zink	180-1000	Større end 500
Kobber	20-100	Større end 50
Nikkel	10-100	Større end 50
Krom	10-100	Større end 50
Bly	50-500	Større end 300
Cadmium	0,5-10	Større end 5
Kviksølv	0,1-2	Større end 1

Ud over at opsætte grænseværdier for kemikalieindhold i vand og sedimenter, er der en lang række fysiske parametre, som spiller ind på vurderingen af et vandløb [18]. Disse inkluderer blandt andet om der er foretaget en opstemning, hvilke materialer der er i bunden af vandløbet, om vandløbet er mæandrerende, samt hvor stor vandmængde der føres igennem vandløbet i forhold til størrelsen.

Især vandføringen kan være relevant, når der er tale om en okkersø. Hvis der ledes store mængder vand til vandløbet fra for eksempel dræn, vil åens flow stige. Et øget flow påvirker ikke blot aflejringsforholdene i en å, men kan også have betydning for om en okkersø er dimensioneret korrekt. Da der som udgangspunkt er fri dræningsret i Danmark, bliver der ikke altid ansøgt om udledning af drænvand, selvom det er et krav i okkerpotentielle områder. Derfor kan det være relevant at foretage kontrol af tilslutninger, samt flowmålinger i tilknytning til okkeranlæg, hvis disse ikke renser tilstrækkeligt.

Årsagen til at det er relevant at kontrollere for parametre som iltindhold, pH suspenderet stof, sigtedybde, samt forskellige kemiske forbindelser og tungmetaller, er at disse parametre på forskellig vis kan påvirke dyre- og plantelivet, hvis koncentrationerne ændres for meget i forhold til den naturlige tilstand. Ved for lavt iltindhold, vil det fortrænge eller kvæle dyrene i området. Dette er særligt kritisk for bundlevende arter, som krebs eller muslinger, som enten ikke kan nå at flytte sig til mere iltigt vand, eller ikke har muligheden for at flytte sig.

pH-ændringer kan ligeledes spille en stor rolle for livet i søer og åer, idet mange dyrearter kun kan leve indenfor et relativt snævert pH-spektrum (Figur 6). Ved store ændringer kan der derfor ske en udskiftning i de arter der lever på den ændrede lokalitet.



Figur 6: pH-skala med indtegninger for udvalgte dyrearters tolerance overfor ændringer [19].

Suspenderet stof samt sigtedybden er afgørende for, hvor dybt vegetationen i en sø kan udføre fotosyntese. Hvis sigtedybden, og dermed lysgennemtrængningen i søen falder over længere tid vil det i første omgang betyde at planterne ikke i samme grad kan ilte søvandet. Over en lidt længere periode kan det også betyde at plantelivet i søen dør, og synker til bunds. I den efterfølgende forrådnelsesproces vil der forbruges ilt, og dette kan yderligere forringe iltforholdene i søen, især, hvis der kun sker en langsom udskiftning af vandet.

Metaller er afgørende for mange livsnødvendige funktioner i både planter og dyr. Det skyldes blandt andet at mange af dem fungerer som cofaktorer, eller har andre vigtige funktioner for blandt andet proteinsyntesen. Ved høje koncentrationer er mange metaller imidlertid giftige, og da mange af metallerne tillige akkumuleres igennem fødekæden kan det føre til skader, som eksempelvis mutationer og forgiftninger.

Da okkersøer mister evnen til at rense effektivt, hvis volumen bliver for lille, skal de periodevist opgraves. Dette sker typisk hvert 5.-10. år [5], hvorefter det opgravede slam analyseres i henhold til kravene i slambekendtgørelsen [20]. I okkersøer i det åbne land, er det typisk kravene til tungmetaller (Tabel 5), der kan være vanskelige at overholde. Disse kan derfor være relevante at teste for, idet driften af en okkersø bliver dyrere, hvis værdierne er overskredet, og det bliver nødvendigt at deponere det opgravede slam.

Tabel 5: Grænseværdi for slam til jordbrugsformål.

For nogle metaller er der både opsat grænseværdier for mængden per kg tørstof, og mængden pr kg totalfosfor [20]

	(mg/kg tørstof)	(mg/kg totalfosfor)
Cadmium	0,8	100
Kviksølv	0,8	200
Bly	120	10000
Nikkel	30	2500
Krom	100	-
Zink	4000	-
Kobber	1000	-

5. Måling af opholdstid

Ved måling af opholdstiden af vand i en å eller en sø, forstås den tid det tager en angivet mængde vand at passere igennem et udvalgt stykke af en å eller sø. Opholdstiden kan beregnes teoretisk eller måles direkte i vandet. Da der er mange faktorer som kan have indflydelse på opholdstiden, og disse kan ændres over relativt kort tid, snakkes der reelt om en middelværdi for opholdstiden [21].

Når den teoretiske opholdstid udregnes, tages der i formlen (ligning 3) kun højde for volumen og flowet i søen. Det vil sige at der ikke tages højde for indflydelsen af for eksempel vind, nedbør eller diffus tilstrømning fra søens bund og sider. Derfor kan beregningerne kun bruges som et estimat, og der vil skulle bruges en grundig opmåling af søen og flowet, for at kunne benytte resultaterne til andre formål [13].

For at kunne sige noget mere præcist omkring opholdstiden, er der igennem tiden prøvet at finde frem til en brugbar metode som er enkel at benytte. Det vil sige at metoden skal have en relativ lille måleusikkerhed, skal kunne opfylde alle kvalitetskrav for den pågældende sø, så vandmiljøet eller dyrelivet i og omkring søen ikke påvirkes, og skal kunne udføres ude ved søen uden ekstra sikkerhedsforanstaltninger, eller laboratorieanalyser.

Miljøstyrelsen [13] fandt i 1984 frem til at sporstofferne som kunne benyttes til målingerne skulle opfylde nogle specifikke krav:

De skulle [13]:

- Være let opløselige
- Være ugiftige i de anvendte mængder og koncentrationer
- Være stabile eller henfalde efter helt veldefinerede lovmæssigheder
- Ikke absorberes til partikulært stof
- Have en lav baggrundskoncentration
- Kunne måles specifikt og med høj følsomhed

Dette betød at de tilbageværende sporstoffer kunne inddeles i 4 kategorier [13]:

- Kogsalt
- Radioaktive isotoper
- Aktiverbare sporstoffer
- Fluorescerende sporstoffer

Under **kogsalt** (natriumchlorid) fandt man frem til at chloridionerne var specielt gode at måle på i mindre vandløb, da de ikke indgår i højere grad i biologiske reaktioner, og samtidigt kun absorberes i ringe grad. Kogsalt er også letopløseligt, billigt at få fat på og let at håndtere i felten [13]. Miljøstyrelsen foreslår at prøverne udtages og sendes til videre analyse i et laboratorium, hvor de kan analyseres enten ved hjælp af potentiometrisk titrering eller ved flowinjektionsapparatur. Disse analysemetoder kræver dog at baggrundsværdierne ude i søen som minimum skal fordobles under tracerskyens passage [13], hvilket i nogen tilfælde kan være u hensigtsmæssigt i forhold til dyrelivet i søen.

Under kategorien **radioaktive isotoper** er det mest brugte isotop ammoniumbromid på formen Br-82, som har en halveringstid på 36 timer [13]. Det begrænser brugen af netop dette stof til mindre søer eller åstrækninger.

Ved de radioaktive isotoper anvendes stofferne på anionform, for at undgå at de absorberes til partikulært materiale [13]. Ulempen ved at benytte radioaktive isotoper er at de kræver at der er fagpersoner med under

forsøgene, og de kan samtidig være svære at håndtere ude i felten. En fordel kan være, at der kan måles direkte i felten, så der behøves ikke et laboratorium ind over.

For de **aktiverbare sporstoffer** gælder det at de er stabile og skal være på en opløselig form. Der benyttes negativt ladede komponenter, og de mest benyttede stoffer er: Lantan, samarium, indium og dysprosium, som aktiveres med stoffet diethylenetriaminepentaaceticacid (DTPA) i forholdet 1:1,5, men stoffer som brom og jod kan også benyttes. Prøverne fra denne metode skal analyseres ved hjælp af neutronaktivering i et laboratorium [13]. Da dette ikke er muligt at lave ved Aalborg Universitet Esbjerg, behandles disse metoder ikke yderligere.

Det mest benyttede stof indenfor kategorien **fluorescerende sporstoffer** er Rhodamin B. Fordelene ved at benytte et fluorescerende sporstof er blandt andet, at analysen kan foretages direkte ude i felten, da de kan måles på et fluorometer, men der kan også tages prøver til grundigere analyser i et laboratorium. De fluorescerende stoffer der benyttes til denne metode, skal kunne nedbrydes eller fjernes helt i søen, hvilket kan ske ved hjælp af naturligt sollys og naturlig nedbrydning. Ulempen ved Rhodamin B, er at det ikke anbefales at benytte i søer og vandløb med store mængder partikulært materiale eller kraftig grødevækst [13].

Der blev i perioden fra 1973-75 lavet en grundig karakterisering af Gudenåen [21], hvor der blandt andet blev testet på forskellige sporstoffer til bestemmelse af den faktiske opholdstid på en udpeget strækning i åen.

De sporstoffer der blev testet var, Rhodamin B, uranin og lithiumchlorid. Som det kan ses i Tabel 6, blev der kørt test på to strækninger i forlængelse af hinanden. Ved første strækning blev der testet på 15kg LiCl og 5L Rhodamin B, på anden strækning blev der testet på 15kg LiCl og 0,5kg uranin.

Tabel 6: Tabellen viser forsøgsopsætning af fra Gudenåundersøgelsen af måling af opholdstiden i åen.

	Anvendt tracer	Doseringstidspunkt	Start på prøvetagning	Slut på prøvetagning
Strækning st. 700-704	LiCl: 15kg	På første station	På sidste station	Kl. 19:00
	Rhodamin B: 5L	Kl. 9:40	Kl. 12:10	
Strækning st. 704-706	LiCl: 15kg	Kl. 15:10	Kl. 18:20	Kl. 01:25
	Uranin: 0,5kg			

Konklusionen fra disse undersøgelser blev at dataene var gode nok til de videre beregninger af opholdstiden. Dog viste uranin en utydelig hale, som er svær at arbejde videre med. Samtidigt viste det sig også at både Rhodamin B og uranin ikke fungerede optimalt over længere strækninger.

Tabel 7: Tabel til sammenligning af potentielle sporstoffer, sammensat af data fra de individuelle datablade.

Kilder brugt i tabel: 1:[22], 2:[23], 3:[24], 4:[25], 5:[26], 6:[27], 7:[28]

		Natriumchlorid	Rhodamin B	Ammoniumbromid	Lithiumchlorid	Uranin
Langtidsvirkninger ved udsættelse	Kræftfremkaldende	Ingen dokumentation	-	Disse oplysninger foreligger ikke	Ingen/utilstrækkelig dokumentation	Ingen/utilstrækkelig dokumentation
	Skade på kønsorganer, æg, sæd, foster	Ingen dokumentation	-	Disse oplysninger foreligger ikke	Ja	Ingen/utilstrækkelig dokumentation
	Skade på arveanlæg (mutagen)	Ingen dokumentation	-	Disse oplysninger foreligger ikke	Ingen/utilstrækkelig dokumentation	Ingen/utilstrækkelig dokumentation
	Hudsygdomme bl.a. allergi	Ingen dokumentation	-	Disse oplysninger foreligger ikke	Ingen/utilstrækkelig dokumentation	Ja
	Luftvejsallergi	Ingen dokumentation	-	Disse oplysninger foreligger ikke	Ingen/utilstrækkelig dokumentation	Ingen/utilstrækkelig dokumentation
	Skade på nervesystemet	Ingen dokumentation	-	Disse oplysninger foreligger ikke	Ja	Ingen/utilstrækkelig dokumentation
	Organskade: lunger, lever, nyrer	Ingen dokumentation	-	Disse oplysninger foreligger ikke	Ingen/utilstrækkelig dokumentation	Ingen/utilstrækkelig dokumentation
	Øvrige skader	Ingen dokumentation	-	Disse oplysninger foreligger ikke	Ingen/utilstrækkelig dokumentation	Ingen/utilstrækkelig dokumentation
Mærkning i henhold til forordning (EF)	signalord	-	Fare	Advarsel	Fare	Advarsel
	Farepiktogrammer	-				
	Faresætninger	-	H225 Meget brandfarlig væske og damp H319 Forårsager alvorlig øjenirritation	H319 forårsager alvorlige øjenirritation	H302 Farlig ved indtagelse H362 kan skade børn, der ammes H319 forårsager alvorlige øjenirritation H335 Kan forårsage irritation af luftvejene H315 Forårsager hudirritation	H319 forårsager alvorlige øjenirritation H317 Kan forårsage allergisk hudreaktion
	Sikkerhedssætninger (forebyggelse)	-	P210 Holdes væk fra varme, varme overflader, gnister, åben ild. Rygning forbudt P233 Hold beholderen tæt lukket	-	P308+P311 VED eksponering eller mistanke om eksponering: Ring til en GIFTINFORMATION/læge	P280 Bær beskyttelseshandsker/øjenskytelse
	Sikkerhedssætninger (reaktion)	-	P305+P351+P338 VED KONTAKT MED ØJNE: skyl forsigtigt med vand i flere minutter. Fjern eventuelle kontaktlinser, hvis dette kan gøre let. Fortsæt skylningen	P305+P351+P338 VED KONTAKT MED ØJNE: skyl forsigtigt med vand i flere minutter. Fjern eventuelle kontaktlinser, hvis dette kan gøre let. Fortsæt skylningen	P308+P311 VED eksponering eller mistanke om eksponering: Ring til en GIFTINFORMATION/læge	P302+P352 VED KONTAKT MED HUDEN: Vask med rigeligt vand P305+P351+P338 VED KONTAKT MED ØJNE: skyl forsigtigt med vand i flere minutter. Fjern eventuelle kontaktlinser, hvis dette kan gøre let. Fortsæt skylningen P337+P313 Ved vedvarende øjenirritation: søg lægehjælp
Toksicitet	Individuelle beskyttelsesforanstaltninger		Sikkerhedsbriller Beskyttelseshandsker Åndedrætsværn	Sikkerhedsbriller Beskyttelseshandsker Beskyttelsestøj Åndedrætsværn ved støvdannelse	Sikkerhedsbriller Beskyttelseshandsker Undgå alt kontakt med stoffet	Sikkerhedsbriller Beskyttelseshandsker Undgå kontakt med stoffet
	EC50	1000 mg/L (fish/96h)	>9,0 mg/L (48h; dafnie magna)	1,739 mg/L (3h; aktiveret slam)	-	337 mg/L (48h; dafnie pulex)
	LC50	5840 mg/L (inhal/4h; Rat)	95,6 mg/L (indånding/4h; rotte) 8,14mg/L (96h; rimte (leuciscus idus))	>0,1 mg/L (indånding/4h; rotte)	-	1372 mg/L (96h; fisk (Oncorhynchus mykiss)) 10-100 mg/L (48h; regnbuedrædd)
	LD50	>10000 mg/kg (Dermal; Rabbit) 3550 mg/kg (oral; Rat)	7,06 mg/kg (oral; rotte)	2,566 mg/kg (akut oral; rotte) >2000 mg/kg (Akut dermal; Rotte)	526 mg/kg (Oral; rat)	-
miljøoplysninger	Bioakkumuleringspotentiale (Log K _{ow})	Ansес ikke for bioakkumulerende (-0,46)	-0,31	-	-2,7	3,35
	Persistens og nedbrydelighed	-	-	bionedbrydelig	-	bionedbrydelig
	DNEL	-	1900 mg/m ³ menneske, indånding	-	-	-
			343 mg/kg menneske, dermal			
			950 mg/m ³ menneske, indånding			
	PNEC	-	0,79 mg/cm ³ havvand	-	-	-
			2,75 mg/cm ³ luft			
			3,6 mg/cm ³ ferskvandssediment			
			0,96 mg/cm ³ ferskvand			
			580 mg/cm ³ spildevandsbehandlingsanlæg			
			0,63 mg/cm ³ jord			
	Kilde:	1	2	3	4	5+6+7

5.1 Natriumchlorid

Der foreligger ingen data på at natriumchlorid skulle være sundheds- eller miljøskadeligt i mindre mængder (Tabel 7). Der er en EC50 på 1000 mg/L for fisk, over 96 timer [22], hvilket gør det til et egnet stof at benytte i felten, og til undersøgelser i en sø eller å. Ulempen ved natriumchlorid er at metoden, som den er foreslået, kræver analyse ved et laboratorium. Metoden kræver også mange prøver, da der skal tages hyppige målinger, for at kunne kortlægge hvornår den maksimale mængde af natriumchlorid er passeret igennem. Prøverne vil skulle opsamles enten manuelt eller ved hjælp af en autoopsamler, som skal kunne rumme alle prøverne på én gang, eller tømmes undervejs manuelt. Begge metoder kræver mange arbejdstimer i felten, hvilket er en ulempe for eksempelvis kommuner der er begrænset af arbejdstimer og andre forhold som skal overholdes.

5.2 Rhodamin B

Hvis der kigges nærmere på Rhodamin B, ses det ud fra Tabel 7 at det er en brandfarlig væske som afgiver brandfarlige dampe. Derudover kan dampene give alvorlig øjenirritation, og skal derfor håndteres med forsigtighed. Det anbefales at arbejde med både åndedrætsværn, beskyttelseshandsker og sikkerhedsbriller [23].

Stoffet er derudover skadeligt i små mængder for blandt andet dafnier og rimter (Tabel 7), hvilket gør at stoffet ikke er egnet som sporstof i en sø.

Ulempen ved Rhodamin B er at den ikke anbefales til søer med blandt andet kraftig grødevækst [13], og eftersom at okkersøer, som en del af rensningen, indeholder områder med meget grøde, kan Rhodamin B ikke benyttes i disse.

5.3 Ammoniumbromid

Ammoniumbromid kan forårsage svær øjenirritation, derfor skal der benyttes sikkerhedsbriller under håndteringen. Det anbefales også at der benyttes beskyttelsesdragt og beskyttelseshandsker ved større mængder og koncentrationer [24], hvilket kan gøre det vanskeligt at arbejde med i felten.

Det frarådes at udlede ammoniumbromid til blandt andet søer og åer, som det kan ses ud fra Tabel 7. Her kan det også ses at der ikke er lavet test for toksiciteten på for eksempel fisk og dafnier. Derfor vil det ikke være et optimalt stof at benytte i en sø og å, hvor det vides at der er dyreliv [24].

Derudover skal der være en godkendt fagperson til stede under forsøgene, da den ønskede variant af ammoniumbromid indeholder Br-82 isotopen, som er et radioaktivt sporstof. Derfor skal lovgivningen om korrekt benyttelse, transport og håndtering overholdes [29].

5.4 Lithiumchlorid

Kigges der dybere ned på lithiumchlorid, kan det ses at det er et stof der skal håndteres med forsigtighed. Det er farligt ved indtagelse, forårsager hudirritation og alvorlige øjenskader (Tabel 7). Det anbefales at der benyttes både sikkerhedsbriller og beskyttelseshandsker [30].

Der foreligger også flere DNEL (Derived No Effect Level) og PNEC (predicted no effect concentration) tærskelværdier på stoffet (Tabel 7) [30].

Toksicitetsundersøgelser for lithiumchlorid kan ses i Tabel 7. Det kan ses at der kun må benyttes små koncentrationer, før det begynder at påvirke dyrelivet i søer og åer [30].

I forhold til analysedelen er lithiumchlorid ikke anvendeligt i felten da der kræves brug af laboratorieanalyser. Stoffet gav dog gode resultater i Gudenåundersøgelsen [21]. Da metoden kræver indsamling af prøver til

laboratorieanalyse, er det nødvendigt at afsætte mange mandetimer, hvilket kan være med til at drive prisen op. Derudover må prisen på laboratorieanalyser forventes at kunne være en begrænsende faktor for anvendelsen.

5.5 Uranin

Under håndtering af uranin, anbefales det at benytte sikkerhedsbriller, beskyttelseshandsker og lukket fodtøj (Tabel 7) [27], men der foreligger ingen sikkerheds- eller faresætninger på stoffet.

Ud fra toksicitetstesten på dette datablad [27], ses det at der kan benyttes relativt store mængder uranin, før det begynder at påvirke dyrelivet i vandet, set i forhold til at uranin ses bedst ved en koncentration på 10 mg/L [31]. Ud fra en undersøgelse, hvor der er blevet testet for forskellige fluorescerende stoffer [26], vurderes uranin dog til at være giftig for regnbueørreder, ved en koncentration på mellem 10-100 mg/L. værdierne kan ses i Tabel 7. Dette betyder at hvis der skal benyttes uranin, vil det kræve et fintfølende spektrofotometer, som kan måle absorbansen ned til meget små koncentrationer af farvestof, da der vil skulle benyttes koncentrationer der ligger under 10 mg/L, med et sikkerhedsspænd i forhold til ændringer af volumen for søen eller åen på selve dagen.

6. Problemformulering

Der er i problemanalysen redegjort for, at en af de væsentlige parametre for oprensningen af en okkersø er opholdstiden. Det er også fundet, at de forsøg der i forvejen har været på at bestemme den faktiske opholdstid, har inkluderet stoffer, der enten er svære at håndtere, eller er giftige/ødelæggende for vandmiljøet og dyrelivet.

Søens miljøtilstand ønskes samtidig belyst, med særligt fokus på de tungmetaller, næringsstoffer og kemiske/fysiske forhold, der er belyst i problemanalysen, herunder pH og flow.

Endelig ønskes det belyst om der er problematiske koncentrationer af tungmetaller i sedimentet, da dette kan være et problem i forbindelse med oprensning af okkersøer, hvorfra det udfældede slam ønskes udbragt til marker.

Det ønskes at belyse følgende problemstillinger:

Er det muligt at bestemme opholdstiden i en sø, ved brug af NaCl og konduktivitetsmålinger?

Overskrides slambekendtgørelsens grænseværdier for tungmetaller i sedimentet. Er der overensstemmelse mellem indholdet i det oprensede sediment fra 2017 og de nuværende aflejringer?

Sikrer okkersøen en tilstrækkelig rensegrad til beskyttelse af dyrelivet i Stokbæk, og er søen placeret korrekt?

Kan koncentrationen af næringsstoffer og tungmetaller i vand- og sedimentprøver bruges til at påvise strømningsmønstre i Stokbæk okkersø?

Kan miljøtilstanden i Stokbæk okkersø karakteriseres som tilfredsstillende, på baggrund af faktorer, som iltindhold, pH, og de fysiske parametre nævnt i problemanalysen.

Den faktiske opholdstid af vandet i Stokbæk okkersø, vil blive forsøgt bestemt, ved at tilsætte vejsalt til indløbet, og måle forskelle i konduktivitet ved søens udløb.

Der vil under projektet blive lavet en kortlægning af søen. Indholdet af jern, fosfor og nitrogen vil analyseres igennem søen, i på forhånd udvalgte områder. Der vil blive udtaget sedimentprøver fra de samme udvalgte områder. Disse vil blive analyseret for indholdet af tungmetaller og fosfor på ICP, samt indholdet af total nitrogen på FIA.

Indholdet af jern og næringsstoffer vil blive taget i betragtning, når det vurderes om de kan udgøre problemer for den økologiske tilstand.

Der vil blive foretaget kildeopsporing for ferrojern nedstrøms for okkersøen. Der vil blive foretaget en vurdering af placeringen af okkersøen på baggrund af undersøgelsen.

Endeligt vil der blive lavet test af det sidste opgravede og afvandede sediment, som blev fjernet i 2017, i forbindelse med oprensning af søen. Søen har kun været oprenset denne ene gang siden den blev udgravet i 1997, altså var det ældste sediment 20 år gammelt. Der er blevet udleveret analyseresultater for det opgravede sediment, som blev taget i søbunden i 2014, inden udgravningen. De nye analyseresultater vil blive sammenlignet med de gamle. Ligesom der vil ske en sammenligning med gældende grænseværdier i slambekendtgørelsen.

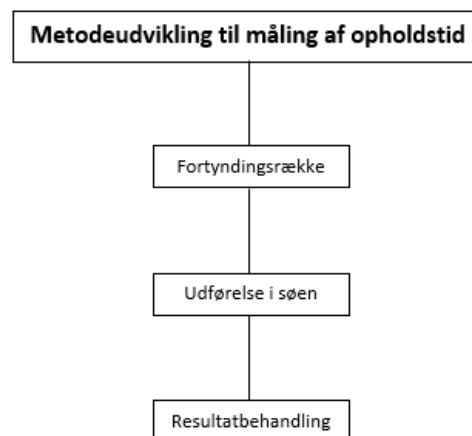
7. Forsøgsdesign

Forsøgene i denne rapport kan inddeles i 2 kategorier. Forsøg til bestemmelse af opholdstiden i søen, samt forsøg til beskrivelse af søens kemiske og økologiske tilstand.

7.1 Metodeudvikling til måling af opholdstid

Til dette forsøg, blev der først lavet en undersøgelse af den nødvendige saltkoncentrationshævning, hvorefter selve forsøget blev udført. Derefter blev der udført resultatbehandling på de loggede resultater fra konduktivitetsmåleren.

Forsøgsoversigten kan ses i flowdiagrammet Figur 7.



Figur 7: Flowdiagram over forsøget til metodeudvikling til måling af opholdstid.

7.1.1 Undersøgelse af saltniveau til ledningsevneforsøg

Dette forsøg videre på det forsøg der blev påbegyndt under praktikforløbet ved Varde Kommune, resultaterne fra dette forsøg kan ses i appendiks 14.1 Indledende konduktivitetsforsøg.

På dagen for forsøget blev der hentet søvand fra ud- og indløbet. Dette blev opsamlet lige efter indløbet i søen og lige efter udløbet.

Efter afhentningen af søvandet, blev dunkene, hvori prøverne var opsamlet, nummereret fra 1-4 for udløb, og 1 fra indløbsvandet. Herefter blev BlueCap-flasker markeret med koncentration af salt og numre fra dunkene. Indløbsvandet skulle kun bruges til at teste forskellen på indløbsvandet og udløbsvandet, og derfor blev der ikke tilføjet salt i disse BlueCap-flasker.

Vejsaltet blev afvejet til 0,01g, 0,03g og 0,05g svarende til stigninger på 0,001%, 0,003% og 0,005% i saltkoncentration i vandet.

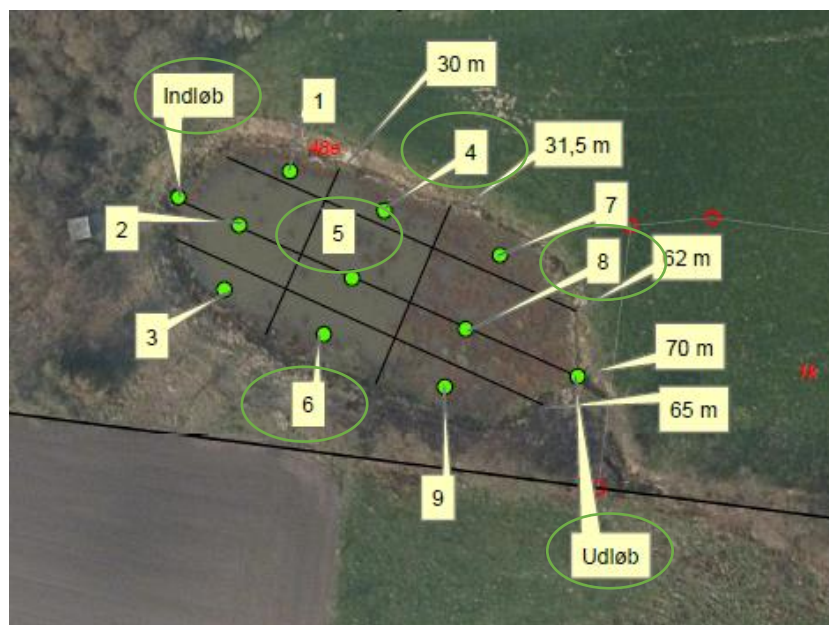
Efter vejsaltet var kommet i BlueCap-flaskerne, blev der tilføjet 1 liter søvand. Dette blev gjort ved at hælde 1 liter over i et måleglas for derefter at blive hældt over i BlueCap-flasken. Her kunne der være sket en iltning af vandet, der kunne have resulteret i at noget ferrojern blev omdannet til okker, hvilken kan have en

indflydelse på ledningsevnen. Men da proceduren blev gjort ens i alle tilfælde, blev det vurderet at det ikke ville have en større indflydelse på forsøget.

Da vandet var kommet i BlueCap-flaskerne, blev disse vendt 3 gange, for at opløse saltet i vandet. Ledningsevнемåleren var kalibreret på forhånd, så da alle BlueCap-flaskerne var blandet, begyndte målingerne. Prøverne blev udtaget i vilkårlig rækkefølge. Flaskerne blev igen vendt 3 gange inden måling, for at være sikker på at saltet var fordelt i vandet. Der blev både målt ledningsevne og temperatur for alle prøverne, da temperaturen har en indflydelse på ledningsevnen. Imellem hver prøve, blev elektroden skyllet i demineraliseret vand, for at der ikke skulle sidde rester af salt, fra den foregående prøve.

7.2 Karakterisering af okkersøen ved Stokbæk

For at kunne lave en karakterisering af søen, blev den inddelt i forskellige felter, som det kan ses på Figur 8 herunder:



Figur 8: Inddeling af Stokbæk okkersø. De grønne cirkler indikerer de områder, der vil blive undersøgt under karakteriseringen.

På grund af manglende ressourcer blev det efterfølgende besluttet at udtage et mindre antal prøver fra:

- Indløb – i åen og i søen
- Punkt 4
- Punkt 5
- Punkt 6
- Punkt 8
- Udløb – i åen

Indløb og udløb blev valgt for at kunne se, hvordan vandet påvirkes hele vejen igennem søen.

Punkterne 4 og 6 repræsenterer et punkt i hver side, som blev udvalgt for at kunne få et indblik i fordelingen af indløbsvand.

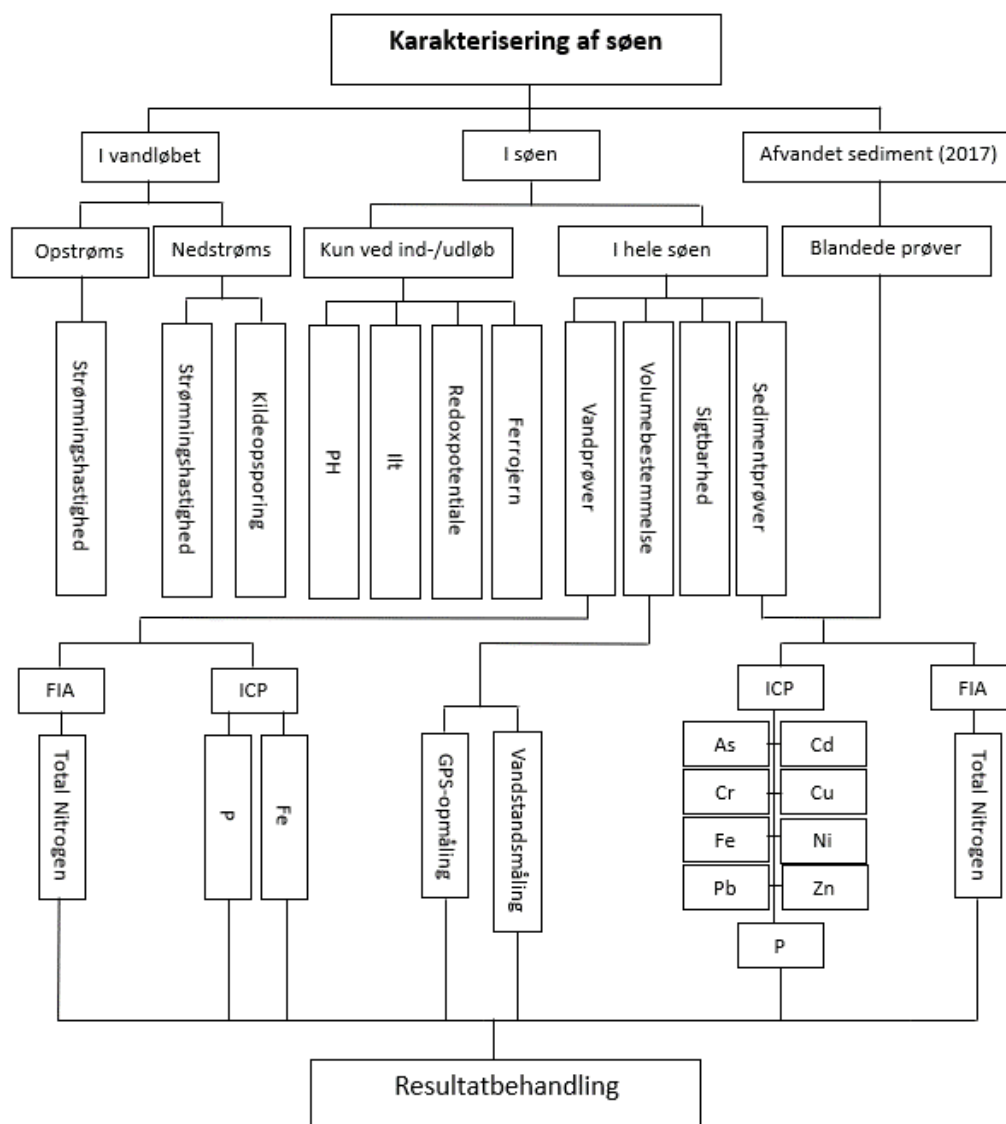
Punkt 5 repræsenterer søens midte på den dybe del.

Punkt 8 repræsenterer søens midte på den lave del.

Der skete en opdeling af undersøgelserne efter lokation, samt efter typen af undersøgelse (Figur 9).

I forbindelse med udviklingen af designet, er der arbejdet med en nulhypotese (H_0) om at der ikke er forskel mellem områderne i søen. Dette blev gjort på baggrund af en viden om, at rensegraden i søen er meget lav i vinterhalvåret.

Der blev taget målinger for pH, redoxpotentiale, temperatur, ilt, ferrojernindhold, vandstand, volumen, og flow. Fordelingen af undersøgelserne for de forskellige områder kan ses i flowdiagrammet Figur 9.



Figur 9: Flowdiagram over alle feltmålingerne taget for okkersøen Stokbæk. Her ses inddelingen af hovedområderne, i vandløbet, i søen og afvandet sediment (2017). Yderligere kan der ses underinddelingerne, opstrøms, nedstrøms i åen. Kun ved ind-/udløb og i hele søen. Til slut kan det følges, hvilke undersøgelser/prøver der er taget for hvert underpunkt. Bokse som pH, ilt og kildeopsporing, er der ikke resultatbehandlet på, men de er benyttet i sammenhæng med øvrige data i tolkningen.

8. Forsøg

Der vil i dette afsnit blive gennemgået fremgangsmetoder og analyser til hvert enkelt af de udførte forsøg.

8.1 Ledningsevneforsøg

På dagen for ledningsevneforsøget blev der som en del af forberedelsen taget målinger ved indløbet, omkring 12 timer før saltet kom i, da det antages at opholdstiden er på omkring 8-12 timer i søen. Ved at tage målinger ved indløbet inden saltforsøget begyndes, kan der sammenlignes med det første vand der kommer ud ved udløbet efter tilsætningen, og derved kan der tages højde for den naturlige udsving.

Vejsaltet blev opløst i 2 tønder med søvand inden det blev tilsat søen. Saltopløsningen blev tilført åen lige inden indløbet, og umiddelbart lige efter hinanden. Konduktivitetsmåleren var blevet placeret på en lille bro, lige ved udløbet, hvor den målte natten igennem.

8.2 Feltundersøgelser

Der blev under feltundersøgelserne målt for pH, redoxpotentiale, temperatur, ilt og ferrojern, som vil blive yderligere gennemgået i dette afsnit.

8.2.1 PH, redoxpotentiale, temperatur og ilt

Til disse undersøgelser blev der benyttet et pH-meter, en redoxpotentialemåler og en iltmåler. Alle parametre blev målt ved indløbet og udløbet, ved at dyppe de forskellige elektroder ned i søvandet. Herefter blev værdierne aflæst direkte på apparaterne og noteret.

8.2.2 Ferrojernmåling

Der blev lavet ferrojernmålinger både ved indløb, udløb og fra drænledninger langs åen nedstrøms på et stykke på ca. 300 meter.

Prøverne blev taget i små flasker, der blev fyldt så meget som muligt, så der ikke kom luft i, der kan påvirke jernet. Herefter blev de analyseret på et mobilt spektrofotometer.

25 mL prøve blev først filtreret igennem et 0,45 µm filter til en 50 mL målekolbe. Imellem prøverne blev der skyllet med 20 mL søvand.

Hertil blev der tilsat 2 mL bipyridin som blev dryppet langsomt i kolben, hvorefter der blev tilsat 5 mL acetatbuffer.

Til sidst blev kolben fyldt op med demineraliseret vand til 50 mL-mærket.

En fortyndet og filtreret 0-prøve, blev brugt til at kalibrere spektrofotometret. Herefter blev prøverne sat i, og absorbansen blev aflæst og noteret.

8.2.3 Vandstandsmåling

Da det havde regnet meget op til dagen for undersøgelserne, blev vandstanden målt, for at få et indtryk af hvor meget ekstra vand der var i søen på forsøgsdagen.

Der var på dagen 2 stemmeplanker i ved udløbet, og det var over disse at vandstanden blev målt. Hver planke hæver vandstanden 12,5 cm i søen. Ud fra tidligere vandstandsmålinger ved 2 planker, kan det ses at normalen ligger mellem 3-5 cm over stemmeplankerne, dette kan ses i appendiks 14.2 Historiske målinger fra Stokbæk okkersø - 1997-2019.

8.2.4 Sigtbarhed

Sigtbarheden blev målt ude på søen, hvor en sigteskive blev nedsænket i vandet. Skiven blev sænket ned indtil den ikke længere kunne ses, og blev så langsomt hævet igen, indtil den lige netop kunne anes. Dybden blev målt og noteret.

8.3 Sedimentprøver

For at prøve at kortlægge udviklingen af udfældede tungmetaller og kvælstof, blev der taget sedimentprøver fra det opgravede sediment, der har ligget til dræning siden 2017, samt fra søbunden.

Inden sedimentet blev gravet op i 2017, blev der analyseret for forskellige parametre. De data vil der blive sammenlignet med, i forhold til de nye resultater der kommer, for at se om der er sket en udvaskning, i den tid sedimentet har ligget på marken.

8.3.1 Det opgravede fra 2017

Det opgravede sediment ligger i en bunke oppe på marken. Sedimentbunken blev opdelt i 8 felter Figur 10. Fra hvert felt blev der taget 3 prøver, ved at grave et hul, og tage en prøve fra bunden af hullet. De 3 prøver fra hvert område, blev blandet sammen, og udgjorde en blandet prøve fra hvert område i sedimentbunken.

Jordprøverne blev opbevaret i plastikposer, hvor luften var tømt ud af.



Figur 10: Inddeling af bunke med opgravet sediment fra 2017.

8.3.2 Fra søbunden

Der blev fra hvert felt (Figur 8) udtaget 3 prøver i plexiglasrør monteret for enden af en metalpind med gevind. Da der ikke var et tilstrækkeligt antal rør til at opbevare prøver i, blev prøverne i stedet overført til plastikposer på søen. Disse plastikposer blev lukket, så der ikke var luft ved prøverne. Da der var forskellige sammensætninger i bunden på forskellige lokationer, blev forholdet mellem det aflejrede okkerslam, og det grovere sand nedenunder forskelligt på de forskellige lokationer. Fælles for alle udtagne prøver, er at de blev taget til ca. 2 centimeters dybde i bunden, hvor dette kunne lade sig gøre. De udtagne prøver blev opbevaret på køl i et døgn. Prøverne blev overført til aluminiumsbakker og sat til tørre i en ovn ved 105°C i 5 døgn. Efter tørring blev der overført ca. 1g, nøjagtigt afvejet, fra hver prøve til en 100 mL BlueCap-flaske. Til hver flaske overførtes 20 mL 7M salpetersyre, hvorefter prøverne blev autoklaveret i 30 min ved 120°C. Dagen efter blev indholdet filtreret til 50mL målekolber gennem 8-12 µm foldefiltre. BlueCap-flaskerne blev skyllet 1-2 gange med demineraliseret vand, inden målekolberne til sidst blev efterfyldt med demineraliseret vand til 50 mL-mærket.

Prøverne blev analyseret på ICP, hvorefter prøver der faldt udenfor kalibreringen blev fortyndet, og analyseret på ny.

8.4 Vandprøver

Fra hvert felt (Figur 8) blev udtaget 3 prøver. Fra felt 5, i den dybe ende, blev der udtaget 3 prøver, fra henholdsvis 1 meters dybde, samt fra lige under overfladen. Straks efter prøvetagning blev vandet overført fra prøvetageren til mærkede beholdere. Beholderne blev fyldt til kanten, så der ikke var luft i flasken. Efter prøveopsamling blev prøverne opbevaret på køl i 2 dage, til det var muligt at analysere på ICP. Inden analyse blev der filtreret ca. 10 mL prøve gennem et 45µm sprøjtfilter.

8.5 Opmåling af Sø

Der blev foretaget GPS-målinger i tre træk på langs af søen, samt langs søens kant til ca. 1 meters dybde. Der blev i alt målt 170 punkter inklusive punkter til bestemmelse af overfladekoten. Punkterne blev gemt i en shapefil (.shp) til behandling i QGIS.

9. Resultater og resultatbehandling

I dette afsnit vil resultaterne fra forsøgene blive gennemgået og behandlet. Der vil foretages en kort diskussion og opsummering, hvor det er relevant.

9.1 Undersøgelse af saltniveau til ledningsevneforsøg

Som led i forberedelserne til ledningsevneforsøget, blev der lavet fortyndingsrækker, for at teste hvor lav en koncentration udstyret kunne måle. Resultaterne fra forsøget kan ses i Tabel 8.

Tabel 8: Resultaterne fra fortyndingsrækkeforsøget. Her er der både noteret den målte ledningsevne, samt den målte temperatur. Der blev også målt pH, i hver dunk som også blev noteret.

Udløb	Blank		0,001%		0,003%		0,005%	
Dunk 1	462,3 μ s	19,9 °C	499,2 μ s	19,9 °C	580,3 μ s	19,5 °C	660,8 μ s	20,6 °C
Dunk 2	461,0 μ s	19,2 °C	501,7 μ s	19,7 °C	582,7 μ s	20,2 °C	655,5 μ s	20,2 °C
Dunk 3	463,4 μ s	19,8 °C	502,2 μ s	19,7 °C	586,8 μ s	19,5 °C	647,6 μ s	19,5 °C
Dunk 4	462,3 μ s	19,8 °C	499,7 μ s	20,12 °C	582,5 μ s	20,5 °C	662,9 μ s	20,1 °C
Gennemsnit	462,25 μ s		500,7 μ s		583,08 μ s		656,7 μ s	

pH	pH-strips
Dunk 1	4,7
Dunk 2	4,7
Dunk 3	4,7
Dunk 4	4,7
Indløb	4,7

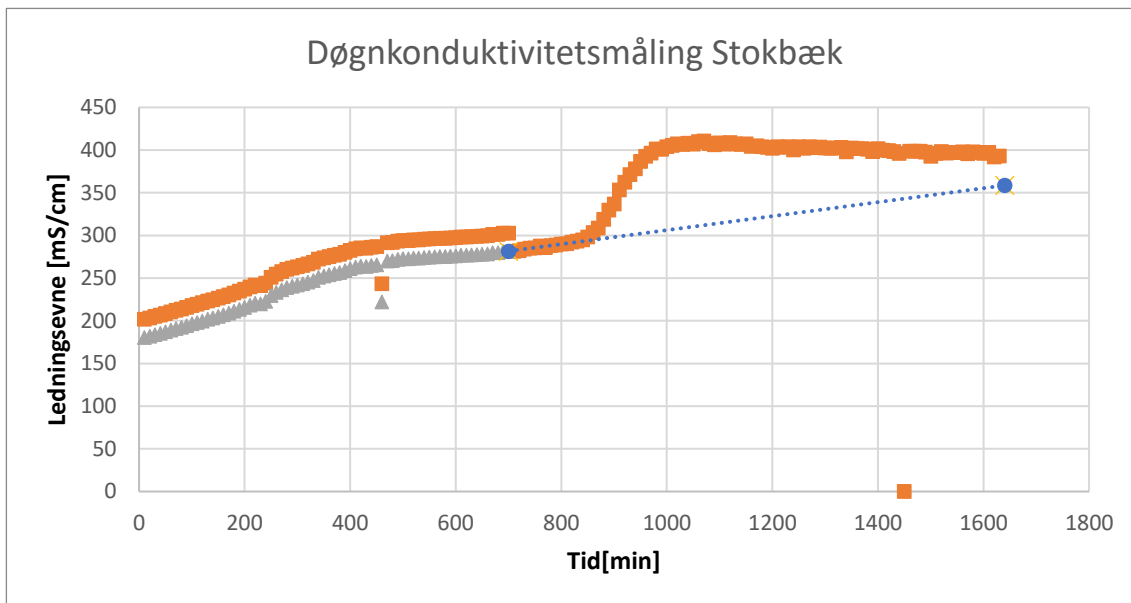
Indløb	Blank	
Dunk 1	467,3 μ s	20,6 °C
Dunk 2	467,2 μ s	20,4 °C
Dunk 3	468,1 μ s	20,4 °C
Gennemsnit	467,53 μ s	

Det kan ud fra resultaterne ses, at udstyret kan måle helt ned til en 0.001% stigning i saltkoncentrationen. Dette fik den betydning, at det var denne procentstigning der blev udvalgt til ledningsevneforsøget. Med den lille mængde salt der var nødvendigt at tilsætte, ville påvirkningen af vandmiljøet, samt dyrelivet i søen og åen nedstrøms mindskes mest muligt.

Da koncentrationen der skulle tilsættes på en gang, ville overstige den tilladte koncentration fra Varde Kommune, blev det aftalt at saltet skulle tilsættes i åen opstrøms. Der har ikke tidligere været observeret fisk eller andre vanddyr i denne del af åen, og derfor ville den høje saltkoncentration, ikke "dræbe" noget ved at tilsætte det opstrøms. En anden fordel ved denne beslutning var også, at saltet ville kunne nå at blande sig med vandet i åen, inden det kom ind i søen, og derved "opføre" sig mere naturligt, end hvis det var tilsat direkte i søens indløb.

9.2 Ledningsevneforsøg

Data fra loggeren fra ledningsevneforsøget, blev hentet over på en computer, efter endt forsøg. For at få et visuelt overblik over måleresultaterne blev de indsat på en graf, som det kan ses på Figur 11.



Figur 11: Graf over målt konduktivitet, både fra indløb, inden tilsat salt, og fra udløbet efter tilsat salt. På grafen ses også en indlagt estimeret tendenslinje for udløbskoncentrationen (Grå- og Blå-linje).

Ledningsevneforsøget blev udført i en meget regnfuld periode, som kan være med til at forklare den naturlige stigning i konduktiviteten som blev observeret. Regnen aftog i løbet i natten. Det er ligeledes sandsynligt at der blev saltet på vejen, som går lige over åens start, da temperaturen var omkring frysepunktet.

Forsøget var planlagt til at skulle vare 24 timer, men efter at have kigget på data efter den sidste måling, blev det besluttet at sætte den til igen i yderligere 6 timer.

Den tid det tog at tjekke data, kan ses som den ene orange prik, som ligger på 0, da føleren ved denne måling var oppe i luften.

Ud fra data kan det ses at den anslåede opholdstid ved dette forsøg kan sættes til lige omkring 5 timer. Denne antagelse er bestemt ud fra, at det er ved denne tid, at den maksimale forskel mellem den estimerede baggrundskonduktivitet og den målte konduktivitet observeres.

Det kan også ses at der efterfølgende følger en "hale", som kan forklares med, at noget af saltet har sat sig på planterne, i siderne af søen mm. Disse faktorer kan være medvirkende til at saltlagen er kommet langsommere igennem søen. Det kunne også forklares med, at hvis indløbsvandet ikke bliver fordelt ordentligt i søen, vil der være en del der strømmer lige igennem midten, og som vil være det der kan observeres ud fra den store peak, og at det der har været endt i vandet der er gået i siderne, har været langsommere, på grund af søens evne til at "opholde" vandet, og at der derved kan observeres en hale.

Hvis de målte værdier sammenlignes med den estimerede tendenslinje, den grå- og blå-linje, kan det ses at konduktiviteten ved forsøges afslutning, stadig ikke er kommet ned på de værdier, som ville have været

forventet. Tendenslinjen er lavet ud fra den observerede forskel mellem ind- og udløb fra flytningspunktet, samt en slutmåling fra indløbet efter sidste måling i forsøget.

Den ekstra måling ved udløbet blev målt til 380. Hvilket er næsten det dobbelte af værdien ved forsøgets start på 201,9.

Alt i alt kan det antages at forsøgsmetoden kan være med til at bestemme den faktiske opholdstid i en sø, hvor der både tages højde for vandmiljøet, samt dyrelivet. Der var en tydelig peak i konduktiviteten, til trods for den naturlig stigende baggrundskonduktivitet.

Det vil være interessant at prøve at gentage forsøget i flere forskellige søer, men også i forbindelse med forskelligt vejr, for at se, hvordan disse parametre kan have af indflydelse på metodens måleusikkerhed.

9.3 Feltundersøgelser

I dette afsnit vil feltundersøgelsesresultater blive præsenteret og behandlet. Undersøgelserne pH, redoxpotentiale, temperatur og ilt, vil blive behandlet under samme afsnit.

9.3.1 PH, redoxpotentiale, temperatur og ilt

For at kunne kortlægge søens kemiske forhold, blev der undersøgt flere parametre.

Rådata er præsenteret i Tabel 9, hvor der er taget målinger fra to steder i indløbet, og ét sted i udløbet.

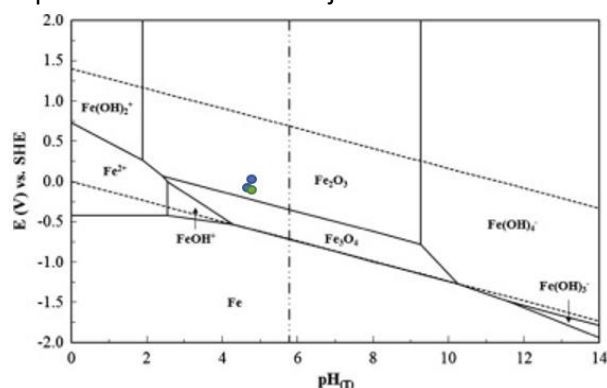
Grunden til at der er taget målinger fra to steder i indløbet, var for at se, om der var en forskel før og efter røret der presser vandet sammen ind i søens indløb.

Temperaturen blev målt og sammenholdt fra de 3 forskellige måleapparater, pH-måler, konduktivitetsmåler og ilt-måleren.

Tabel 9: Rådata for søens pH, redoxpotentiale, temperatur og ilt. Målingerne er taget to steder ved indløbet, både i åen lige inden det kommer ind i søen, og lige efter at vandet er kommet ind. Der er også taget målinger ved udløbet.

Rådata	Indløb – i åen	Indløb – i søen	Udløb – i åen
pH	4,67	4,95	4,95
Redoxpotentiale (mV)	166	175	160
Temperatur på vandet	7,0	7,2	7,2
Ilt (mg/l)	8,00	7,60	7,86
Ilt (%)	66%	63,7%	65,9%

I teori-afsnittet blev det fundet frem til at data for pH og redoxpotentialet, kan sammenholdes i et Pourbaix-diagram, hvor det kan aflæses på hvilken tilstandsform jernet forventes at være i søen (Figur 12).



Figur 12: Pourbaix-diagram med indtegnet data målt fra søen.

Dette viser at både ved indløb og udløb vil jernet naturligt være på tilstandsformen Fe_2O_3 (jern(III)oxid) rød okker. Det kan også ud fra dataet ses at pH'en er meget lav i søen. Dette kan have stor påvirkning på dyrelivet i søen, da lav pH kan være giftigt for blandt andet fiskenes celler [32], og derved vil få fiskene til at søge længere ned i åen, for at finde mere pH-neutralt vand. Den lave pH kan også være med til at forringe søens renseeffekt, da det ferrojern der kommer ind i søen, vil udfældes til okker langsommere, end hvis pH'en havde været højere.

En forklaring på den lave pH kunne være de store mængder nedbør, der kom både i ugerne op til og under selve målingerne. Det vides at alt vandet i åen stammer fra dræn-, overflade- og grundvand fra de omkringliggende marker, som alle er okkerpotentielle områder. Derfor er det meget sandsynligt, at der er skyllet store mængder ferrojern og svovlsyre med ud i åen, som vil få pH'en til at falde. Hvis målingerne fra denne undersøgelse, sammenholdes med dem der tidligere er lavet af Varde Kommune, så er det ikke normalen, at pH er så lav, se appendiks 14.2 Historiske målinger fra Stokbæk okkersø - 1997-2019.

I forbindelse med GPS-opmåling af søen d. 11-12-2019 blev der foretaget nye pH-målinger i ind- og udløb. Målingerne viste henholdsvis 5,41 og 5,42, hvilket også passer med at nedbørsmængden var faldene imellem de to måledage. Det passer også bedre overens med de tidligere data som foreligger.

9.3.2 Ferrojernmåling

Til ferrojernerundersøgelserne blev der opstillet 2 individuelle forsøg, med hver deres formål. I det første forsøg blev der taget prøver fra ind- og udløb, for at kunne se søens renseeffekt på det givne tidspunkt. I det andet forsøg, blev der forsøgt foretaget en kildeopsporing nedstrøms i åen, for at undersøge om der er tale om en punktkilde, eller en diffus indstrømning fra siderne. Både absorbansen og koncentrationen fra alle forsøgene kan ses i Tabel 10. Omregningen fra absorbansen til koncentration regnes ved at gange en 13,6 faktor på den målte absorbans.

Tabel 10: Resultater fra ind-, udløb, samt de fundne drænrør fra åen nedstrøms.

	Indløb	Udløb	1. dræn til højre	1. dræn til venstre	2. dræn til højre
Abs.	0,122	0,1	0,152	0,128	0,143
Koncentration (mg/l)	1,66	1,36	2,0672	1,7408	1,9448

Renseeffekten regnes ved hjælp af formlen:

$$\frac{|\text{indløb} - \text{udløb}|}{\text{indløb}} * 100\% \quad (4)$$

Dette giver en renseeffekt på 18%, hvilket er det lavest observerede siden d. 26/2-18, hvor renseeffekten lå på 6% som det kan ses i appendiks 14.2 Historiske målinger fra Stokbæk okkersø - 1997-2019.

Den lave koncentration kan skyldes de store nedbørsmængder, som kan have fortyndet koncentrationen af ferrojernet.

Der er også en viden om at der et sted på søens sydlige side er indlagt et drænrør fra den opdyrket mark på denne side. Hvad dette dræn har af indflydelse på søens kemiske forhold, eller ferro-/ferrijern indhold vides ikke. Men det kunne tænkes at der bliver tilført mere ferrojern end normalt fra dette rør, grundet de store mængder nedbør, som kan være med til at søens renseeffekt forringes, da dette ferrojern ikke bliver ført igennem hele søen, og dens effekt derved ikke udnyttes.

Grundvandet stod også med stor sandsynlighed højt, og den diffuse tilstrømning af ferrojern fra bunden og siderne af søen er også ukendt, men kan have negativ betydning for renseeffekten, som drænrørret.

En løsning på dette problem kunne være at flytte drænrørret til i nærheden af indløbet, hvis det viser sig, at der kommer betydelige mængder ferrojern ind i søen gennem dette, så søens renseeffekt kan udnyttes.

De store udsving i renseeffekten kunne også løses ved at gøre søen længere, så den ville være bedre rustet til de store forandringer der er i vejret. Dette vil gøre at opholdstiden generelt ville blive længere, så mere okker kunne nå at bundfælde sig. Det ville også betyde at der kunne være større områder med beplantning, som igen kunne øge opholdstiden, og som kunne være med til at tilbageholde og bundfælde okker.

Søens renseeffekt kunne også forøges ved at grave fordelingsrender ned igennem søen, som vil tvinge vandet til at fordele sig ud i hele søen, så det undgås, at noget af vandet strømmer lige igennem uden af blive oprenset.

Ved det andet forsøg blev der foretaget målinger i flere drænrør over en strækning på ca. 300 meter af åen, nedstrøms for okkersøen. Der blev foretaget feltvurderinger af det tilførte vand, og der blev lavet egentlige prøver af de drænrør som gav et positivt udslag på screeningen for ferrojern. Der var i alt 3 drænrør med et indhold af ferrojern. 2 fra syd, samt 1 fra markerne nord for åen. Selve prøverne blev taget i åen, og ikke direkte fra drænrørene. Dette blev gjort for at se hvordan det tilførte vand påvirkede åen. Primært fordi de tilførte vandmængder fra drænrørene var ukendte. Alle 3 prøver viste højere koncentrationer end ved indløbet til søen, hvilket betyder at åen ikke er blevet renere eller mere okkerfri.

For at løse dette problem, vil det være nødvendigt at flytte søen eller stoppe tilførslen af ferrojern fra drænrørene. Stokbæk munder ud i Linding Å, som løber videre til Varde Å, derfor er der en stor interesse i at oprense Stokbæk, så det okkerforurenede vand ikke påvirker de andre åer.

Det kunne også være en fordel at beholde den nuværende okkersø, og samtidigt udgrave en ny. Dette ville betyde at okkeren vil kunne bundfældes i begge, og eftersom at hele strækningen langs åen er okkerpotentielt jord, er der en stor fordel i at kunne opdele åen i to strækninger, for optimal oprensning.

9.3.3 Vandstands- og flowmåling

Der blev i forbindelse med dataindsamlingen målt vandstand ved opstemningen ved udløbet (Tabel 11)

Tabel 11: Vandstand over opstemning ved udløb.

Dato	Vandstand (cm)
d. 19/11-19	13,2
d. 20/11-19	9,5
d. 11/12-19	12,5

Flowet blev målt til 80 L/s i indløbet og 90 L/s i udløbet d. 19/11-19. Disse data kan sammen med volumen (Tabel 13) benyttes til at udregne en teoretisk opholdstid ved brug af ligning 3:

$$\frac{2482 \text{ m}^3}{0,090 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}} = 27578 \text{ s} = 7 \text{ timer } 40 \text{ min}$$

9.3.4 Sigtbarhed

Sigtbarhedsundersøgelsen var planlagt til at skulle udføres i alle punkterne bestemt ud fra Figur 8. Men på grund af hurtigt svindende lys fordi solen gik tidligt ned, blev det kun til 3 af punkterne som det kan ses i Tabel 12.

Tabel 12: Resultaterne fra sigtbarhedsundersøgelsen.

	Sigtbarhedsdybde (cm)
Indløb	48
Punkt 5	40
Punkt 6	30

De tre punkter som der blev lavet en sigtbarhedsundersøgelse på, var alle tre fra den dybe ende af søen, hvilket gør det umuligt at konkludere på den generelle lysgennemstrømning.

9.4 Sedimentprøver

Sedimentprøverne blev udtaget i felterne ved indløb, 4,5,6,8 og ved udløbet (Figur 8). Der blev ligeledes taget prøver af det deponerede slam fra tømningen af søen i 2017, for at se om sammensætningen er sammenlignelig.

Prøverne blev analyseret for metallerne arsen, cadmium, chrom, kobber, bly, zink, nikkel og jern, samt fosfor på ICP. Der blev analyseret for total nitrogen på FIA.

Forventningen var inden prøvetagningen, at der ville være overensstemmelse mellem indholdet i det deponerede sediment, BI1-BI8, og prøverne fra søen. Efter prøveudtagningen i søen, var der imidlertid stor forskel på, hvor tykt laget af nyt aflejret materiale var i de forskellige områder. Der var derfor også forskellige forhold mellem aflejret sediment, og det grovere sand, som udgjorde bunden umiddelbart efter udgravning af søen.

I databehandlingen er værdien for alle analyseresultater under detektionsgrænserne sat til detektionsgrænseværdien, da dette forhindrer kunstigt opståede signifikante resultater.

Prøve nr. 6-3 var særlig i forhold til de øvrige prøver, da der var tale om meget vådt slam, helt uden sand og plantedele. Efter tørring var der blot 0,555g materiale tilbage, og der var derfor ikke nok til at foretage test i FIA på denne prøve. Da der blev taget billeder af sedimentprøverne i forbindelse med forberedelsen af FIA-analysen (appendiks 14.3 Billeder af sedimentprøver) er der derfor heller ikke billedokumentation af denne prøve. Prøve 6-3 vurderes at bestå udelukkende af udfældet materiale, og det er derfor forventeligt at analyseresultaterne for denne ligger tættere på resultaterne for BI-prøverne, da andelen af udfældet materiale i disse ligeledes er høj. I nogle tilfælde er det imidlertid interessant at sammenligne prøverne i de forskellige områder direkte med hinanden, og til det formål, kan det være relevant at udelade prøve 6-3, for at opnå et klarere billede af, hvad der sandsynligvis er de faktiske forhold.

Der præsenteres ikke grafer for de metaller, hvor der ikke fandtes mindst 1 måling over detektionsgrænsen. Dette gælder metallerne kobber og cadmium.

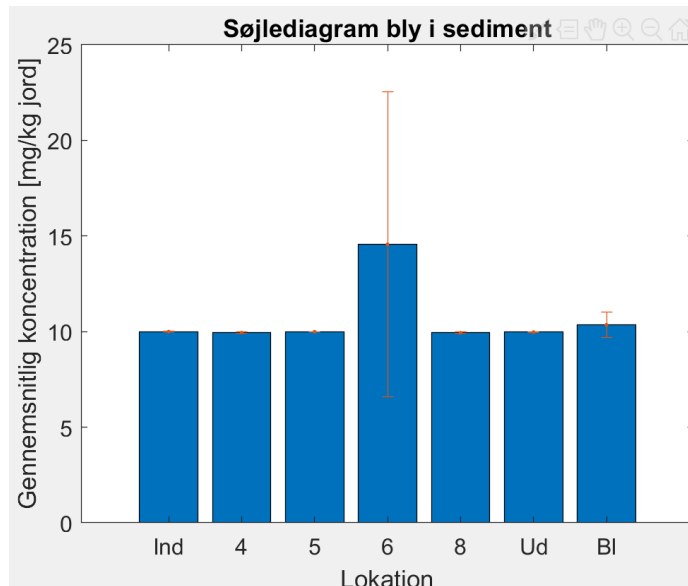
9.4.1 ICP

Alle prøver blev analyseret på ICP, hvor koncentrationen af metaller og fosfor blev bestemt i mg/L. Rådata fra forsøgene kan findes i appendiks 14.4 Rådata for sedimentprøver. Disse resultater er opstillet i boksplots og søjlediagrammer, som kan ses i appendiks 14.5 Boksplots ICP Sediment og 14.6 Søjlediagrammer over metalindhold i sedimentprøver.

BLY

Kun prøverne fra felt 6, samt blandingsprøverne havde blyindhold over detektionsgrænserne. På lokation 6, var dette især drevet af prøve 6-3.

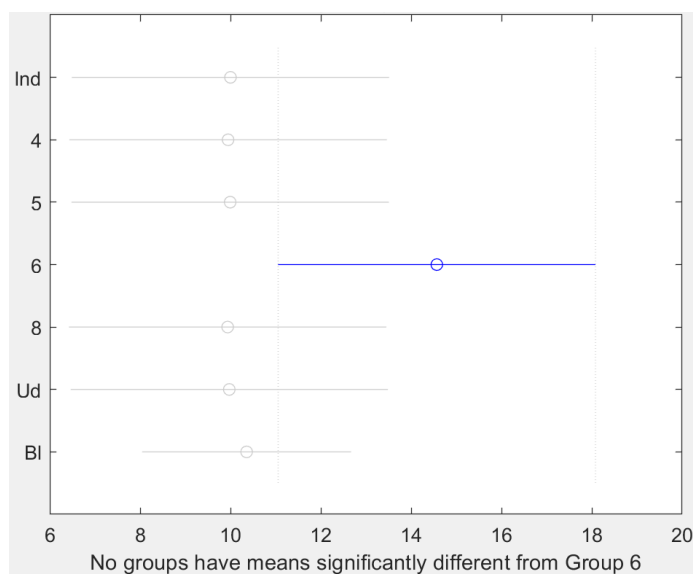
Efter omregning til indholdet af bly pr kg. jord er lokation 6 tydeligt højere end i de øvrige områder. Der er dog samtidigt en stor spredning, da der blandt alle prøver fra søen, kun i prøve 6-3 blev observeret værdier over detektionsgrænsen.



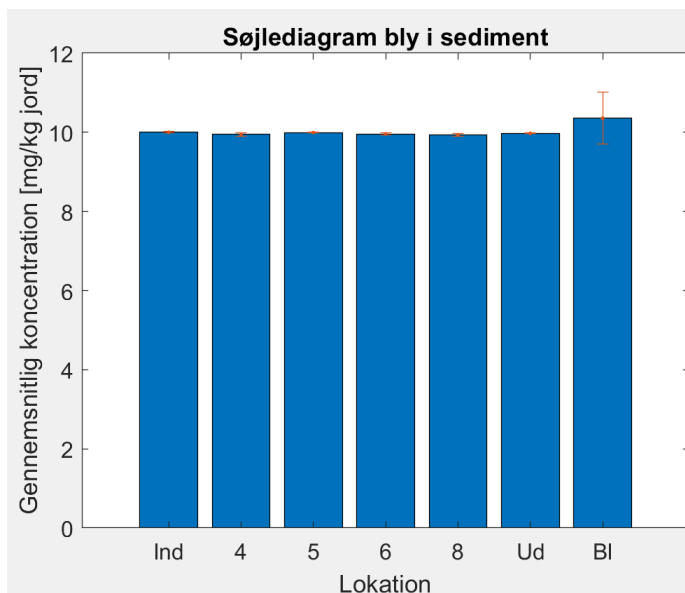
ANOVA og Tukey's test

Der var ikke signifikant forskel på blyindholdet i prøverne, ved et signifikansniveau på 0,05. Dette kan ses i ANOVA undersøgelsen og Tukey's test.

Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Groups	53.657	6	8.94278	1.3	0.3031
Error	130.386	19	6.86244		
Total	184.043	25			



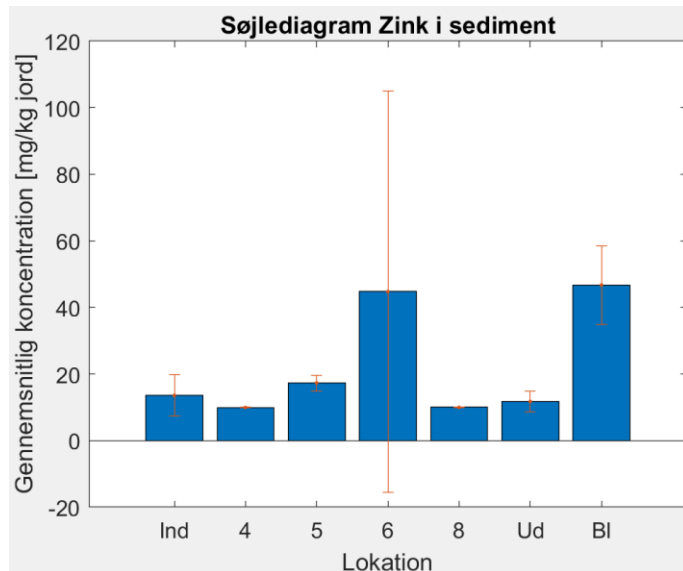
Da det blev vurderet at 6-3 muligvis var udtryk for at der ved prøvetagningen var ramt et hul, eller lignende, blev der fremstillet et nyt søjlediagram over lokationerne, hvor kun prøve 1 og 2 fra område 6 benyttedes. Med de nye data, var kun blandingsprøverne over detektionsgrænsen.



På baggrund af søjlediagrammet er der ikke grundlag for at lave en ny ANOVA-undersøgelse og Tukey's test.

ZINK

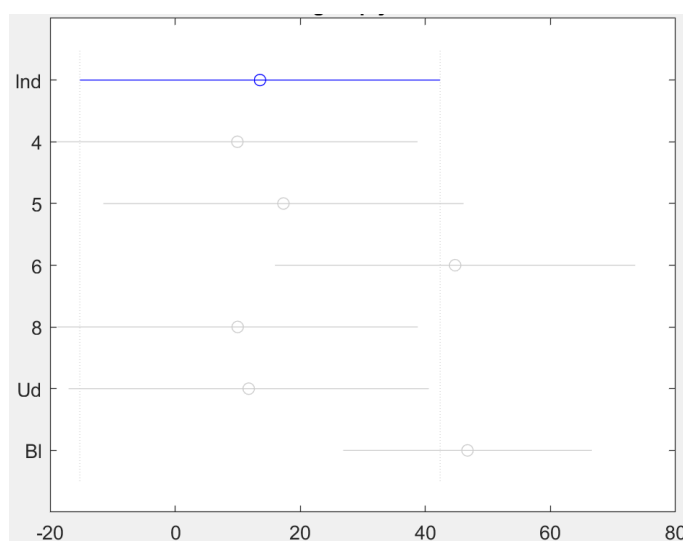
For zink, var der mindst en prøve over detektionsgrænsen i alle områder undtagen område 4 og 8. i område 6 var prøve 6-3 atter meget forskellig fra de øvrige, hvorfor der er en stor standardafvigelse. Generelt ses en ret stor forskel mellem de forskellige lokationer, med område 6 der har den klart højeste værdi i søen, men dog ikke lige så høj som i det deponerede sediment.



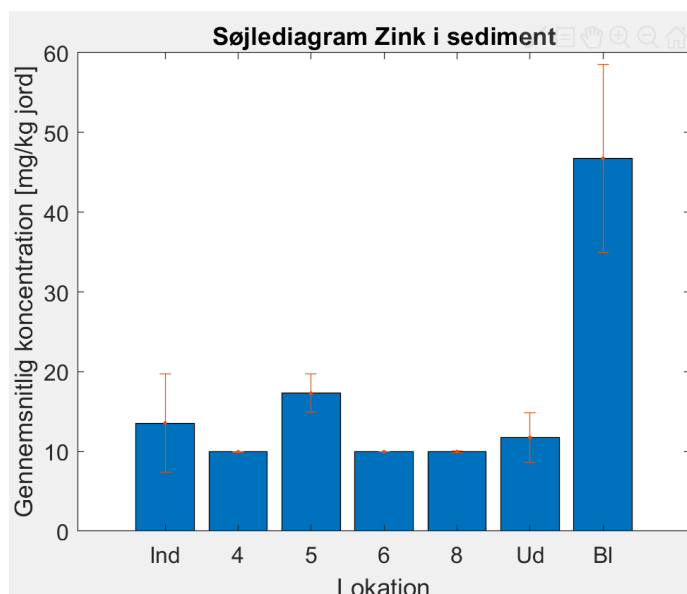
ANOVA og Tukey's test

Der var ikke signifikant forskel på zinkindholdet i prøverne, ved et signifikansniveau på 0,05. Dette kan ses i ANOVA undersøgelsen og Tukey's test.

Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Groups	6906.7	6	1151.11	2.53	0.0594
Error	8201.1	18	455.61		
Total	15107.7	24			



Hvis punkt 6-3 ikke medregnes, ses det at område 6 ikke længere ligger over detektionsgrænsen.

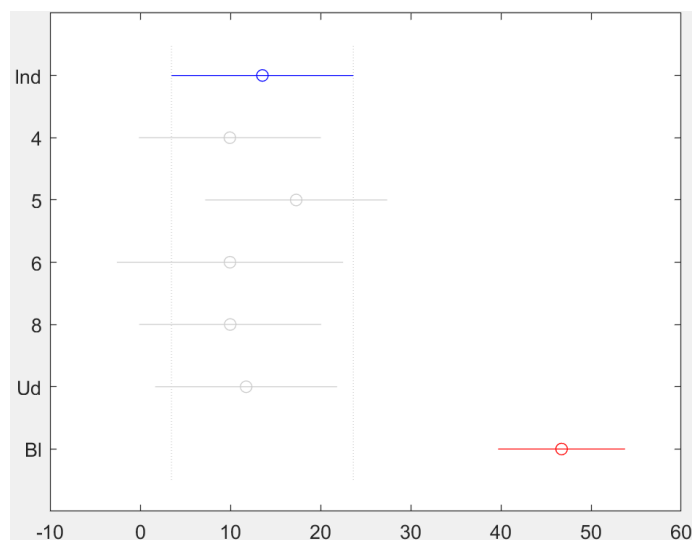


Det kan ligeledes observeres at samtlige områder i søen med en værdi over detektionsgrænsen ligger langs søens midterakse.

Ny ANOVA og Tukey's test

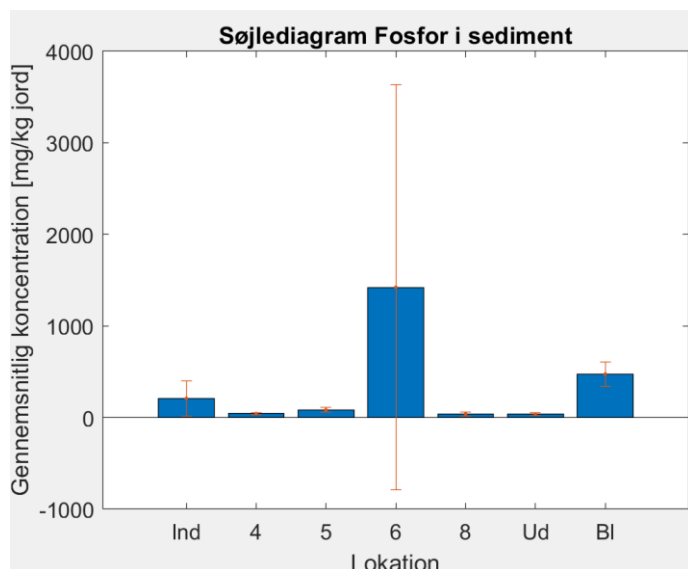
En ny ANOVA viser at der nu en signifikant forskel mellem punkterne. Det ses at der er signifikant forskel på prøverne fra det deponerede sediment og prøverne i søen.

Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Groups	6034.65	6	1005.78	18.19	1.53957e-06
Error	939.82	17	55.28		
Total	6974.47	23			



FOSFOR

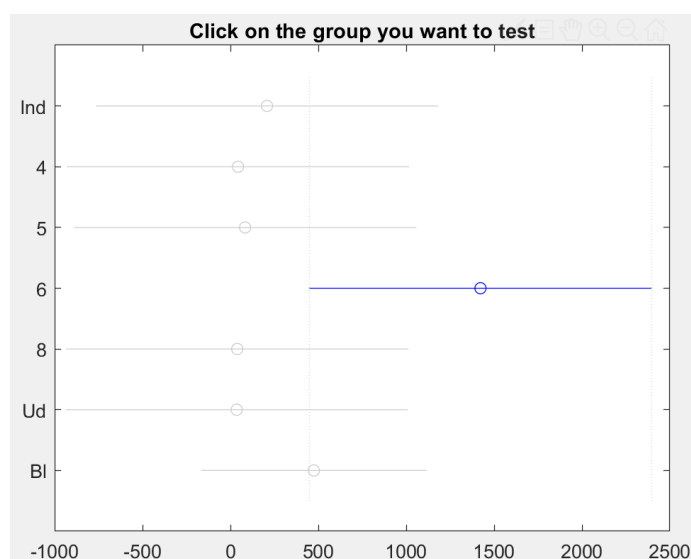
Samtlige områder viser værdier over detektionsgrænsen. Område 6 viser atter stor spredning af data, mens også indløbet og blandingsprøverne viser høje koncentrationer.



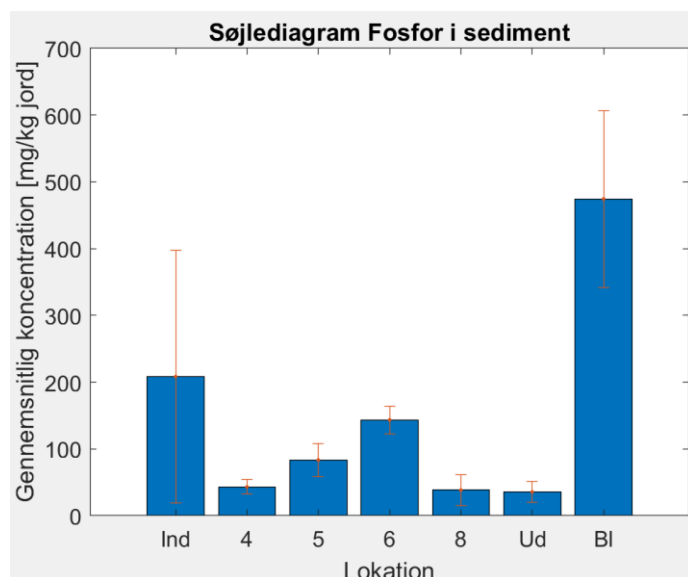
ANOVA og Tukey's test

Der var ikke signifikant forskel på fosforindholdet i prøverne, ved et signifikansniveau på 0,05. Dette kan ses i ANOVA undersøgelsen og Tukey's test.

Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Groups	4.7162e+06	6	786032.6	1.49	0.234
Error	1.00116e+07	19	526925.1		
Total	1.47278e+07	25			



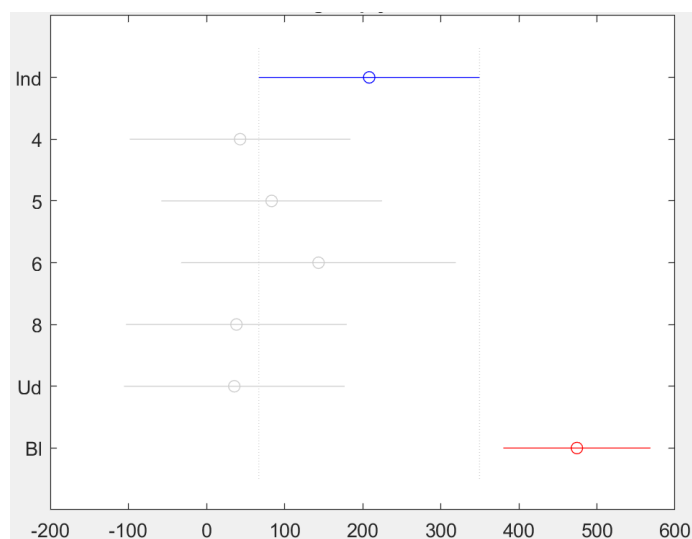
Ved at fjerne 6-3 er der højere koncentration i både indløbet og i blandingsprøverne end i område 6. Der er dog stadig en højere koncentration end i alle øvrige områder af søen.



Ny ANOVA og Tukey's test.

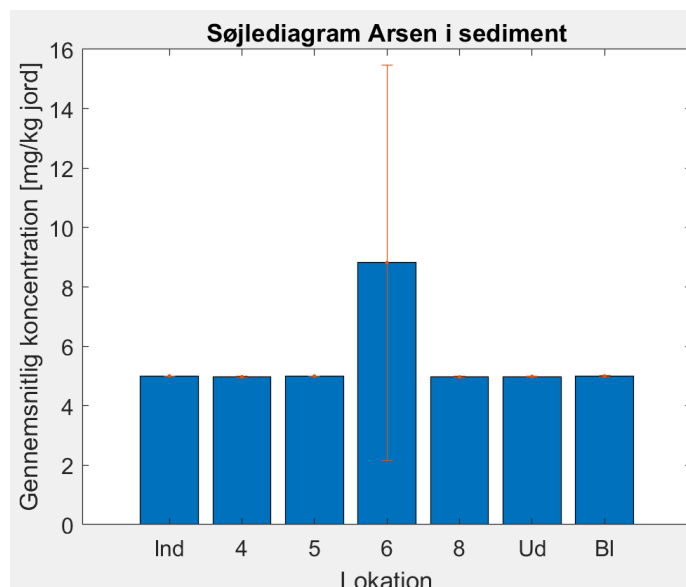
Blandingsprøverne er signifikant forskellige fra prøverne i søen.

Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Groups	879178	6	146529.7	13.32	9.20164e-06
Error	198065.4	18	11003.6		
Total	1077243.4	24			



ARSEN

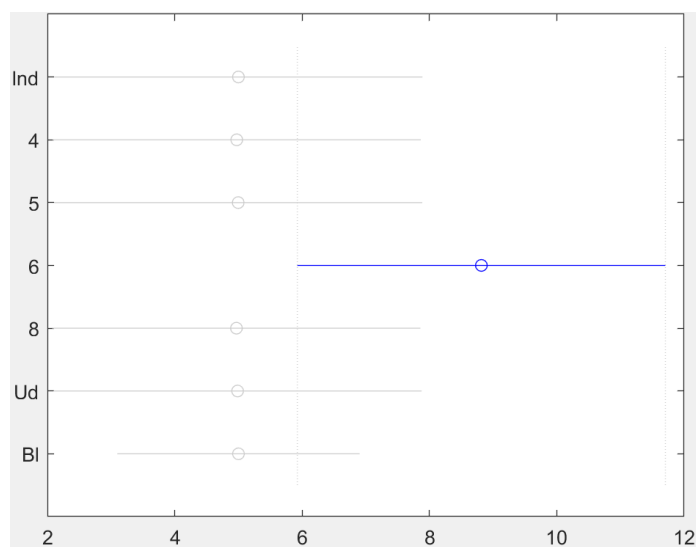
Kun område 6 ligger over detektionsgrænsen.



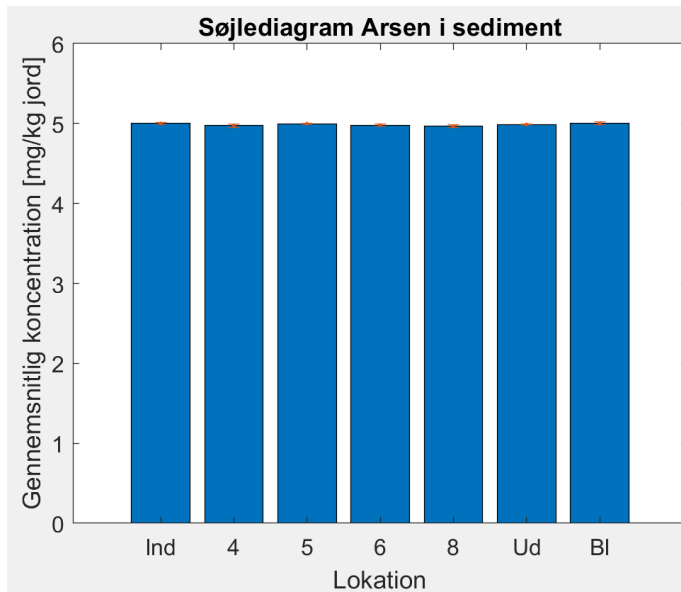
ANOVA og Tukey's test

Der var ikke signifikant forskel på arsenindholdet i prøverne, ved et signifikansniveau på 0,05. Dette kan ses i ANOVA undersøgelsen og Tukey's test.

Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Groups	38.832	6	6.47199	1.39	0.268
Error	88.268	19	4.64571		
Total	127.1	25			

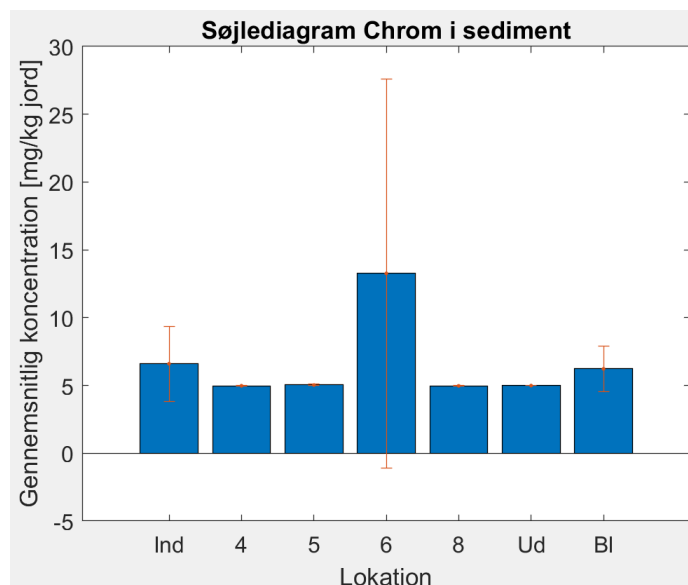


Alle målinger falder under detektionsgrænsen, når prøve 6-3 fjernes, så der er ikke grundlag for at udføre en ny ANOVA og Tukey's test.



CHROM

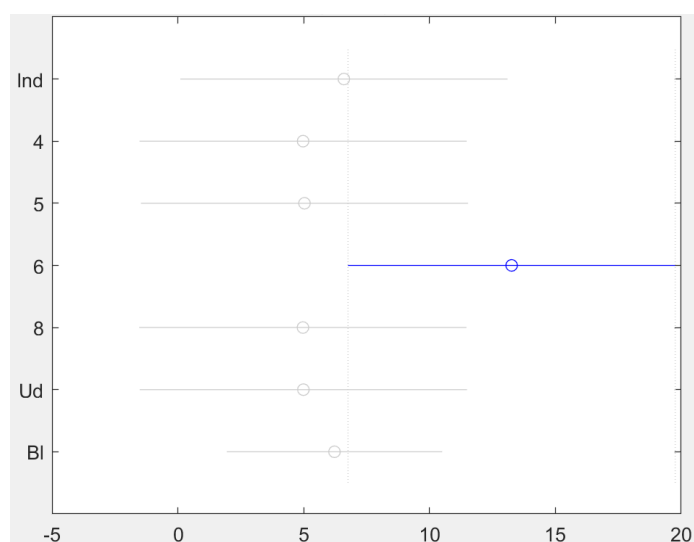
Kun områderne Ind, 6 og blandingsprøverne er over detektionsgrænsen.



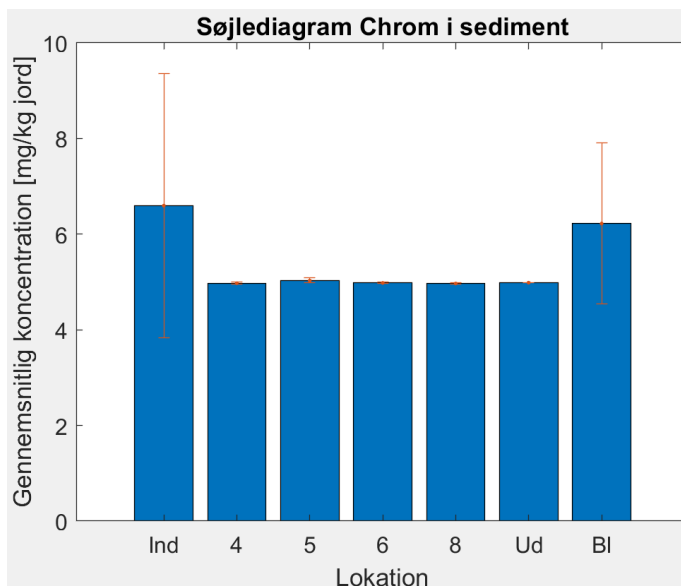
ANOVA og Tukey's test

Der var ikke signifikant forskel på chromindholdet i prøverne, ved et signifikansniveau på 0,05. Dette kan ses i ANOVA undersøgelsen og Tukey's test.

Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Groups	165.115	6	27.5192	1.17	0.3622
Error	446.441	19	23.4969		
Total	611.557	25			



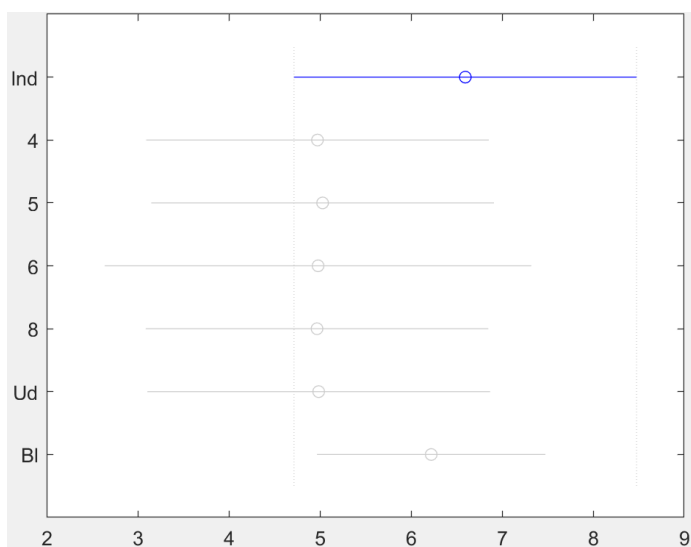
Uden 6-3 er kun Ind og BI over grænsen.



Ny ANOVA og Tukey's test

Der er stadig ikke signifikans mellem områderne.

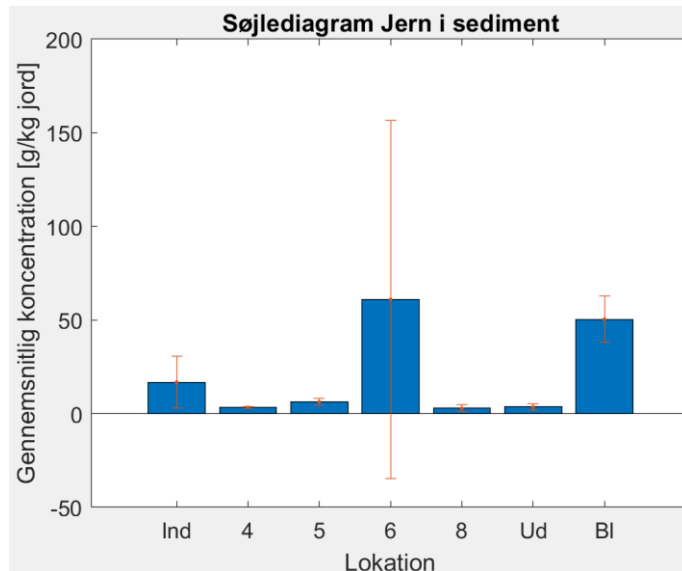
Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Groups	11.3106	6	1.88509	0.97	0.4749
Error	35.1	18	1.95		
Total	46.4106	24			



JERN

Der er i alle områder observeret værdier over detektionsgrænsen. De højeste værdier observeres i prøverne fra det deponerede sediment, mens også prøverne fra indløbet og område 6 viser høje værdier.

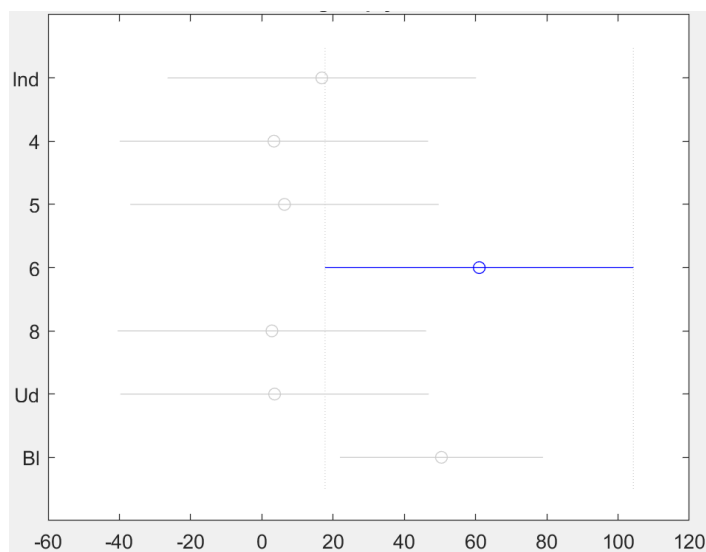
Værdierne er omregnet til g/kg jord. Effekten af 6-3 forstærkes.



ANOVA og Tukey's test

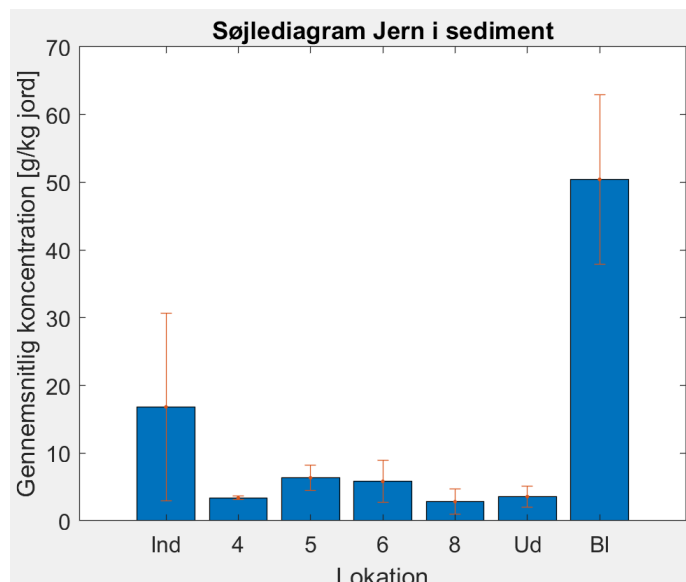
Der var ikke signifikant forskel på jernindholdet i prøverne, ved et signifikansniveau på 0,05. Dette kan ses i ANOVA undersøgelsen og Tukey's test.

Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Groups	14514.2	6	2419.04	2.32	0.0751
Error	19798.6	19	1042.03		
Total	34312.8	25			



Uden data fra 6-3, ses at værdien for blandingsprøverne er markant højere end prøverne fra søen.

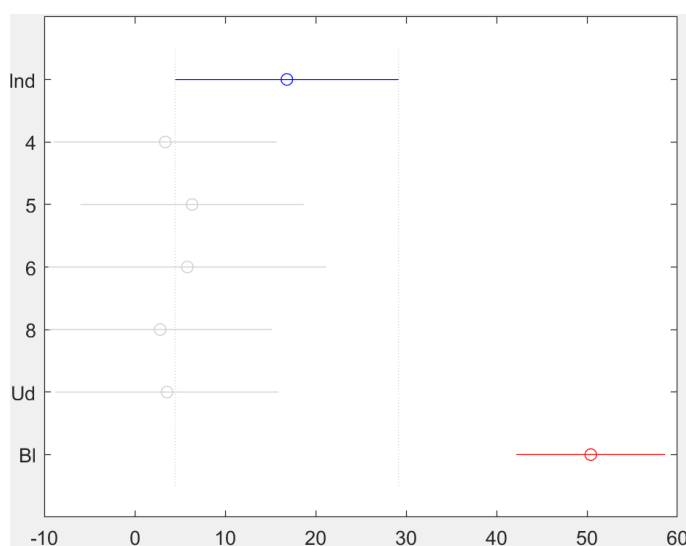
Området ved indløbet viser højere værdier end alle øvrige punkter, men har dog også en forholdsvis stor standardafvigelse.



Ny ANOVA og Tukey's test

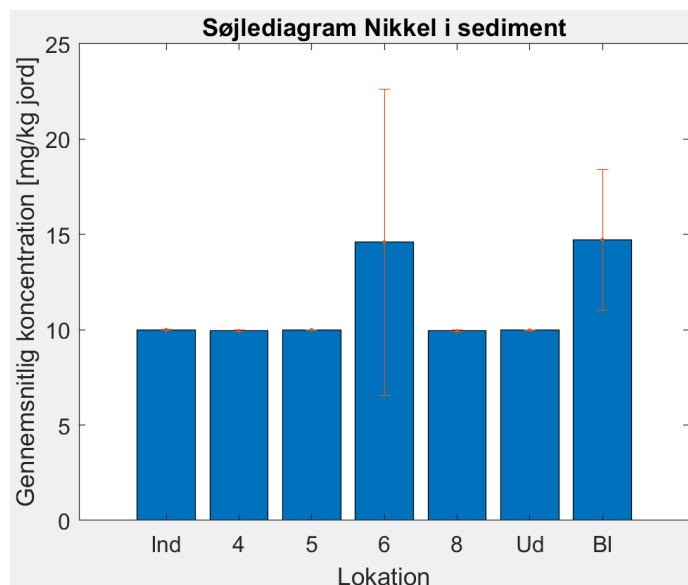
Der er signifikant forskel mellem områderne. Blandingsprøverne er forskellige fra prøverne i søen.

Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Groups	10909.5	6	1818.25	21.66	2.54677e-07
Error	1511.1	18	83.95		
Total	12420.6	24			



NIKKEL

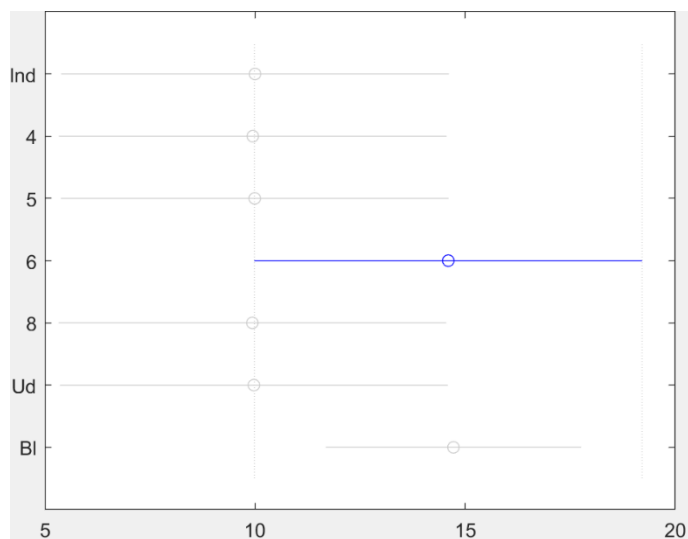
Kun 6 og BI er over detektionsgrænsen.



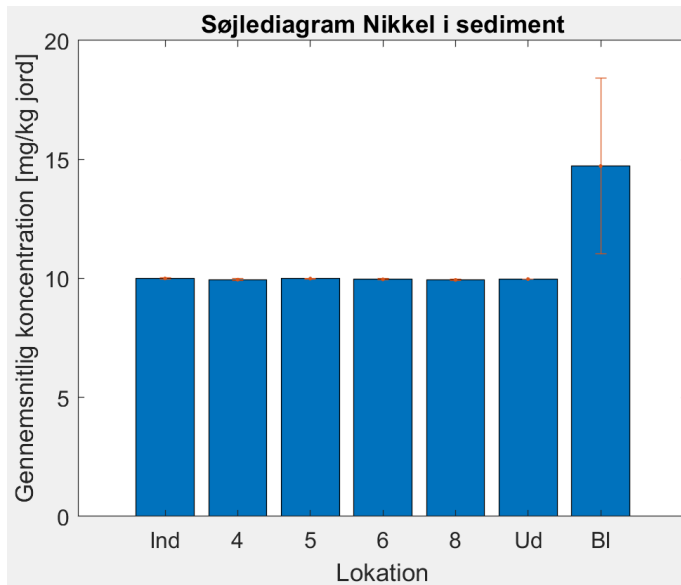
ANOVA og Tukey's test

Der er ingen signifikant forskel mellem punkterne.

Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Groups	141.271	6	23.5452	1.99	0.1176
Error	224.736	19	11.8282		
Total	366.007	25			



Hvis der ses bort fra 6-3, er kun BI over detektionsgrænsen, og der er derfor ikke relevant at udføre en ny ANOVA og Tukey's test.



Opsummering

Generelt ligger værdierne for BI højere end værdierne i søen. Dette er ikke i overensstemmelse med forventningen om at der udfældes samme materiale i søen i dag, som før opgravningen. En nærliggende forklaring på dette kunne dog være, at prøverne fra søen er blandede prøver af groft sand og udfældet materiale, mens prøverne fra den deponerede jord har en større andel af udfældet materiale. Dette understøttes umiddelbart af observationerne af blandt andet kornstørrelse og sammensætning af det tørrede sediment i appendiks 14.3 Billeder af sedimentprøver.

Prøve 6-3 er speciel, idet den bestod udelukkende af meget finkornet materiale, og dermed må vurderes at være mere repræsentativ for det materiale der udfældes i søen. Da der heller ikke observeres signifikante forskelle mellem prøveområderne, når 6-3 medtages, er dette ligeledes en indikator for at dette materiale ligger tættere på sammensætningen i det deponerede materiale, som vurderes at have en højere andel udfældet stof.

Da et af målene med at analysere sedimentprøverne, var at se om der sker en ensartet udfældning i hele søen, blev det vurderet at det var mere hensigtsmæssigt at udelade prøve 6-3 til dette formål, da sammensætningen var markant anderledes, end alle øvrige prøver. Ulempen ved dette var imidlertid at der så kun var to prøver fra område 6. Dette var dog allerede tilfældet for FIA-analysen for nitrogenindhold, hvor der ikke var nok materiale fra prøve 6-3 til at foretage en analyse. Dette betyder også at der er det samme antal prøver fra de samme lokationer, hvis 6-3 fjernes fra ICP-analysen.

Når prøverne uden resultaterne fra 6-3 analyseres, ses der pludselig signifikans for områdeparameteren, og ved brug af Tukey's test viser det sig at det er BI-prøverne, som er forskellige fra prøverne i søen.

Da der kan være foregået processer som for eksempel udvaskning af næringsstoffer eller metaller i det deponerede slam, er der ligeledes foretaget en vurdering af, hvorvidt områderne i søen adskiller sig fra hinanden, uden at kigge på analyseresultater fra det deponerede slam. Resultaterne af analysen, var at der ikke var nogle signifikante forskelle mellem områderne i søen, hverken med eller uden prøve 6-3 (Appendiks 14.7 Analyser af søsedimenter).

Et andet, men mere uklart billede er at nogle af opsamlingspunkterne generelt har en lav koncentration af metaller og fosfor, mens andre områder ligger højere. Prøverne fra område 4 er i alle tilfælde, undtaget for jern og fosfor, under detektionsgrænsen. Prøverne fra indløbet og fra område 8 er, i lighed med område 6, præget af at der er en prøve med høje målte værdier, mens resten af prøverne er under detektionsgrænsen. Dette medfører også, at der er en relativt høj spredning af de målte data.

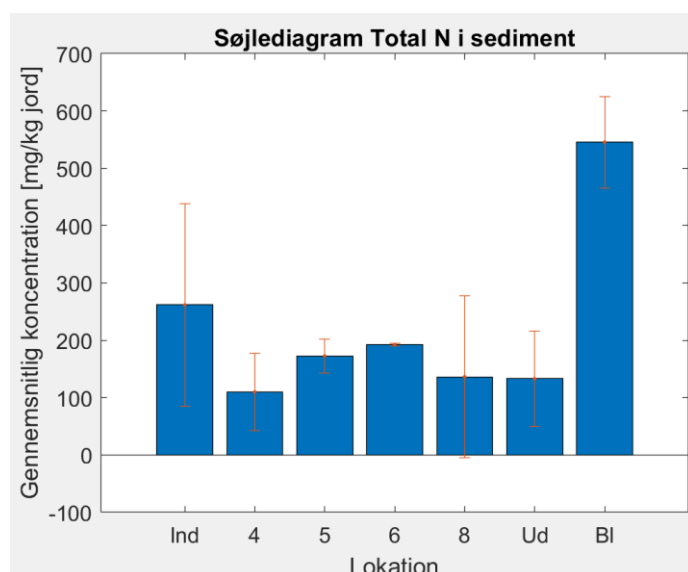
Det blev besluttet at medtage alle data fra område 4, 8 og indløbet da der for jern og fosfor kun var ca. 3-4 gange så høje værdier for den højeste observation, sammenlignet med de øvrige.

9.4.2 FIA

Indholdet af nitrogen i sedimentet blev analyseret ved FIA. Da der ikke var en tilstrækkelig mængde af prøve 6-3, er den ikke medtaget og der er derfor kun 2 prøver fra område 6. Rådata fra forsøgene kan findes i appendiks 14.4 Rådata for sedimentprøver.

NITROGEN

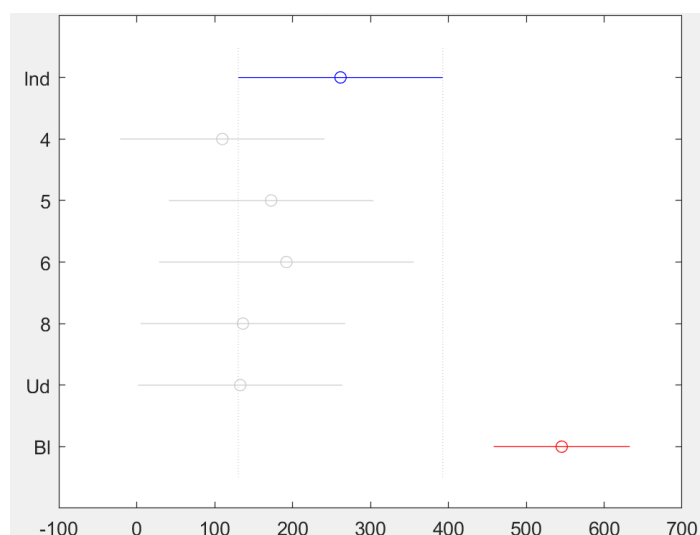
I alle områder er der observeret værdier over detektionsgrænsen. Prøverne fra det deponerede sediment viser det højeste indhold, mens også indløbet og område 6, viser høje koncentrationer af nitrogen.



ANOVA og Tukey's test:

De observerede data underbygger observationerne fra ICP-analyserne idet der atter er signifikans for områdeparameteren, hvor BI-prøverne skiller sig ud. Område 4 udmærker sig igen ved at vise den laveste værdi, mens områderne Ind og 6 har de højeste værdier i søen.

Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Groups	827555.5	6	137925.9	14.54	4.94371e-06
Error	170797.4	18	9488.7		
Total	998352.8	24			



9.4.3 Opsummering på sedimentprøver

Generelt ser det ud som om der er en højere koncentration af metaller og næringsstoffer i det opgravede sediment. Dette skyldes formentligt at der er tale om et forholdsvis rent udfældet materiale, i modsætning til det materiale, som blev opsamlet fra søen, som bestod af en blanding af fint slam og sand.

Resultaterne indikerer, at der kan være en lavere grad af udfældning i den ene side af søen, repræsenteret af prøverne i område 4, mens der i område 6, uanset om prøve 6-3 medtages, er en høj koncentration af metaller og næringsstoffer. Disse to indikatorer gør at det vil være interessant at gennemføre et nyt forsøg med flere prøver fra de to sider.

Ved generelt at udtage flere prøver fra områderne i søen, vil der ligeledes kunne opnås større sikkerhed for validiteten af data, og dermed større sikkerhed for, om der er signifikante forskelle på områderne i søen.

For bedre at analysere for de stoffer, som faldt udenfor detektionsgrænserne, kan der eventuelt laves et nyt forsøg, hvor der udtages en større mængde sediment, idet detektionsgrænsen pr kg. tørstof vil kunne sænkes.

Hvis der sammenlignes med den prøve af slammet, som blev foretaget inden opgravningen af søen (Figur 13), er det værd at notere at metoden benyttet i dette studie giver en detektionsgrænse for cadmium på 2,5 mg/kg jord. Det er derfor ikke muligt at sige om grænseværdien for cadmium er overskredet, da grænseværdien er lavere end detektionsgrænsen, og detektionsgrænsen ikke blev overskredet for nogle af prøverne.

grænseværdien for nikkel blev ligeledes overskredet ved testen inden udgravning, hvor der blev målt 24 mg/kg tørstof, hvilket ikke er en overskridelse. Dette var dog sammenholdt med et fosforindhold på 1900 mg/kg tørstof nok til at opnå en værdi på 13000 mg/kg total P.

Ved analyserne til denne rapport er de højeste observerede værdier for nikkel fra område 6 og BI, hvor der blev målt henholdsvis 14,6 mg/kg og 14,7 mg/kg. Dette svarer til ca. 10300 mg/kg total P og 31000 mg/kg total P, hvilket i begge tilfælde er overskridelser. Materialet i BI-prøverne er tidligere analyseret. Analyserne i denne rapport er generelt nået frem til væsentligt lavere koncentrationer af metaller og næringsstoffer. Især fosfor har ændret sig meget, da der i den oprindelige undersøgelse blev målt en koncentration på 1900 mg/L (Figur 13), hvor der i det nye studie kun er målt 474 mg/L. Dette har en stor indvirkning på om grænseværdierne for metaller er overskredet i de tilfælde, hvor grænseværdien er baseret på fosforindholdet. Årsagen til de faldende mængder af metaller og næringsstoffer kan dels skyldes, at der er sket en sammenblanding med markjord i forbindelse med deponeringen. Det vurderes dog, at der især for fosfor er tale om at der er sket en udvaskning.

Lab. nr.	1418-711-01								
Provetype	Slam								
Emballage:	ok								
Provetagning:	Højvang								
Provetager:	MDH								
Udtaget fra dato:	30-04-2014								
Prove ID	Slamprøve								
Parameter					Maksimum	Enhed	Metode	Detek- tions- grænse	Usikker- hed □
Tørstof, TS	2,5					%	DS 204:1980 (mod.)	0,002	+/- 10 %
Nitrogen, total	6400					mg/kg TS	NP 1975:6 1)	100	+/- 10 %
Phosphor, total	1900					mg/kg TS	DS11885:2009+DS259:2003,ICP	600	+/- 14 %
Bly	16				120	mg/kg TS	DS11885:2009+DS259:2003,ICP	2	+/- 14 %
Cadmium	0,90				0,8	mg/kg TS	DS11885:2009+DS259:2003,ICP	0,03	+/- 14 %
Chrom	13				100	mg/kg TS	DS11885:2009+DS259:2003,ICP	0,4	+/- 14 %
Kobber	6,7				1000	mg/kg TS	DS11885:2009+DS259:2003,ICP	5	+/- 14 %
Nikkel	24				30	mg/kg TS	DS11885:2009+DS259:2003,ICP	1	+/- 14 %
Zink	96				4000	mg/kg TS	DS11885:2009+DS259:2003,ICP	10	+/- 14 %
Kviksolv	0,059				0,8	mg/kg TS	DS259+DS/EN1483:2007	0,02	+/- 14 %
Bly	8400				10000	mg/kg total P	Beregnet		
Cadmium	470				100	mg/kg total P	Beregnet		
Nikkel	13000				2500	mg/kg total P	Beregnet		
Kviksolv	31				200	mg/kg total P	Beregnet		
Acenaphthen	<0,01					mg/kg TS	MST13:1998	0,01	+/- 15 %
Fluoren	<0,01					mg/kg TS	MST13:1998	0,01	+/- 15 %
Phenanthren	<0,01					mg/kg TS	MST13:1998	0,01	+/- 15 %
Fluoranthren	<0,01					mg/kg TS	MST13:1998	0,01	+/- 15 %
Pyren	<0,01					mg/kg TS	MST13:1998	0,01	+/- 15 %
Benz(b+j+k)fluoranthren	<0,01					mg/kg TS	MST13:1998	0,01	+/- 15 %
Benz(a)pyren	<0,01					mg/kg TS	MST13:1998	0,01	+/- 15 %
Indeno(1,2,3-cd)pyren	<0,01					mg/kg TS	MST13:1998	0,01	+/- 15 %
Benz(g,h,i)perylene	<0,01					mg/kg TS	MST13:1998	0,01	+/- 15 %
Sum PAH (11 stk)	#				3	mg/kg TS	Beregnet		+/- 15 %
NPE	<0,1				10	mg/kg TS	M054, GC-MS	0,1	+/- 50 %
DEHP	<0,5				50	mg/kg TS	M054, GC-MS	0,5	+/- 50 %
LAS	<50				1300	mg/kg TS	M055, LC-MS	50	+/- 50 %

Figur 13: Analyseresultater fra prøver taget inden udgravning af søen. Overskridelser af grænseværdier er markeret med rødt [33].

9.5 Vandprøver

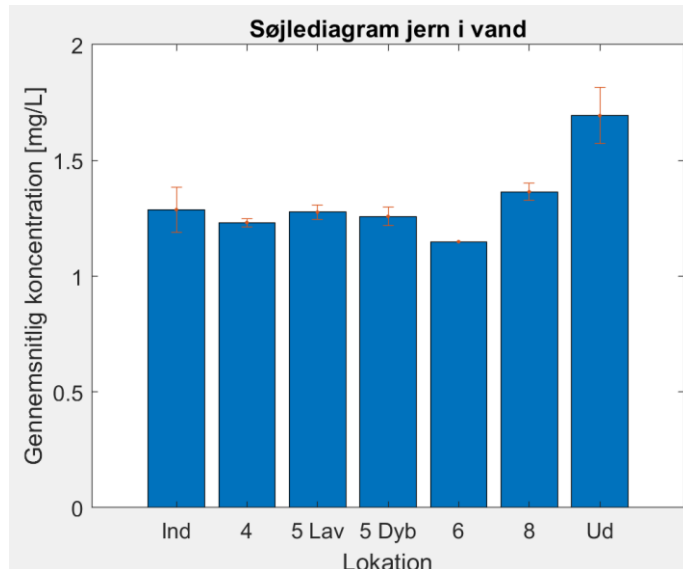
Under transporten af vandprøverne gik én af prøverne fra område 6 tabt. Der blev arbejdet videre med kun 2 prøver fra dette område, da der ikke var tid og mulighed for at udtage nye prøver.

9.5.1 ICP

Rådata fra analyserne på ICP kan findes i appendiks 14.8 Rådata for vandprøver.

JERN

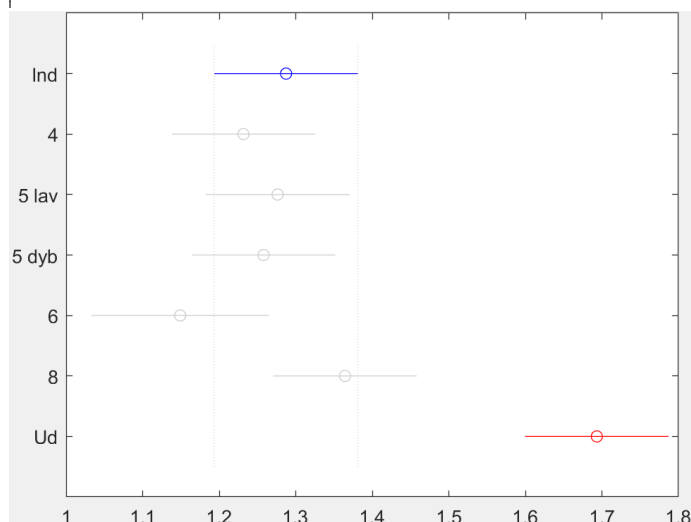
Alle områder har gennemsnitlige jernindhold over 1 mg/L. Det højeste jernindhold blev observeret i udløbet, mens også område 8, som er placeret umiddelbart inden udløbet, havde et højt jernindhold. Standardafvigelsen var størst i ind- og udløb. Område 6 viste den mindste standardafvigelse, på trods af at der kun var to prøver fra området.



ANOVA og Tukey's test

Der er signifikant forskel på jernindholdet i de forskellige områder. Udløbet har signifikant højere jernkoncentration, end samtlige andre områder. Område 8 har signifikant højere jernindhold end område 6.

Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Groups	0.52371	6	0.08728	19.73	7.8707e-06
Error	0.05752	13	0.00442		
Total	0.58122	19			



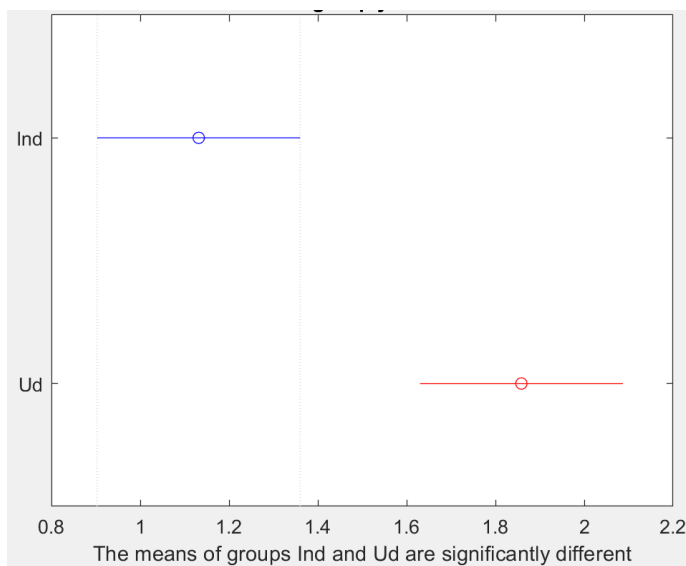
Ekstra forsøg

I forbindelse med GPS-opmålingen af søen, var det muligt at udtage nye vandprøver fra ind- og udløb. Det blev testet om der var signifikant forskel mellem prøverne.

ANOVA og Tukey's test

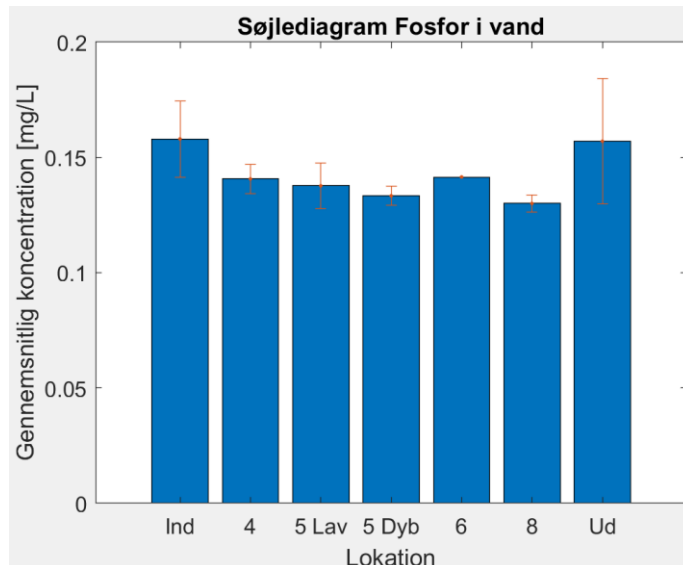
Der var igen signifikant forskel på områderne, ved et valgt signifikansniveau på 0,05. Der er atter en højere koncentration af jern i udløbet end i indløbet.

Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Columns	0.79207	1	0.79207	19.49	0.0116
Error	0.16254	4	0.04063		
Total	0.9546	5			



FOSFOR

Alle prøver ligger under detektionsgrænsen på 0,5 mg/L



Opsummering

Der er modsat intentionen med okkerrensseanlæg ingen positiv effekt af søen på jernindholdet i vandet. Tværtimod er der i to uafhængige tilfælde observeret en negativ renseeffekt, hvilket tyder på at der enten sker en stor diffus tilførsel af jern, eller at der sker en stor udledning fra drænrørret til søen.

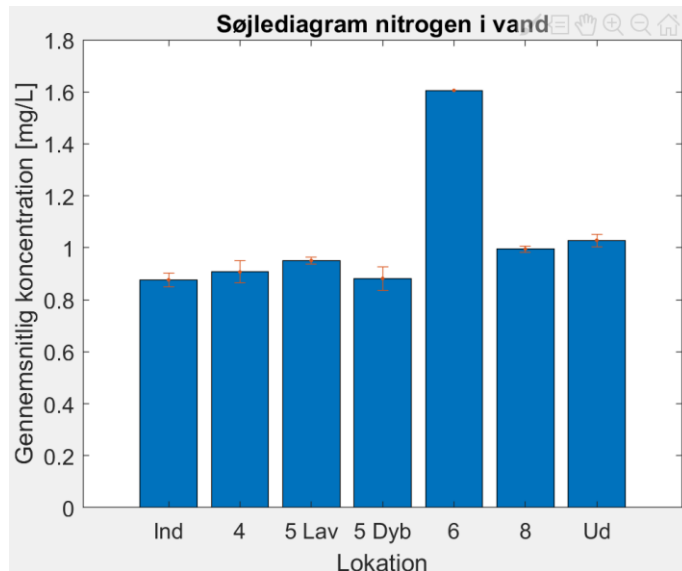
I forhold til måling af fosforindhold, er det valgte udstyr ikke tilstrækkeligt præcist til at måle på fosforindholdet direkte i vandprøverne. Der kunne med fordel være valgt en metode med en lavere detektionsgrænse, som for eksempel FIA. Dette vil være en fornuftig analysemetode til fremtidige forsøg.

9.5.2 FIA

Rådata fra analyserne med FIA kan ses i appendiks 14.8 Rådata for vandprøver.

NITROGEN

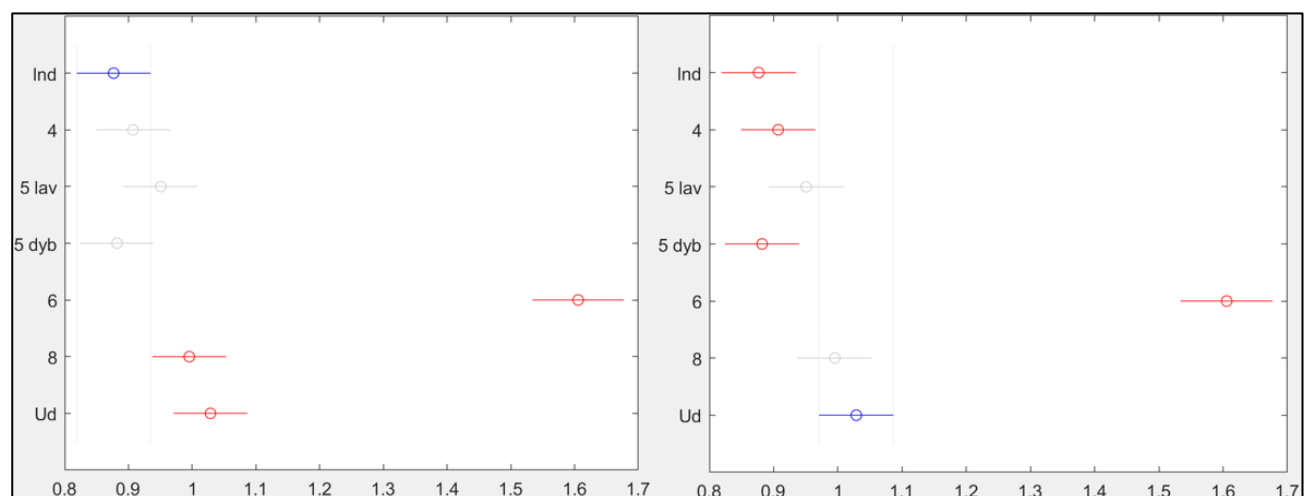
Der er et højt nitrogenindhold i prøve 6, mens de laveste indhold observeres i indløbet og i den dybe prøve fra område 5.



ANOVA og Tukey's test

Der er signifikant forskel på nitrogenindholdet mellem områderne. Område 6, 8 og udløbet har signifikant højere nitrogenindhold end indløbet. Område 6 er ligeledes signifikant forskellig fra alle øvrige områder. I udløbet er nitrogenindholdet signifikant forskelligt fra Indløbet, samt område 4, 6 og de dybe målinger fra område 5.

Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Groups	0.85557	6	0.1426	84.45	1.18224e-09
Error	0.02195	13	0.00169		
Total	0.87752	19			



Opsummering

Den meget høje måling af nitrogen i område 6 tyder på at der sker tilførsel af kvælstof i dette område. Tilførslen påvirker desuden tilsyneladende område 8 og udløbet, samt muligvis topvandet i område 5.

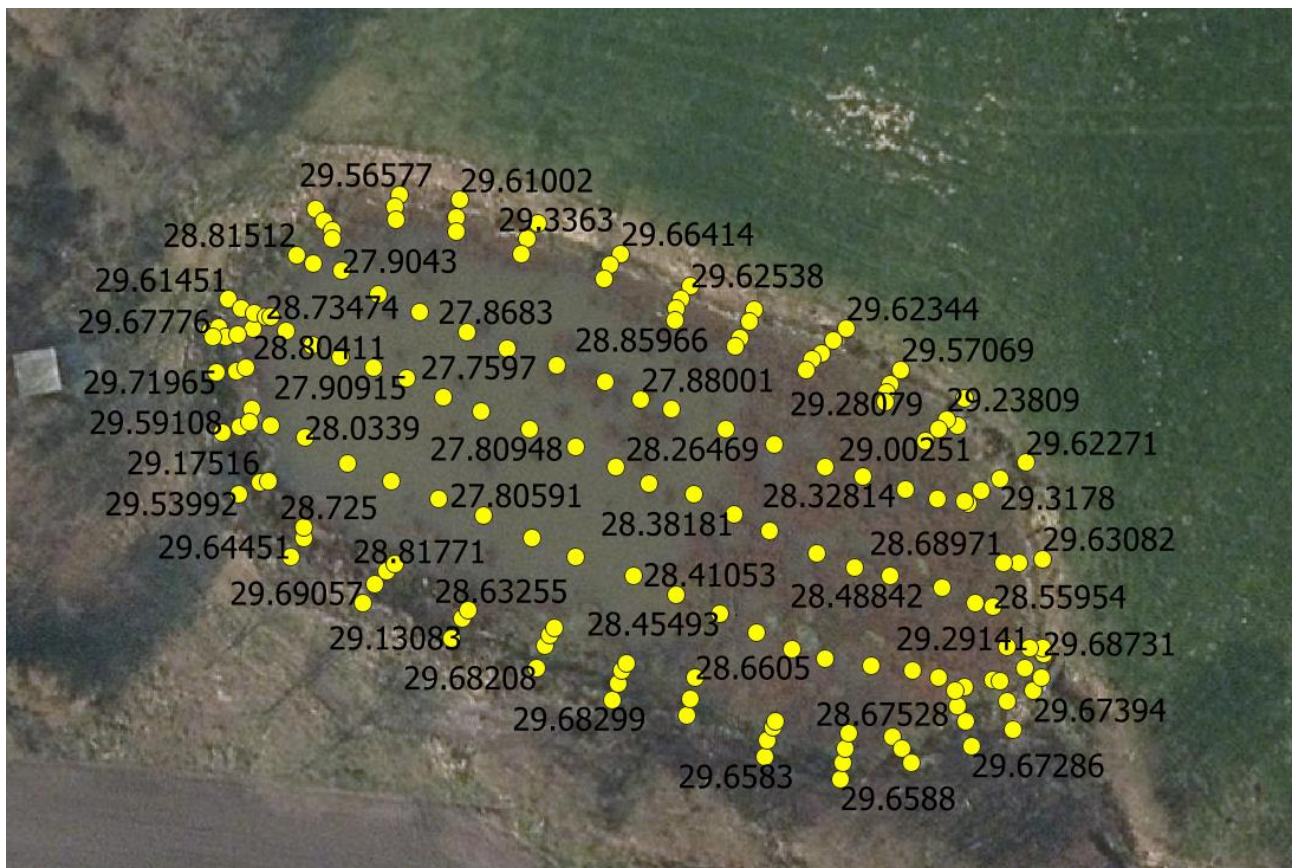
9.5.3 Opsummering på vandprøver

Det højere jernindhold i udløbet sammenlignet med indløbsvandet, indikerer at der sker en tilførsel af jern til søen. Observationerne af det meget høje nitrogenindhold i område 6, samt det lettere forhøjede niveau i udløb og område 8, kan indikere at der ikke er tale om en diffus tilstrømning men snarere en punktkilde. Ved samtaler med Varde Kommune er det blevet oplyst, at der befinder sig et drænrør med udløb til den sydlige del af okkersøen.

Analyseresultaterne stemmer meget godt overens med det forventede, hvis der sker en dræning til den sydlige del af søen. Det kunne være interessant at forsøge at opspore drænrøret, og foretage målinger direkte i det udledte vand. Det kunne ligeledes være spændende at kende flowet af eventuelt udledt vand. Fremtidige forsøg, som kan underbygge teorien om udledning af drænvand, kan være FIA-analyse for fosforindhold. Dette forventes at følge et mønster som ligner det observerede nitrogenindhold, idet begge stoffer er vigtige komponenter i den gødning som benyttes ved markbrug.

9.6 Opmåling af Stokbæk okkersø

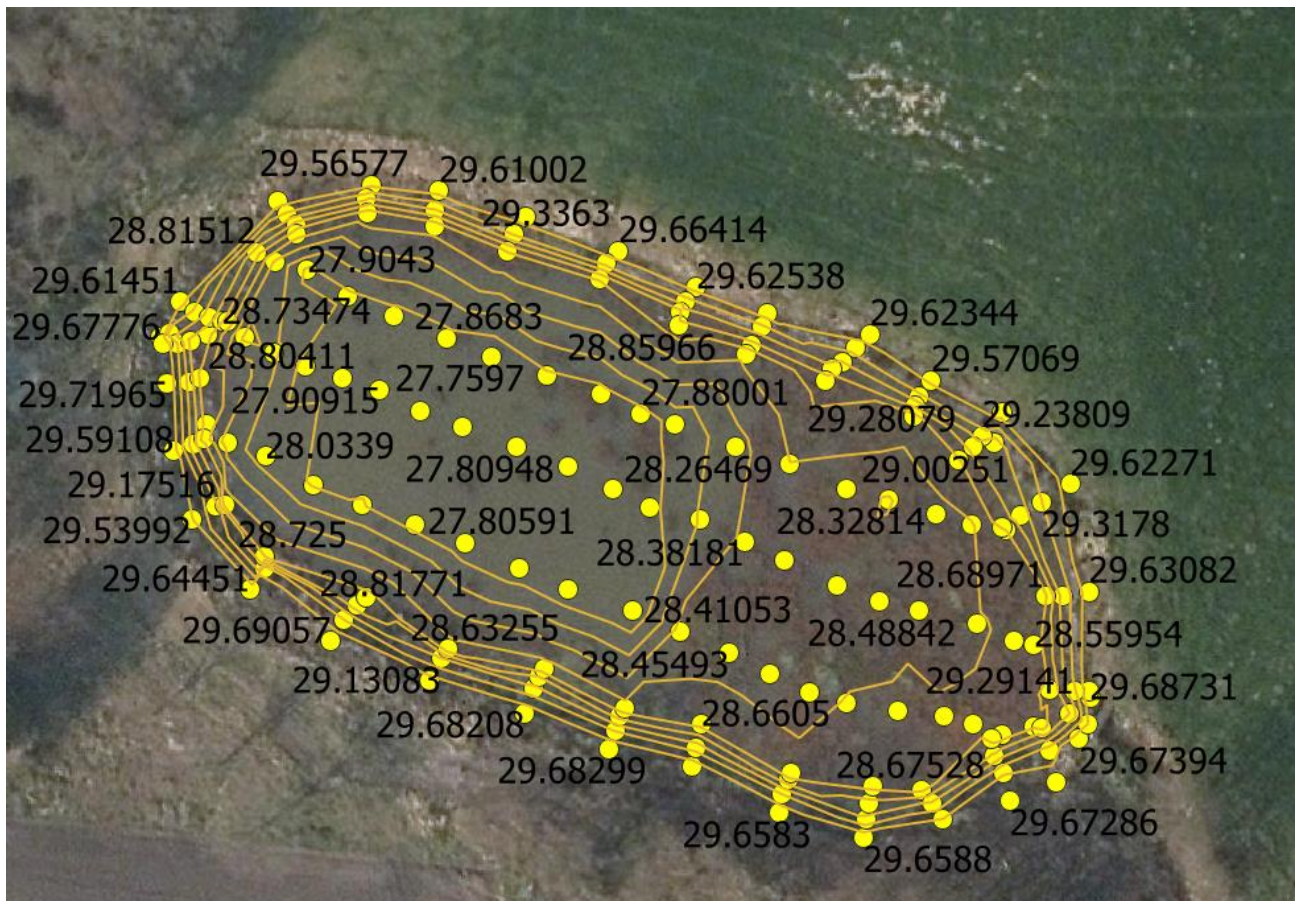
Der blev foretaget en GPS-opmåling af Stokbæk okkersø for at estimere volumen af søen (Figur 14). Der var variationer af overfladekoten på et par centimeter mellem ind og udløb.



Figur 14: Kort over Stokbæk okkersø med indtegnede datapunkter fra GPS-opmåling af søen. tallene repræsenterer terrænkoter på hhv. overfladen og en lang række bundkoter. Overfladekoten blev på dagen bestemt til 29,69 m.o.h.

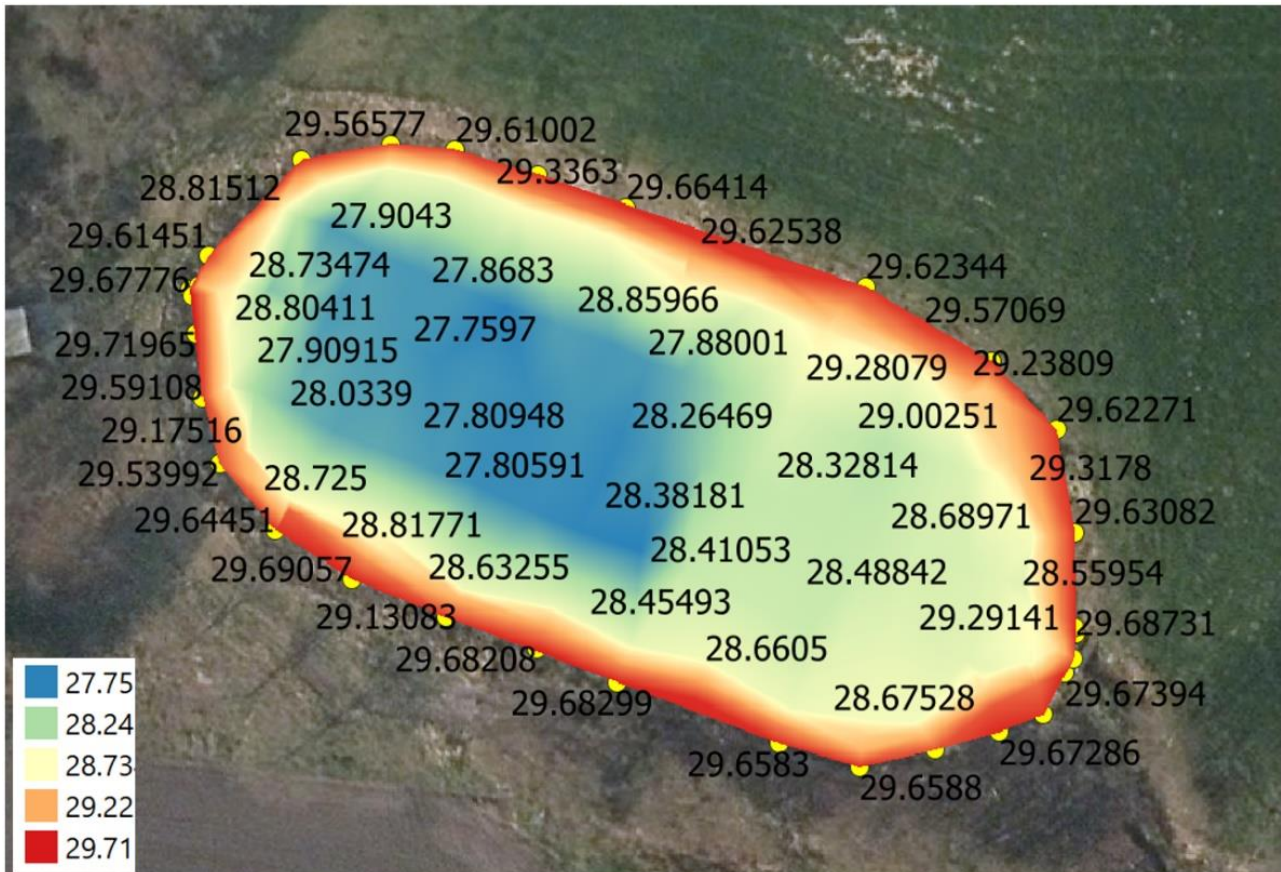
Koten for overfladens niveau blev bestemt til 29,69 m.o.h. d. 11/12-19. Hvis vandstandsmålingerne fra hhv. d. 19/11-19 og 20/11-19 tages i betragtning vurderes overfladekoten for disse datoer at have været hhv. 29,697 m.o.h og 29.66 m.o.h. Hvis der tages et gennemsnit for perioden d. 19. til 20. november, hvor vandprøver, sedimentprøver og ledningsevnedata er indsamlet, er den gennemsnitlige overfladekote 29,679 m.o.h.

Ved at tilføje dybdekurver til søen, skabes der et tilnærmet billede af søens bundkontur som ses på Figur 15.



Figur 15: Stokbæk okkersø med tilføjede dybdekurver. På baggrund af GPS-data d. 12/11-19.

På baggrund af højdekurverne er der skabt en tredimensionel figur (Figur 16) ved interpolation.



Figur 16: Dybdemodel på baggrund af interpolationer mellem dybdekurver.

På baggrund af dybdemodellen og en kendt overfladekote er volumen af søen bestemt.

Tabel 13: overfladekote og volumen af Stokbæk okkersø på dage, hvor der blev indsamlet data.

Dato	Overfladekote i m.o.h.	Volumen
19/11-19	29,697	2482 m ³
20/11-19	29,66	2404 m ³
12/11-19	29,69	2467 m ³
Gennemsnit 19.-20. sep. 2019	29,679	2444 m ³

Alle ovenstående data er højere end de ca. 2000 m³ som søen oprindeligt var dimensioneret til. Dette skyldes sandsynligvis en kombination af en højere vandstand end vanligt og at der er blevet gravet oprindeligt bundmateriale af, ved oprensning af søen i 2017. Ved en mere normal vandstand over opstemningen, som ifølge Varde Kommune er ca. 3cm. Vil volumen af søen være ca. 2279 m³

Alle de fundne volumener er formentligt mindre end de faktiske volumener, da der er benyttet lineær interpolering, og der sandsynligvis ikke er den fornødne tæthed af datapunkter langs kanterne til at opnå den korrekte stejlhed af kanterne i 3d-modellen. I Forhold til arbejdet i denne rapport, er præcisionen dog tilstrækkeligt god, da der er valgt saltkoncentrationer som ligger væsentligt under, hvad der anses som værende problematisk, og der dermed ikke er fare for at overskride disse værdier.

10. Diskussion

Formålet med projektet var at beskrive den generelle tilstand i Stokbæk okkersø, samt at bestemme den faktiske opholdstid i okkersøen, og se om den stemmer overens med den teoretiske. I samme omgang blev der gjort et forsøg på bestemmelse af eventuelle strømningsmønstre, som dog måtte opgives, da det ikke kunne lade sig gøre at finde et egnet sporstof/farvestof, som der kunne gives tilladelse til at benytte i vandmiljøet. I stedet blev der valgt vejsalt som sporstof. Dette blev gjort på baggrund af overvejelser om, at metoden der blev udviklet skulle være forsvarlig overfor livet i sø og bæk, men også at metoden skulle være billig, og gerne mulig at udføre uden brug af laboratorieudstyr. Da målet med udviklingen af en metode til bestemmelse af opholdstid, er at finde en metode der kan bruges i alle de kommuner, hvor der er okkersøer, var det nærliggende at benytte en ressource, som allerede var tilgængelig i det kommunale system. Målingen af opholdstiden blev en delvis succes. Det lykkedes at benytte koncentrationer af salt til sporingen, som var lavere end de koncentrationer, som der tidligere er blevet givet tilladelse til at udlede fra kommunens virksomheder. Det lykkedes også at observere, hvordan saltet bevægede sig igennem søen, idet der kunne observeres en peak af salt i logningen, efter ca. 5 timer. Peak'en var efterfulgt af en lang "hale", som langsomt bevægede sig mod baggrundskonduktiviteten. Et af de største problemer ved brug af metoden, var at der var en stigende baggrundskonduktivitet under målingen. Dette gjorde det sværere at opnå nøjagtige resultater, da der måtte benyttes interpolation til konstruktion af en del af denne baggrundskonduktivitet. Dette problem kan dog formentligt afhjælpes, ved ikke at udføre målingen umiddelbart efter, eller under et regnvejr. Alternativt, kan der opsættes flere konduktivetsmålere.

Når der blev sammenlignet med den teoretiske opholdstid, var der relativt dårlig overensstemmelse, idet der med den teoretiske model skulle være en opholdstid på 7 timer 40 min, udregnet ved brug af flowet i udløbet. Udløbsflowet blev benyttet for at tage højde for en eventuel indsvivning af grund- og overfladevand, samt indstrømmende vand fra drænet i den sydlige del af søen. Forklaringen på forskellen mellem den teoretiske opholdstid og den observerede opholdstid, kan være den lange "hale", som kan trække den gennemsnitlige opholdstid op.

Ved en eventuel fremtidig gentagelse af forsøget, vil målingerne af opholdstid ikke foretages efter kraftig regn, idet der også ønskes et billede af normalsituationen i søen. Det vil i øvrigt stadig være meget relevant at undersøge om der kan findes tilladelse til brug af et farvestof, til brug ved observation af strømningsmønstre i søen, både efter kraftig regn og under normale omstændigheder, så der kan tages beslutning om eventuel etablering af fordelingsrender. Hvis der ikke kan opnås tilladelse til brug af farvestof, kan der eventuelt arbejdes på fremskaffelse af yderligere 2-5 konduktivetsmålere til opsporing af strømningsmønstre i søen på baggrund af ledningsevnen. Det er også værd at undersøge om der kan bruges endnu lavere mængder af salt, idet der sås en tydeligere peak under feltforsøget, end i det forberedende laboratorieforsøg. Dette skyldes sandsynligvis, at der ikke sker samme grad af fortynding af saltlagen, i søen, på grund af strømningsmønsteret.

I forbindelse med forberedelserne til forsøgene til beskrivelse af søen ville det have været optimalt at foretage en komplet opmåling af søen inden de øvrige forsøg. Dette skete ikke af flere årsager, blandt andet at det ikke var praktisk muligt at finde tid til et stort antal dage til feltarbejde blandt andet på grund af vejret. Det blev derfor besluttet at foretage opmålingen af søen i forbindelse med udtagningen af de øvrige prøver. Dette var dog ikke muligt, da der var tekniske problemer med brugen af GPS-udstyret, som krævede assistance fra en øvet bruger af udstyret fra Varde Kommune. I sidste ende blev opmålingen foretaget som det sidste forsøg på en anden dag.

Hvis opmålingen af søen var foretaget på et tidligere tidspunkt, kunne det have påvirket udførelsen af de øvrige forsøg, ved blandt andet at muliggøre en mere nøjagtig dosering af salt, så det svarede til det indledende forsøg. Dette blev dog ikke vurderet at være af største vigtighed, idet der tidligere var udført en

mindre grundig opmåling af søen, som fastsatte volumen til 2200 m³ i vinterhalvåret. Et andet punkt, hvor opmålingen kunne have påvirket forsøgene, var i kraft af observationer af udskridninger af siderne i søen. Hvis der havde været viden om disse udskridninger inden opsamlingen af sedimentprøver, havde det øget opmærksomheden på, at der ikke skulle foretages opsamling af sediment på, eller i umiddelbar nærhed af skreddene, eller alternativt at der blev foretaget ekstra opsamlinger så der var repræsentation fra både områder med, og uden skred.

Parametrene, som var udvalgt til undersøgelserne, var valgt på baggrund af et ønske om, at de skulle være relevante for en beskrivelse af søens miljømæssige tilstand, samt at de skulle være praktisk mulige at udføre. Der var i undersøgelserne især fokus på at undersøge betingelserne for livet for fisk og planter i søen. Parametrene til beskrivelse af dette var iltindhold, pH og redoxpotentiale, samt sigtbarheden i søen. pH som parameter har indflydelse på flere måder. Dels betyder den i sig selv om fisk kan leve i søen, idet de kun kan leve indenfor et specifikt pH-interval. Dels betyder kendskabet til pH at der, ved at sammenholde resultatet med det målte redoxpotentiale kan klarlægges, hvilken tilstandsform jern i søen naturligt vil befinde sig på. Dette er især vigtigt, da ferrojern kan udfældes som okkerpanser på dyrenes gæller og forårsage kvælning. Der blev målt pH to gange, og der blev observeret værdier på henholdsvis 4,7 og 5,4. Disse lave værdier betyder at udfældningen af ferrojern som okker vil ske langsommere, og det vurderes derfor at det er relevant at forsøge at hæve pH i søen ved eksempelvis at tilføjer hydratkalk. På denne måde kan der skabes bedre betingelser for livet nedstrøms i Stokbæk. Iltindholdet blev målt til mellem 63,7% og 66%. Begge værdier lever op til kravet om minimum 50%. Iltindholdet vurderes at være mere relevant at måle i sommermånederne, samt i det tidlige efterår, hvor der ved højt næringsindhold, højere temperaturer og lavere vandgennemstrømning, er et andet potentiale for at observere eventuelle problemer med iltindholdet i søen. Målingen af iltindhold kan eventuelt kombineres med en måling af det biologiske og/eller kemiske iltforbrug. I forbindelse med håndteringen af en okkersø, kan det være særligt vigtigt at der ikke skabes iltfrie forhold på bunden, da dette kan medføre at dele af den udfældede fosfor i dyndet kan genopløses i vandet, og skabe problemer som eutrofiering [34].

Målingen af sigtbarheden blev valgt, som et alternativ til bestemmelse af mængden af opslæmmet materiale, idet begge parametre er væsentlige for lysgennemstømningen, og dermed den potentielle dybde, som planter kan leve på i søen. Under prøvetagningen var der flere forhold, som betød at værdien af målingerne ikke er stor. Målingen foretaget efter kraftigt regnvejr, og det vurderes derfor at mængden af indstrømmende vand, som på dagen for prøvetagningen var den højest observerede nogensinde, har hvirvlet store mængder bundmateriale op i vandsøjlen. Derudover var de forskellige målinger på dagen vanskeliggjort af vejret, og det blev derfor mørkt, før alle sigtbarhedsmålinger var foretaget. I fremtiden kan det være relevant at analysere mængden af opslæmmet materiale, da denne også kan have en effekt på bundlevende organismer. Der blev opsamlet vandprøver til test af indholdet af total nitrogen, samt indholdet af totaljern og fosfor. Alle disse er relevante for livet i søen og i bækken nedstrøms, idet et højt næringsindhold kan føre til iltvind i søen om sommeren, mens en stor mængde udledt jern fra søen kan udgøre et problem for livet nedstrøms, stik mod hensigten med etablering af okkerrenseanlægget. I forbindelse med analyse af vandprøverne kunne det konstateres at der i to særskilte tilfælde blev målt signifikant forskel på indholdet af jern i ind- og udløbsvandet. I begge tilfælde var der mere jern i udløbet, og dermed negativ renseevne. Forklaringen på dette er formentligt at der er tilløb fra et drænrør til et ukendt sted i den sydlige del af søen, og at der herfra bliver udledt betydelige mængder jern. Ved feltmålinger af ferrojernindholdet kunne det konstateres at der for ferrojern er en lille renseeffekt på 18%. Denne observation er dog foretaget ca. et døgn efter opsamlingen af vandprøverne til test af jernindhold på ICP. Forklaringen på forskellen mellem feltmålingen af ferrojern og ICP-analysen kan være, at det stoppede med at regne natten mellem første og anden forsøgsdag, og at gennemstrømningen dermed har været lavere på dagen for feltmålingen, hvor der blev observeret en positiv effekt. En renseeffekt på 18% er dog stadig meget lille og det kan derfor være relevant at opspore drænrøret

i søen, og foretage målinger direkte i dette. Hvis disse målinger bekræfter at der tilføres store mængder jern, bør drænrøret sløjfes, eller alternativt have flyttet udløbet til et punkt før okkersøen, så renseeffekten kan udnyttes.

Der er observeret signifikant forskel på nitrogenindholdet i de forskellige punkter i søen, med prøverne fra område 6 som de klart højeste. Dette indikerer at tilløbet af drænrøret ligger nær område 6, da der forventes at være et højere indhold af kvælstof i drænvand fra marker.

Selve indholdet af kvælstof i søer vurderes at have en mindre indflydelse på forhold som iltniveau i forbindelse med eutrofiering, sammenlignet med fosfor. Det er dog stadig sandsynligt at der er en negativ effekt, når der samtidigt findes et højt fosforindhold [35]. Da der blev benyttet en metode til bestemmelse af fosforindhold med en detektionsgrænse på 0,5 mg/L, og ingen af prøverne oversteg dette. Er det ikke muligt at sige noget om, hvordan næringstilstanden forventes at påvirke søen. Det vil være meget relevant at foretage supplerende forsøg, hvor der analyseres med en metode, som giver en lavere detektionsgrænse, da det vurderes at fosfor kan være problematisk ved en koncentration som ligger under den benyttede i dette studie.

Den anden store gruppe af undersøgelser, som blev foretaget til bestemmelse af søens tilstand og eventuelle strømningsmønstre havde til formål at beskrive indholdet af det bundfældede sediment i de forskellige områder af søen. Dette er især relevant, da der ved oprensning af okkersøer typisk sker en spredning af slammet til marker, og det derfor skal leve op til kravene i slambekendtgørelsen. De foretagne målinger bærer præg af at der er stor forskel i sammensætningen af indholdet i de forskellige sedimentprøver udtaget i hvert område. For at minimere effekten af dette, kunne der være taget et højere antal prøver fra hvert område. Dette ville dog have været meget ressourcekrævende, og kan eventuelt være et mål i et senere særskilt studie. De varierende forhold har medført at der er enkelte prøver, som påvirker resultaterne meget, så der er en stor standardafvigelse i mange af områderne, som gør det vanskeligt at foretage konklusioner. Der blev ved undersøgelserne ikke fundet signifikant forskel mellem det deponerede sediment og sediment fra søen. Dette er i overensstemmelse med forventningen om en ensartet udfældning over tid. At dette blev resultatet, er dog stærkt præget af at enkeltstående prøver havde et højere slamindhold end andre, hvor sand fra bunden af søen udgjorde den største andel af prøven. Usikkerheden kan bedst illustreres ved at fjerne data fra prøve 6-3, som vurderes at indeholde den største andel af udfældet sediment. Uden 6-3 var der signifikant forskel mellem det deponerede sediment, og de øvrige prøver. Ud over prøve 6-3, var der en række af de øvrige prøver, som har påvirket resultatet i mindre grad.

Det er derfor heller ikke muligt at konkludere, hvordan strømnings- og udfældningsmønstrene er i søen, selv om der er indikationer på at der er en højere grad af udfældning i den sydlige side af søen. Hvis ressourcerne havde været til rådighed, havde det været optimalt at arbejde med en forsøgsopsætning, som vist på Figur 8. Her kunne der være foretaget sammenligninger af de punkter, som befinder sig på en linje på tværs af søen. Denne model har den fordel at den vil kunne bruges i flere situationer. Idet den både vil være gyldig med en nulhypotese som siger at sedimentet i alle områder er ens, hvilket svarer til tilstanden i vinterhalvåret, hvor der ikke er en tilfredsstillende rensegrad. Samtidig vil den være gyldig ved undersøgelser i sommerhalvåret, hvor der er en god rensegrad idet alle punkterne ligger på samme niveau langs længdeaksen og der derfor stadig vil være en forventning om ensartede resultater i punkterne. Der er dog nogle generelle tendenser. Blandt andet er det observeret at der i den nordlige del af søen er lavere koncentrationer af tungmetaller, fosfor og kvælstof end i den sydlige del. Det er dog som følge af høje detektionsgrænser, samt store standardafvigelser på prøverne indenfor de enkelte områder ikke muligt, at sige at der er signifikant forskel, og det vil i stedet være oplagt, at gentage forsøget på en måde der tillader lavere detektionsgrænser, samt at udtage flere prøver fra områderne for at mindske standardafvigelsen.

Ved opsporingen af ferrojernkilder nedstrøms for søen, blev der fundet 3 tilløb, med høje koncentrationer af ferrojern, som bragte koncentrationen i bækken på et højere niveau end før indløbet i okkersøen. På



baggrund af dette vurderes det at der enten bør foretages en afblænding af drænrørene, eller at der kan etableres endnu en okkersø længere nedstrøms.

11. Konklusion

Det lykkedes ved brug af NaCl at bestemme opholdstiden for vandet i Stokbæk okkersø. Ved at benytte konduktivitetsmålinger.

Konklusionerne på denne rapport vurderes at være påvirket af det meget regnfulde efterår 2019, og i særdeleshed af kraftig regn i perioden inden prøveudtagningerne.

På baggrund af en kombination af ældre grænseværdier og nyere data for den ønskede tilstand i vandmiljøet, kan det konkluderes at Stokbæk okkersø på den givne dag for prøveudtagningen, havde en meget lav pH-værdi, som gør det svært at opnå en god fiskebestand i systemet. Der blev ligeledes observeret høje koncentrationer af jern, både i og efter søen, hvor der på første forsøgsdag blev målt en negativ renseseffekt, mens der på anden forsøgsdag blev målt en rensegrad på 18% for ferrojern. Det betyder, at der ved høj vandgennemstrømning ikke opnås den ønskede renseseffekt i søen, og at tilstanden nedstrøms derfor er ugunstig for fiskeliv. Iltindholdet i søen var mellem 63,7% og 66% og er dermed tilfredsstillende.

Sedimentet i søen indeholder betydelige mængder af metaller, samt næringsstoffer. Det er dog kun jern, fosfor og nitrogen, som findes i tilstrækkelige mængder til at overstige detektionsgrænserne i de valgte metoder. Der kræves derfor yderligere undersøgelser for at kunne vurdere om tungmetalindholdet i sedimentet overstiger grænseværdierne for udspreddning af slam til jordbrug. Der er dog indikationer herpå da der i flere tilfælde blev observeret enkelte målinger fra prøveområderne, som overskred grænseværdierne.

På baggrund af enkeltstående høje værdier i søsedimentet, fra prøve Ind 1, 4-2, 6-3 og 8-3, er der ikke signifikant forskel mellem sediment fra søen og deponeret søsediment fra 2017. Dette er i overensstemmelse med forventningen. Hvis 6-3 udelades fra analyserne, er der konstateret signifikant forskel mellem det deponerede slam og prøverne fra søen.

Der er ikke grundlag for at konstatere strømningsmønstre, på baggrund af det udfældede materiale i Stokbæk okkersø.

De målte koncentrationer af nitrogen i vandprøverne, danner grundlag for at konkludere, at der sker en indstrømning af næringsrigt vand i den sydlige del af søen.

Der blev fundet 3 drænrør nedstrøms for okkersøen, hvorfra der skete en tilførsel af ferrojern. Det foreslås enten at nedlægge drænrørene til Stokbæk nedenfor søen, eller at oprette endnu et okkerenseanlæg til rensning af de fundne kilder, idet placeringen af Stokbæk okkersø ikke er optimal under de nuværende forhold.

12. Perspektivering

I projektet var det oprindeligt planlagt at tilsætte farve til indløbet til okkersøen, for at observere strømningsmønstre, og for at registrere de områder af søen, hvor der ikke fordeles vand, og som dermed ikke bidrager nævneværdigt til rensseværdien. Formålet med dette var at vurdere om det var realistisk at tro at den reelle opholdstid for det indstrømmende vand var tæt, på den teoretiske, eller om det kunne være nødvendigt at dimensionere fremtidige okkeranlæg anderledes, eller på anden vis forsøge at skabe bedre fordeling af vandet.

Et af problemerne ved at udføre dette forsøg, var at det ikke lykkedes at finde et egnet farvestof, som kunne dokumenteres at være ugiftigt i de benyttede koncentrationer, så der kunne opnås en godkendelse af brugen, fra miljøstyrelsen. Derfor kan et fremtidigt studie prøve at fastslå giftigheden af forskellige farvestoffer på forskellige vandlevende organismer. Studiet kunne inkludere en toksicitetstest på ørreder, da det primært er hensynet til disse, som begrænser brugen af sporstoffer i vandmiljøet. I forvejen benyttes et stof som uranin til lækagesøgning i eksempelvis fjernvarmesystemer [36].

Et alternativ til sporing af strømningsmønstre kan være, en udvidelse af målingen af konduktivitet i søen. Ved at opsætte flere ledningsevne målere i søen. For eksempel med flere målere monteret i længderetningen og 1-2 i hver side, kan der ved logningen observeres forskelle i tiderne for stigningen i konduktivitet. Dette vil kunne tolkes, og give et billede af strømningsmønstret, uden at nødvendiggøre brugen af et farvestof. Ulempen ved denne metode er at de primære brugere af metoderne til måling af opholdstid, er kommunerne. Det er derfor relevant at kigge på det økonomiske aspekt, og her vil det være billigere at kunne benytte et farvestof til observationerne, end at skulle anskaffe logningsudstyr. Der er ligeledes et større forbrug af arbejdstimer forbundet med opsætningen af loggere. Fordelen ved at bruge loggere i forhold til farvestof, er at der kan foretages andre målinger end ved at observere farven. Eksempelvis kan loggere benyttes til at se om der er forskel på strømningsmønstre langs dybdeaksen.

Et andet muligt studie ville være et længerevarende studie af en okkersø, for eksempel med observationer hver måned, samt både i perioder med høj og lav vandføring. Dette kan være med til at afdække, hvilke faktorer der spiller ind på rensningseffekten, idet det vil være muligt at se om der er sammenhænge mellem for eksempel vandgennemstrømning og rensegrad, temperatur og rensegrad, men også hvor meget den lave pH der blev observeret i dette studie påvirker rensegraden. Der kan ligeledes observeres eventuelle påvirkninger fra de omkringliggende landbrug, idet det kan formodes, at der sker en uensartet udvaskning af næringsstoffer fra markerne afhængigt af tidspunktet på sæsonen. Ved målinger af søens tilstand i sommerhalvåret, kan der ligeledes udføres målinger af BOD og COD, da disse sammen med målinger af næringsindhold og iltniveau, kan være med til at beskrive tilstanden i søen.

Der kan laves undersøgelser af om der er samme uoverensstemmelse mellem den faktiske opholdstid, og den teoretiske, ved alle flows og vejrtyper, idet det er muligt, at strømningsmønstre ændres, afhængigt af flowet og vejrforholdene.

For at undersøge effekten af de forskellige typer af okkersøer, kan rensegraden i okkersøer med forskelligt design sammenlignes. For at gøre dette, kan søer med sammenligneligt volumen sammenlignes, ved ens flow.

Præcisionen af mange af de benyttede metoder kan formentligt forbedres markant, ved at udføre en bedre opmåling af søerne der måles i. Det er derfor relevant at finde en effektiv metode til at lave en præcis opmåling af søers bundforhold og volumen. Ud over at give mere præcise data, kan der formentligt opnås en reduktion af de benyttede sporstoffer, hvilket yderligere vil mindske belastningen på miljøet, afhængigt af sporstofftypen.

Hvis der ønskes yderligere undersøgelser af Stokbæk okkersø, vil det næste naturlige skridt, være en kortlægning af udledningerne fra drænrøret i søens sydlige del. Denne undersøgelse bør udføres over en længere periode, for at komme med en vurdering af, om der kun bliver udledt høje mængder ferrojern og næringsstoffer efter kraftig regn. På baggrund af dette, kan der tages en beslutning om en eventuel nedlæggelse eller flytning af drænrøret, hvis dette vurderes proportionelt med de ulemper der er forbundet med den nuværende placering.

Et andet aspekt, som er relevant at undersøge, er hvorvidt der sker en stor diffus indsvivning af ferrojern til søen. Dette kan blandt andet undersøges, ved at lave et mere finmasket net, af opsamlingspunkter langs søens sider. Ulempen ved dette forsøg, er at det med metoderne brugt i denne rapport, vil være både omkostningstungt og tidskrævende. Der kan derfor også arbejdes på at udvikle en mindre krævende metode til opsamling og screening af vandprøver.

En gentagelse af forsøgene i denne rapport kan gøres mere effektiv, ved at sikre at flere målinger overstiger detektionsgrænserne. Dette kan for eksempel gøres ved at ændre på metoden til oplukning af sedimentprøver, idet, der ved den nuværende metode kun blev benyttet 1g prøve til 50 mL væske. Dette har sandsynligvis i mange tilfælde ført til en fortynding, som har bragt prøverne under detektionsgrænsen. Det er derfor relevant at se om der kan benyttes eksempelvis 5g i stedet, uden at det påvirker præcisionen. Dette kan for eksempel gøres ved at undersøge for jern, som allerede er over detektionsgrænsen ved brug af 1g sediment, og sammenligne med prøver med 5g. For at øge muligheden for at anvende måleresultaterne fra vandprøverne, kan der ved målinger af fosfor vælges en anden analysemetode, idet detektionsgrænsen ved brug af ICP ligger på 0,5 mg/L, hvilket er højere end værdier, som kan anses for relevante for vandmiljøets tilstand [37]. I stedet, kan der med fordel forsøges målt med for eksempel FIA.

Det kan være en mulighed at opstille måleudstyr, til bestemmelse af effekten af tilført hydratkalk, hvis renseeffekten og pH forbliver nær det målte niveau i denne rapport. Disse oplysninger kan benyttes til at opnå en viden om, hvordan der effektivt doseres for at undgå at over- eller underdosere. Dette kan eventuelt kobles sammen med strømningsdata, for at udvikle et automatisk doseringssystem.

13. Litteraturliste

- [1] "Hedeopdyrkning." [Online]. Available: <http://danmarkshistorien.dk/leksikon-og-kilder/vis/materiale/hedeopdyrkning/>. [Accessed: 20-Oct-2019].
- [2] DR, "Marshall-hjælpen | Historie | DR," 2012. [Online]. Available: <https://www.dr.dk/skole/historie/marshall-hjaelpen>. [Accessed: 26-Dec-2019].
- [3] R. S. A. E. O. T. B. O. N. W. Farbøl, "Dansk miljøpolitik, 1970-1993," 2018. [Online]. Available: <https://danmarkshistorien.dk/leksikon-og-kilder/vis/materiale/dansk-miljoepolitik-1970-1993/>. [Accessed: 26-Dec-2019].
- [4] D. S. D. GYLDENDAL, "vandmiljøplaner | Gyldendal - Den Store Danske," 2017. [Online]. Available: http://denstoredanske.dk/Natur_og_miljø/Miljø_og_forurening/Vandmiljø,_spildevand_og_olieforurening/vandmiljøplaner. [Accessed: 26-Dec-2019].
- [5] R. Amt *et al.*, "OKKER Et vandløbsproblem, vi kan gøre noget ved," 2004.
- [6] "(PDF) Geomicrobiology of Pyrite (FeS₂) Dissolution: Case Study at Iron Mountain, California." [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/215559923_Geomicrobiology_of_Pyrite_FeS2_Dissolution_Case_Study_at_Iron_Mountain_California. [Accessed: 18-Dec-2019].
- [7] "Okker - Skive Kommune." [Online]. Available: <https://www.skive.dk/borger/natur-miljoe-og-energi/vandloeb/okker/>. [Accessed: 07-Jan-2020].
- [8] Miljøstyrelsen, "Den nye vandløbslov." 1983.
- [9] W. G. Cook and R. P. Olive, "Pourbaix diagrams for the iron-water system extended to high-subcritical and low-supercritical conditions," *Corros. Sci.*, vol. 55, pp. 326–331, Feb. 2012.
- [10] J. Kristian Jehrbo, "Aalborg Universitet Trae og Stål i Havvand," 1989.
- [11] "Miljøcenter Ribe og Ringkøbing Okkervaerktøjskasse."
- [12] Naturstyrelsen, "Status for okkerrensning Vurdering af behovene for og effekterne af alternative rensningsmetoder for okker," 2014. [Online]. Available: https://mst.dk/media/118776/okkerudredning_for_nst_final_feb_2014.pdf. [Accessed: 19-Oct-2019].
- [13] Miljøstyrelsen, "Måling af opholdstid og blandingsforhold i søer og vandløb." 1984.
- [14] "recipientkvalitetsplanlægning | Gyldendal - Den Store Danske." [Online]. Available: http://denstoredanske.dk/Samfund,_jura_og_politik/Jura/Landboret_og_miljøret/recipientkvalitetsplanlægning. [Accessed: 05-Jan-2020].
- [15] "Målsætninger for vandløb." [Online]. Available: <http://www.foldbakken.dk/njvp/tekstsider/regulativer.html>. [Accessed: 05-Jan-2020].
- [16] Miljøstyrelsen, "Vejledning i recipientkvalitetsplanlægning, Del I, vandløb og søer." 1983.
- [17] "Bekendtgørelse om fastlæggelse af miljømål for vandløb , søer ,," vol. 2017, no. 1625, pp. 1–53, 2019.
- [18] J. J. Rasmussen *et al.*, "Fysisk karakterisering af vandløb og bidrag til konsekvensanalyse af vandløbsvirkemidler," 2017.

- [19] "pH - Chesswatch." [Online]. Available: <https://www.qmul.ac.uk/chesswatch/water-quality-sensors/ph/>. [Accessed: 09-Jan-2020].
- [20] Danish Ministry of Environment, "Bekendtgørelse om anvendelse af affald til jordbrugsformål," *Miljø- og Fødevaremin., j. nr. 2018-6950 Udskriftsdato*, vol. 2018, no. 1001, pp. 1–18, 2019.
- [21] V. ATV, "GUDENÅUNDERSØGELSEN 1973-75, Nørreå undersøgelse," 1975.
- [22] Kemibrug, "Natriumklorid," 2019. [Online]. Available: <https://kemibrug.dk/Kemikalier/Action?id=RCU2MHolYzIIODIIN2UIYzIIODB2JWMMyJTgxJTdleiVjMiU4N0RZeIVjMiU4OXyIN2UIYzIIODEIYzIIODhES0dMS0tNTIRkJWMMyJTg3JTdjdiVjMiU4MyU3ZSVjMiU4OHYIYzIIODkIN2UIYzIIODQIYzIIODMIYzIIODgINWVZUkk=#KBA>. [Accessed: 05-Jan-2020].
- [23] S. and E. Department Health, "Sikkerhedsdatablad_Rhodamin B," 2015.
- [24] Supleco, "Sikkerhedsdatablad_Ammoniumbromid," 2019.
- [25] "Kemibrug - Lithiumchlorid," 2016. [Online]. Available: <https://kemibrug.dk/Kemikalier/Action?id=RCU2MHolYzIIODIIN2UIYzIIODB2JWMMyJTgxJTdleiVjMiU4N0RZeIVjMiU4OXyIN2UIYzIIODEIYzIIODhER0hHSEINVGQIYzIIODcIN2N2JWMMyJTgzJTdIJWMMyJTg4diVjMiU4OSU3ZSVjMiU4NCVjMiU4MyVjMiU4OCU1ZVISSQ==#K>. [Accessed: 08-Jan-2020].
- [26] P. Gombert, H. Biaudet, R. de Seze, P. Pandard, and J. Carré, "Toxicity of fluorescent tracers and their degradation byproducts," *Int. J. Speleol.*, vol. 46, no. 1, pp. 23–31, 2017.
- [27] Hydro-X A/S, "Produktdatablad_Uranin," 2013.
- [28] "Kemibrug - Fluorescein," 2011. [Online]. Available: <https://kemibrug.dk/Kemikalier/Action?id=RCU2MHolYzIIODIIN2UIYzIIODB2JWMMyJTgxJTdleiVjMiU4N0RZeIVjMiU4OXyIN2UIYzIIODEIYzIIODhESUIOS0ZGVGQIYzIIODcIN2N2JWMMyJTgzJTdIJWMMyJTg4diVjMiU4OSU3ZSVjMiU4NCVjMiU4MyVjMiU4OCU1ZVISSQ==#D>. [Accessed: 08-Jan-2020].
- [29] Sundhedsstyrelsen, *LAEKAGESPORING MED Br-82 201*. 2012.
- [30] S. and E. Department Health, "Sikkerhedsdatablad_Lithiumchlorid," 2018.
- [31] TIFOO, "TIFOO FLUORESCIN (URANIN)."
- [32] K. Sand-Jensen and C. Lindegaard, *FERSKVANDS ØKOLOGI*, 2. Gyldendal, 2004.
- [33] G. Maasvlakte and L. Klok, "Analyserapport - Stokbæk okkerrens anlæg," 2014.
- [34] H. M. Jørgensen, "Søer | Danmarks Naturfredningsforening," 2010. [Online]. Available: <http://stoet.dn.dk/Default.aspx?ID=7317>. [Accessed: 07-Jan-2020].
- [35] "Kvælstof i søer." [Online]. Available: https://www.dmu.dk/1_Nyt/2_Akt_debat/Kvaelstof_i_soer.asp. [Accessed: 06-Jan-2020].
- [36] "Vand ved legeområde blev selvlysende grønt | TV SYD." [Online]. Available: <https://www.tvsyd.dk/kolding/vand-ved-legeomrade-blev-selvlysende-gront>. [Accessed: 07-Jan-2020].
- [37] B. Kronvang et al., *Fosfor i jord og vand. Faglig rapport fra DMU nr. 380*, no. 380. 2001.
- [38] R. N. Hansen, "Praktikrapport," 2019.
- [39] F. Sørensen, "Ferrojernmålinger 1997 - 2019."

14. Appendiks

14.1 Indledende konduktivitetsforsøg

Data fra konduktivitetsforsøg foretaget under praktikforløb ved Varde Kommune [38].

Rumtemperatur: 15 °C

Udløb	Blank	0,003%	0,005%	0,01%
Dunk 1	271 µs	303 µs	327 µs	373 µs
Dunk 2	274 µs	322 µs	319 µs	400 µs
Dunk 3	274 µs	314 µs	333 µs	462 µs
Dunk 4	275 µs	324 µs	364 µs	405 µs
Gennemsnit	273,5 µs	315,75 µs	335,75 µs	410 µs

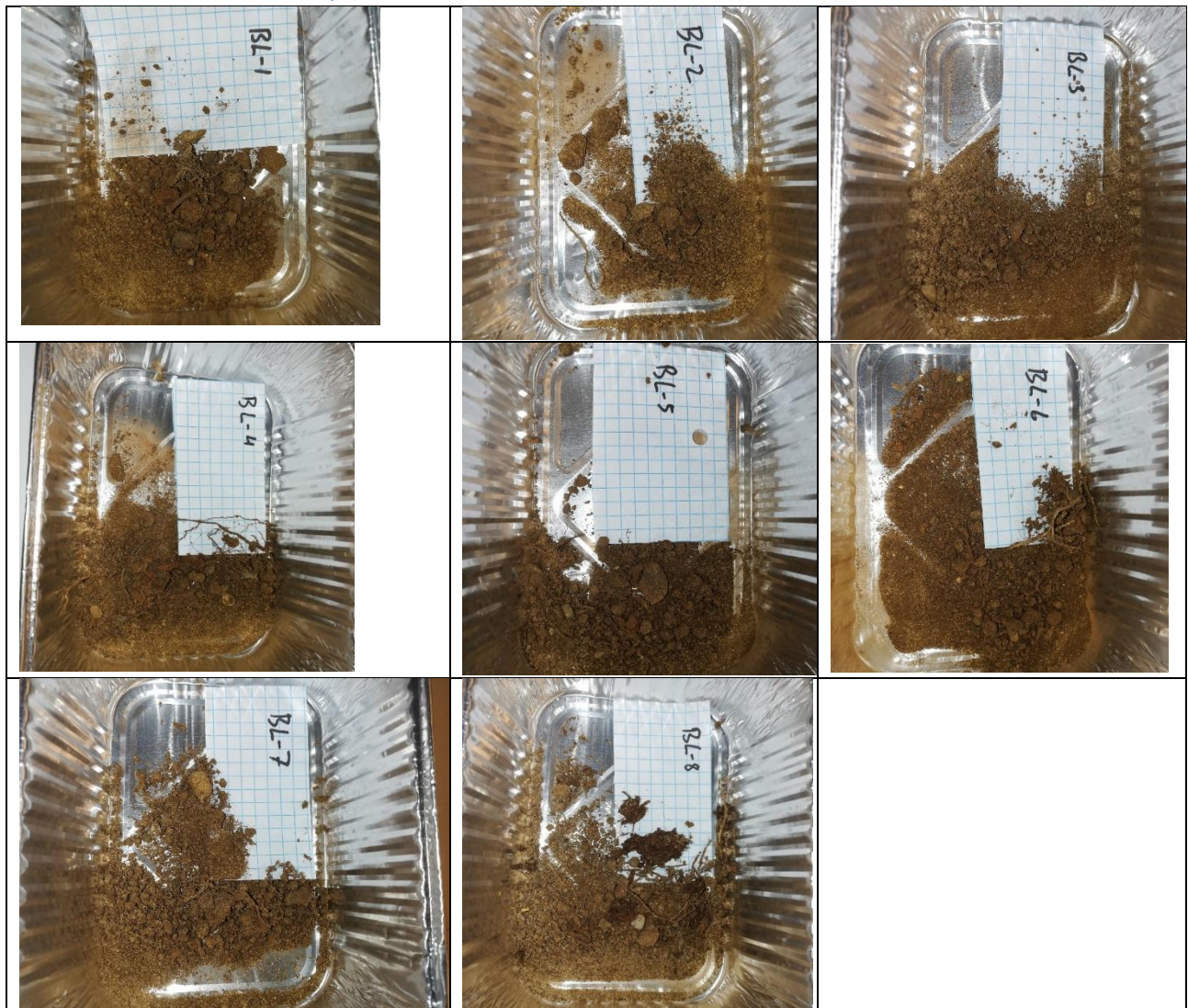
Indløb	Blank
Dunk 1	279 µs
Dunk 2	279 µs
Dunk 3	279 µs
Gennemsnit	279 µs

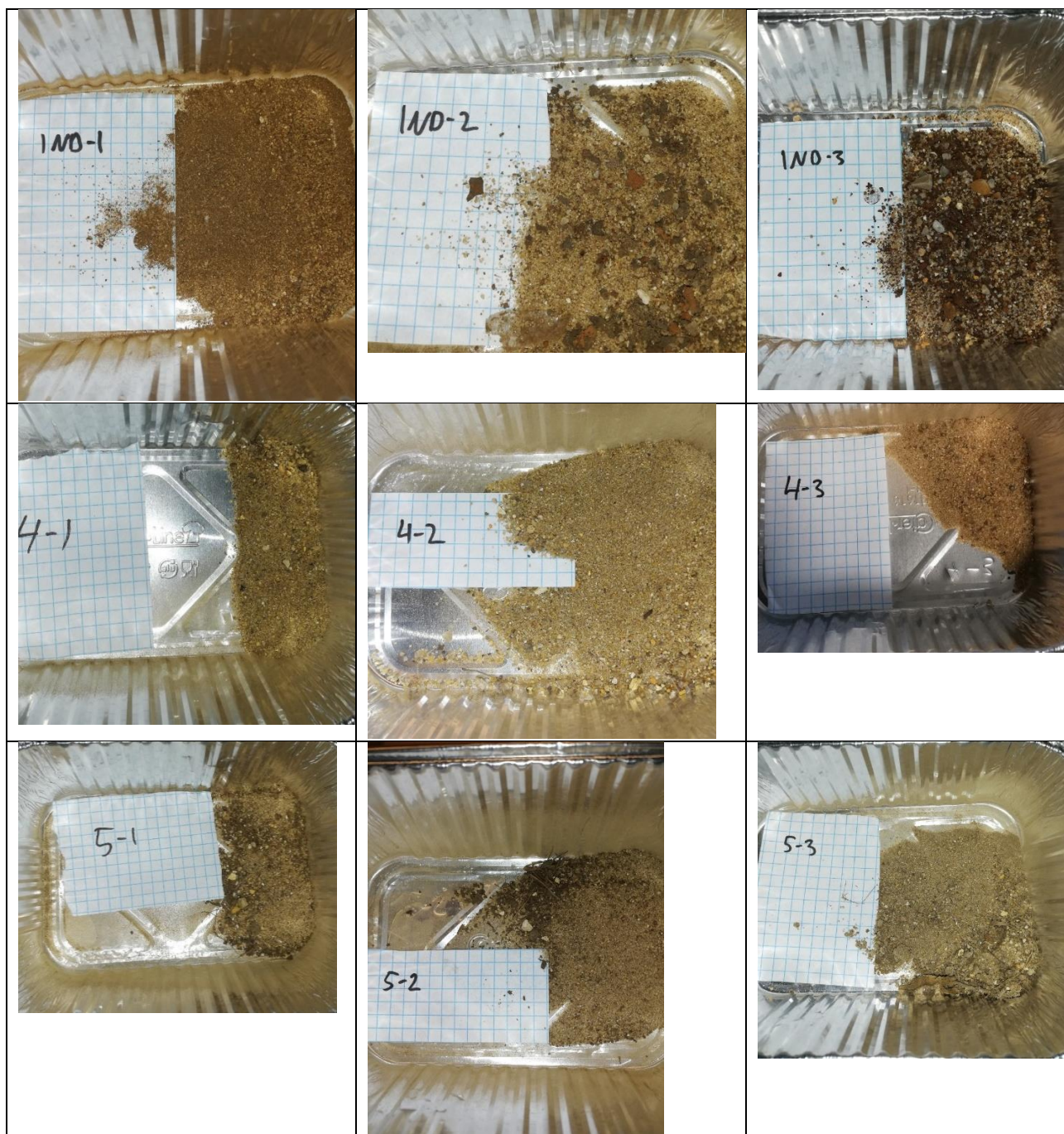
14.2 Historiske målinger fra Stokbæk okkersø - 1997-2019.

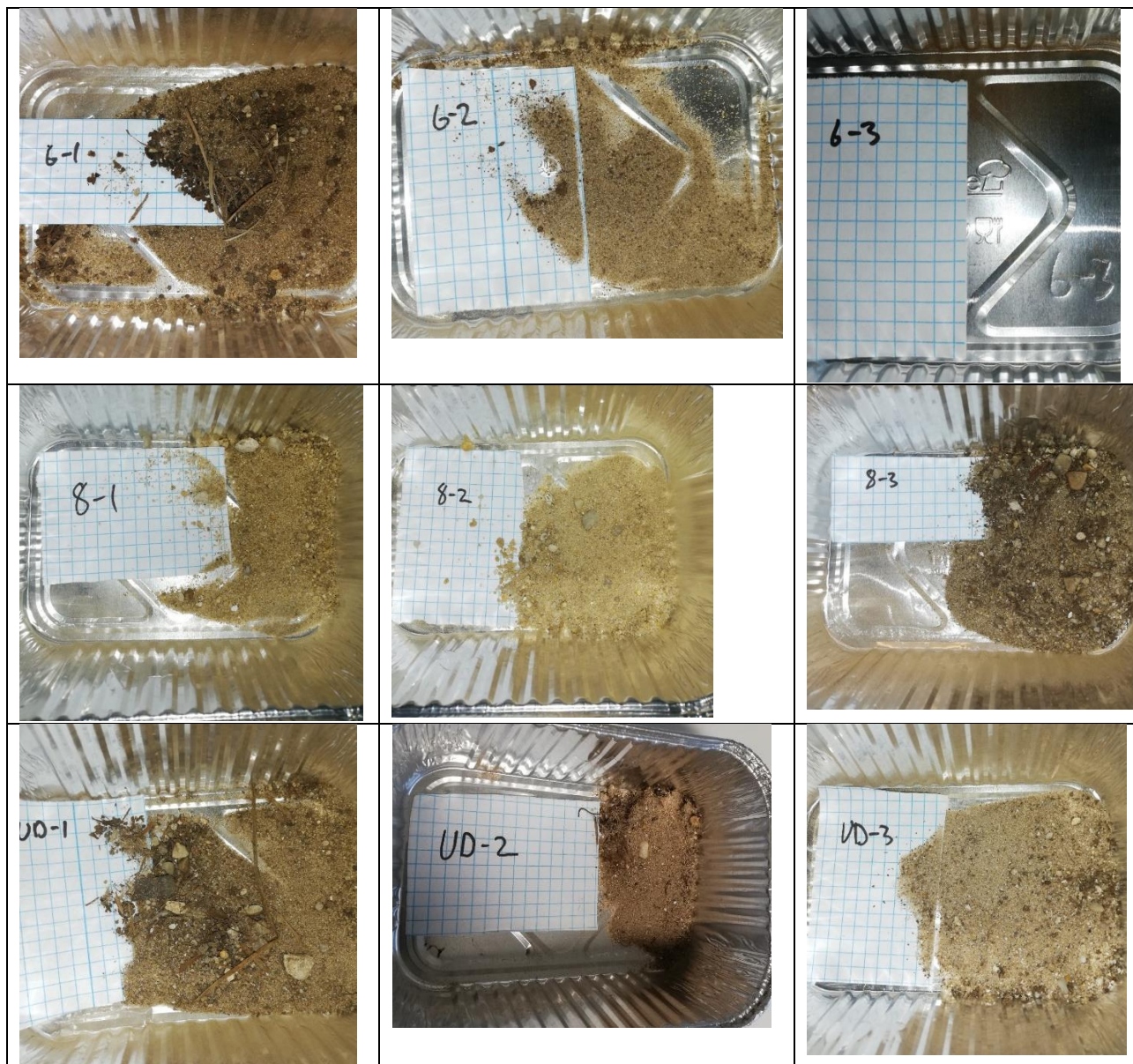
Historiske målinger fra Stokbæk okkersø [39]

Dato	ferro Indløb	Udløb	Rens%	udløb vandføring l/s	Vandstand overløbskant	pH	Bemærkning
31-10-1997	4,624	0,68	85%				
05-03-1998	1,088	0,62	43%				
25-05-1998	2,92	2	32%				
15-07-1998	4,216	1,36	68%				
15-09-1998	3,876	0,408	89%				
21-12-1998	3,4	1,836	46%				
15-02-1999	3,196	2,176	32%				
07-04-1999	2,652	1,36	49%				
08-06-1999	4,08	1,36	67%				
24-09-1999	2,04	0,612	70%				
17-11-2005	2,47	1,28	48%				
14-12-2005	3,45	1,66	52%				
29-01-2014	3,52	3,68	-5%				
14-03-2014	3,52	3,26	7%				
07-12-2016	3,94	3,6	9%				
09-11-2017	5,3	2,79	47%				Oprenses i august 2017
15-11-2017	6,01	2,05	66%				Vandstand hævet 12,5 cm (en planke isat)
17-11-2017	6,92	0,82	88%	22	4		Vandstand hævet 25 cm (to planker isat, vandføringforholdsberegnet på vandstand i bygværket)
27-11-2017	1,7	0,92	46%	36	6,5		Vandstand fortsat hævet 25 cm, men stor/stigende afstrømning (fortyndet indløb)
02-01-2018	2	1,42	29%	50	9		Vandføring stor (vandføring forholdsberegnet på vandstand i bygværket)
23-02-2018	4,03	3,85	6%	33	5	6,5	
26-02-2018	4,43	4,21	6%	33	5	6,5	Vandstand sænket 12,5 cm siden den 23/2 (én planke fjernet, vandføring målt)
09-10-2018	5,02	0,63	87%	20	3	7,0	Efter måling hæves vandstanden 25 cm med to planker
10-10-2018	4,94	0,21	96%	20	3		Vandstand nu hævet til stemmekote 29,59 m
08-11-2018	4,20	0,00	100%				
10-01-2019	4,21	0,25	94%		ikke målt		Vandstand stadig med 2 planker ekstra i stemmewærket
27-03-2019	3,52	1,62	54%	23			Indløb 20 l/s, udløb 23 l/s
28-03-2019	3,04	2,23	27%			6,5	Vandstand sænket 12,5 cm siden den 27/3, yderligere en planke fjernet
10-05-2019							Vandstand igen hævet 2 planker. Ingen målinger
23-07-2019	4,16	0,27	94%				Ingen måling af vandføring

14.3 Billeder af sedimentprøver





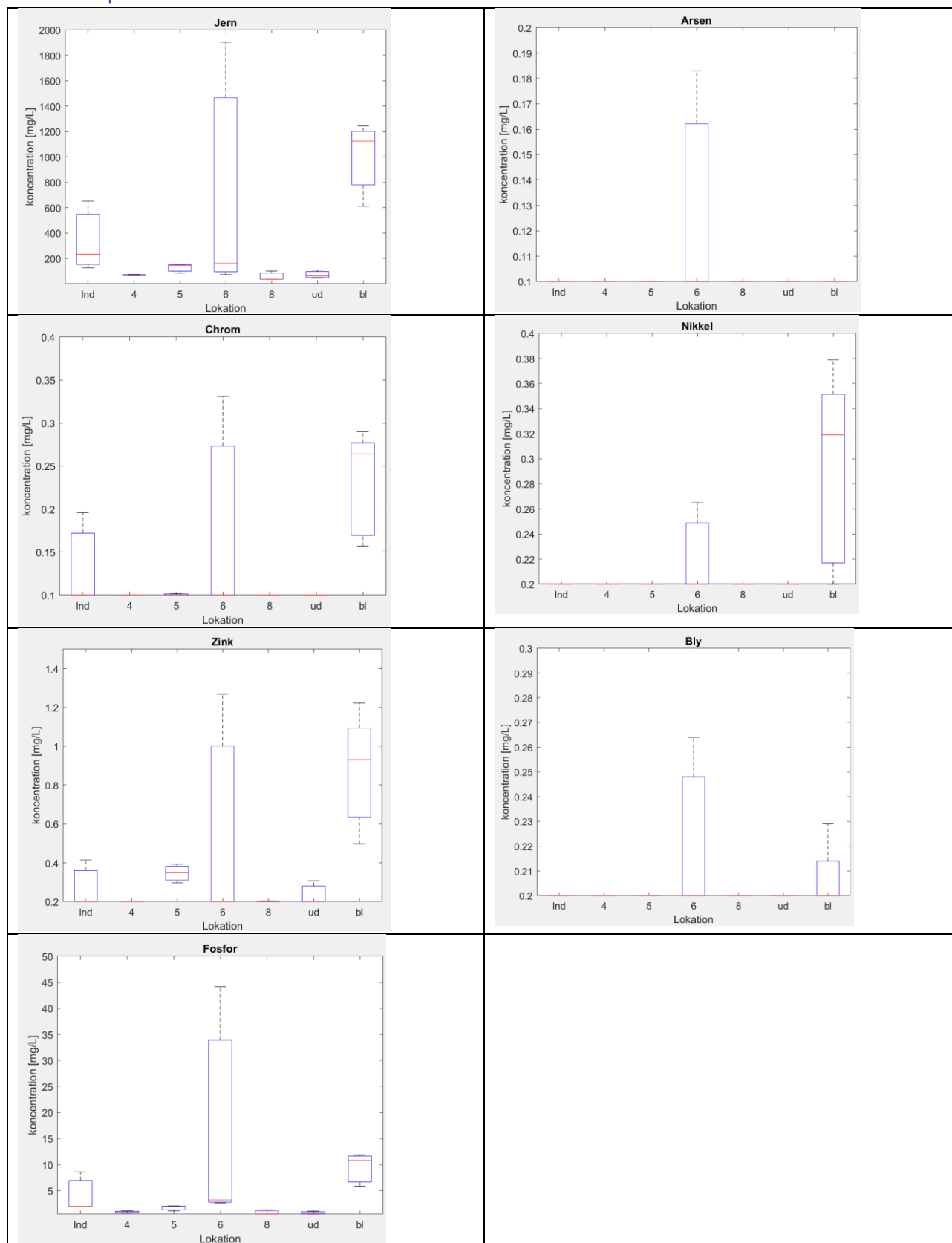




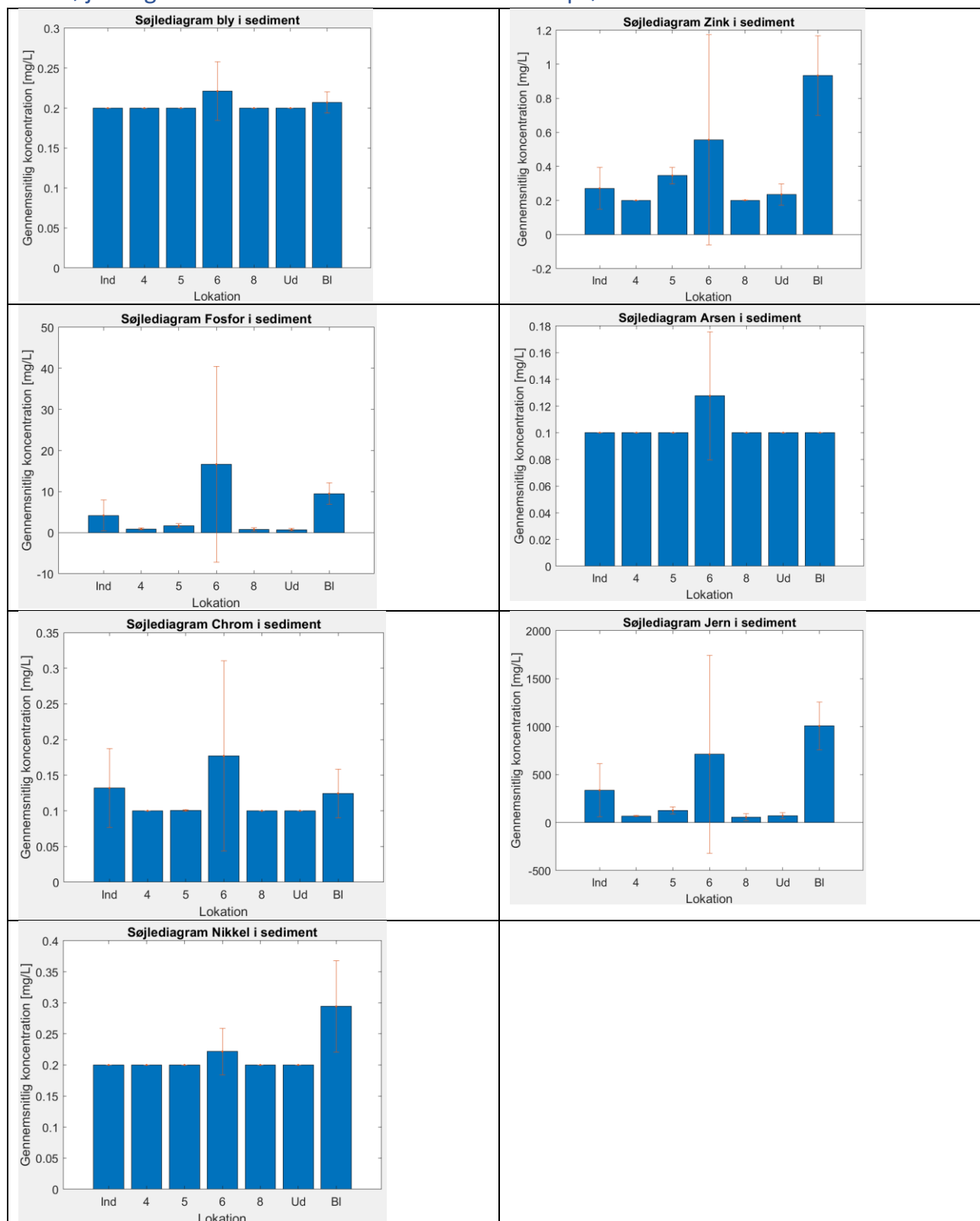
14.4 Rådata for sedimentprøver

Bly							Arsen						
ind	4	5	6	8 ud	bl		ind	4	5	6	8 ud	bl	
9,9800399	9,99001	10	9,940358	9,98004	9,98004	11,38861	4,99002	4,995005	5	4,970179	4,99002	4,99002	4,995005
10	9,940358	9,98004	9,98004	9,920635	9,960159	9,940358	5	4,970179	4,99002	4,99002	4,960317	4,98008	4,970179
10,02004	9,910803	10	23,78378	9,910803	9,98004	10,01001	5,01002	4,955401	5	16,48649	4,955401	4,99002	5,005005
						11,43856							4,995005
						10,05025							5,025126
						10,02004							5,01002
						10,02004							5,01002
						9,99001							4,995005
Zink							Chrom						
ind	4	5	6	8 ud	bl		ind	4	5	6	8 ud	bl	
20,658683	9,99001	14,85	9,940358	9,98004	15,31936	61,03896	9,780439	4,995005	5	4,970179	4,99002	4,99002	4,995005
10	9,940358	19,61078	9,98004	9,920635	9,960159	28,62823	5	4,970179	5,08982	4,99002	4,960317	4,98008	8,349901
10,02004	9,910803	17,45	114,3243	10,05946	9,98004	54,45445	5,01002	4,955401	5	29,81982	4,955401	4,99002	5,005005
						34,61538							8,541459
						55							5,025126
						43,18637							5,01002
						50,0501							5,01002
						24,87512							7,842158
fosfor							Jern						
ind	4	5	6	8 ud	bl		ind	4	5	6	8 ud	bl	
426,99601	39,81019	93,2	129,0258	24,9501	52,89421	590,9091	32,51497	3,322178	7,275	3,606362	1,768962	5,329341	62,13786
99,05	55,06958	102,0958	157,9341	24,80159	29,03386	289,2644	6,295	3,680915	7,55988	8,028942	1,726687	3,131972	30,35785
99,098196	34,34093	55,05	3980,18	65,31219	24,9501	576,5766	11,66834	3,14668	4,1935	171,4414	4,955401	2,245509	60,11011
						313,8362							35,08492
						512,0603							57,53769
						572,1443							55,21042
						588,1764							60,22044
						352,1479							42,66733
Nikkel													
ind	4	5	6	8 ud	bl		ind	4	5	6	8 ud	bl	
9,98004	9,99001	10	9,940358	9,98004	9,98004	18,93107	9,98004	9,99001	10	9,940358	9,98004	9,98004	18,93107
10	9,940358	9,98004	9,98004	9,920635	9,960159	10,03976	10	9,940358	9,98004	9,98004	9,920635	9,960159	10,03976
10,02004	9,910803	10	23,87387	9,910803	9,98004	17,41742	10,02004	9,910803	10	23,87387	9,910803	9,98004	17,41742
						11,58841							11,58841
						17,8392							17,8392
						14,62926							14,62926
						17,33467							17,33467
						9,99001							9,99001
Nitrogen													
ind	4	5	6	8 ud	bl								
464,9	105,3	192,5	190,3	65,4	229,1	554,4							
167	179,3	186,5	194	45,2	84,4	397							
152,9	45,2	138,7		298,4	85	554							
						450,2							
						604,6							
						596,9							
						593,2							
						614,3							

14.5 Boksplots ICP Sediment



14.6 Søjlediagrammer over metalindhold i sedimentprøver



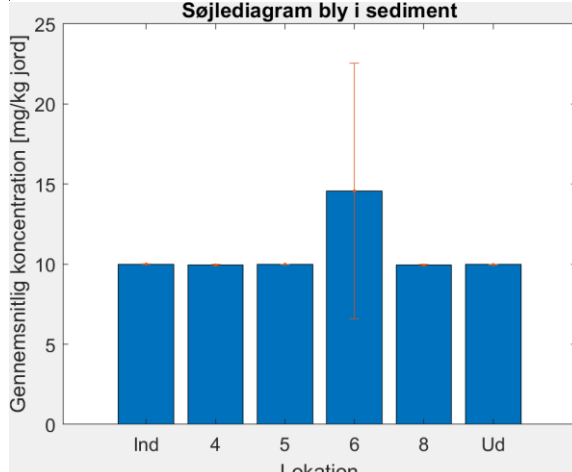
14.7 Analyser af søsedimenter

Med 6-3

Bly

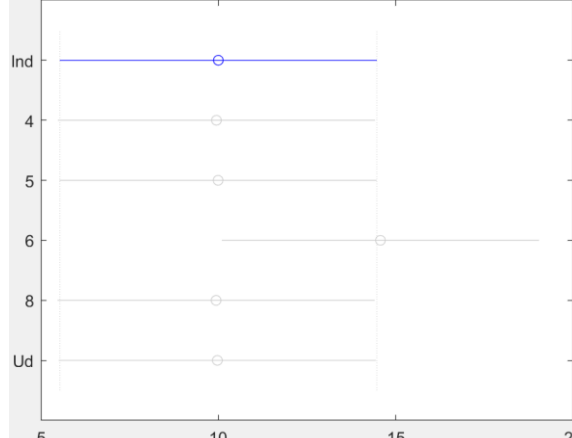
Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Columns	52.86	5	10.572	1	0.4604
Error	127.402	12	10.6169		
Total	180.262	17			

Søjlediagram bly i sediment



Gennemsnitlig koncentration [mg/kg jord]

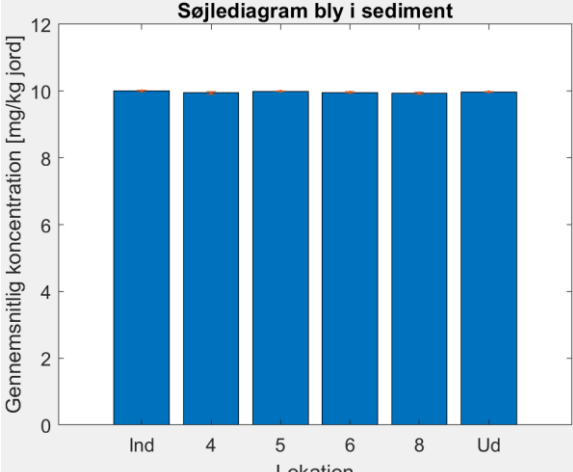
Lokation



Uden 6-3

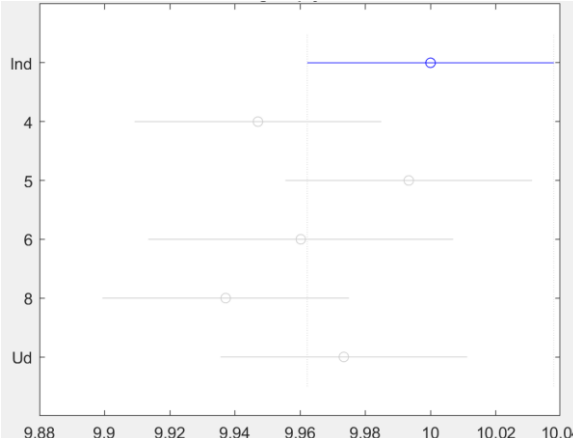
Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Groups	0.00937	5	0.00187	2.54	0.0922
Error	0.00813	11	0.00074		
Total	0.01749	16			

Søjlediagram bly i sediment



Gennemsnitlig koncentration [mg/kg jord]

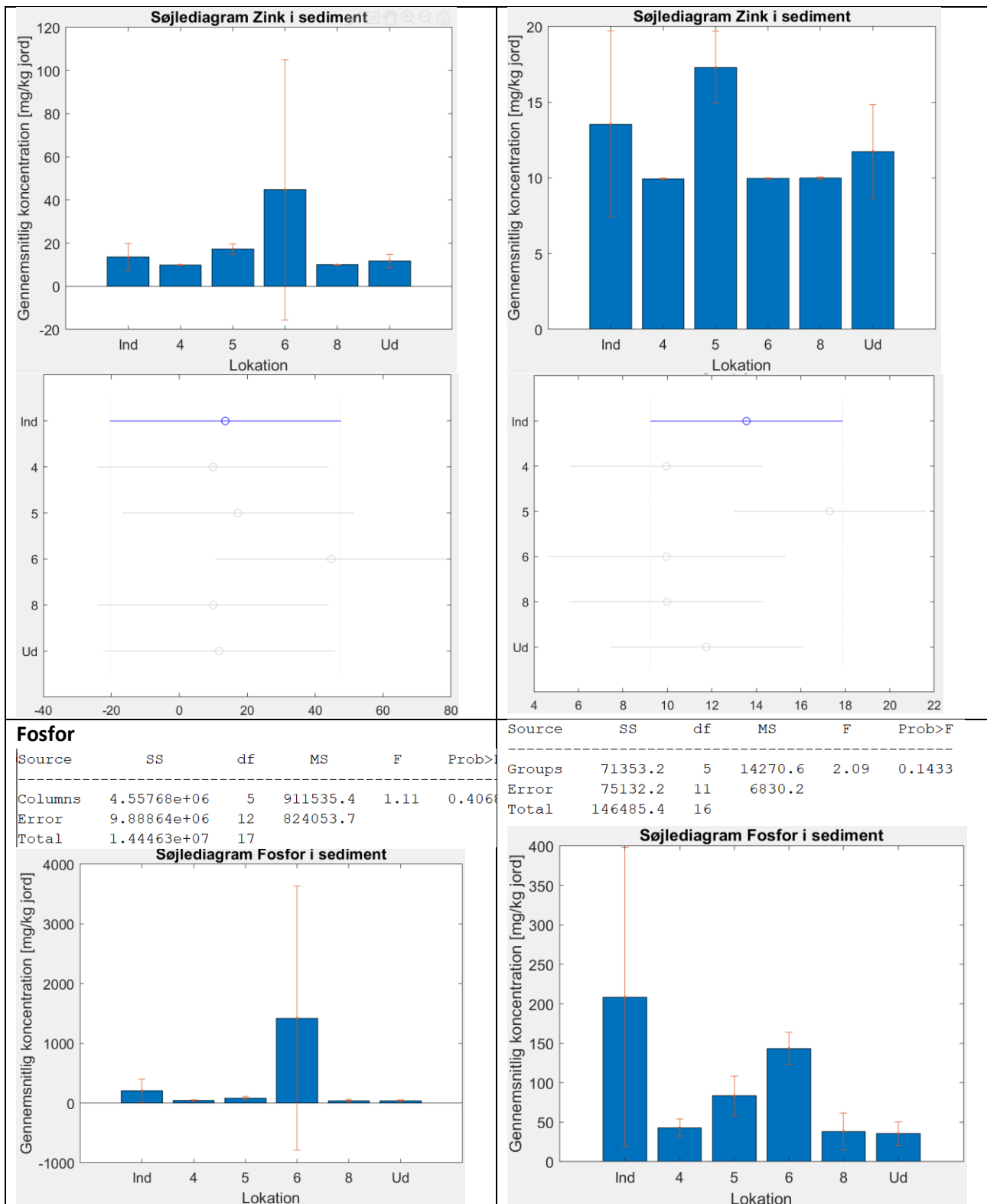
Lokation

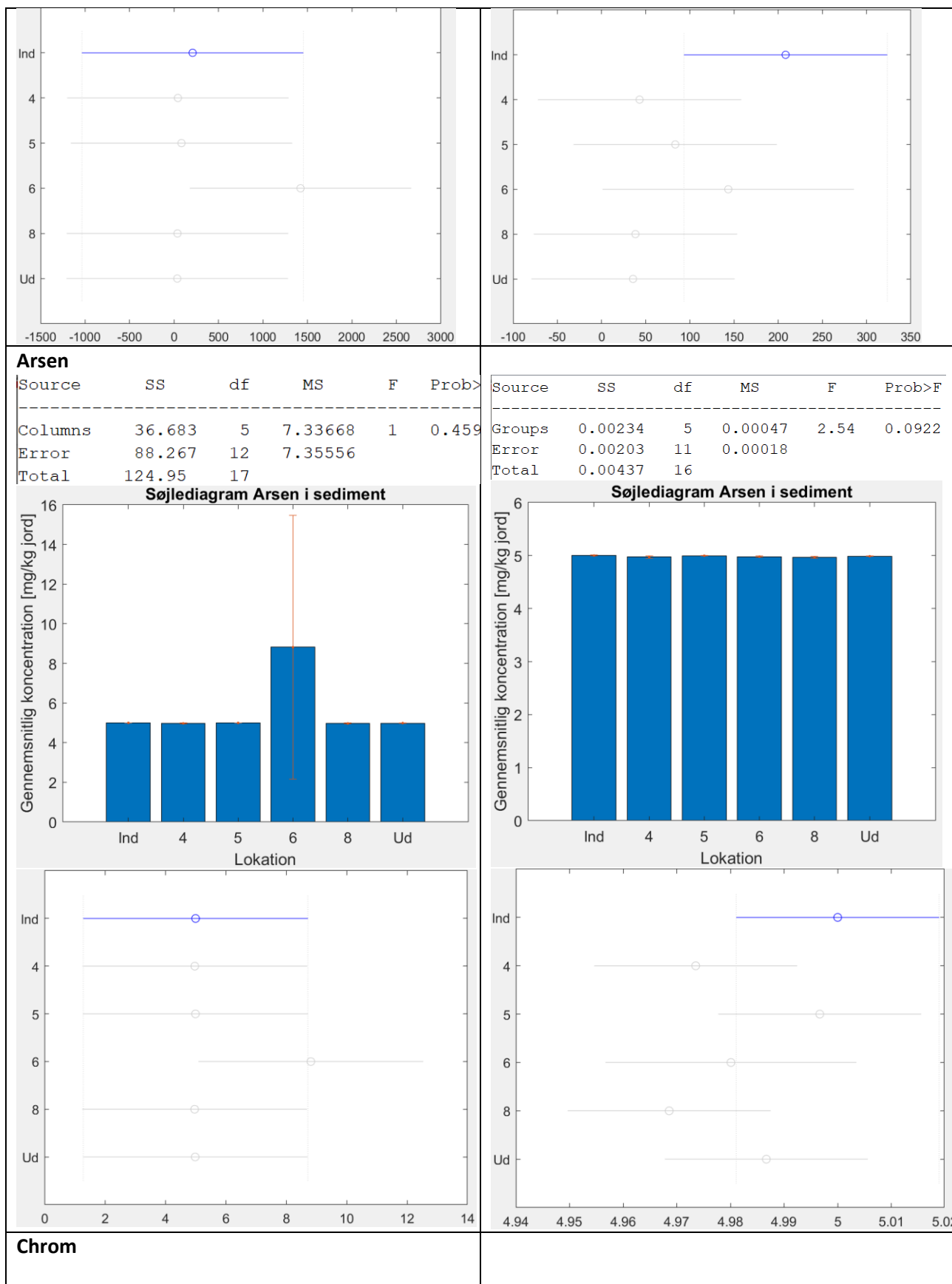


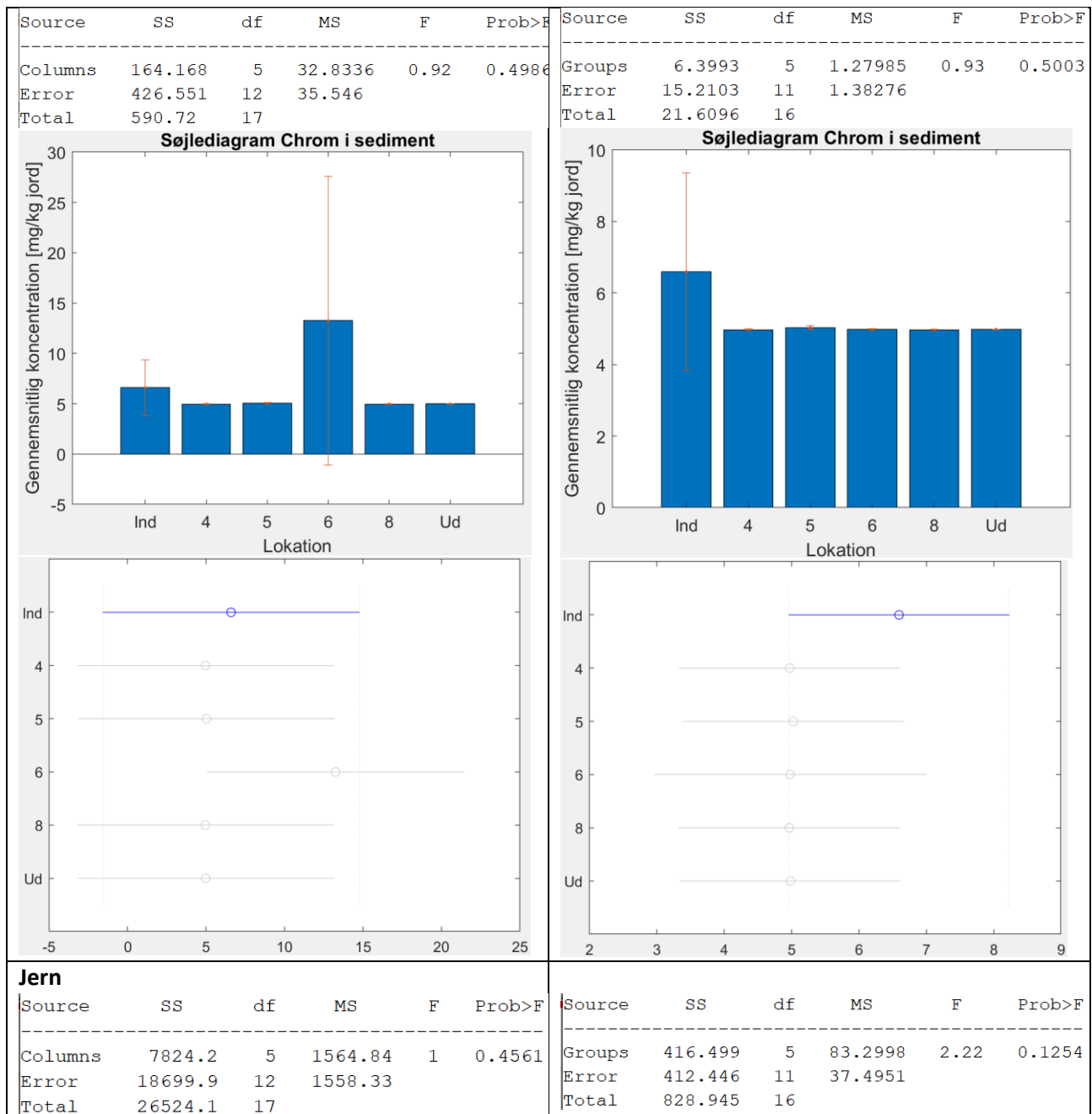
Zink

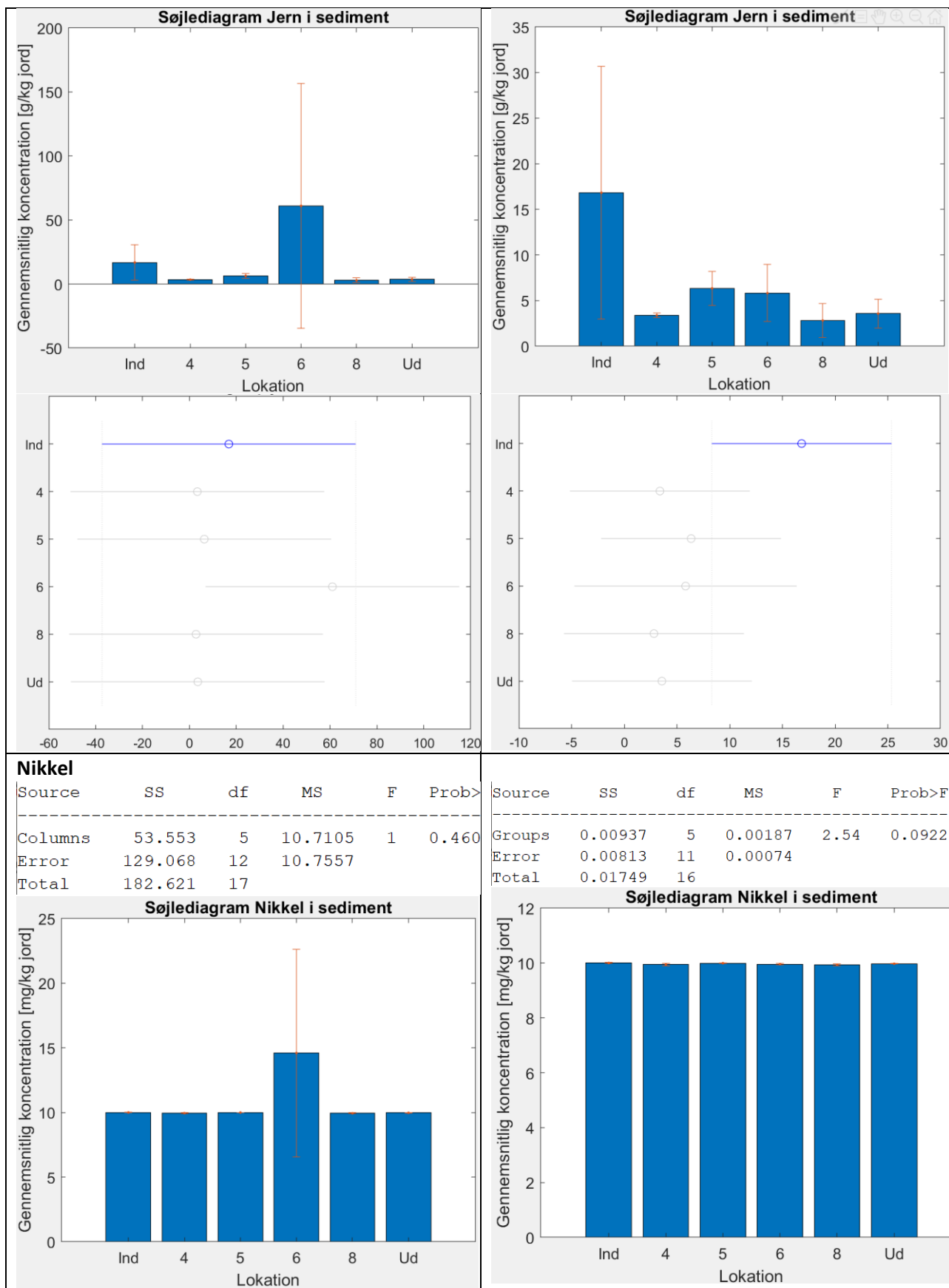
Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Columns	2711	5	542.204	0.88	0.5214
Error	7367.3	12	613.942		
Total	10078.3	17			

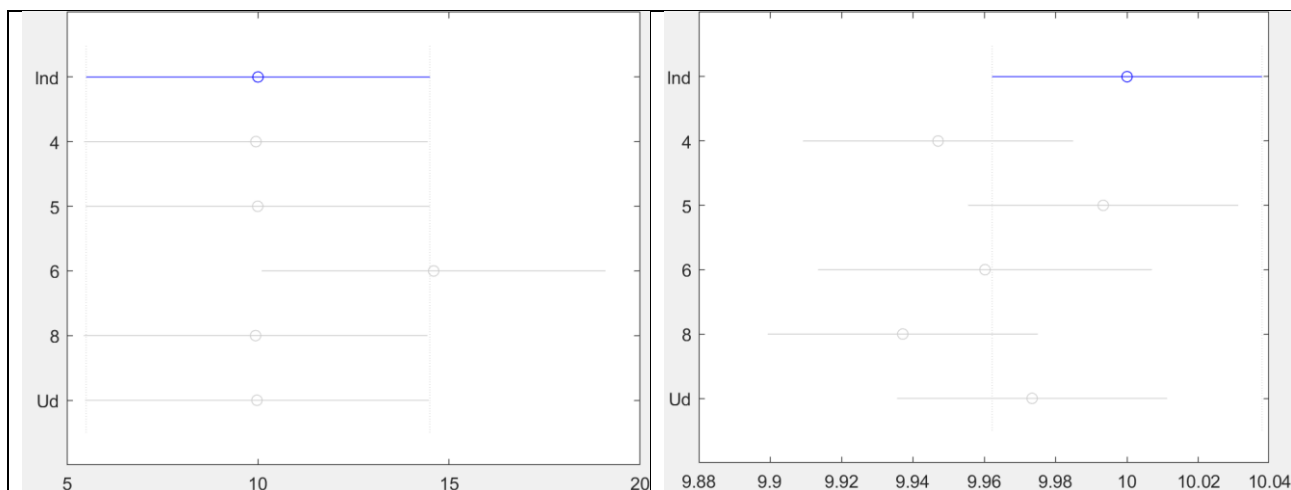
Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Groups	124.239	5	24.8478	2.58	0.0886
Error	106.051	11	9.641		
Total	230.29	16			











14.8 Rådata for vandprøver

Fe						
Ind	4	5 lav	5 dyb	6	8	ud
1,205	1,248	1,243	1,233	1,125	1,406	1,68
1,263	1,234	1,306	1,236	1,173	1,344	1,58
1,394	1,213	1,28	1,305		1,343	1,82
P						
Ind	4	5 lav	5 dyb	6	8	ud
0,15	0,138	0,149	0,132	0,139	0,131	0,131
0,177	0,148	0,133	0,138	0,144	0,133	0,185
0,147	0,136	0,131	0,13		0,126	0,155
Nitrogen						
Ind	4	5_lav	5_dyb	6	8	ud
0,847	0,944	0,944	0,898	1,68	1,006	1,012
0,896	0,861	0,967	0,831	1,531	0,982	1,018
0,887	0,916	0,941	0,917		0,998	1,056