

Restaurering af danske søer med aluminium

Aluminium har været brugt til fældning af fosfor i søer i 40 år, men er først for alvor introduceret i Danmark efter år 2000. Nu er aluminiumbehandling et af de vigtigste virkemidler i vandplanerne takket være en fælles indsats fra offentlig forvaltning, konsulentfirmaer, og forskere i CLEAR (Center for Sørestaurering). Her er en beretning om gode og dårlige erfaringer med aluminium i danske søer.

HENNING S. JENSEN, SARA EGEMOSE,
KASPER REITZEL, THOMAS AABLING,
INMACULADA DE VICENTE, NANNA
ROSENQVIST, POUL BJERREGAARD &
FREDE Ø. ANDERSEN.

Virkningsmåde

Aluminium (Al) udbringes som et opløst salt (surt eller basisk), men da flokdannelse af $\text{Al}(\text{OH})_3$ bedst foregår ved pH 6-6,5 er det normalt kun sure salte som anvendes, fordi søvandets pH er højere og derved i stand til at bufre den syredannende proces, der finder sted når Al produktet reagerer med søvandet. Den dannede $\text{Al}(\text{OH})_3$ er amorf og binder opløst fosfor (P) stærkt. Den synker til hurtigt bunds og kan her binde P fra sedimentet. Når flokken ældes (krystalliserer) mister den meget af affiniteten for fosfat. En stabil bindingsratio på 0,1 mol P per mol Al opnås efter 3-6 måneder (Fig. 2) og den dannede forbindelse ser ud til at være stabil i årtier med mindre den udsættes for høj pH /1, 2, 3/ hvad der normalt ikke sker i et sediment. Forsøg har imidlertid vist, at hvis flokken ældes sammen med en høj P koncentration, så kan der bindes op til 0,2 mol P per mol Al (Fig. 2). Resultatet kan tolkes således, at flere små Al-behandlinger, hvor der er en høj koncentration af P i vand eller porevand, kan give en større binding af P end én stor behandling, hvor en stor del af Al ældes uden



Figur 1. Udbringning af aluminium i Sørup Sø, Svendborg 2015. Bemærk den tydelige fane af udfældet $\text{Al}(\text{OH})_3$ efter båden. Foto Nils Mogensen Svalebog, Fyns Amtsavis.

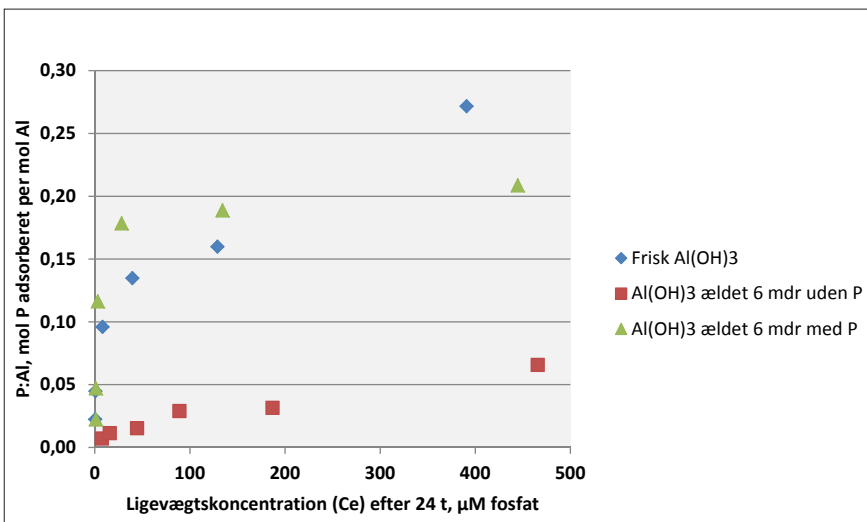
tilstedeværelsen af P. Disse undersøgelser har siden 2008 dannet grundlag for en anbefalet 10:1 (Al:P) dosering hvor P er beregnet som den mobile P pulje i søvandet og i de øverste 10 cm af sedimentet /4/.

Varighed af aluminiumbehandling

Den tilsatte Al samt den bundne P kan altid genfindes i søsedimentet /1, 5/ og en Al-behandling dæmper frigivelsen af P fra søbunden om sommeren markant (Fig. 3)/6/. Varigheden er dog begrænset hvis man har underdoseret Al i forhold til mobilt P, som det ses i Frederiksborg Slotssø og til dels også i Sønderby Sø (Fig. 3). I Nordborg Sø og

Vedsted Sø, hvor Al-dosis var relativt større, er P-frigivelsen stadigvæk meget reduceret 4 år efter Al-behandlingen til trods for at Nordborg Sø stadig har for høj ekstern P tilførsel (se artiklen "Nordborg Sø – 10 år efter restaurering" i dette nummer). Bindningen af sedimentets P slår tydeligt igennem i vandfasens total P (TP) i alle 6 danske søer, som har fået Al (tabel 1), men igen ses en hurtig stigning i TP i f.eks. Frederiksborg Slotssø, som fik mindre end 20% af den dosis, som den burde have fået. Tilsvarende stiger TP gradvist i Nordborg Sø, men her pga. en for høj ekstern P-tilførsel.

I en analyse af data fra 114 Al-behandlede søer finder Huser m.fl. /7/ at varigheden af



Figur 2. Binding af P til frisk og 6 mdr. gammel Al(OH)₃ ved udrystning i forskellige fosfatopløsninger i 24 timer. X-aksen viser ligevægtskoncentrationen (C_e) efter udrystning og Y-aksen viser adsorptionen af fosfat-P til Al(OH)₃.

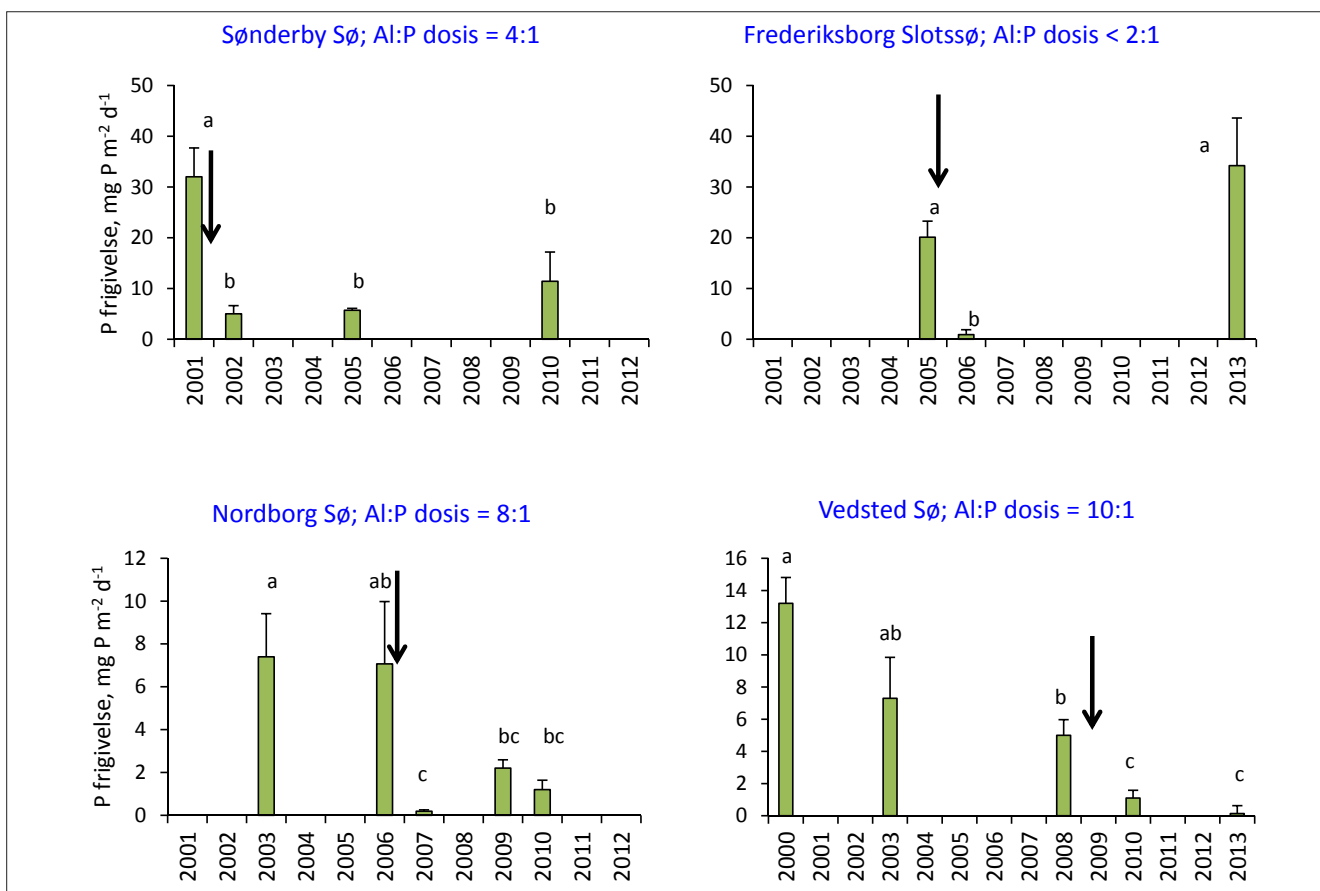
nedsat TP koncentration i overfladevandet i gennemsnit var 11 år; men spændte fra 1 til 45 år. I dybe, lagdelte søer var varigheden gennemsnitligt 21 år mens den kun var 5,7 år i lavvandede, fuldt opblandede søer. De vigtigste faktorer, som påvirkede varigheden var Al:P doserings ratioen (forklarer 47% af variationen) og forholdet mellem oplandsareal og søareal (32%). Arealforholdet dækker både over vandet opholdstid og over størrelsen af

den diffuse, eksterne tilførsel af P ///. Denne analyse bekræfter de danske anbefalinger om Al:P dosering på 10:1 og at de udpegede søer gerne må have en opholdstid på 1 år eller mere /1, 4/.

De seks Al-behandlede danske søer responderede forskelligt mht. sigtgybde. I fire af søerne blev sigtgybden bedre de første år efter Al-behandling, men kun i Vedsted Sø holdt denne effekt i 4 år. I to søer (Kollelev

Mose og Frederiksborg Slotssø) var der ingen umiddelbar forbedring af sigtgybden, men 4 år efter behandlingen var den forbedret i begge søer. I Frederiksborg Slotssø skyldes forbedringen sandsynligvis større udbredelse af vandremusling og i Kollelev Mose skyldes den biomanipulation (fjernelse af fredfisk) 1,5 år efter Al-behandlingen.

Kollelev Mose-historien er lærerig: Biomanipulation blev i år 2000 gennemført i alle mosenes tre lavvandede bassiner uden positiv effekt på hverken TP eller sigtgybde. I 2003 blev bassin 1 og 2, som ligger opstrøms bassin 3 behandlet med Al, hvorved TP faldt til omkring 100 µg P L⁻¹ i de to bassiner; men ikke i bassin 3 (Fig. 4). Biomanipulation i 2004 i alle tre bassiner førte i 2005 til øget sigtgybde i de Al-behandlede bassiner 1 og 2, men ikke i bassin 3 (Fig. 4). Vand med lav TP strømmer videre fra bassin 1 og 2 til bassin 3 og gradvist falder TP i bassin 3. Efter 5 år er sigtgybden også forbedret i dette bassin. Denne "case" antyder, at kombineret behandling kan være løsningen for lavvandede søer. Samme konklusion kan drages af analysen af de 114 Al-behandlede søer ///. Her sås en bedre respons i lavvandede søer uden karpfisk end i søer med karpfisk. Måske hænger dette sammen med søvandets pH og fiskenes resuspension af sediment. Hvis sediment med Al(OH)₃ sus-



Figur 3. Frigivelse af P fra sedimentet før og efter Al-behandling. Dosis af Al i forhold til sedimentets mobile P-pulje er angivet for hver sø.

Tabel 1. Effekten af aluminiumbehandling i 6 danske søer på sommer TP i overfladevand og sigtgybde.

		Sønderby Sø	Kollelev Mose	Frederiksborg Slotsø	Glumsø	Nordborg Sø	Vedsted Sø
Al:P dosering (mol:mol)		4:1	?	<2:1	?	8:1	10:1
TP (mg P L⁻¹)	Før	1,28	0,57	0,19	0,33	0,23	0,026
	1 år efter	0,095	0,11	0,073	0,068	0,026	0,013
	4 år efter	0,28	0,091	0,16	0,10	0,063	0,016
	7 år efter	0,34	0,054	0,191	0,089	0,21	0,0142
Sigtgybde (m)	Før	1,2	0,7	0,8	0,3	2,2	2,9
	1 år efter	2,2	0,6	1,0	0,8	3,2	3,2
	4 år efter	1,0	0,9	1,4	0,4	2,1	4,9
	7 år efter	1,4	1,8	0,71	0,4	1,5	3,32

penderes i søvand med pH over 8,5, vil Al(OH)₃ og Al-bundet P begynde at gå i opløsning /1, 3/. Karpfiskene påvirker således både den trofiske struktur ved at spise zooplankton og søvandets P via frigivelse af P fra

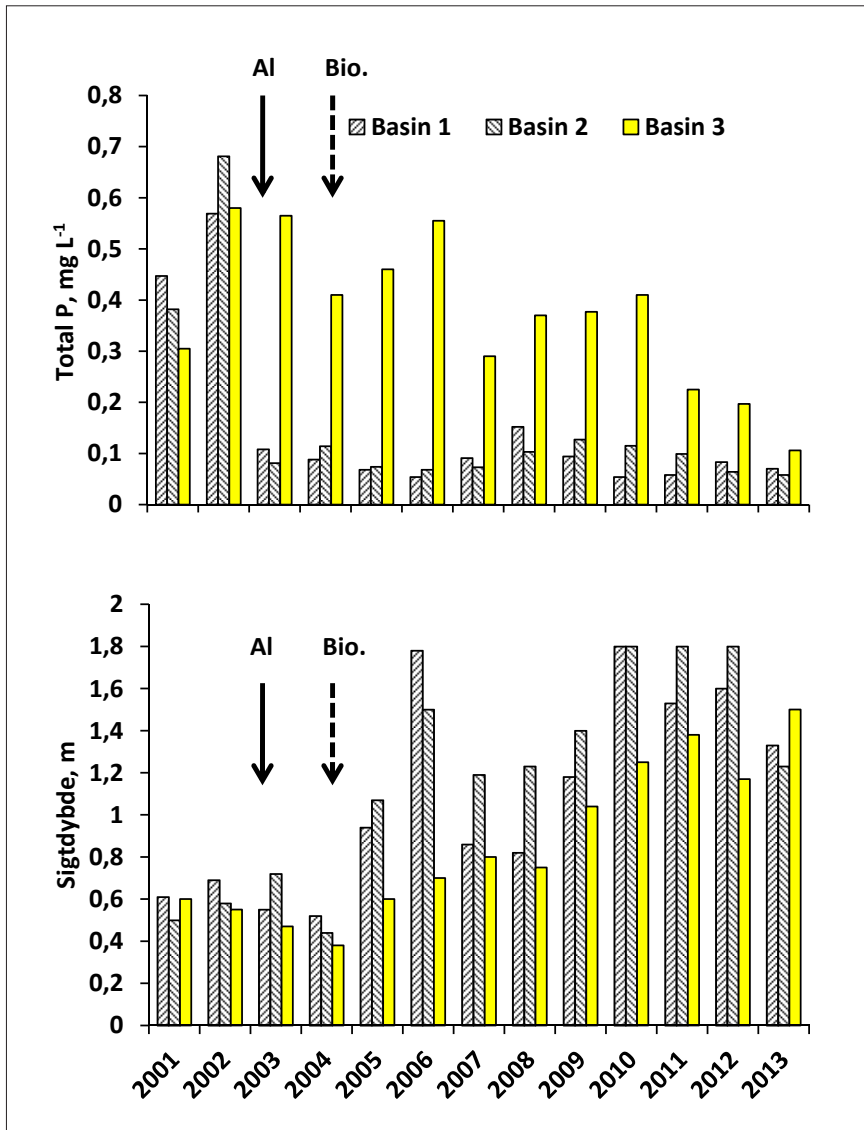
sedimentet. Begge påvirkninger øger biomassen af planteplankton. Når søvandets pH falder igen om efteråret vil Al(OH)₃ igen udfælde og binde P. Konklusionen er at høj pH i søvandet i forbindelse med Al-behandling skal

undgås og i lavvandede søer gøres det nok bedst ved også at lave biomanipulation.

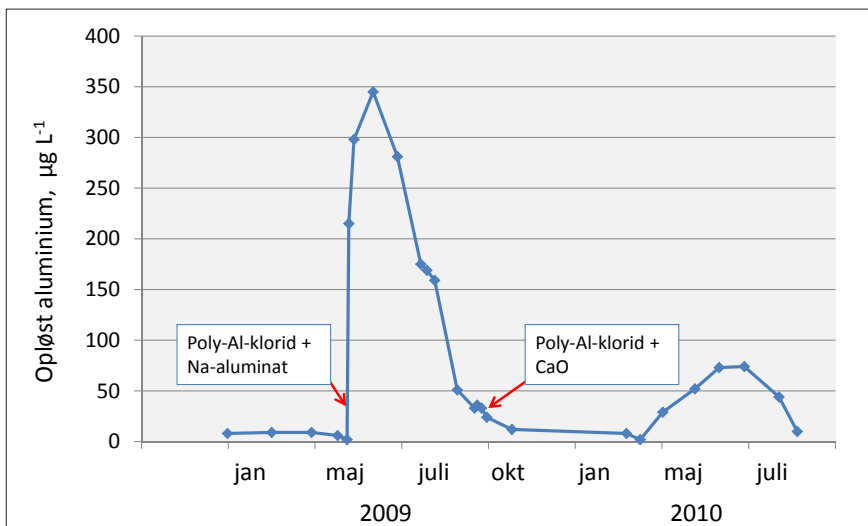
Toksicitet af opløst aluminium ved høj pH

Der er megen viden om Al³⁺ giftighed ved pH under 5,5, men man har ikke ment, at Al(OH)⁴⁻ (aluminat), som dannes ved høj pH (>8,5), er særligt giftig. Erfaringen fra Al-behandling af Vedsted Sø og efterfølgende laboratorieforsøg /8/ har imidlertid vist, at aluminat er giftig i blødt vand ligesom også Al³⁺ er meget giftigere i blødt vand end i hårdt vand. Dette hænger sammen med koncentrationen af Ca²⁺-ioner, som har en antagonistisk virkning på Al-ioner. Da Vedsted Sø har lav bufferkapacitet (blødt vand) blev Al-behandlingen i 2009 delt over to perioder. I foråret blev der udbragt en blanding af sur og basisk Al-opløsning i et forhold, som sikrede neutral pH, men kun 75% af den basiske aluminat fældede, fordi pH ikke blev lav nok i udbringningsprocessen. Det betød at koncentrationen af opløst Al var ~200 µg L⁻¹ efter udbringning. I ugerne efter steg søvandets pH, hvilket medførte at noget af det udfældede Al(OH)₃ gik i opløsning igen (Fig. 5). Da koncentrationen af opløst Al nåede over 300 µg L⁻¹ (mod anbefalede max. 50 µg L⁻¹) blev der observeret døde flodkrebs. Laboratorieforsøg /8/ bekræftede at ved 350 µg L⁻¹ dør alle flodkrebs i løbet af 6 uger; mens der ikke er øget dødelighed under 100 µg L⁻¹. Tilsvarende blev ferskvandstanglopper testet i både blødt og hårdt vand. I blødt vand var der øget dødelighed ved koncentrationer over 250 µg L⁻¹ mens der i hårdt vand ingen effekt var, selv ved koncentrationer over 600 µg L⁻¹. Betydningen af vandets hårdhed illustreres også af dyrenes optagelse af Al. I blødt vand optog ferskvandstangloppen ca. 10 gange mere Al end i hårdt vand ved samme eksponering til Al (Fig. 6).

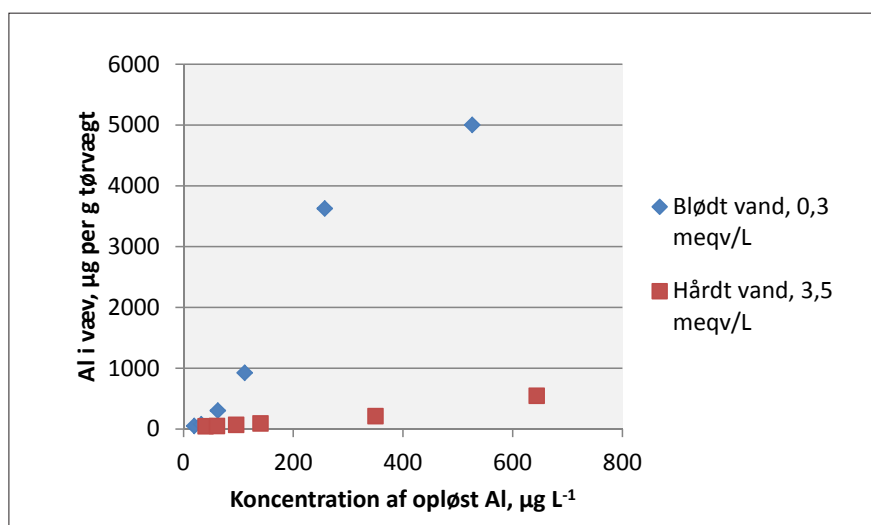
Koncentrationen af opløst Al faldt igen i



Figur 4. Udviklingen i TP og sigtgybde i Kollelev Mose efter Al-behandling i bassin 1 og 2 og senere biomanipulation i alle tre bassiner.



Figur 5. Opløst Al i vandet i Vedsted Sø før og efter udbringning af Al.



Figur 6. Akkumulering af Al i vævet hos ferskvandstanglopper i blødt og hårdt vand gennem 6 ugers eksponering til opløst Al ved pH >8,5.

Vedsted Sø sammen med sensommerens fald i pH. Den anden Al-behandling blev foretaget i oktober og her blev også det resterende opløste Al fra første udbringning fældet fra søvandet. Sommeren efter så man igen en stigende koncentration af Al da pH steg, men siden 2010 har der ikke været observeret øgede Al koncentrationer i Vedsted Sø. Flodkreb lever igen i søen efter at de er genudsat af Haderslev Kommune. Erfaringerne fra Vedsted danner baggrund for anbefalingen af at der ikke, eller kun med stor forsigtighed, kan

anvendes Al hvis søvandets alkalinitet er under 1 meqv L⁻¹ /4/ samt at man ikke skal anvende den basiske aluminat til at bufre pH.

Konklusion

Al-behandling er billig i forhold til mange andre sørestaureringsmetoder, P bindes permanent i sedimentet, og anvendt rigtigt har Al-behandling en langvarig, positiv effekt på vandkvaliteten. I lagdelte søer er metoden meget succesfuld, mens den trofiske struktur kan påvirke succesen i lavvandede søer.

Resultaterne fra Kollelev Mose tyder på, at Al-behandling i lavvandede søer med fordel kan kombineres med biomanipulation.

Referencer

- /1/ Egemose, S., Jensen, H.S. & Reitzel, K. 2011. Erfaringer med aluminiumbehandling af danske søer. Miljøministeriet, Naturstyrelsen. 66 sider. ISBN 978-87-7279-142-5, http://www.naturstyrelsen.dk/Udgivelser/Aarstal/2011/Erfaringer_med_aluminiumbehandling_af_danske_soeer.htm
- /2/ Vicente, I de, P Huang, FØ Andersen & HS Jensen 2008. Phosphate adsorption by fresh and aged aluminium hydroxide. Consequences for lake restoration. Environmental Science and Technology 42: 6650-6655.
- /3/ Reitzel, K, HS Jensen, S Egemose. pH dependent dissolution of sediment aluminum in six aluminum treated Danish lakes 2013. Water Research 47: 1409-1420.
- /4/ Søndergaard, M, TL Lauridsen, HS Jensen, S Egemose & K Reitzel 2015. Vejledning for gennemførelse af sørestaurering. 42 sider. Videnskabelig rapport nr. 149 fra Aarhus Universitet –DCE. ISBN trykt 978-87-7156-139-5, ISBN elektronisk 2244-9981. <http://dce2.au.dk/pub/SR149.pdf>
- /5/ Egemose, S, K Reitzel, FØ Andersen & HS Jensen 2013. Resuspension mediated aluminium and phosphorus distribution in lake sediments after aluminium treatment. Hydrobiologia 701: 79-88.
- /6/ Jensen, HS, K Reitzel & S Egemose 2015. Evaluation of aluminum treatment efficiency on water quality and internal phosphorus cycling in six Danish lakes. Hydrobiologia 751: 189-199.
- /7/ Huser, B, S Egemose, H Harper, M Hupfer, HS Jensen, KM Pilgrim, K Reitzel, E Rydin & M Futter 2015. Longevity and effectiveness of aluminum addition to reduce sediment phosphorus release and restore lake water quality. Water Research. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.06.051>
- /8/ Rosenqvist, N 2011. Aluminiums toksicitet hos krebsdyr I forbindelse med sørestaurering. Specialrapport fra Biologisk Institut, SDU. 72pp.

HENNING S. JENSEN, KASPER REITZEL, SARA EGEMOSE, POUL BJERREGAARD og FREDERIK Ø. ANDERSEN er alle ved Biologisk Institut, Syddansk Universitet, Campusvej 55, 5230 Odense M., (hsj@biology.sdu.dk). NANNA ROSENQVIST er ved HF og VUC Fyn på Ærø og THOMAS AABLING er indehaver af konsulentfirmaet Thomas Aabling Vandmiljø. Inmaculada deVicente er ved Granada Universitet