

Notat om fosfordynamik i Mariager Fjord samt en vurdering af om en fosorfældning i den indre fjord kan forbedre vandkvaliteten.

Henning S. Jensen, december 2021

HSJ Vandmiljø. CVR 31811635

Tlf. 4012 7389. E-mail: hsj.vandmiljoe@valm.dk

Om notatet

Notatet er dels en vurdering af konklusionerne i rapporten "Miljøtilstanden i Mariager Fjord" (Gertz et al. 2020), dels en revurdering af fosfor (P) massebalancen for den indre fjord, og dels en vurdering af hvor stor en forbedring i miljøtilstanden, som evt. kan opnås ved at fælde fosfor med aluminium i den indre fjord. Som en del af revurdering af P massebalancen beregnes størrelsen af den jernbundne P-pulje i de øverste 10 cm af sedimentet under salt-springlaget (haloklinen) i den indre fjord.

Notatet baserer sig på en gennemgang af ovennævnte rapport¹⁾, dens bilag²⁾ (2020), minirapporten Oplandet til Mariager Fjord³⁾ (2020), samt DHI-rapporten "Iltning af bundvandet i Mariager Fjord⁴⁾ (2015). Datagrundlaget for beregning af sedimentets P-puljer er målinger af dybdeprofiler (0-10 cm) for total-P og jernbundet P på to sedimentprøvetagningsstationer i 2019 (datafil og beregninger vedlægges).

Resumé

Analyse af tidsserier for næringssalte i overfladevandet viser, at produktionen i Mariager inderfjord er enten allerede P-begrænset i perioden april-juni eller meget tæt på at blive det. En reduktion af den eksterne P-tilførsel til overfladevandet vil meget sandsynligt resultere i højere sigtdybde og lavere klorofyl koncentration. Forbedrede lysforhold ved bunden vil give mulighed for vækst af bundplanter og makroalger.

De årlige P-flukse i Mariager inderfjord synes at have relativt været konstante de sidste 10-16 år. Der tilføres 10 t P fra oplandet. Ud fra sæsonmæssige ændringer i bundvandets P-indhold kan det beregnes, at der sedimenterer ca. 4 t P gennem haloklinen i 12-15 m's dybde i algernes vækstsæson og at denne fluks modsvares af en opadgående transport på 4 t, som overvejende sker i vinterhalvåret. Det er muligt, at udvekslingen over haloklinen er større endnu i sommersæsonen; men det ses ikke i netto-balancen. Den sæsonmæssige udveksling af P mellem sediment og vand vurderes at være 1 t om året under haloklinen og af ukendt størrelse over haloklinen.

Puljen af P i vandet under haloklinen svinger fra 2,5 t i juni til 7,5 t i september og oktober som følge af de nævnte transportprocesser gennem haloklinen samt udveksling mellem vand og sediment.

Den jernbundne (og potentielt mobile) P-pulje i sedimentet under haloklinen estimeres til 7,74 t.

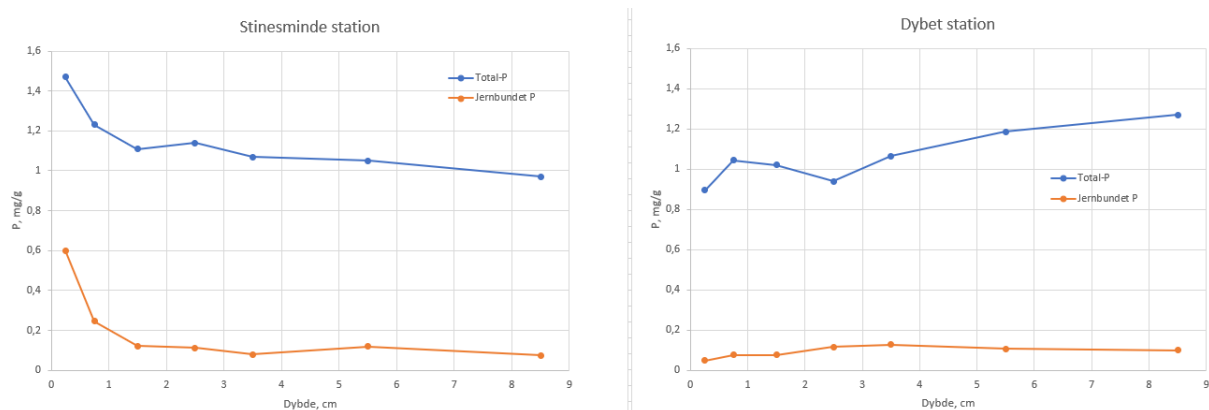
Det er derfor muligt at immobilisere ca. 15 t P under haloklinen ved en fældning med aluminium. Det vurderes dog at en positiv effekt af fældning kun vil vare 1-3 år, hvis ikke den eksterne P-tilførsel er nedbragt markant inden indgrebet. Gennemføres en aluminiumsfældning derimod sammen med en

mærkbar reduktion af den eksterne P-tilførsel (gerne 50% reduktion) kan man forvente en hurtig og varig forbedring af vandkvaliteten i den indre fjord.

Det vurderes at aluminium er sikkert at bruge i Mariager Fjord dels fordi brakvandet bufrer godt mod pH-ændringer og dels fordi vandet i den dybe del af fjorden alligevel er uden dyreliv pga. iltsvind.

Størrelsen af sedimentets potentielt mobile fosforpulje under 12-15 m's dybde

Der foreligger målinger af sedimentets totale fosforindhold (total-P) og jernbundne fosforpulje på to stationer i Mariager inderfjord. Stationen øst for Stinesminde er på ca. 15 m vanddybde og dermed i den øverste del af bundvandet, som kun periodevis bliver iltfrit. Stationen i Dybet er på ca. 25 m's dybde og repræsenterer den næsten permanent iltfrie akkumuleringsbund. Der er foretaget 4 hhv. 3 målinger på de to stationer i perioden 1999 til 2019. I dette notat bruges kun data fra 2019, da de er nyest. Prøverne er udtaget i februar, som forventeligt er den tid på året, hvor den jernbundne P pulje er størst i overfladesedimentet, når der er en sæsonvariation i temperatur og iltindhold. Dette er aktuelt for stationen på 15 m's dybde.



Figur 1. Dybdeprofiler af total-P og Jernbundet P på de to sedimentstationer. Enhed mg P g⁻¹ TV

På stationen øst for Stinesminde (15 m's dybde) ses en forhøjet koncentration af jernbundet P i de øverste 1,5 cm af sedimentet. Den forhøjede koncentration repræsenterer sandsynligvis den pulje, som kan frigives ved længerevarende anoxiske forhold. På begge stationer er total-P koncentration meget lav (ca. 1 mg P g⁻¹ TV), hvilket indikerer at puljen mest består af immobilt P (calciumbundet P, refraktært organisk P). Dette bekræftes også af at jernbundet P kun udgør ca. 10% af total P.

Sedimentet på 15 m's dybde indeholder 1,48 t jernbundet P per km² i de øverste 10 cm. Koncentrationen i 0-1,5 cm dybde svarer til en pulje på ca. 350 kg per km².

Sedimentet på 25 m's dybde indeholder 636 kg jernbundet P per km²; men da dette sediment har lav vægtylde, lavt tørstofindhold og højt glødetab (det beskrives som let flydende mudder) vil det være rimeligt at antage et aktivt lag på mindst 20 cm tykkelse. Puljen af jernbundet P vurderes derfor til 1,27 t per km².

Arealet under haloklinen, som ligger i 12-15 m's dybde, er 5,6 km². Det vil være rimeligt at lade 15 m stationen repræsentere 3 km² og 25 m stationen 2,6 km².

Dermed estimeres den samlede potentielt mobile pulje af jernbundet P i sedimentet under springlaget til **7,74 t**. Som beskrevet overfor er estimatet noget usikkert (+/- 30%); men det baserer sig på samme metode, som anvendes ved beregning af aluminiumbehandling i danske søer. Den sæsondynamiske pulje af jernbundet P (repræsenteret ved de øverste 1,5 cm på stationen Stinesminde) vurderes at være ca. 1,0 t P.

Fosfor massebalance og den tidsmæssige udvikling i fosfor koncentrationer i den indre Mariager Fjord

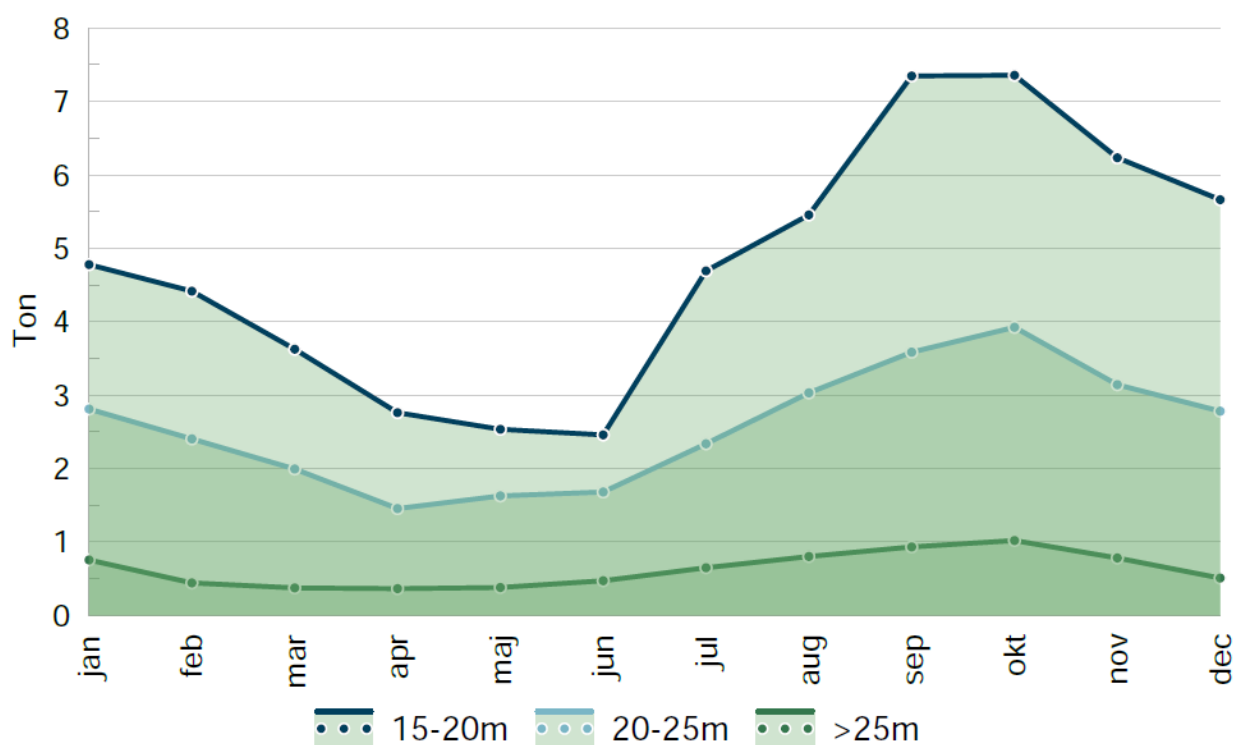
Vandmiljøplanen fra 1986 førte på landsplan til en reduktion af P-udledning til vandmiljøet på ca. 80%. Dette skete stort set inden 1995. Totalfosfor i vandfasen (TP) i overfladevandet i Mariager Fjord responderede med et fald fra f.eks. ca. 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ i 1980, til ca. 120 $\mu\text{g L}^{-1}$ i 1988, til 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ i 2019 i månederne maj, juni og juli (Fig. 3.17 i rapport 2). Det største fald skete inden 1995. Tilsvarende målinger i bundvandet >25 m viser et fald fra måske 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ til 200-250 $\mu\text{g L}^{-1}$ i samme periode (Fig. 3.18 i rapport 2). Der ses dog store år-til-år variationer i bundvandet P-koncentration, hvilket højst sandsynligt afspejler indbrud af nyt saltvand, som sker med 1-2 års mellemrum. Et indbrud af iltet saltvand kan medføre at bundvandet presses opad samt at bunden bliver midlertidigt iltet, så der kan gendannes jernbundet P i sedimentet.

I overfladevandet ses en svagt stigende TP-koncentration fra maj til september hvert år i perioden 1980-2019. Da der yderligere sker et tab af P fra overfladevandet ved sedimentation af alger i sommerhalvåret, må der være nogle konstante mekanismer, som fører til denne koncentrationsstigning. Der kan være tale om både intern recirkulering af P og P-tilførsel fra land i kombination med mindre vandudskiftning i fjorden om sommeren. Interne processer er 1) frigivelse af jernbundet P fra sedimentet på lavere vanddybder pga. stigende temperaturer og faldende iltkoncentration, og 2) opadgående transport af opløst P over haloklinen. Denne proces vurderes dog ikke at være særlig stor om sommeren, hvor lagdelingen er mest stabil. Mht. eksterne tilførsler af P, så kan en koncentrationsstigning i fjorden forekomme når P-tilførslen er mere eller mindre konstant over året mens vandudskiftningen i inderfjorden falder om sommeren. En konstant P-tilførsel skyldes ofte spildevandsudledning fra punktkilder og spredt bebyggelse.

I vandet under haloklinen ses en betydelig sæsonvariation hvor puljen af TP varierer fra et minimum på 2,5 t i juni måned til et maksimum på 7,5 t i september og oktober (Fig. 2). Opbygningen af P-puljen fra juni til september skyldes først og fremmest sedimentation af P-holdige partikler (alger) fra overfladevandet; men desuden sker der en frigivelse af jernbundet P fra den del af bunden, som iltes i vintersæsonen. Den sidste mekanisme vurderes at bidrage med maksimalt 1 t P. Der må således være en sedimentation af omkring 4 t P i løbet af sommeren.

I rapporten 4) om iltning af bundvandet i Mariager Fjord blev det vurderet, at den årlig sedimentation af P til vandet under haloklinen var på 16,1 t. Dette tal er baseret på vurdering af størrelsen af kulstof-sedimentationen (både udfra H_2S akkumulering og udfra sedimentationsfælder) og en antagelse af at de udsynkende alger har et molært C:P-forhold svarende til Redfield ratioen på 106:1. At antage et så højt P-indhold i sedimenterende partikler er kritisabelt, fordi fosfor tabes hurtigt fra udsynkende alger og allerede i 10-15 m's dybde kan 75% af algernes fosfor være frigivet. Rapporten om iltning vurderer altså P sedimentationen til at være fire gange for høj og dermed bliver estimatet i samme rapport for den opadgående P transport (netto 9 t P om året) også urealistisk om end dette estimat er for 1999, hvor der stadig var en tendens til faldende P koncentration i bundvandet. Da bundvandets P koncentration ikke har udvist en faldende tendens siden 2003 (Fig. 2.9 og 2.10 i rapport 2) er konklusionen i dette notat, at den

årlige opadgående netto-transport af P til overfladevandet er nul og at P-massebalancen i den indre fjord er i steady state med en årlig tilførsel af P fra land på 10 t og en årlig udveksling med bundvandet på 4 t (hhv. sedimentation om sommeren og opadrettet transport om vinteren). Yderligere sæsondynamik i de øvre vandmasser fremkommer ved dannelse af jernbundet P i overfladesedimentet om vinteren og frigivelse af denne pulje om sommeren. Størrelsen af denne proces er ukendt; men kan sagtens være 1-2 t.



Figur 3.25 Sommeret gennemsnitlig totalmængde af total fosfor (ton) under springlaget på månedsbasis fordelt i tre dybdelag (15-20m, 20-25m og ≥ 25 m) på baggrund af data for 2000-2006.

Figur 2. Fra rapporten 1). Se forklaring i figurteksten.

Af Fig. 2 ses også, at nettotabet af P fra bundvandet sker i vinterhalvåret, hvilket bestyrker hypotesen om at transporten er størst i perioder med kraftig vind.

Det er kvantitativt muligt at der med en årlig ekstern P-tilførsel på 10 t kan være en sedimentation til bundvandet på 4 t om end det er en høj andel af den tilførte P. Det er dog tydeligt, at den tilførte P i høj grad indbygges i alger (se nedenstående afsnit om *næringssaltbegrænsning af primærproduktion*) og yderligere bliver algeproduktionen stimuleret af den interne P-belastning fra sediment på lavt vand og fra opadrettet P transport fra bundvandet.

Det kan undre, at faldet i bundvandets TP-koncentration i perioden 1988-2019 er relativt meget mindre end faldet i overfladevandets TP-koncentration. Forklaringen er sandsynligvis at P overvejende tilføres bundvandet ved sedimentation af alger og at algebiomassen i overfladevandet har været ret konstant i i hele perioden. Denne antagelse bekræftes af sigtgyldemålinger (1980 – 2019) og klorofylmålinger (2000-

2019). I ingen af tidsserierne ses der en tydelig nedadgående tendens. Der har været næringssalte nok til at opretholde en høj algeproduktion i hele perioden og algebiomassen har måske været mere reguleret af lys og græsning end af tilgængelige næringssalte.

Den eksterne tilførsel af fosfor til inderfjorden er opgjort til ca. 10 t år⁻¹ hvoraf ca. 90-95% kommer fra diffus afstrømning, overvejende fra landbrugsopland via vandløb. En kildeopsplitning på månedsbasis (rapport 3) viser at P-tilførsel er størst i vinterhalvåret; men også betydelig om sommeren. Det er uvist hvor meget P, der transporteres direkte videre til yderfjorden om vinteren og dermed ikke giver anledning til algeproduktion i inderfjorden. Uvisheden skyldes både at en del fosfor tilbageholdes i fjordens overfladesediment og dels at vi ikke kender overfladevandets opholdstid i inderfjorden.

Næringssaltbegrænsning af algernes primærproduktion

En vigtig konklusion i Mariager Fjord rapporten (1) er, at der siden midten af 90'erne har været en stigende periode med potentiel P-begrænsning af algernes primærproduktion om sommeren. Fosfatkoncentrationen er nu så lav i perioden april-juli, at den er potentielt begrænsende for primærproduktionen. Modsat er koncentrationen af uorganiske kvælstofsalte over en kritisk minimumsværdi i samme periode. Ud fra de målte koncentrationer af fosfat og TP er der ingen tvivl om at algeproduktionen i Mariager Inderfjord er P-begrænset eller lige på grænsen til at være P-begrænset i næsten hele forårs- og sommerperioden. Rapporten konkluderer også, at en forbedret vandkvalitet i inderfjorden kan opnås ved reduktion af P-tilførslen (ekstern og intern); men at det vil kræve en meget stor reduktion af N-tilførslen at opnå en forbedret vandkvalitet. Med det foreliggende kendskab til de eksterne tilførsler og de målte koncentrationer af næringssalte i vandet må denne konklusion siges at være korrekt.

Det er overvejende sandsynligt, at selv en mindre reduktion i ekstern P-tilførsel nu vil resultere i forbedret vandkvalitet i Mariager Inderfjord i forår og forsommer. Da den eksterne tilførsel er kvantitativt betydningsfuld vil effekten hurtigt kunne ses (1-3 år). Udtømning af P-puljerne i sedimentet og i bundvandet tager dog længere tid, så den fulde effekt af reduceret P-tilførsel vil først ses om 5-10 år. Dette er også den responstid, som man så efter reduktionen i P-tilførsel i 1990'erne. Der kan forventes en højere sigtddybde og en mindre klorofylkoncentration ved nedsat P-tilførsel; men ikke nødvendigvis et faldende P-indhold i bundvandet, idet den samlede primærproduktion af alger stadigvæk kan have samme størrelse som nu – den kommer bare til at foregå i en dybere vandsøjle. Sedimentationen kan altså være næsten den samme som nu selv med en fordobling af sigtddybden. På sigt vil øget lysnedtrængning dog føre til opvækst af makroalger og bundplanter samt øget produktion af bentiske alger. Disse elementer kan forbedre biodiversiteten i fjorden og yderligere forbedre vandkvaliteten idet de indbygger P i vævet.

Mulige metoder til at sænke P-tilførslen til overfladevandet i inderfjorden

Mariager Fjord rapporten (1) foreslår en reduktion af P-tilførslen til overfladevandet som den mest oplagte mulighed for at forbedre vandkvaliteten i inderfjorden og diskuterer at både eksterne og interne kilder bør begrænses. Kilderne vurderes i dette notat til at være:

- Ekstern tilførsel 10 t P (størst i vinterperioden; men signifikant hele året)
- Frigivelse af jernbundet P fra sediment på lavere vand, som rammes af iltsvind (udpræget sommer og sensommer fænomen). Kan have en størrelse på op til 1-2 t.

- Opadrettet transport fra bundvandet 4 t P. Synes mest betydningsfuld om vinteren; men der vil ske en transport hele året.

Mens den eksterne tilførsel er en nettotilførsel, som vil resultere i "ny produktion" er de to interne kilder reelt en recirkulering af P i fjorden.

Rapporten (1) diskuterer, at det bør undersøges om man med fordel kan fælde fosfor under haloklinen enten ved tilsætning af aluminium eller ved tilsætning af jern i kombination med iltning. Her vil fældning med aluminium være klart at foretrække, da bindingen af P til aluminium ikke er redoxfølsom modsat binding af P til jern. Binding af P til jern vil kræve iltning i årevis for at den jernbundne P-pulje ikke skal opløses igen. En fældning med aluminium vil dels kunne fælde den fosfat, som er opløst i bundvandet (op til 7 t P) og derudover kunne binde den potentielt mobile P pulje i overfladesedimentet (opgjort til 7,7 t P i dette notat).

Indgrebet vil standse den opadrettede P transport i en periode på 1-4 år; men desværre genskabes P-puljen under haloklinen hurtigt igen, hvis der fortsat er en årlig P-sedimentation på 4 t. Det kan derfor ikke anbefales at bruge fældning med aluminium før den eksterne P-tilførsel er sænket markant (gerne en 50% reduktion). Hvis dette sker, kan en P-fældning med aluminium til gengæld fremskynde en forbedring af vandkvaliteten.

Det vurderes, at aluminium er sikkert at bruge i Mariager Fjord, da flokdannelsen og udsynkning i havvand sker hurtigt og toksiciteten er lav ved den fremherskende pH i bundvandet. Bundvandet er i øvrigt uden dyreliv pga. iltmangel.

Referencer

- 1) Gertz, F., T.B. Bendixen og S.P. Zacho 2020. Miljøtilstanden i Mariager Fjord. Beskrivelse af udviklingstendenser og centrale miljøparametre. Rapport fra SEGES.
- 2) Gertz, F. og S.P. Zacho 2020. Bilag til Miljøtilstanden i Mariager Fjord. Rapport fra SEGES.
- 3) Minirapport fra SEGES 2020. Oplandet til Mariager Fjord.
- 4) Rasmussen, E.K. og I.S. Hansen 2015. Iltning af bundvandet i Mariager Fjord. Estimering af N-fjernelse og P-immobilisering. Rapport fra DHI.