

Undersøgelse af biologiske halveringstider, sedimentation og omdannelse af hjælpestoffer og medicin i dam- og havbrug, samt parameterfastsættelse og verifikation af udviklet dambrugsmodel

Lars-Flemming Pedersen¹, Ole Sortkjær², Morten Sichlau Bruun¹,
Inger Dalsgaard¹ & Per Bovbjerg Pedersen¹.

¹ Danmarks Fiskeriundersøgelser, Afdeling for Havøkologi og Akvakultur
² Danmarks Miljøundersøgelser, Afdeling for Ferskvandsøkologi

Danmarks Fiskeriundersøgelser
Afd. For Havøkologi og Akvakultur
P.O. Box 101
Nordsøcentret
9850 Hirtshals
e-mail: lfp@dfu.min.dk

ISBN: 87-90968-63-8

DFU-rapport nr. 135-04

Indhold

Forord	3
Resumé	6
Summary	8
1 Indledning	10
1.1 Formål.....	10
1.2 Baggrund og aktualitet	11
1.3 Generelt om hjælpestoffer	13
1.4 Generelt om medicin og resistens.....	14
1.5 Reduktionsrater og modeludvikling	15
2 Materialer og metoder	17
2.1 Stofsætning i dambrugsvand og sediment	17
2.2 Omsætning i biologiske filtre	18
2.3 Mekanisk filter.....	19
2.4 Funder Dambrug.....	19
2.5 Dambrugsmodel og verifikation.....	20
3 Formaldehyd	21
3.1 Formaldehyd omsætning i vand/sediment.....	21
3.2 Formaldehyd omsætning i biofiltre	23
3.3 Formaldehyd omsætning i rislefiltre	26
3.4 Reduktionsrater for formaldehyd.....	27
3.5 Formaldehydforsøg i Funder Dambrug	28
3.6 Diskussion af formaldehyd omsætning	31
3.7 Perspektiver for nedbringelse af formaldehyd-udledning fra dambrug.....	34
4 Kloramin-T	37
4.1 Kloramin-T omsætning i vand/sediment	37
4.2 Kloramin-T omsætning i biofiltre	39
4.3 Tilbageholdelse af kloramin-T omsætning gennem mekanisk filter	41
4.4 Oversigt over reduktionsrater	42
4.5 Kloramin-T forsøg på Funder Dambrug.....	42
4.6 Diskussion af kloramin-T omsætning	45
4.7 Perspektiver for nedbringelse af kloramin-T udledning fra dambrug	47
5 Kobber	49
5.1 Kobberbinding i vand/sediment	49
5.2 Kobberbinding i biofiltre	51
5.3 Kobber tilbageholdelse i mekanisk filter.....	53
5.4 Reduktionsrater for kobber.....	53
5.5 Kobberforsøg i Funder Dambrug	54
5.6 Diskussion af kobbertilbageholdelse	56
5.7 Kobber og havbrug	57
5.8 Perspektiver for nedbringelse af kobber udledning fra dambrug	57
6 Brintoverilte	60
6.1 Brintoverilte omsætning i vand/sediment.....	60
6.2 Brintoverilte omsætning i biofiltre	62
6.3 Reduktionsrater for brintoverilte	65
6.4 Brintoverilteforsøg i Funder Dambrug.....	66
6.5 Diskussion af brintoverilte omsætning.....	68
6.6 Perspektiver for nedbringelse af brintoverilte-udledning fra dambrug	71

7	Dambrugsmodel.....	73
7.1	Generelt om Dambrugsmodellen.....	73
7.2	Verifikation af den konservative fortyndingsmodel.....	73
7.3	PoolSim med reduktionsfaktorer.....	76
7.4	Modelkørsler med PoolSim - udvalgte scenarier	78
8	Antibiotika og resistens i dambrug.....	84
8.1	Materialer og metoder, dambrug	86
8.2	Resistensundersøgelse i dambrug.....	87
8.3	Kvantificering af antibiotika i dambrug	93
9	Antibiotika og resistens i havbrug	107
9.1	Materialer og metoder, havbrug	108
9.2	Resistensundersøgelse i havbrug.....	109
9.3	Kvantificering af antibiotika i havbrug	115
10	Samlet perspektivering	116
10.1	Perspektiver for fremtidig medicin og hjælpestof forbrug på ferskvanddambrug	116
10.2	Metoder til intern reduktion af medicin og hjælpestof.....	119
10.3	Forsknings- og udviklingsperspektiver	121
11	Referencer	123

Forord

Dette projekt: *"Undersøgelse af biologiske halveringstider, sedimentation og omdannelse af hjælpestoffer og medicin i dam- og havbrug, samt parameterfastsættelse og verifikation af udviklet dambrugsmodel"* er baseret på anbefalinger til konkrete undersøgelser af ubelyste problemstillinger påpeget i litteraturstudiet: *"Undersøgelse af eventuelle miljøpåvirkninger ved anvendelse af hjælpestoffer og medicin i ferskvandsdambrug, samt metoder til at reducere/eliminere sådanne påvirkninger"* (DFU-rapport nr. 79-00).

Dansk Akvakultur (på daværende tidspunkt Dansk Dambrugerforening) ansøgte i skrivelse af 19. februar 2001 Direktoratet for FødevareErhverv om finansiering af projektet gennem FIUF-støtteordningen for "Kollektive Foranstaltninger". Direktoratet meddelte i skrivelse af 5. oktober 2001 tilsagn om finansiering af projektet. Projektet er således gennemført i perioden fra 5. oktober 2001 til 30. juni 2004. DFFE/FIUF takkes hermed for den tildelte finansiering.

Som følge af en væsentlig øget interesse for substitution af specielt formaldehyd til oxidationsmidler, baseret på brintoverilte, indsendte Dansk Akvakultur den 20. december 2002 en ansøgning om finansiering af projektet *"Undersøgelse af biologiske halveringstider, sedimentation og omdannelse af brintoverilte i dambrug, samt parameterfastsættelse og verifikation af udviklet dambrugsmodel"* til Direktoratet for FødevareErhverv, som i skrivelse af 14. marts 2003 meddelte tilsagn om finansiering af projektet.

Projekterne har været gennemført sideløbende, og afrapporteringen af projektet omhandlende oxidationsmidler er derfor medtaget i den samlede afrapportering. Som supplement til nærværende rapport er der lavet en teknisk rapport med uddybende beskrivelser (Anneks 1-8).

Da projektet blev defineret var de eksisterende metoder til kvantificering af de relevante antibiotika utilstrækkelige. I løbet af projektperioden fik Steins Laboratorium A/S mulighed for at implementere en ny metode til kvantificering af antibiotika i dambrugs-vand, med meget lavere detektionsgrænser end tidligere metoder kunne præstere.

Som et tillægsprojekt finansieret af medicinalfirmaerne, der forhandler de pågældende antibiotika, blev der i 2003 igangsat en mere regelret kvantificering af antibiotika i forbindelse med tre egentlige behandlinger i det opmålte dambrug. Resultaterne af disse undersøgelser er ligeledes medtaget i rapporten.

Projekterne er udført af en projektgruppe bestående af:

Dansk Akvakultur (Silkeborg)

- Peder Nielsen (projektleder)
- Niels Henrik Henriksen

Danmarks Miljøundersøgelse (Afd. for Ferskvandsøkologi, Silkeborg)

- Ole Sortkjær

Danmarks Fiskeriundersøgelser (Afd. for Havøkologi og Akvakultur, Hirtshals)

- Per Bovbjerg Pedersen
- Lars-Flemming Pedersen

Danmarks Fiskeriundersøgelser (Afd. for Havøkologi og Akvakultur, Frederiksberg)

- Inger Dalsgaard
- Morten Sichlau Bruun

Funder Dambrug

- Karsten Thisgaard

Kongsnæs Havbrug

- Tim Pedersen

Der har til projektet været tilknyttet en følgegruppe med følgende sammensætning:

Fødevareregion Vejle	Preben Olsen
Aalborg Universitet	Jens-Ole Frier
Dansk Akvakultur	Jens Grøn
Brenntag Nordic	Ulrik Hjelme
Snaptun Fiske Export A/S	Tim Pedersen
Funder Dambrug	Karsten Thisgaard
Aller Aqua A/S	Jørgen Kiærskou
Den Kgl. Veterinær- og Landbohøjskole	Jens Laurits Larsen
Dansk Havbrugerforening	Hanne Groth-Andersen
Amtsrådsforeningen ¹	Simon Grünfeldt, Vejle Amt
Praktiserende dyrlæger	Svend Kirkeby

Projektet er gennemført som et samarbejde mellem institutionerne, hver med ansvar for delprojekter i henhold til projektansøgningens formål. Undervejs er der tilvejebragt nye informationer, forbedrede måleteknikker (antibiotika) og ad hoc problemstillinger, hvis omfang og betydning er blevet vurderet. Den overordnede strategi for forsøgsplanlægning og -udførelse er nøje blevet fulgt og revideret af projektgruppen. Projektgruppen har således afvejet konsekvenserne ved at fravige de oprindelige problemstillinger, f.eks. ved ønsker om belysning af nye aktuelle problemstillinger. Omfanget af yderligere undersøgelser/initiativer er begrænset til kvantificering af antibiotika udledning fra dambrug og et litteraturstudium / notat om ozons potentiale som hjælpestof. Sidstnævnte publiceres særskilt.

De enkelte institutioners primære ansvarsområder har været:

Danmarks Miljøundersøgelser:

- undersøgelse af stofomsætning af formaldehyd, kloramin-T, kobber og brint-overilte i dambrugs vand/sediment (kajakrør) ved forskellige kontrollerede forsøgsbetingelser
- udført doseringsforsøg med ovennævnte 4 hjælpestoffer på Funder Dambrug
- validering af konservativ fortyndingsmodel (PoolSim) på Funder og Banbjerg Dambrug,

¹ Amtsrådsforeningens repræsentant i følgegruppen, Simon Grünfeldt, meddelte den 16. juni 2004 at han trak sig fra følgegruppen, og der er på nuværende tidspunkt ikke udpeget en substitut.

- medvirket til videreudvikling af dambrugsmodellen (PoolSim) i samarbejde med konsulent
- analysearbejde af vand- og sedimentprøver for kobber, formaldehyd, kloramin-T og hydrogenperoxid
- undersøgelse af kobberlækage fra net, og kobberdeponering i sediment under havbrug

Danmarks Fiskeriundersøgelser (HØK, Hirtshals)

- undersøgelse af stofomsætning af formaldehyd, kloramin-T, kobber og brint-overilte i biologiske filtre ved forskellige kontrollerede forsøgsbetingelser
- undersøgelse af tilbageholdelse af kloramin-T og kobber gennem mekanisk filter
- koordination af afrapportering for begge rapporter

Danmarks Fiskeriundersøgelser (HØK, Frederiksberg)

- mikrobiologiske undersøgelser og bestemmelse af resistens hos bakterier fra vand og sediment prøver fra Funder Dambrug
- mikrobiologiske undersøgelser og bestemmelse af resistens hos bakterier fra vand og sediment prøver fra Kongsnæs Havbrug
- undersøgelse af antibiotika i vand og sediment
- kvantificering af antibiotika ved behandlingssituationer på Funder Dambrug

Projektets status og resultater er blevet formidlet i projektperioden via præsentationer ved den første europæiske akvakultur konference (PROFET) i Billund (april 2003), ved akva-koordineringsmøder (marts 2003, 2004) for fødevareministeriets rådgivende forskningsudvalg (september 2003), og desuden omtalt på www.aquaflow.org. Det forventes, at udvalgte resultater formidles nationalt og internationalt, i form af foredrag og artikler.

Taksigelser

En række personer har været involveret i projektet i forskellig udstrækning. Følgende takkes hermed: Karsten Thisgaard og Jørgen Pedersen for at stille Funder og Banbjerg Dambrug til rådighed for forsøgene og for praktisk assistance på dambruget. Tim og Erland Pedersen, Snaptun Fiskeeksport for hjælp til udtagning af prøver på Kongsnæs Havbrug.

Ved DFU, HØK, Hirtshals, takkes Svend J. Steinfeldt og Julia Lynne Overton for faglige kommentarer til rapporten, Erik Poulsen, Gunnar Vestergård, Svend-Åge Larsen, Tommy Nielsen og Mikkel D. Jensen for assistance i forbindelse med opdrætsanlæg og forsøgsfaciliteter.

Ved DFU, KVL, Frederiksberg takkes Kirsten Kaas, Rikke M. Henkel og Benedicte Hald for assistance og analysearbejde.

Ved DMU Silkeborg takkes Uffe Mensberg og Henrik Stenholt for opmålinger af damme og vandføring og Marlene Skjærbæk, Tanja Quottrup, Kitte Gerlich, Anna Christina Haxen og Lissa Skov Hansen for analyse af de mange prøver.

Ved DFU, Silkeborg, takkes Karen-Lise D. Mensberg for analysearbejde.

- Dilution is not the only solution of pollution –

Resumé

Brugen af hjælpestoffer og antibiotika i forbindelse med opdræt på dambrug medfører en pulsudledning til recipienten. Nærværende undersøgelse redegør for størrelsesordenen af denne pulsudledning i faktiske behandlingssituationer, og beskriver en række forhold som påvirker udledningen.

Ved at kende den hastighed hvormed et givent stof reduceres, kan den interne omsætning på dambrug fra dosering til udledning estimeres, og vurdering af udledningsmængden præciseres.

De enkelte hjælpestoffers miljømæssige skæbne er blevet undersøgt ved kontrollerede omsætningsforsøg i laboratoriet. Her er vand og sediment udtaget fra dambrug i inkubationsrør, efterfølgende inkuberet ved de pågældende forsøgsbetingelser og tilført en kendt mængde hjælpestof. Ved at udtage analyseprøver til forskellige tidspunkter er koncentrationsændringen blevet fastlagt. Reduktionen forløb eksponentielt (første ordens henfald), og for de fire hjælpestoffer blev der fundet en betydelig reduktion (brintoverilte > formaldehyd > kloramin-T > kobber) med halveringstider fra 3 timer til godt 2 døgn.

Reduktionsrater for de fire hjælpestoffer er tillige blevet fastlagt i biologiske filtre (brintoverilte >> formaldehyd > kloramin-T > kobber), og for enkelte stoffer i rislefiltre og mekaniske filtre. For brintoverilte blev der fundet halveringstider på under en halv time i biologiske filtre, ligesom der er dokumenteret et betydeligt reduktionspotentiale overfor formaldehyd.

Overordnet er hjælpestoffernes reduktionsrater positivt korreleret med temperatur og mængden af organisk materiale, mens pH ikke har en entydig effekt. Disse reduktionsrater fra forsøgene blev efterfølgende benyttet som parametre i en udviklet dambrugsmodel og efterfølgende valideret ved praktiske feltforsøg på et dambrug.

Antibiotika blev undersøgt med hensyn til resistensudvikling i recipienten, og udledningsmængden blev kvantificeret i forbindelse med behandlinger på dambrug. Ligeledes blev resistensudvikling og forekomst af antibiotika undersøgt i vand og sediment omkring et havbrug.

Antibiotika har været brugt gennem årtier til behandling af bakterielle sygdomme i dansk akvakultur. Resistensniveauet blandt de undersøgte fiskepatogene bakterier var lavt, og der er heller ikke fundet generelt højere resistensniveauer i dambrugsmiljøet i forhold til prøver udtaget i åvand upåvirket af dambrug eller tidligere danske undersøgelser. Undersøgelserne tyder ikke på en akkumulation af resistens, hverken over tid eller gennem dambrugene, hvor der ses et ret konstant resistensniveau. Der er ikke fundet sammenhæng mellem koncentration af antibiotika og resistensniveau.

Ved behandling af bakterielle fiskesygdomme udledes der antibiotika til miljøet. Koncentrationerne af antibiotika i og omkring et dambrug er fulgt tæt ved behandling med de i danske dambrug hyppigst anvendte antibiotika.

Den i fase 1 udviklede fortyndingsmodel (PoolSim), som ud fra hydrauliske oplysninger kan forudsige konservative, ikke nedbrydelige stoffers fordelingsmønster blev verificeret.

ret ved saltforsøg på to dambrug. Saltforsøgene gav anledning til en høj grad af overensstemmelse mellem målte og af modellen forudsagte værdier, i såvel tid som koncentration. Uoverensstemmelse mellem målte og modellerede værdier *uden* reduktionsrater (konservativt forløb) afspejler den interne omsætning som måtte finde sted.

Modellen blev videreudviklet (PoolSim 3A) til blandt andet at kunne inddrage estimater for enkeltstoffers reduktionsrater. Modellernes egnethed blev vurderet ved at sammenholde teoretiske værdier med målte værdier i forbindelse med behandlingssituationer for de pågældende hjælpestoffer. Graden af overensstemmelse mellem målte og modellerede værdier *med* reduktions-rater afspejler hvor godt reduktionsraterne beskriver den interne omsætning.

Feltmålingerne blev udført på et dambrug og viste, at hjælpestofferne udledes til vandløbet mindre end 2 timer efter tilsætning, med et pulsforløb der toppe efter 3-4 timer. Der blev generelt fundet en god overensstemmelse mellem PoolSim beregnede værdier og målte værdier, om end der for formaldehyd blev målt lavere koncentration i forhold til beregnet. Det kunne indikere at der foregik en yderligere omsætning i dambruget som undersøgelsens laboratorieforsøg ikke har identificeret tilstrækkeligt.

Der blev foretaget en række modelkørsler med simulerede betingelser. Her viste doseringsprocedure vandflow, grad af recirkulering og rensekomponenter (biofiltre og plantelaguner) at have en betydende effekt på den samlede udledning, hvilket rapporten angiver i form af forskellige forslag til eventuel alternativ behandlingspraksis.

Dokumentationsgrundlaget for resultaterne i nærværende undersøgelser bygger på et meget stort antal analyser af hvert af de enkelte hjælpestoffer. Reduktionsrater for de enkelte hjælpestoffer er således fastlagt ved kontinuerlige prøveudtagninger i gentagne forsøgsserier ved forskellige forsøgsbetingelser. Omfanget af antibiotika analyser er ligeledes betydeligt, om end i mindre størrelsesorden, og omfatter kvantificering af antibiotika udledning fra dambrug over længere behandlingsperioder.

Nærværende undersøgelse angiver for første gang størrelsesorden af hjælpestoffernes omsætningsrate under praktiske forhold. Ved at anvende PoolSim 3A, som muliggør brug af disse reduktionsfaktorer, kan den forventede pulsudledning beregnes på et bedre grundlag. Herved kan nuværende og kommende doseringspraksis evalueres, med henblik på ansøgning om miljøgodkendelse og fremtidig implementering af vandkvalitetskrav i henhold til EU's vandrammedirektiv.

Fokus i fremtidige undersøgelser bør lægge vægt på at minimere udledningerne af medicin og hjælpestoffer fra dambrugene, blandt andet ved at undersøge betydningen af ændret driftspraksis og indretning. Ligeledes er der behov for yderligere at undersøge mulige miljøeffekter og derved forbedre grundlaget til fastsættelse af grænseværdier.

Summary

Accurate estimates of discharge patterns from fish farms are critical to assess environmental risk in the recipient. In order to obtain more accurate estimates of concentrations of additives and medicine in fish farm effluent, a national project was launched in 2002. The purpose of the investigation was to clarify the fate of selected chemicals and antimicrobial agents used in Danish aquaculture.

Based on a literature review, it was decided to investigate the degradation kinetics of formaldehyde, hydrogen peroxide, chloramine-T and copper. Of particular interest was to quantify the rate of degradation in water and sediment, as well as in mechanical and biological filters along with the influence of other parameters on degradation rate. The reduction rates were elucidated by multiple lab-tests, controlling key parameters such as temperature, pH and organic matter (BOD₅). Reduction rates in water/sediment from the fish farm were investigated in Kajak-tubes, whereas reduction rates in biological filters were obtained from existing recirculation systems.

The findings revealed considerable reduction rates of hydrogen peroxide, formaldehyde, chloramine-T and copper (half-lives from < 0.5 h to > 2d). Overall, reduction rates could be described as first order reactions, positively related to temperature and organic matter content. Formaldehyde reduction in biofilters appeared to be independent of concentration (zero order kinetic), highly dependant of biological activity, i.e. available surface area and temperature.

Investigations of antimicrobial agents dealt with concerned antimicrobial resistance and discharge patterns of agents currently used in therapy of bacterial fish diseases in Denmark.

Resistance levels in environmental and fish pathogenic bacteria were monitored and concentrations of the antimicrobial agents were measured in the same samples. During 2003 and 2004, we sampled a fish farm on three occasions where outbreaks of bacterial diseases instigated treatment of the fish with antimicrobial agents, and the flow/fate of the antimicrobial agents through the fish farm was monitored.

No significant differences were found in resistance levels of bacteria from water in and around the fish farm compared to the samples collected where the stream is unaffected by any fish farms. Apparently there is no cumulative effect on resistance levels in view of the fact that antimicrobial agents have been used in Danish aquaculture since 1950s. Further, no direct correlation between concentration of antimicrobial agents and resistance level was detected.

Use of antimicrobial agents to treat bacterial diseases in aquaculture causes release of the drugs to the surrounding environment in low concentrations. Even if the concentrations are lower than minimum inhibition concentrations for most sensitive fish pathogenic and environmental bacteria, the discharges might conflict with national regulations.

A tailor-made hydraulic dilution model (PoolSim) was developed to predict distribution and flow pattern of any conservative, inert agent. The model was initially verified by simulative treatment regime with NaCl on a freshwater fish farm and found to have a very high degree of predictability.

PoolSim was then modified to include reduction rates of specific agents, and the modified model was verified by actual treatment regimes with the four selected disinfecting agents. The discrepancy between effluent concentrations, predicted by the conservative model, and the measured values from the field trials reflects the degree of degradation inside the fish farm.

Field measurements in the particular case indicated that the chemical agents enter the recipient within two hours with a peak concentration after 3-4 hours. The modified model (PoolSim 3A including agent specific reduction rates) was validated by comparing predicted values with measured effluent concentrations. The modelled discharge patterns were in agreement with the measured values in terms of magnitude and temporal pattern. However, measured formaldehyde concentrations were lower than predicted, seemingly due to reduction not described by the model.

The present results are based upon a very large number of analyses of each chemical. Reduction rates were obtained continuous sampling in true replicate experiment under different conditions, and field experiments including prolonged term sampling were made with each of all four chemical.

Results of antibiotic discharge pattern and antimicrobial resistance were obtained from thoroughly sampling in actual treatment periods.

The present study provides new information regarding agent specific reduction rates in practical situations. Using the modified hydraulic model (PoolSim 3A) more accurate estimates of discharge patterns (peak and average concentration) can be obtained and traditional disinfection and water treatment practices on freshwater hatcheries and fish farms can be evaluated. This knowledge is important for achieving more accurate predictions of specific treatment regimes and will be a supportive tool in future implementation of water quality criteria according to the EU Water Frame Directive.

Recommendations regarding alternative treatments are discussed, i.e. are differentiated dosage, flow reduction increased recirculation and use of biofilters in order to reduce the total amount of chemicals in discharge waters. Thus, further work should focus on minimizing discharge, investigate possible environmental effects and create a better foundation for setting up threshold values.

1 Indledning

Denne rapport er en opfølgning på ”Undersøgelse af eventuelle miljøpåvirkninger af hjælpestoffer og medicin i ferskvandsdambrug samt metoder til at reducere/eliminere sådanne påvirkninger, DFU-rapport 79-00”, som omfattede litteraturgennemgang af medicin og hjælpestoffer der benyttes til ferskvandsdambrug (Sortkjær *et al.*, 2000). Opfølgningsarbejdet omfatter en række undersøgelser baseret på konkrete anbefalinger fra nævnte projektrapport. Undersøgelserne er af central betydning for en række problemstillinger for såvel sagsbehandlere som opdrættere.

1.1 Formål

Formålet med undersøgelserne har været at få klarlagt i hvilket omfang medicin og hjælpestoffer udledes til vandløbet. Dette er blevet gjort ved at fastlægge de omsætningshastigheder og reduktioner af hjælpestoffer, som gør sig gældende ved praktisk dambrugsdrift.

For at få en idé om størrelsesordenen af udledningen af et tilsat stof, er der blevet udviklet en forbedret fortyndingsmodel. Modellen kan estimere opblandingen og pulsforløbet gennem dambruget og ud til recipienten, og tage højde for eventuel nedbrydning undervejs.

For medicin, som i denne forbindelse omfatter de i danske dam- og havbrug anvendte antibiotika, er resistensudvikling i forbindelse med sådanne udledninger undersøgt. Øget antibiotikaresistens kunne være en mulig risiko ved medicinanvendelse, og dette er undersøgt gennem projektperioden. I løbet af projektperioden blev det muligt laboratorieteknisk at påvise tilstrækkeligt lave koncentrationer af de anvendte antibiotika, og et tillægsprojekt blev etableret for at kvantificere antibiotika i specifikke behandlingssituationer.

For et konservativt, inaktivt stof findes der god overensstemmelse mellem målte og forudsagte værdier. I tilfælde med konservative stoffer vil udledningspulsen kun afhænge af fysiske forhold som fortyndingsgrad og opholdstid. De fleste hjælpestoffer der benyttes på dambrug er imidlertid ikke konservative, og det forventes, at de i større eller mindre grad vil blive omsat inde på dambruget (*intern reduktion*). Denne reduktion kan tænkes at foregå mekanisk, kemisk eller biologisk.

Projektets indsatsområder med hensyn til 4 udvalgte hjælpestoffer (afsnit 1.3) har været at:

- undersøge omsætningshastigheder og tilbageholdelse i vand- og sedimentfasen fra dambrug
- undersøge omsætningshastigheder i biofiltre
- undersøge rensegrader i mekaniske filtre
- undersøge omsætningshastigheder og/eller sedimentationsgrader i bundfældningsbassin
- vurdere forskellige behandlingsscenarier ud fra dambrugsmodellen

Projektets indsatsområder med hensyn til udvalgte antibiotika (afsnit 1.4) har været at:

- undersøge forekomst og omsætning af antibiotika i vand/sediment fra dambrug og havbrug
- undersøge om anvendelse af antibiotika selekterer for resistens hos de patogene bakterier, som behandlingen er rettet imod samt hos den normale flora på fisken og i miljøet
- undersøge koncentrationsforløbet af antibiotika gennem et dambrug ved en egentlig behandling

Projektets indsatsområder med hensyn til den i fase 1 udviklede model (afsnit 1.5) har været at:

- verificere fortyndingsmodellen med saltforsøg (validering)
- udvikle fortyndingsmodel til en forbedret dambrugsmodel med reduktionsrater
- verificere dambrugsmodellen ud fra praktiske behandlingssituationer

Det overordnede formål for hjælpestoffdelen har været at fastlægge en række stofspecifikke reduktionsrater til anvendelse i dambrugsmodellen. Herved kan skæbnen for et givent hjælpestof i en behandlingssituation beskrives, og udledningsniveauet til recipienten estimeres.

For medicindelen har det overordnede formål været at få belyst eventuel resistensudvikling ved anvendelse af antibiotika samt belyse forekomst og omsætning af stofferne i dambrug.

1.2 Baggrund og aktualitet

Baggrunden for nærværende undersøgelse er behovet for at få belyst en række uafklarede problemstillinger i forbindelse med dambrugernes anvendelse af medicin og hjælpestoffer (Sortkjær *et al.* 2000). Brugen af hjælpestoffer og medicin giver særlige problemer i akvakultur sammenlignet med anvendelsen i traditionelt jordbrug, idet dambrugsopdræt foregår i direkte tilknytning til vandløb, i modsætning til landbrugsarealer.

Der er et lovmæssigt krav om, at alle dambrug skal behandles i henhold til miljøbeskyttelseslovens godkendelsesbestemmelser (lovens kap. 5). Ved behandlingen af ansøgninger om godkendelse efter miljøbeskyttelseslovens kapitel 5 skal godkendelsesmyndigheden forholde sig til Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 921 af 8. oktober 1996 vedrørende kvalitetskrav til vandområder og krav til udledning af visse farlige stoffer. Bekendtgørelsen bestemmer bl.a. at recipientmyndigheden skal fastsætte kvalitetskrav for vandløbene samt evt. driftsvilkår der sikrer, at opstillede kvalitetskrav kan overholdes.

Der blev i 2000 fremsat forslag til vandkvalitetskriterier for dambrugsrelevante hjælpestoffer som f.eks. formalin, kloramin-T, kobbersulfat og specifikke antibiotika. Imidlertid har manglen på eksakt viden om de miljømæssige konsekvenser ved brugen af disse stoffer betydet, at der har rådet der en del uklarhed vedrørende godkendelsesprocedurer for anvendelsen af medicin og hjælpestoffer (Thomsen, 2004, Dambrugsudvalget, 2002; Miljøstyrelsen, 2001; Sortkjær *et al.*, 2000; Gustawson & Petersen, 1999)

Kriterierne for fastsættelse af vandkvalitetskrav er under revidering i Miljøstyrelsen, i henhold til fælleseuropæiske tekniske forskrifter under Vandrammedirektivet. Disse værdier forventes endeligt indført i 2013 i EU. Forvaltningspraksis og regelgrundlag for brug af medicin og hjælpestoffer i akvakulturerhvervet er forskelligartet mellem de europæiske lande (Locatelli, 2003), ligesom omfanget af øvrige regelsæt varierer betydeligt (Tabel 1.1; Bergheim & Brinker, 2003).

Tabel 1.1. Oversigt over officielle regulativer for produktionsvilkår for akvakulturerhvervet i en række europæiske lande 1999 (efter Bergheim & Brinker, 2003).

Land	Bel.	Dan	Eng.	Fin.	Fra.	Hol.	Irl.	Nor.	Sve.	Tys.
Produktionsbegrænsning		§		§			§	§	§	
Behandling af udløbsvand		§	§	§	§	§	§			§
Max. udledning af N og P	§	§	§	§	§		§	§		§
Max. udledning af org. materiale	§	§	§		§	§	§	§		§
Foder sammensætning		§		§	§				§	
Foder konverteringsrate		§		§	§			§		
Vurdering af miljøpåvirkning		§	§		§			§	§	
Regler for brug af hjælpestoffer			§				§	§		
Monitering af udledningsvand	§	§	§				§	§		
Afgift på udledningsvand			§			§	§			

Fra 1.april 2005 implementeres gældende vandkvalitetskrav i Danmark for relevante hjælpestoffer og antibiotika til dambrugserhvervet, og det vurderes, at en lang række dambrug, for nuværende, vanskeligt vil kunne efterleve disse krav for alle hjælpestoffer og derved ikke få en miljøgodkendelse (Dambrugsudvalget, 2002; Sortkjær *et al.*, 2000).

Den nuværende dambrugspraksis m.h.t. udledning af hjælpestoffer og medicin skal dokumenteres, og driftspraksis skal eventuelt revideres såfremt vandkvalitetskravene (VKK) ikke kan opfyldes. Der er således et stort behov for dokumentation af udledningskoncentrationer ved forskellige vandbehandlingssituationer på forskellige typer dambrug (Gaikowski *et al.*, 2004).

Resultaterne vil have en stor praktisk betydning for de danske dambrugere, der må imødesee ændrede produktionsbetingelser, herunder få behov for at benytte nye former for vandbehandling og medikamentel behandling af sygdomme hos fiskene. Resultaterne forventes også at være medvirkende til en smidiggørelse af fremtidig forvaltningspraksis overfor dambrug. Endeligt vil en revideret behandlingspraksis forventes at føre til en nedsættelse af eventuelle miljøbelastninger, idet mindre mængde og lavere koncentrationer af hjælpestoffer vil blive udledt. Styrkelsen af kendskabet til hjælpestoffers skæbne i praktiske vandbehandlingssituationer åbner nye perspektiver for en mere miljøvenlig dambrugsdrift.

1.3 Generelt om hjælpestoffer

Hjælpestoffer er en fællesbetegnelse for produkter og kemikalier der benyttes på dambrug og som i modsætning til medicin kan anvendes efter behov og købes uden recept. Blandt hjælpestofferne findes eksempelvis ilt, havsalt, kalk, brintoverilteprodukter, kobbersulfat, formalin og kloramin-T (tabel 1.2). Hjælpestofferne har forskellig virkning, og benyttes blandt andet til desinfektion af udstyr, kummer og damme, forbedring af vandkvalitet (vandbehandling), samt sikring af stabile opvækstbetingelser (DFU rapport 52-98). Det der blandt andet gør stofferne meget anvendelige er, at de i de anvendte koncentrationer reducerer antallet af eventuelt forekommende sygdomsforsvoldende bakterier og parasitter, uden at skade fiskene.

Hjælpestoffer benyttes som forebyggende foranstaltning for at opretholde gunstige produktionsbetingelser. Eksempelvis bruges årligt mere end 1000 tons kalk til pH regulering og okkerfældning i vestvendte okkerbelastede vandløb (Miljøstyrelsen, 2003).

Tabel 1.2. Årligt forbrug af udvalgte hjælpestoffer på danske ferskvandsdambrug.

Hjælpestoffer	1998	1999	2000	2001	2002
Formalin liter	163.634	92.252	136.608	108.843	134.751
Blåsten (CuSO ₄), kg	10.190	8.052	7.809	7.294	8.772
Kloramin-T, kg	10.481	8.020	9.652	7.352	8.769
Brintoverilte ^A , liter	389	1.114	3.581	4.178	7.210
Na-percarbonat, kg	1.140	20.306	8.434	11.696	23.703

Data fra SNS¹ og Miljøstyrelsen. Opgørelse over forbrug af bl.a. kalk, ilt, NaCl og jod er ikke medtaget.

^A: Tekniske opløsninger inkl. brintoveriltefrigivende produkter

Ved vandbehandling forekommer de anvendte hjælpestoffer i koncentrationer der ligger betydeligt over hvad der er naturligt forekommende. Kalk, ilt, salt, samt kobber og jod findes i omgivelserne og i det vandige miljø, og flere af stofferne er essentielle for organismernes overlevelse. Formaldehyd (aktivt stof i formalin) og hydrogenperoxid (brintoverilte) dannes i naturen, mens kloramin-T ikke er naturligt forekommende og må betragtes som et miljøfremmed stof.

Formalin, kloramin-T og kobbersulfat benyttes fortsat i stort omfang (tabel 1.2), hvorfor disse hjælpestoffer er medtaget i denne undersøgelse. Forbruget af forskellige brintoverilteprodukter er vokset de seneste år, og da disse produkter formentlig repræsenterer et mere miljøvenligt alternativ til formalin, blåsten og kloramin-T (lettere nedbrydeligt med uskadelige nedbrydningsprodukter), er dette hjælpestof ligeledes blevet inddraget i undersøgelsen.

En fyldestgørende gennemgang at hjælpestoffernes virkemåde, doseringsregime og økotoxikologiske effekter er beskrevet i (Sortkjær *et al.*, 2000) samt DFU-rapport 52-98.

¹ Data fra G. Larsen, Skov- og Naturstyrelsen; Opgørelser fra Miljøstyrelsen 2002 og 2003 er uoverensstemmende (Punktkilder 2001; 2002)

Det nuværende forbrug af medicin og hjælpestoffer stemmer ikke nødvendigvis overens med det faktiske behov. Optimeret driftspraksis kunne eventuelt reducere miljøbelastningen og dambrugernes omkostninger uden negativ indflydelse på produktionen.

1.4 Generelt om medicin og resistens

Medicin-delen af projektet er koncentreret omkring antibiotika, som anvendes til behandling af bakterielle sygdomme (Tabel 1.3 og 1.4).

I forbindelse med diagnosticerede bakterielle sygdomme i akvakultur behandles alle fiskene i den/de pågældende damme/netbure med foder tilsat enten oxolinsyre eller sulfadiazin/trimethoprim. Der er altså tale om flok-behandling. Amoxicillin, oxytetracyclin og florfenicol anvendes i væsentligt mindre omfang - overvejende til behandling af yngeldødelighedssyndromet.

Tabel 1.3. Årligt forbrug af antibiotika på danske ferskvandsdambrug, baseret på opgørelser fra apoteker, foderstoffirmaer og dyrlæger (Vetstat 2001-2003)

Medicin, antibiotika	2001	2002	2003
Amoxicillin, kg aktivt stof	45	0	0
Oxolinsyre, kg aktivt stof	192	755	706
Oxytetracyclin, kg aktivt stof	0	0	0
Sulfadiazin/trimethoprim, kg aktivt stof	1963	1775	1625
Florfenicol, kg aktivt stof	97	73	47,9

Tabel 1.4. Årligt forbrug af antibiotika på danske havbrug, baseret på opgørelser fra apoteker, foderstoffirmaer og dyrlæger (Vetstat 2001-2003)

Medicin, antibiotika	2001	2002	2003
Amoxicillin, kg aktivt stof	0	0	0
Oxolinsyre, kg aktivt stof	184	402	128
Oxytetracyclin, kg aktivt stof	0	0	0
Sulfadiazin/trimethoprim, kg aktivt stof	667	1180	1279
Florfenicol, kg aktivt stof	0	3	0,1

Da projektets fase 2 startede, var teknologien til at analysere for de i dam- og havbrug anvendte antibiotika ikke tilstrækkelig sensitiv, og der blev i første omgang lagt vægt på at undersøge en eventuel resistensudvikling som følge af brugen af antibiotika i fiskeproduktionen.

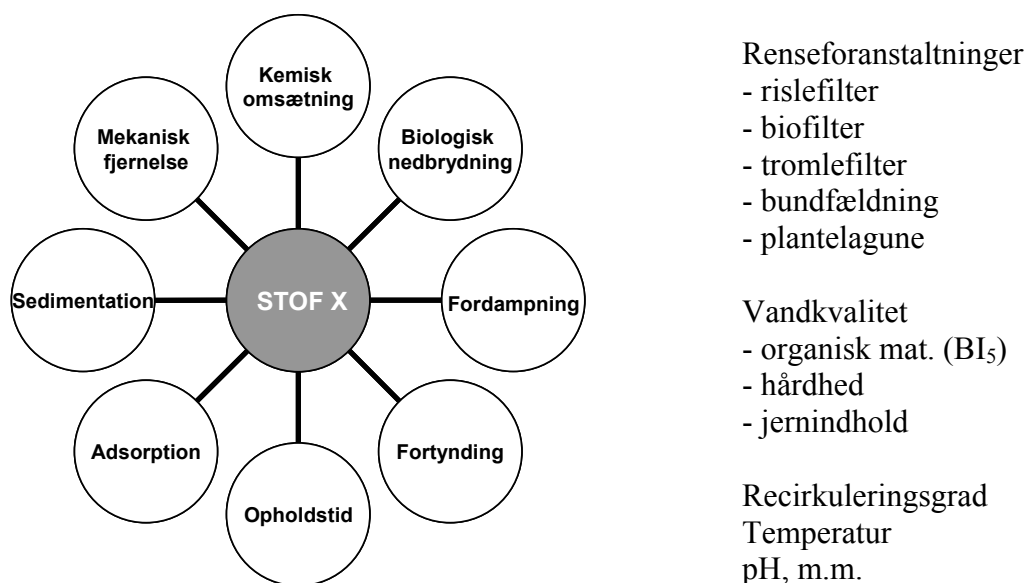
Antibiotika i lave koncentrationer formodes at have en effekt på bakterier – ikke i form af en bakteriocid eller bakteriostatisk effekt, som kræver væsentlig højere koncentrationer, men i form af ændrede fysiologiske/genetiske forhold i de enkelte bakterier – f.eks. udtrykt i form af øget resistens.

I det omfang det var muligt, skulle undersøgelsen omfatte de vigtigste bakterier, som vides at forårsage sygdom hos laksefisk under danske forhold. Derudover blev resistensforholdene også undersøgt hos den dyrkbare fraktion af naturligt forekommende bakterier, for at få nærmere oplysninger om, hvorvidt den naturlige bakterieflora påvirkedes af forholdene i akvakultur.

I løbet af projektperioden implementeredes en ny metode til kvantificering af antibiotika i dambrugsvand. Dette affødte et tillægsprojekt, finansieret af medicinalfirmaerne, der forhandler de pågældende antibiotika, hvor kvantificering af antibiotika i forbindelse med tre behandlinger i det opmålte dambrug blev foretaget.

1.5 Reduktionsrater og modeludvikling

De fleste stoffer, der benyttes på dambrug, forventes i større eller mindre grad at blive omsat inde på dambruget (*intern reduktion*). Denne omsætning eller tilbageholdelse kan tænkes at foregå enten mekanisk i form af mikro-filtrering eller sedimentation, eller kemisk i form af kompleksdannelse, fotonedbrydning og redoxprocesser med metaller og/eller organisk materiale. Visse stoffer vil ligeledes blive nedbrudt mikrobielt, idet de kan indgå som substrat for visse heterotrofe bakterier. Desuden kan fysiske-kemiske processer som for eksempel fordampning og adsorption (overfladebinding) påvirke den interne reduktionsmængde og derved ændre udledningsforløbet (Figur 1.1).



Figur 1.1. Overordnede faktorer der påvirker skæbnen af et hjælpestof der tilføres et dambrug og efterfølgende udledes til recipienten.

Størrelsesordenen af den samlede interne reduktion afhænger blandt andet af opholdstid og rensesforanstaltninger, og påvirkes af fysiske/kemiske parametre som vandtemperatur, pH og indhold af organisk materiale. Disse parameter-afhængigheder for hjælpestofferne formalin, kloramin-T, kobbersulfat og brintoverilte er blevet undersøgt under kontrollerede forsøgsbetingelser. De fundne reduktionsrater kan benyttes i fortyndings-

modellen, hvorved det er muligt at forudsige resulterende udledningskoncentrationer med en større grad af præcision.

Den i fase 1 udviklede fortyndingsmodel er blevet valideret ved forsøg med salt. For et konservativt, inaktivt stof som salt findes der god overensstemmelse mellem målte og forudsagte værdier, da udledningspulsens kun afhænger af fysiske forhold som anlægsdimensionering, fortyndingsgrad og tilbageholdelsestider (Gaikowski *et al.*, 2004).

Den videre bearbejdning af fortyndingsmodellen omfatter reduktionsraterne for de forskellige faser og rensningskomponenter, og forventes dermed at give et mere præcist estimat af udledningsforløbet.

2 Materialer og metoder

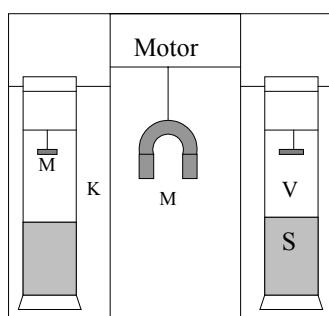
2.1 Stofomsætning i dambrugsvand og sediment

Sedimentforsøg og prøvetagningsteknik

Til bestemmelse af omsætningsrater i sedimentet for formaldehyd, kloramin-T, kobber og brintoverilte er der udført en række kontrollerede laboratorieforsøg.

Omsætningsrater i dambrugsvand og sediment blev undersøgt ved at benytte 50 cm lange plexiglasrør (kajakrør) med en indvendig diameter på 52 mm til prøveudtagning, og efterfølgende tilsætning af hjælpestof (Figur 2.1). Metoden er udviklet til at måle omsætning af næringssalte mellem sediment og vandfasen (Rysgaard *et al.* 1995). Ved prøveudtagning blev røret trykket 10-12 cm ned i sedimentet på et givet sted i en dam (Anneks 1). Vandsøjlen i rørene under forsøgsafviklingen var 20-30 cm.

Bestemmelse af prøvernes homogenitet og metode modifikationer er beskrevet i Anneks 1.



Figur 2.1. Skitse af inkubator med 2 kajakrør, med sediment (S) og vand (V) fra dambrug. Inkubatoren er en rund beholder hvor i kajakrørene kan sættes ned i termostateret vand eller buffer (K). En central magnet (M) trækker en lille magnet rundt i vandfasen i hvert kajakrør, hvorved der skabes en vandcirkulation uden at forstyrre sedimentoverfladen. Stofferne tilsættes forsigtigt med en pipette ned i vandfasen (V).

Omsætningsrater af hjælpestoffer ved forskellige forsøgsbetingelser.

Der blev for formalin, kloramin-T og brintoverilte afviklet forsøgsserier ved hhv. 5, 10 og 14 grader, mens der for kobber blev udført forsøg ved 5 og 10 grader.

Forsøgsserierne omfattede omsætning i vand og sediment ved *in situ* betingelser og kombinationer af 3 pH niveauer, der blev undersøgt ved alle forsøgstemperaturer. Hjælpestoffet blev tilført de enkelte rør og fulgt over et døgn (Anneks 1)

Estimering af omsætningsrater

Reduktionsraternes størrelsesorden og parameterafhængighed er bestemt ved regressionsanalyser. Sedimentets betydning for omsætningen / bindingen er angivet relativt og som absolutte omsætningsrater i forhold til overfladearealet.

2.2 Omsætning i biologiske filtre

Forsøgsopstillinger

Til undersøgelse af reduktionsrater af hjælpestoffer i biologiske filtre, blev der benyttet 2 særskilte forsøgsopstillinger ved DFU i Hirtshals (Anneks 2). Den ene forsøgsopstilling bestod af biofilter og rislefilter fra et fuldskala recirkuleringsanlæg, mens den anden opstilling bestod af seks identiske recirkulerede enheder med mindre biofiltre.



Figur 2.2. Billede af rensekomponenter i recirkuleret anlæg; den høje beholder er biofiltret som er pakket med bioblokke® (t.h). (Se Anneks 2 for detaljer)

Biofilter type

I samtlige forsøg er der benyttet fast medie bioblokke (Figur 2.2). Til hovedparten af forsøgene blev der benyttet koloniserede, aktive biofiltre som kontinuerligt blev forsynet med produktionsvand. I enkelte forsøgsserier blev der benyttet rengjorte biofiltre (Anneks 2).

Hjælpestof-dosering i risle- og biofilter

Der er udført 13 fuldskala forsøg med formaldehyd i forsøgsopstilling 1, mens der i forsøgsopstilling 2 er udført 56 forsøg med tilsætning af de øvrige hjælpestoffer (Anneks 2). Umiddelbart efter tilsætning af hjælpestof ($t=0$) blev der udtaget vandprøver i triplicata til bestemmelse af hjælpestofindhold. Prøveudtagning foregik over 1-4 døgn med intensiveret prøveudtagning det første døgn.

Temperatur

Forsøgene er afviklet mellem 5 -16 °C, med hovedparten af forsøgene ved systemtemperatur på 14,5-15 °C. (Anneks 2).

Organisk belastning

Forud for samtlige forsøg i forsøgsopstilling 1 var der 75-100 kg fisk i produktionsanlægget, som dagligt blev fodret med en fast fodermængde på 1,8 kg. I forsøgsopstilling 2 var der ensartet biomasse i hvert anlæg, og BI5 gradienter blev etableret ved at følge forskellige fodringsprotokoller (Anneks 2). Forud for hvert forsøg er mængden af organisk materiale bestemt som BI₅.

Estimering af omsætningsrater

Reduktionsraterne er bestemt ved regressionsanalyser, og er angivet i forhold til biofiltrets overfladeareal.

2.3 Mekanisk filter

De mekaniske filtre benyttet til disse forsøg bestod af mikrosigter med tre forskellige typer plankton-dug. Maskestørrelse af plankton dugene var hhv. 200 µm, 60 µm og 38 µm (Anneks 3).

Der blev benyttet anlægsvand fra forsøgsopstillingerne med henholdsvis lavt og højt BI₅-indhold. Efter tilsætning af hjælpestoffer blev vandprøverne filtreret gennem de forskellige mikrosigter (Anneks 3).

2.4 Funder Dambrug

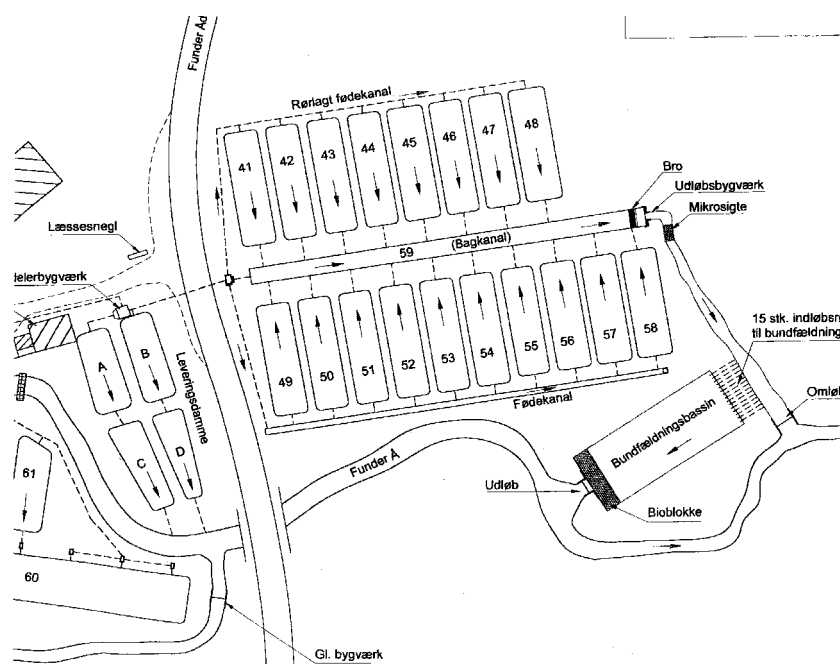
Funder Dambrug blev udpeget til at være det dambrug hvor hovedparten af doseringsforsøgene blev udført. Funder Dambrug er beliggende 5 km vest for Silkeborg, og repræsenterer med sin størrelse og indretning et traditionelt mellemstort ferskvandsdambrug med vandindtag på glat strøm. Der er en relativ kort opholdstid på gennemstrømningsdambruget, idet vandet ikke recirkuleres og dambruget ikke har en plantelagune. De på figur 2.3. angivne bioblokke består af en række nedsænkede bioblokke bagest i bundfældningsbassinet der gennemstrømmes. Opstrøms dambruget ligger to mindre dambrug. Jorddammene på Funder dambrug forsynes af vand fra Funder Å via fødekkanaler.

Undersøgelserne foregik overvejende i dam 41 (Figur 2.3.), hvilket betød, at der blev lavet opmålinger af flow og volumen i dam 41, i bagkanalen samt før og efter mikrosigte, ved bundfældningsbassinets udløb og i Funder Å umiddelbart nedstrøms dambruget. Enkelte doseringsforsøg blev desuden foretaget i dam 48, hvor flow og dimension også blev fastlagt.

I forbindelse med afprøvning af PoolSim, blev der ligeledes foretaget saltforsøg på det nærtliggende Banbjerg Dambrug, som ligger umiddelbart nedstrøms Funder Dambrug. Dette dambrug blev valgt p.g.a. en stor raceway, i hvilken opblandingsforholdene ønskedes belyst.

Feltforsøg

Der blev hovedsageligt benyttet 4 automatiske prøvetagere; ved udløb af behandlingsdammen, i bagkanalen, efter tromlesigten og ved bundfældningsbassinets udløb (Figur 2.3.).



Figur 2.3. Skitse over del af Funder Dambrug.

2.5 Dambrugsmodel og verifikation

Den i fase 1 udviklede fortyndingsmodel (PoolSim Version 2) blev verificeret ved hjælp af saltforsøg på Funder Dambrug (afsnit 2.4). Ved tilsætning af salt og efterfølgende måling af salinitet, $[Cl^-]$ eller ledningsevne, blev modellens konservative prognoser sammenholdt med faktiske, målte værdier. Graden af overensstemmelse siger noget om modellens anvendelighed, når den udelukkende er baseret på hydrauliske forhold.

Modellen er blevet videreudviklet i projektet til blandt andet at omfatte to typer reduktionsudtryk, der således afviger fra den konservative model. Det ene udtryk er et lineært henfaldsforløb (0. orden), hvor reduktionskonstanter fra forskellige kompartments (f.eks. vand/sediment fase, mekanisk og biologisk filter) benyttes. Det andet udtryk angiver et eksponentielt henfaldsforløb (1. orden), hvor ratekonstanten ligeledes kan defineres for en given dam/enhed. Modelforbedringer omfatter desuden muligheden for at lave additiv tilførsel/fjernelse; en funktion som forventes at være nyttig i forbindelse med diskontinuerlig stoffrigivelse – eksempelvis frigivelse af antibiotika ved en længerevarende behandlingssituation.

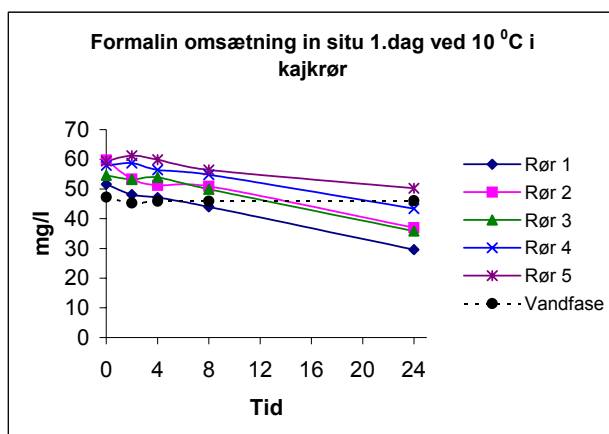
Den nye modificerede model (PoolSim 3A) er blevet valideret ved at sammenholde målte værdier fra doseringsforsøg med alle fire hjælpepestoffer, med de af modellen forudsagte værdi, baseret på de fundne reduktionsrater (Kap. 7).

3 Formaldehyd

Formaldehyds omsætningsrater er blevet undersøgt i laboratoriet, i sediment/vandfasen (kajakrør) og i biofiltre og rislefiltre. I dambruget er der tilsat formaldehyd til en dam og koncentrationsforløbet er fulgt fra dam gennem kanaler og bassiner til udløb i vandløbet. Omsætningsraterne er indlagt i dambrugsmodellen, og de modellerede værdier er sammenlignet med de målte.

3.1 Formaldehyd omsætning i vand/sediment

Der sker en minimal omsætning af formaldehyd i vandfasen, hvorimod omsætningen i dambrugs-sedimentet er betydelig. Omsætningsforløbet er tilnærmelsesvis retliniet indenfor det første døgn, og foregår med samme hastighed i koncentrationsområdet fra 48 til 60 mg formaldehyd/l (Figur 3.1). I kajakrørene omsættes 20 til 30 % af den tilførte formaldehyd inden for 24 timer. (Anneks 1).



Figur 3.1. Formaldehyds skæbne i kajakrør med dambrugsvand og sediment ved *in situ* betingelser (10 °C).

Omsætningen er beregnet som lineære koncentrationsændringer i det pågældende system, som normaliserede værdier i forhold til startkoncentrationen (C_0), og som eksponentielt henfald (Anneks 1). Der er ligeledes beregnet en gennemsnitlig arealspecifik sedimentomsætning, på baggrund af reduktionsforløbet i kajakrørets dimensioner (Tabel 3.1). Sidstnævnte værdi angiver, hvor stor omsætningen er i sedimentet - udtrykt som omsat mg formaldehyd pr m^2 pr time.

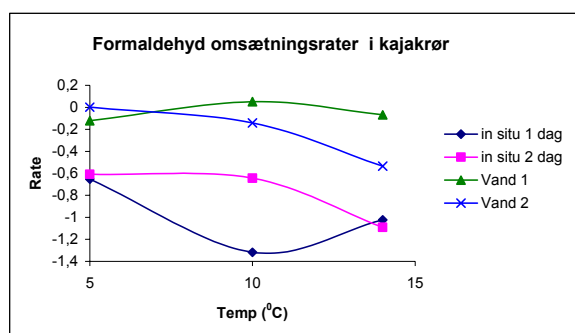
Tabel 3.1. Omsætning af formaldehyd i sediment (*in situ* 1.dag) til anvendelse i dambrugsmodellen.

Temperatur	Lineær reduktionskonstant $mg \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$	procent af $C_0 \cdot h^{-1}$	Arealspecifik reduktion $mg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	Eksp. reduktions rate h^{-1}
5	0,50	1,02	94	0,010
10	0,72	1,32	136	0,016
14	0,57	1,09	108	0,012

Temperaturens betydning for formaldehydomsætningen

Sedimentprøverne blev udtaget på tidspunkter hvor vandtemperaturen var hhv. 5, 10 og 14 grader, og for at begrænse påvirkningen af mikroorganismene blev temperaturen i kajakrørene under inkubationen højst ændret 1 grad. Den langsomste omsætning af formaldehyd foregik ved 5 °C, mens den hurtigste omsætning blev fundet i et af de to sedimentforsøg ved 10 °C.

Der er sandsynligvis en svag stigning i omsætningen¹ med stigende temperatur. Formaldehyds omsætningsrate i sedimentet i forhold til temperaturen er vist i Figur 3.2. Omsætningen i vandfasen er betydelig mindre og ikke direkte korreleret med temperaturen.



Figur 3.2. Omsætningsrater for formaldehyd bestemt som hældningskoefficienter fra lineært henfald – og er angivet i % ændring/time. In situ henviser til omsætning i sediment ved in situ betingelser.

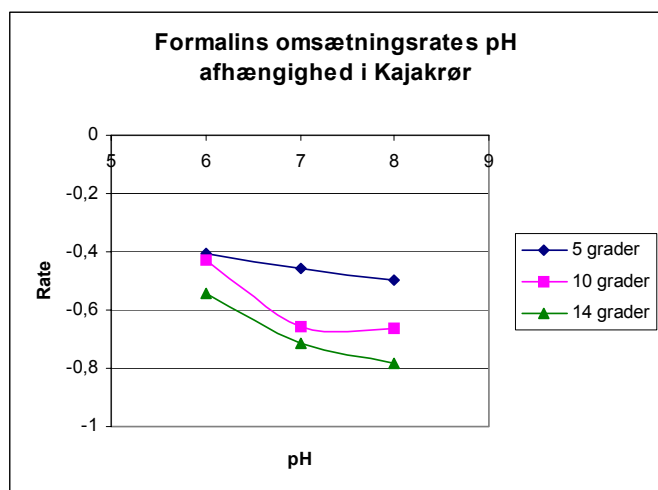
Den største overfladespecifikke omsætning målt ved 10 grader er på $136 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, svarende til en fjernelse på omkring 10 – 15 gram formaldehyd per time i en mellemstor dam (ca. 100 m^2). Beskrives omsætningen eksponentielt, er den maksimale rate 1,6 procent pr. time (tabel 3.1).

Omsætningen i vandfasen er beskeden og ændres ikke markant inden for det målte temperaturinterval. (Figur 3.2)

pH-værdiens betydning for formaldehyd omsætningen

Det generelle mønster er en øget omsætning ved stigende pH (Figur 3.3). Omsætningen ved de 3 pH-niveauer er desuden positivt korreleret til temperaturen. De samlede omsætningsrater fra pH-forsøgene viser konsistente omsætningsrater - alle i intervallet fra 0,4 til 0,8 % pr time, som generelt er en anelse lavere end in situ sedimentforsøgene.

¹ Omsætningen kan beskrives lineært ($C_t = C_0 + A_t$) eller eksponentielt ($C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$), hvor den numeriske værdi af A eller K angiver omsætningsniveauet (se tabel 3.4).



Figur 3.3. Middel reduktionsrater for formaldehyd i sediment, bestemt ud fra forsøg i kajakrør. Ratekonstanterne er angivet i % ændring / time.

Konklusion for formaldehyd omsætning i sediment

Der er fundet en betydelig formaldehyd omsætning i kajakrørene. Hovedparten af formaldehyd omsætningen foregår i sedimentet, og denne omsætning ligger i størrelsesordenen $94 - 136 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Der er en tilsyneladende temperaturafhængighed med stigende omsætning ved stigende temperatur. Måden, hvorpå prøverne er udtaget, udelukker dog ikke, at de observerede værdier kan være påvirket af sedimentets heterogenitet ved prøvetagning. Formaldehydomsætningen er positivt korreleret med pH i intervallet pH 6,0 – 8,0.

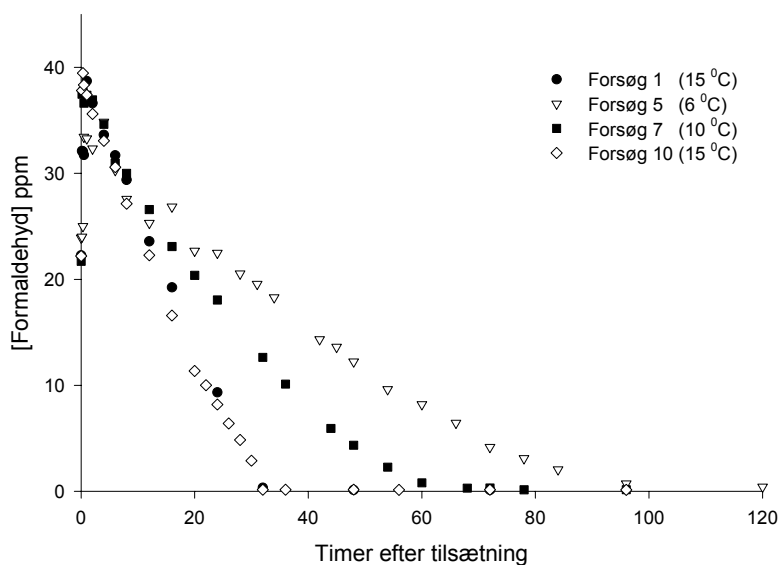
3.2 Formaldehyd omsætning i biofiltre

I samtlige forsøg med formaldehyd tilsætning og efterfølgende cirkulering gennem et biofilter sker der en umiddelbar omsætning af formaldehyd. Omsætningen er tilnærmelsesvis lineær, koncentrationsuafhængig, og følger et 0. ordens henfaldsforløb. Ved tilsætning af formalin opstår der et øget iltforbrug, som ikke alene kan tilskrives nedbrydningen af metanol. Sammenfaldende med tidspunktet for formaldehydreduktionens ophør, falder iltforbruget atter (Anneks 2).

Temperaturafhængig omsætning

Figur 3.4. viser henfaldsforløbet for formaldehyd fra 4 fuldskala forsøg i biofiltre ved forskellige temperaturer. Til hvert forsøg er der doseret 906,7 gram 37,5 % formaldehyd, svarende til en nominel koncentration på 40,0 mg formaldehyd pr liter ved et volumen på $8,5 \text{ m}^3$. Varigheden for en fuldstændig omsætning af formaldehyd ligger mellem 30 og 96 timer og er tilnærmelsesvis retliniet. Omsætningshastighederne er positivt korreleret med vandtemperaturen, med en temperatur-følsomhed - Q_{10} - i størrelsesordenen $3,6^1$.

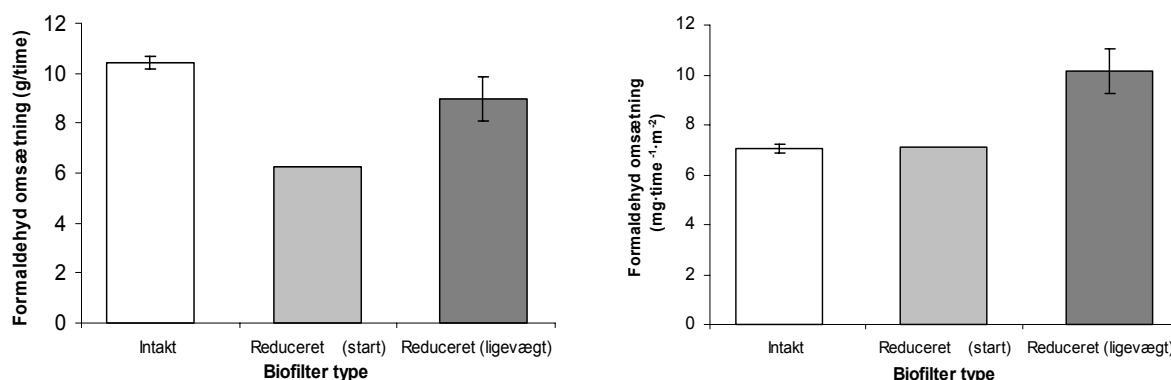
¹ Q_{10} bestemmes som $R_T/R_{(T-10)}$, eller som $Q_{10} = (R_2/R_1)^{10/(T_2-T_1)}$.



Figur 3.4. Resultater fra fire formaldehydforsøg afviklet i fuldskala biofilter i perioden oktober 2002 - juni 2003. Hvert datapunkt angiver middel koncentrationen af formaldehyd ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) baseret på tredobbelt-bestemmelser. For yderligere detaljer se Anneks 2.

Betydning af biofiltrets aktive overflade

Der blev fundet signifikant sammenhæng mellem omsætningshastighed og biofilter-overflade. Dette blev dokumenteret ved at undersøge henfaldsforløbet umiddelbart efter 40 % reduktion i biofilter materialet, og ved at gentage forsøget efter en længere koloniseringsperiode ved samme temperatur (Figur 3.5). Forsøget viste, at omsætningen er bestemt af biofilteroverfladen. Ligeledes ses, at graden af biologisk aktivitet på filteroverfladen påvirker omsætningen, således at øget aktivitet (= øget belastning) fremmer formaldehydomsætningen.



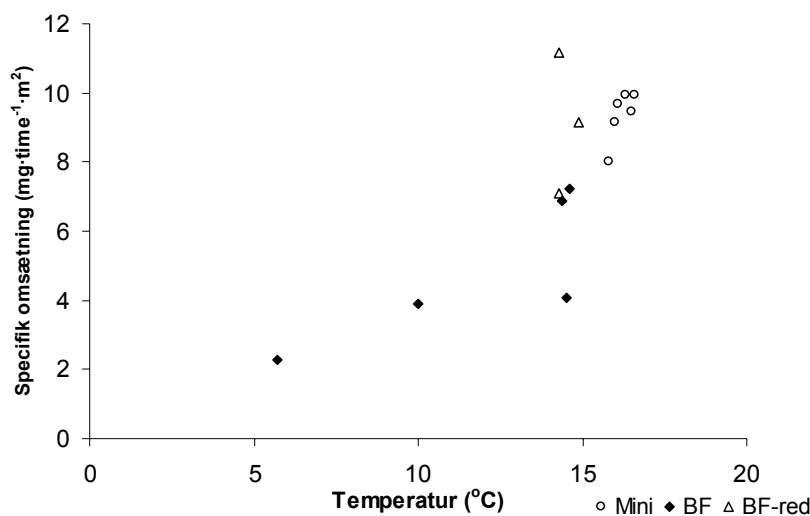
Figur 3.5. Omsætning af formaldehyd i intakte og volumen reducerede biofiltre ved 15 grader. Figur t.v. angiver omsætningshastigheden i g formaldehyd/l, mens figur t.h. angiver overfladespecifik formaldehyd omsætning (i $\text{mg}/\text{time}/\text{m}^2$).

Betydning af organisk indhold

Betydningen af organisk indhold (målt som BI₅) for omsætningshastigheden af formaldehyd blev undersøgt i et forsøg hvor 6 ens anlæg fik tilført forskellig mængde foder. Her blev der fundet en svag positiv sammenhæng mellem BI₅ og omsætningsrater for formaldehyd (Anneks 2).

Overfladespecifik omsætning

De overfladespecifikke omsætninger (angivet i mg·h⁻¹·m⁻²) fundet ved forsøgsopstilling 1 viste en klar temperaturafhængighed. (Figur 3.6). Såfremt værdien fra forsøg 9 undlades, jf. biofiltrets tilstand ved forsøgsstart, ligger de øvrige overfladespecifikke reduktioner ved forsøg ved 14,3-16,1 °C med en middelværdi på 8,88 ± 0,44 mg formaldehyd m⁻²time⁻¹ (n=11).



Figur 3.6. Overfladespecifik formaldehyd omsætning (mg·m⁻²·time⁻¹) fra forsøg udført med forskellige forsøgsopstillinger, temperaturer og biofiltervolumen. Reduktionsrater fra forsøg udført i stort biofilter (F1) er angivet med ♦ (intakt biofilter) og Δ (60 % reduceret biofilteroverflade), mens resultaterne fra forsøgsopstilling F2 er angivet med symbol o. For ovenstående data kan sammenhængen beskrives enten lineært (SR= 0,55·X°C; R²= 0,61) eller eksponentielt (SR= 1,02e^{0,136x°C}; R²=0,78 eller SR= 1,05e^{0,137x°C}; R²=0,90 hhv. med og uden værdi fra forsøg 9).

Følgende ligning beskrive sammenhængen mellem temperatur og overfladespecifik formaldehyd omsætning:

$$SR = 1,05e^{0,137X}$$

hvor SR angiver formaldehydomsætning i mg·m⁻²·time⁻¹, ved x °C.

Konklusion for formaldehyd i biofiltre

Der er vist ved forskellige forsøgsopstillinger at formaldehyd kan omsættes i biologiske filtre. Hastigheden, hvormed denne omsætning forløber, er temperaturafhængig og indikerer således en mikrobiel betinget nedbrydning (Q₁₀ =3,6). Der blev registreret et signifikant iltforbrug i den del af måleperioden hvor der var formaldehyd i anlægget. Omsætningen kan beskrives lineært, og tilsyneladende ikke afhængig af initialdosering (Anneks 2). Den samlede omsætning er positiv korreleret med biofiltrets overfladeareal, og der er fundet en overfladespecifik formaldehyd omsætning i størrelsesordenen 8,9

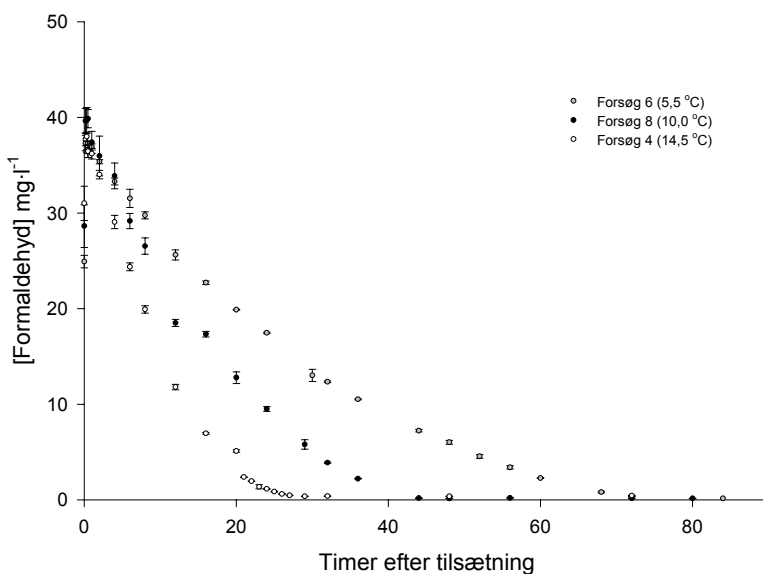
$\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ved $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der er ved tilsætning af 40 og 60 ppm formaldehyd ikke fundet tegn på, at biofiltrets mikrobielle aktivitet påvirkes negativt.

3.3 Formaldehyd omsætning i rislefiltre

Temperaturens betydning for formaldehyd omsætning

Der blev udført fire fuldskala forsøg med tilsætning af 192,0 g formalin (37,5%) til rislefiltre (Anneks 2). Figur 3.7 viser henfaldsforløbet fra tre forsøg udført ved forsøgstemperaturer på hhv. 14,0, 9,5 og 5,5 $^{\circ}\text{C}$. Som ved forsøgene i biofiltrene observeres en signifikant positiv temperaturafhængighed. Ved den højeste temperatur er formaldehydkoncentrationen < 1 ppm efter 22 timer, mens den tilsvarende nedbrydning varer 72 timer ved 5,5 $^{\circ}\text{C}$.

Til forskel fra formaldehyds tilnærmelsesvis lineære henfaldsforløb ved passage gennem biofiltre, elimineres formaldehyd i rislefiltret tilnærmelsesvis eksponentielt (1. ordens henfald). I rislefiltrene kan fordampning af formaldehyd, foruden den mikrobielle nedbrydning, have bidraget til den samlede elimination. Temperatureffekten har samme størrelsesorden som ved formaldehyd omsætning gennem biofiltre. Temperaturafhængigheden i det her givne temperaturinterval er, udtrykt som Q_{10} , lig 2,8.



Figur 3.7. Henfaldsforløb af formaldehyd ved recirkulering gennem rislefilter ved forskellige forsøgstemperaturer. De enkelte datapunkter angiver middelmiddelen af formaldehyd ($n=3$) for en given tid efter dosering af 192,5 g formaldehyd (37,4 %) til forsøgsopstilling F1.

Til bestemmelse af reduktionsfaktorer for formaldehyd i rislefiltre er der estimeret ud fra varigheden fra dosering til restkoncentration er < 1 ppm. Estimatet er således ikke eksakt, da henfaldsforløbet er eksponentielt aftagende, og tilnærmelsen er mere konservativ og således underestimerer ratekonstanten. Den samlede temperaturafhængige omsætning (i mg formaldehyd / m^2 / time) i rislefiltret kan beskrives ved

$$SR = 5,06e^{0,105X}$$

hvor SR angiver den overfladespecifikke formaldehyd omsætning i $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{time}^{-1}$, ved x °C.

Konklusion for formaldehyd omsætning i rislefilter

Kurveforløbet er ensartet for forsøgene afviklet ved forskellige temperaturer, om end ratekonstanten er stærkt temperaturafhængig. Den temperaturafhængige, specifikke omsætningsrate (omsat formaldehyd i $\text{mg}\cdot\text{time}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$), kan ikke umiddelbart kvantificeres, idet fordampningen af formaldehyd sandsynligvis bidrager til den samlede fjernelse. Såfremt den temperaturkorrigerede SR for formaldehyd omsætning i biofiltrene benyttes ($\text{SR} = 1,05e^{0,137XC}$), kan det beregnes, at fordampningen bidrager med 50-60 % af den samlede formaldehyd fjernelse i rislefiltret. Fordampningsraten kunne yderligere beregnes ved f.eks. ekstrapolation af SR baseret på temperatursammenhænge i biofiltre, men dette er ikke gjort, da den mikrobielle aktivitet ikke kan forventes at være identisk i de to filtertyper.

3.4 Reduktionsrater for formaldehyd

I tabel 3.4 er der angivet en række værdier og størrelsesordener for reduktion af formaldehyd fra de forskellige undersøgelser. Værdierne kan benyttes til beregning af intern omsætning på dambrug ved brug af PoolSim (se kap. 7 samt anneks 4 for yderligere beskrivelse).

Tabel 3.4. Oversigt over reduktionsrater for formaldehyd. Omsætningsforløbene er beskrevet som lineære og eksponentielle henfaldsforløb. Lineært henfald er en konstant reduktion angivet som ppm/time eller $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Det eksponentielle henfaldsforløb angiver en procentuel omsætning i forhold til startkoncentrationen.

	Parameter	Reduktionskonstant (lineær)	Reduktionsrate (eksponentiel)	Bemærkning
Henfaldstype		$C_t = C_0 + A_t$	$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$	
Omsætning i vand/sediment (Kajakrør)	Temp.	$A = 1,02 \text{ til } 1,32 \% C_0$ Eller, $A = 94 \text{ til } 136 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$	$K = 0,010 \text{ til } 0,016$ Eks: $K = 0,016$ ved 10°C	Svarende til ca. 0,05 % øget omsætning per grad. Den eksponentielle ratekonstant stiger 0,06 % pr grad
Biofilter	Temp.	$A^* = 1,05 \cdot e^{0,137C}$ Eks: $A = 8,2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}/\text{time}^{-1}$, ved 15°C	Ej angivet (0. orden)	Reduktionskonstanten A^* angives i $\text{mg formaldehyd}/\text{m}^2/\text{time}$; hvor m^2 er biofiltrets overflade.
Biofilter	BI_5	$A^* = 7,9 + 0,9BI_5$	Ej angivet (0. orden)	Gældende for anlæg ved 15°C med $BI_5 \{1,0 - 3,0 \text{ mg } O_2/l\}$.
Rislefilter	Temp.	$A^* = 5,1 \cdot e^{0,105C}$ Eks: $A^* = 14,6 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}/\text{time}^{-1}$, ved 10°C	$K^* = 0,02 \cdot e^{0,134C}$ Eks: $K^* = 0,076$ (7,6 % reduktion/time) ved 10°C	Reduktionskonstanten A^* angives i $\text{mg formaldehyd}/\text{m}^2/\text{time}$; hvor m^2 er rislefiltrets overflade.
Andre oplysninger / øvrige undersøgelser	Rislefilter og doseringsmængde	$A^* = 0,233X$ Eks: $A^* = 9,32 \text{ gram}/\text{m}^3/\text{time}$ ved 40 ppm formaldehyd		Reduktionskonstanten A^* angives i $\text{gram formaldehyd}/\text{m}^3/\text{time}$; hvor m^3 er rislefiltrets volumen. X er $[\text{formaldehyd}]_{\text{start}}$ (efter Dickerson, 1950)

3.5 Formaldehydforsøg i Funder Dambrug

Dam 41 blev anvendt til forsøget (Figur 2.4). Vandstanden i dam 41 blev sænket til det halve (jf. normal doseringspraksis), hvorefter der blev tilsat 10,0 liter 37 % formaldehyd. Den første prøve blev taget fra det øjeblik vandet begyndte at løbe ud fra dammen igen. Efterfølgende blev der opsamlet prøver hver 10. minut i fire timer, derefter med 30 minutters interval. (Anneks 4). Der blev ikke fundet formaldehyd i indløbsvandet under forsøget (anneks 4.). Dam 41 havde en volumen på 60 m^3 , og en gennemstrømning på 5,35 l/s.

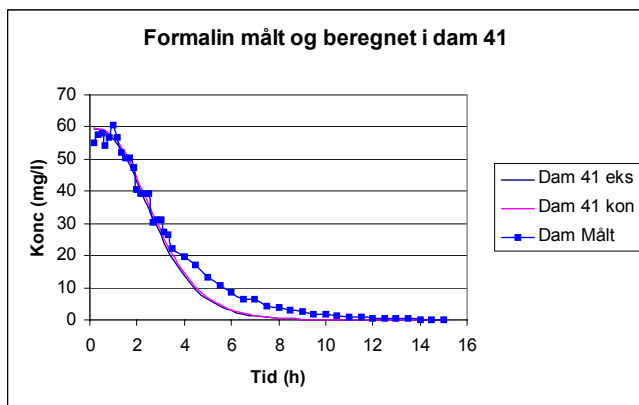
Modelbetingelser

Dammen er opdelt i 4 sektioner, hver med startkoncentration på 59,6 mg formaldehyd per liter. Bagkanalen er opdelt i 9 afsnit og bundfældningsbassinet i 5 afsnit. Vandets

pH var 7,0 og vandtemperaturen 11 °C. I modelberegningen er der anvendt de reduktionsfaktorer, som blev fundet ved sedimentforsøgene for formaldehyd ved 10 °C.

Resultater

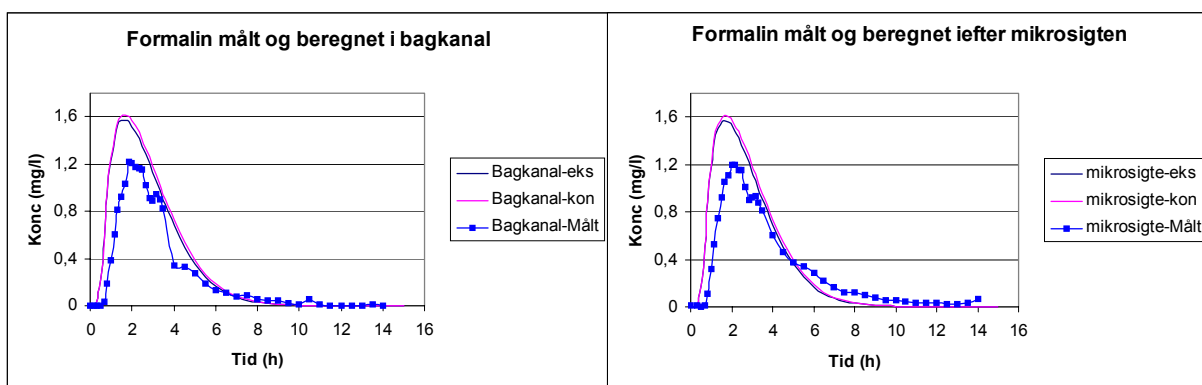
Den kalkulerede startkoncentration på 59,6 mg /l, er i god overensstemmelse med de målte værdier efter forsøgets start (Anneks 4).



Figur 3.8. Målt og modelberegnet formaldehyd koncentrationsforløb i dam 41, Funder Dambrug. Modelberegning for konservativt forløb og med en reduktionsrate på 0,0155. Se tekst for yderligere forklaring.

Koncentrationsforløbet for de målte værdier i dam 41 er stabilt den første time hvor der kun tømmes en lille masse ud på grund af at flowet først skal opbygges (Figur 3.8). Derefter aftager koncentration eksponentielt ($y = 98,662e^{-0,4343x}$, $R^2 = 0,9904$) de næste 14 timer.

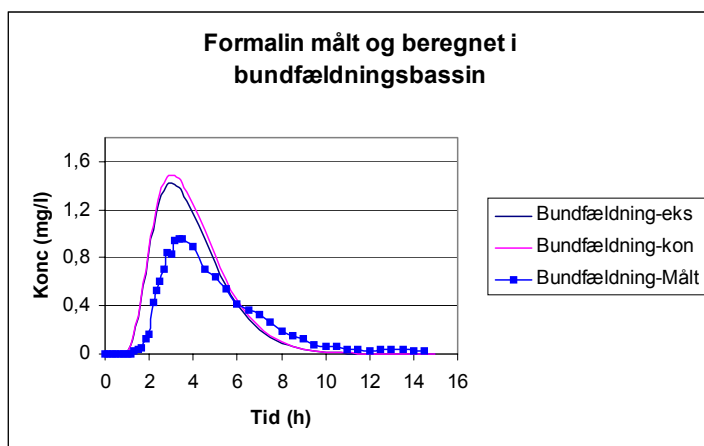
De beregnede kurveforløb (uden reduktion og med eksponentiel reduktion på 0,0155/time) afviger minimalt fra hinanden. Disse forløb underestimerer koncentrationen fra 3,5 time efter dosering, i forhold til de målte værdier. Det skyldes at modellen regner med et konstant flow. Den mængde formaldehyd der tømmes langsomt ud i starten i forhold til modellen må nødvendigvis tømmes ud senere, og det er det der bliver synligt i kurvernes nedre forløb.



Figur 3.9. Målt og modelberegnet formaldehyd koncentrationsforløb i bagkanal (t.v.) og efter mikrosigten (t.h) på Funder Dambrug.

For bagkanalen måles maksimal koncentration efter 2 timer på 1,25 mg/l, mens modellen forudsiger en maksimal koncentration på 1,6 mg/l (Figur 3.9).

For målingerne efter mikrosigten gør samme forhold sig gældende; de reelle koncentrationmaksima er lavere end modellens, men med fælles kurveforløb (Figur 3.9). Der er ingen tegn på, at mikrosigten reducerer formaldehydindholdet. I forhold til bagkanalen er der kun tale om en mindre fortynding, som skyldes volumen mellem målepunkterne før og efter mikrosigten.



Figur 3.10. Målt og modelberegnete formaldehyd koncentrationsforløb i bundfældningsbassin på Funder Dambrug.

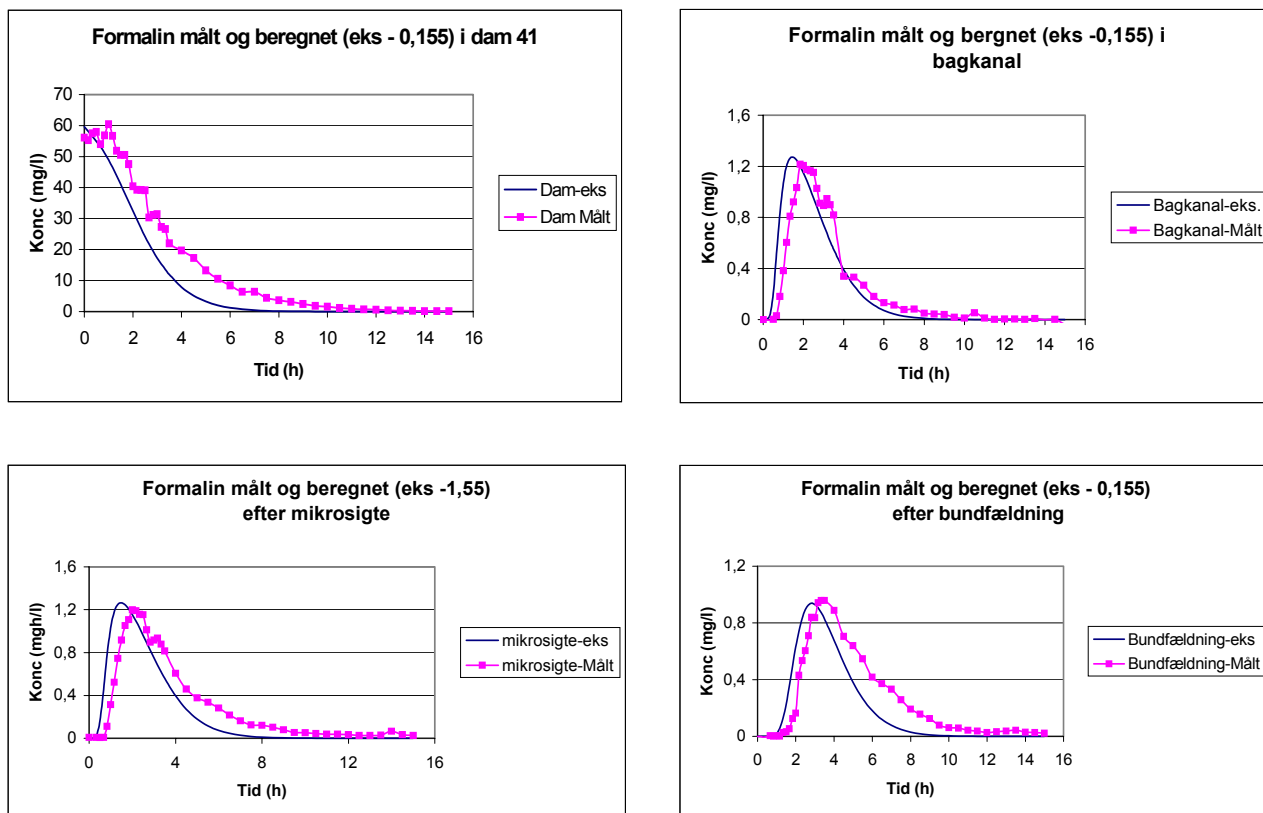
I bundfældningsbassinet stiger formaldehyd koncentrationen efter 2 timer, og toppe efter knap 4 timer for derefter at klinge eksponentielt af de følgende 6 timer (Figur 3.10). Maksimal koncentrationen måles til 0,96 ppm formaldehyd, som er ca. 40 % lavere end den af modellen forudsagte max-værdi på 1,5 mg/l. Kurveforløbet for de to modeller afviger svagt, idet den interne omsætning skinner igennem. Begge forløb begynder lidt tidligere og klinger hurtigere af end for det målte koncentrationsforløb.

Overensstemmelse mellem modellerede og målte værdier

Generelt giver de modellerede kurver for høje max-værdier i forhold til de målte, hvilket kunne tyde på, at der fandt en omsætning sted, som ikke er belyst i kajakrørforsøgene. Ved at beregne arealet under kurverne i Figur 3.9 og 3.10 findes det samme forhold mellem arealet for det beregnede og det målte areal, hvilket kunne tyde på en regelbunden omsætning. I dammen var der også en omsætning før vandet begyndte at løbe ud igen. En medvirkende faktor kan være et omsætningsbidrag relateret til fiskene, som denne undersøgelse ikke har kvantificeret.

Figur 3.11 viser resultatet af en ny modellering, hvor den eksponentielle reduktionsrate er ændret til 0,155. Det beregnede henfaldsforløb begynder hurtigere end det målte, da der nu er en større eksponentiel omsætning. Hædningsforløbet er identisk for de to kurver. For bagkanalen og mikrosigten fås nu et ensartet forløb mellem de beregnede og målte kurver. Dog vil de beregnede være lidt tidsmæssig forskudt, som forklaret ved dammen (Figur 3.11 b,c). De maksimale værdier er de samme og arealerne under kurverne er ens.

For bundfældningsbassinet gør det samme sig gældende som for mikrosigten, med ensartet kurveforløb for koncentrationerne, og hvor masserne også er ens for de målte og de modellerede værdier (Figur 3.11 d). De målte værdier er tidsmæssig forsinket med ca. 20 minutter i forhold til de modellerede. I vandløbet bliver udløbsvandet fra bundfældningsbassinet fortyndet yderligere 3,7 gange.



Figur 3.11. Sammenligning af modelberegnete og målte koncentrationer af formaldehyd ved tilsætning af 10,0 liter formalin i dam 41 på Funder dambrug.

3.6 Diskussion af formaldehyd omsætning

Reduktionsrater – størrelsesordener og parametersammenhæng

I afsnit 3.1 - 3.3 er formaldehyds omsætning beskrevet i henholdsvis dambrugsvand og sediment, i biologiske filtre og i rislefilter. En række fællestræk karakteriserer denne nedbrydning, der forløber umiddelbart efter tilsætning. En betydelig del af omsætningen foregår mikrobielt, hvor den biologiske aktivitet især er påvirket af temperaturforhold. Den mikrobielle aktivitet er substratafhængig (i det målte interval), det vil sige, at omsætningen foregår med en konstant hastighed så længe formaldehyd koncentrationen er tilstrækkelig høj (Newman, 1995). Den samlede aktivitet er korreleret med kontaktfladens størrelse, og betinget af den mikrobielle aktivitet.

De overfladespecifikke reduktionsrater fundet i sedimentforsøgene er flere størrelsesordener højere end værdierne i biofilterne. Dette kan være et reelt forhold, men generelt omsættes stoffet i sedimentet ikke kun i overfladen men diffunderer langsomt ned,

hvorved der involveres mere og mere sediment i omsætningsprocessen. Hvor meget sediment, der deltager i omsætningen, er afhængig af formaldehyds diffusionshastighed i kajakrørene. Formaldehyd kan ligeledes indgå i en række redoxprocesser, hvor det både kan reduceres til metanol, CO_2 og H_2O_2 , oxideres til myresyre eller indgå i polymerer af forskellig karakter, hvilket kan være tilfældet i sedimentforsøgene. Almindeligvis kan det forventes, at den arealspecifikke omsætning vil være højere end, hvad der måles i biofiltrene.

Ud fra de dokumenterede omsætningsrater i biofiltre kan der til enhver given behandlingssituation dimensioneres et biofilter der omsætter formaldehyd over en fastlagt tid. Dette er nærmere beskrevet med eksempler i afsnit 7.3.

Forbehold vedrørende reduktionsrater

Den koncentrationsafhængige stofomsætning er ikke tilstrækkeligt belyst ved stærkt fortyndede opløsninger, hvorfor de benyttede værdier til dambrugsmodellen kan være usikre. Dammens sediment varierer betydeligt, dels i løbet af året og dels i forbindelse med fiskebestand og biomasse og ved tømning for fisk. Denne heterogenitet, som også vil være indenfor den enkelte dam, vil give anledning til varierende omsætningsrater. Rationalet for prøveudtagning var ud fra hensyn til den mikrobielle biomasse og tilpasning til in situ forsøgsbetingelser. Det giver problemer, når effekten af temperaturen skal vurderes, da sedimentforholdene og vandets sammensætning vil variere gennem sæsonen, og for sedimentets vedkommende også inden for den dam prøverne er taget i (se Anneks 1).

Forsøgene med biofiltrene omfatter ikke betydningen af bakterie podning eller typen af biofilm materiale (glas, sand, sten, keramiske elementer, plastgranulater etc.), og det må anses, at de fundne rater ikke nødvendigvis er almengyldige (Wheaton *et al.*, 1994). Det kan således tænkes, at der kan forekomme såvel højere som lavere omsætningsrater i andre anlæg.

Den overfladespecifikke formaldehydomsætning målt i rislefiltre angiver en temperaturafhængighed som både kan være mikrobiel og fysisk betinget. En anderledes dimensionering vil sandsynligvis ændre graden af fordampning i forhold til de fundne værdier.

Overensstemmelse mellem målte og beregnede formaldehydkoncentration på dambrug

Omsætningen af formaldehyd i dambruget kan ikke forklares ud fra de reduktionsrater, der er fundet i sedimentforsøgene (kajakrør). Disse reduktionsrater afviger ikke meget fra den konservative model, og ligger væsentlig under de målte værdier. Den interne omsætning er statistisk signifikant og kan beskrives med en eksponentiel reduktion på 15,5 % gennem hele dambruget.

Uoverensstemmelsen kan skyldes, at størrelsesordenen af fordampningsbidrag og fotoneedbrydning af formaldehyd ikke er kendt i dambruget. I rislefilterforsøgene kunne fordampningen være en væsentlig forklaringsfaktor for reduktionen af formaldehyd. Desuden kendes betydningen af tilstedeværelsen af fisk i dam og bagkanal for formaldehydomsætningen ikke. Modellen kan kun tage højde for kendte omsætningsrater.

Øvrige relevante undersøgelser vedrørende formaldehyds omsætning

Formaldehyd er for nyligt beskrevet i en række økotoxikologiske oversigtsrapporter og artikler, uden der er inddraget størrelsesorden på omsætningen i det akvatiske miljø (Hohreiter & Riggs, 2001, OECD, 2002 og Janus & Posthumus, 2002).

Til trods for, at formaldehyd nærmest er et universelt hjælpestof til fiskeopdræt, og har fundet anvendelse gennem flere årtier, er der lavet ganske få undersøgelser, der berører formaldehyds omsætning og skæbne i forbindelse med akvakultur (Madsen *et al.*, 2000; Sortkjær *et al.* 2000; Keck & Blanc, 2002), se Boks 3.1.

Ribe Amt lavede en mindre feltundersøgelse i 2002, hvor vandanalyser på og nedstrøms et dambrug i forbindelse med en formaldehydbehandling indikerede en minimal intern omsætning (Ribe Amt notat, 2002). Dette er i modsætning til Funder Dambrug, hvor der var en betydelig omsætning. Forskellen kan skyldes forskelle i dambrugenes indretning, flow og doseringsform samt fysisk/kemiske parametre, og er ikke et udtryk for, at der ikke finder en egenomsætning sted.

Boks 3.1: Udvalgte undersøgelser vedrørende formaldehydomsætning

1) Metoder til reduktion af formaldehydindholdet i spildevand er beskrevet i en ældre undersøgelse, hvor forskellige rislefiltre afprøves (Dickerson, 1950). Ud fra disse tal kan der ekstrapoleres omsætningsrater på ca. 10 gram formaldehyd pr m^3 – svarende til ca. $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Omsætningsraterne var en anelse højere end nærværende undersøgelse, og er ikke direkte sammenlignelige da undersøgelsen var baseret på industrispildevand.

2) I en undersøgelse af formaldehyds parasiticide effekt, dokumenterede Madsen *et al.* (2000), at virkningsgraden aftog når der benyttedes biofiltre i forhold til behandlinger udenom biofiltret. Det påpegedes at formaldehyd angiveligt absorberes eller nedbrydes i biofiltret, om end der ikke blev angivet rater til yderligere understøttelse af dette (Madsen *et al.*, 2000).

3) Melin & Ødegård (2000) undersøgte sammenhænge mellem loading rate og reduktionsrater for en række organiske ozonerede biprodukter – herunder formaldehyd. Resultaterne viste, at formaldehyd omsættes hurtigt og effektivt (80-90 % inden for 30 minutter) med rater¹ op til $16 \text{ mg formaldehyd} \cdot \text{time}^{-1}$. Forsøgene er imidlertid ikke umiddelbart sammenlignelige, idet formaldehyd koncentrationerne ved forsøgene var en faktor 1000 lavere end i nærværende undersøgelse.

4) Glancer-Soljan *et al.* (2001) beskrev mikrobiel, heterotrof oxidation forårsaget af bakteriestammer af *Pseudomonas putida* m.fl. samt og gær- og skimmelsvampe *H. polymorfa* og *C. boydii*.

5) Bech og Sørensen (1989) målte et korresponderende iltforbrug i biofilmreaktor hvor der blev tilsat formaldehyd. Der isoleredes *Pseudomonas putida* bakterie, som angiveligt katalyserer oxidationen af formaldehyd. Der blev ikke angivet eksakte omsætningsrater for formaldehyd.

3.7 **Perspektiver for nedbringelse af formaldehyd-udledning fra dambrug**

Betydende reduktionsfaktorer

Som skitseret i Figur 1.1 i kapitel 1, påvirkes den miljømæssige skæbne for et givent stof af en række faktorer hvis indflydelse er direkte relateret til det pågældende stof, mens andre er almenlydige.

Denne undersøgelse har, gennem laboratorie- og feltforsøg, dokumenteret reduktion af formaldehyd. Reduktionen foregår i vand og sediment, og forekommer således i damme, bagkanal og bundfældning, samt i rislefilter og i biologisk filter.

Modelkørsler med PoolSim (afsnit 7) har ligeledes synliggjort hvilke ”håndtag” (reduktions-faktorer), der med fordel kan drejes på, når udledningen ønskes reduceret. Her gælder det som en grov tommelfingerregel at der er ligefrem proportionalitet mellem maksimal udledningskoncentration og

- reduktion af vandudledning fra en behandlet dam
- doseringsmængde (doseringsvolumen og koncentration)
- tilgængeligt overfladeareal
- størrelsen af biofilter / rislefilteranlæg
- øget opholdstid eventuel ved recirkulering eller ved plantelaguner
- doseringsvarigheden

Ovenstående giver anledning til en lang række anbefalinger, der, såfremt de er praktisk mulige, vil reducere såvel det samlede forbrug som den maksimale udledte stofkoncentration. De angivne forhold kan få en synergistisk effekt, idet en øget opholdstid vil medføre en øget intern omsætning grundet abiotiske og biotiske processer.

Såfremt en behandlet dam tømmes langsommere, ved brug af intern recirkulering, virker det pågældende hjælpestof over en længere periode, hvorved den desinficerende virkning nødvendigvis må øges. Dette vil sandsynligvis betyde at doseringsmængden kan nedskæres.

Anbefalinger

Biofilter

Med kendskab til den overfladespecifikke formaldehyd omsætning ved forskellige temperaturer, kan et biofilter af en given størrelse belastes med en given mængde formaldehyd. Eksempelvis vil et biofilter med et overfladeareal på 150.000 m² teoretisk have følgende kapacitet til at omsætte formaldehyd (tabel 3.4):

$$\begin{aligned} 5^{\circ}\text{C} &= 310 \text{ gram formaldehyd pr. time} \\ 10^{\circ}\text{C} &= 620 \text{ gram formaldehyd pr. time} \\ 15^{\circ}\text{C} &= 1230 \text{ gram formaldehyd pr. time} \end{aligned}$$

Dette vil, lettere forenklet betyde, at formaldehydholdigt vand skal fremføres med en hastighed der sikrer at $\text{flow} \cdot \text{konc} \cdot \text{tid}$ (*tilførselsmængde*) ikke overstiger biofiltrets omsætningskapacitet.

Er der behandlet med 50 ppm formaldehyd i en 100 m^3 kanal, som gennemstrømmes af 10 l/s, vil der maksimalt tilføres $50 \text{ g/m}^3 \cdot 10 \text{ l/s} \cdot 3600 \text{ s/time} = 1800 \text{ g}$ formaldehyd pr time.

Sker en tilsvarende behandling med 50 % reduceret vandafledning vil maksimalt 900 g formaldehyd blive tilført pr time, hvilket vil omsættes fuldstændigt i biofiltret ved 10 og 15 grader, mens der ved 5 grader vil ske en delvis omsætning og fortynding med resulterende lav udledning.

Ved recirkulering over et mindre biofilter under behandling, kan recirkuleringsgraden og opholdstiden øges, hvorved den interne omsætning øges og en mindre formaldehyd mængde udledes.

Rislefilter

Ved at recirkulere vandet fra en behandlingsdam over et rislefilter vil formaldehydmængden reduceres. Forsøgene har vist at den største omsætning (mikrobielt og ved fordampning) sker i rislefiltere, og tillige opnås en positiv effekt ved beluftning. Samtidig giver den øgede opholdstid ved lokal recirkulering basis for en mindre doseringsmængde.

Recirkulering

Når vandet recirkuleres, udledes der en mindre stofmængde pr tid. Graden af recirkulering er omvendt proportional med udledningskoncentration $U_{\max}$; jo større grad af recirkulering desto lavere $U_{\max}$. Dette vil ske uanset om der foregår en egenomsætning eller ej. Såfremt den interne omsætning er beskeden, eksempelvis med halveringstider på >12 timer, vil bidraget fra egenomsætning ikke have en umiddelbart stor effekt på den maksimale udledningskoncentration – $U_{\max}$ -, idet denne indtræder i løbet af få timer (7.4.). Den samlede udledning af formaldehyd vil være et produkt af opholdstid og omsætningshastighed, og kan således beregnes i den givne behandlingssituation.

Ændret dosering

Ved behandling af flere damme skal dette ske tidsforskudt, hvorved udledningsmaksima reduceres. Når en dam skal desinficeres, gælder det om at reducere vandvolumen mest muligt. Dette gøres med hensyntagen til fiskenes velbefindende. Doseringsmængden er direkte proportional med den maksimale udledningskoncentration. Ved at sænke vandstanden ved dosering sker der efterfølgende en fortynding, og en regelmæssig gennemstrømning i dammen indstilles først efter et vist tidsrum. Dette har den fordel at der afledes relativt mindre i begyndelse, hvor vandet er mest koncentreret inden fortynding fra fødekanalen.

Det kan ligeledes være en mulighed at dosere over en længere periode. Dette kan være aktuelt i de situationer, hvor der ikke kan recirkuleres (hvor dambruget ikke kan tilbageholde vandet) tilstrækkeligt. Herved mindskes pulsforløbet, og fiskene eksponeres for formaldehydet i længere tid.

Plantelagune

En plantelagune vil bidrage med en yderligere opholdstid, og i og med, at der finder en egenomsætning sted, vil den øgede opholdstid bevirke, at den samlede interne omsætning stiger.

Alternative hjælpestoffer

Formaldehyd er ugunstigt, rent arbejdssikkerhedsmæssigt. Substitueret med mere skånsomme hjælpestoffer som brintperoxider har vundet indpas visse steder, men grundet den mere usikre dose-respons kan en fuldstændig erstatning ikke forventes i overskuelig fremtid.

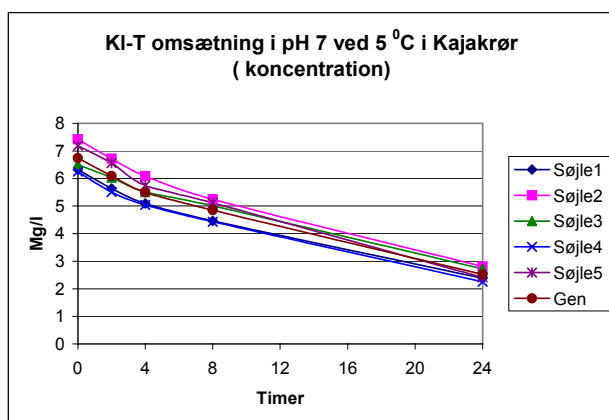
Fra ovenstående kan det konkluderes at formaldehyd kan nedbrydes mikrobielt, og hastigheden hvormed dette forløber, afhænger af en række faktorer, hvoraf tid, temperatur og tilgængeligt overflade tilsyneladende udgør de væsentligste.

4 Kloramin-T

Kloramin-T omsætningsrater er blevet undersøgt i laboratoriet i sediment/vandfasen (kajakrør) og i biofiltre og mekaniske filtre. I dambruget er der tilsat kloramin-T til en dam og til udløbet af bagkanalen og koncentrationsforløbet er fulgt. Omsætningsraterne er indlagt i dambrugsmodellen, og de modellerede værdier er sammenlignet med de målte. Der er opstillet scenarier, hvor effekten af forskellige rensningsforanstaltninger er indregnet i modelberegningerne

4.1 Kloramin-T omsætning i vand/sediment

Omsætningen af kloramin-T i dambrugsvand er relativ begrænset, mens omsætningen i dambrugssedimentet er betydelig, og i størrelsesorden mindst 10 gange større. Omsætningsforløbet er kurvliniær (2-faset), med en høj initial omsætning som efterfølgende afflader. I de doserede mængder omsættes op mod 75 % af den samlede kloramin-T mængde i kajakrørene inden for det første døgn (Figur 4.1). Tilsætning af kloramin-T reducerer iltforbruget med 50-70 %, hvilket indikerer at kloramin-T har en hæmmende effekt på den mikrobielle aktivitet.



Figur 4.1. Eksempel på kloramin-T omsætning i dambrugssediment, målt over 24 timer i kajakrør.

Omsætningen er beregnet som lineære koncentrationsændringer i det pågældende system, som normaliserede værdier i forhold til startkoncentrationen (C_0), og som eksponentielt henfald (Anneks 1). Der er ligeledes beregnet en gennemsnitlig arealspecifik sedimentomsætning på baggrund af reduktionsforløbet i kajakrørets dimensioner (tabel 4.1). Sidstnævnte værdi angiver, hvor stor omsætningen i sedimentet er - udtrykt som omsat mg kloramin-T pr m^2 pr time.

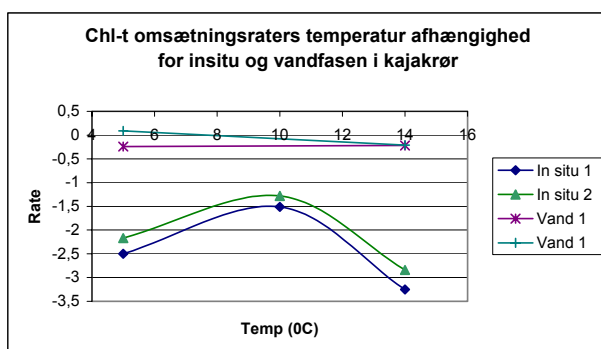
Tabel 4.1. Omsætning af kloramin-T i sediment (*in situ* 1.dag) til anvendelse i dambrugsmodellen.

Temperatur	Lineær reduktionskonstant $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	procent af $C_0\cdot\text{h}^{-1}$	Arealspecifik reduktion $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$	Eksp. reduktions rate h^{-1}
5	0,24	2,50	45,8	0,041
10	0,18	1,51	34,4	0,019
14	0,48	3,25	89,5	0,038

Temperaturens betydning for kloramin-T omsætning

Der er en svag omsætning i vandfasen, som ikke er temperaturafhængig. Omsætningen, som overvejende foregår i sedimentet er ikke direkte korreleret med temperaturen (Figur 4.2). I forsøgene findes de største reduktionsrater ved prøveudtagning og inkubation ved 5 og 14 grader, mens forsøgsserierne ved 10 grader udviser nedsat omsætning. De laveste reduktionsrater er således 1,5 % af start koncentrationen, svarende til en overflade specifik omsætning på knap 35 mg kloramin-T pr m^2 pr time.

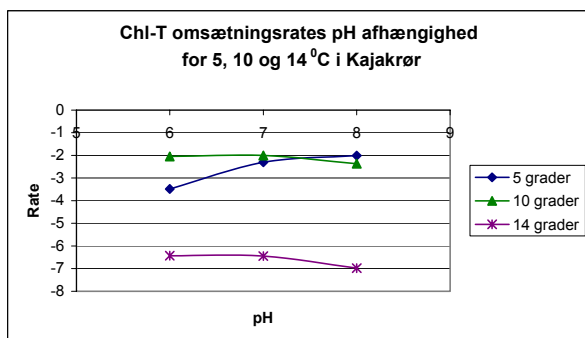
Sedimentforsøgenes omsætningsrater målt ved gentaget forsøg med det samme sediment på andendagen ligger på 85-87 % af værdierne fra dag 1, hvilket kunne indikere en vis mikrobiel hæmning og/eller reduktion af oxiderbart materiale (Anneks 1).



Figur 4.2. Sammenhæng mellem normaliseret omsætningsrate (% af C_0) for kloramin-T i vand og dambrugssediment. For begge type målinger er forsøgene gentaget (dag 1) efter 24 timer (dag 2).

pH-værdiens betydning for kloramin-T omsætning

Reduktionsraterne for sedimentforsøgene er uafhængig af pH, og antager samme størrelsesorden ved in situ forsøg ved 5 og 10 grader. Forsøgene udført ved 14 grader har derimod væsentlig højere reduktionsrater (Figur 4.3).



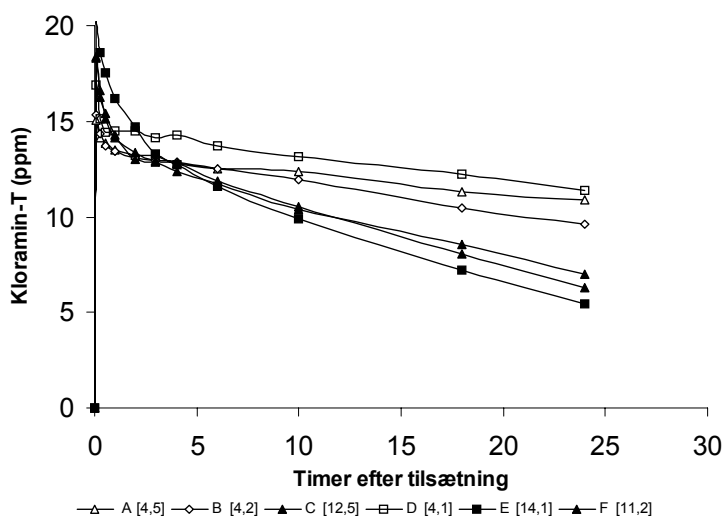
Figur 4.3. Sammenhæng mellem omsætningsrate for kloramin-T og pH i kajakrør.

Konklusion for kloramin-T omsætning i vand/sediment

Der sker stort set ingen omsætning i vandfasen, og der er ingen temperaturafhængighed. I sedimentet sker der en betydelig omsætning af kloramin-T, som kan beskrives ved et eksponentielt henfald med reduktionsrater på 1,9 til 4,1 % i timen. Den overfladespecifikke reduktion, målt i kajakrør, ligger i størrelsesordenen 35 til 90 mg kloramin-T pr m^2 pr time. Omsætningen er pH uafhængig og øges med stigende temperatur, om end denne sammenhæng ikke er entydig. Sedimentprøvernes beskaffenhed har betydning for de fundne rater. Kloramin-T påvirker den mikrobielle aktivitet idet iltforbruget reduceres med op til 70 %.

4.2 Kloramin-T omsætning i biofiltre

Der sker en moderat reduktion i mængden af kloramin-T, når denne tilsættes et biofilter under fuldkommen recirkulering. Der observeres ikke ændring i mikrobiel aktivitet, målt som relativ iltmætning før, under og efter dosering. Reduktionsforløbet er karakteriseret ved en momentan reduktion, efterfulgt af en eksponentiel aftagende reduktion (Anneks 2). Reduktionsforløbet er afhængigt af anlæggets organiske belastning forud for forsøgene, her målt som BI_5 ved doseringsstart.



Figur 4.4. Kl-T henfaldsforløb i aktive biofiltre med lav (åbne symboler) og høj (lukkede symboler) BI_5 . Værdier i parentes ved symbol angiver BI_5 i $mg\ O_2/l$.

Figur 4.4. viser henfaldsforløb af kloramin-T, hvor der ved lav BI_5 (ca. 4 mg O_2/l) er en koncentrationsreduktion på $0,140 \pm 0,01$ mg kloramin-T /liter/time, sammenlignet med $0,374 \pm 0,07$ mg kloramin-T /liter/time ved høj BI_5 . (ca. 12 mg O_2/l).

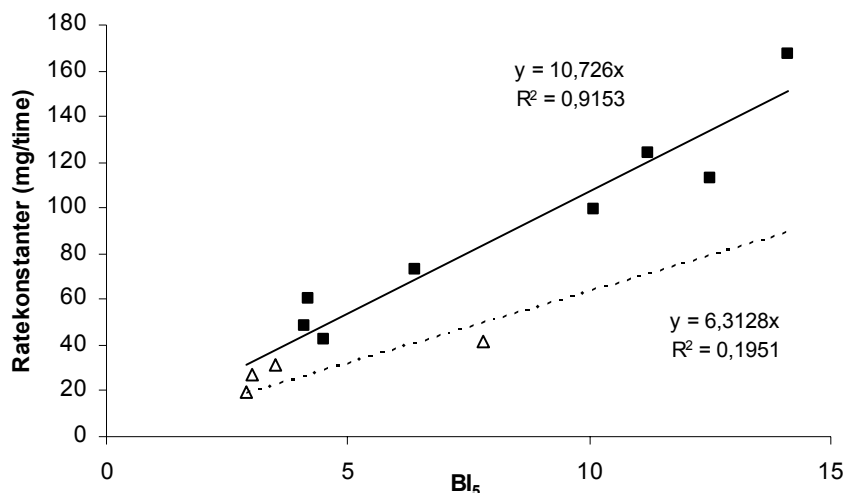
Sammenhæng mellem BI_5 og reduktionsraten af kloramin-T

Forsøgene i rene og koloniserede biofiltre viste, at der var en signifikant sammenhæng mellem anlæggets indhold af organisk materiale, målt som BI_5 , og den hastighed, hvor med kloramin-T reduceres. Figur 4.5. gengiver denne sammenhæng fra samtlige forsøg med kloramin-T i biofiltre.

Ved dosering til aktive biofiltre ved 15 grader C gælder således:

$$R_{kl-T} = 10,7X$$

hvor R_{kl-T} er ratekonstanten (mg kloramin-T/time· per BI_5 enhed), og X er BI_5 (mg O_2/l). Det vil eksempelvis betyde at der omsættes 21,4 mg kloramin-T i timen ved en BI_5 på 2 mg O_2/l i den pågældende forsøgsopstilling.



Figur 4.5. Kloramin-T reduktionskonstanter (mg/time) fra fire kontrollforsøg med rene biofiltre (△) og otte forsøg med aktive biofiltre (■) ved forskellig stofbelastning. Ratekonstanterne er fremkommet ved lineær regression ($t=1/2$ 24 timer) og omregnet til total mængde kloramin-T per time.

Den overfladespecifikke reduktionsrate (SR) i de aktive biofiltre er bestemt ved

$$SR_{\text{Biofilter}} = 320 \mu\text{g kloramin-T}/(\text{time} \cdot \text{m}^2) \text{ per } BI_5 \text{ enhed}$$

Omsætningen i selve biofilmen kan teoretisk estimeres ved at beregne omsætningsdifferencen mellem aktive biofilteranlæg og nye biofilteranlæg. I dette tilfælde er den overfladespecifikke reduktion i biofilmen ca. 130 $\mu\text{g kloramin-T}/\text{time}/\text{m}^2$ per BI_5 enhed (Anneks 2)

Konklusion for kloramin-T omsætning i biofiltre

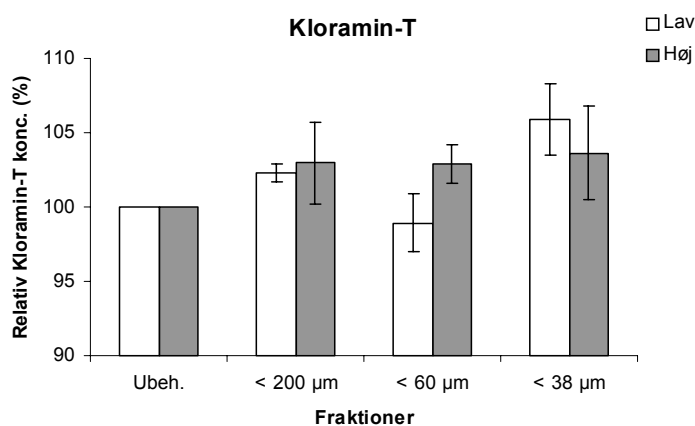
Der sker en momentan reduktion af kloramin-T i løbet af de første minutter, som afviger med ca. 15 % i forhold til den teoretiske værdi. Henfaldsforløbet fra $t = 30$ minutter til $t = 24$ timer kan beskrives som et lineært henfald. Reduktionshastigheden afhænger af biofiltrets status og anlæggets indhold af organiske stoffer. Ved forsøg med 20 ppm kloramin-T dosering omsættes $> 50\%$ inden for det første døgn. Den overfladespecifikke kloramin-T omsætning (i mg kl-T per time per m^2 biofilter) ved 15 grader ligger fra 190 μg kloramin-T/time $\cdot m^2 \cdot BI_5$ enhed i rene anlæg til 320 μg kloramin-T/time $\cdot m^2 \cdot BI_5$ enhed i aktive anlæg.

Der gøres opmærksom på kloramin-T's baktericide effekt og derved potentielle begrænsning ved brug på recirkulerede anlæg, jf. risiko for biofilter crash.

4.3 Tilbageholdelse af kloramin-T omsætning gennem mekanisk filter

Koncentrationen af kloramin-T blev ikke reduceret ved filtrering gennem mikrosigter (Anneks 3).

Figur 4.6 viser to forskellige vandtypers kloramin-T indhold som funktion af maskestørrelse. Det bemærkes, at variationen indenfor en given fraktion (mellem serierne) overskygger variationen mellem fraktionerne. For vandprøverne med højt BI_5 -indhold er der en tendens til at kloramin-T indholdet er højest efter filtrering ($< 5\%$), hvilket er en indirekte følgevirkning af filtrationens reduktion af organisk materiale, og efterfølgende henfald efter prøveudtagning.



Figur 4.6. Kloramin-T koncentration normaliseret ud fra de målte værdier i de ikke filtrerede vandprøver. Lav og høj angiver indhold af organisk materiale målt som BI_5 -indhold; hhv. 3,8 og 10,7 mg O_2/l .

Konklusion

På baggrund af ovenstående resultater kan der ikke angives reduktionsfaktorer for kloramin-T tilbageholdelse gennem mekaniske filtre. Det skyldes, at der ikke findes en nævneværdig reduktion, endsige en entydig sammenhæng mellem maskestørrelse og tilbageholdelse af kloramin-T.

Det bemærkes, at den benyttede metode ikke simulerer beluftningseffekten som et fuldskala mekanisk filter (tromlefilter) måtte have. De fundne værdier afspejler således ikke en eventuel marginal reduktion som følge af fordampning ved vandets passage af et tromlefilter.

4.4 Oversigt over reduktionsrater

I tabel 4.4 er der angivet værdier og størrelsesordener for reduktion af kloramin-T i vand/sediment og i biologiske filtre. Værdierne kan benyttes til beregning af intern omsætning på dambrug ved brug af PoolSim (se kap. 7 samt anneks 4 for yderligere beskrivelse).

Tabel 4.4. Oversigt over reduktionsrater for kloramin-T. Omsætningsforløb er beskrevet som lineære og eksponentielle henfaldsforløb. Lineært henfald er en konstant reduktion angivet som ppm/time eller $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Det eksponentielle henfaldsforløb angiver en procentuel omsætning i forhold til startkoncentrationen.

	Parameter	Reduktionskonstant (lineær)	Reduktionsrate (eksponentiel)	Bemærkning
Henfaldstype		$C_t = C_0 + A_t$	$C_t = C_0 \cdot e^{kt}$	
Omsætning i vand/sediment (Kajakrør)	Temp.	A = 1,5 til 3,3 % C_0	K = 0,019 til 0,041	Ingen entydig temperatur sammenhæng.
Omsætning i vand/sediment (Kajakrør)	Temp.	A = 35 til 90 $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$		Overfladespecifik
Biofilter	Organisk indhold. (15 °C)	A = 0,32 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{time}^{-1}$, per BI_5 enhed Eks: A = 0,96 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{time}^{-1}$, ved 15 °C og et BI_5 indhold på 3 (mg O_2/l)	K = 0,010 til 0,015 (ved BI_5 fra 3-5 mgO_2/l) K = 0,034 til 0,046 (ved BI_5 fra 11-14 mgO_2/l)	Den overfladespecifikke reduktionskonstant A angives i mg kloramin-T/ m^2/time ; hvor m^2 er biofiltrets overflade. K angiver % ændring/tid
Mekanisk filter	Maske vidde	Ingen reduktion	Ingen reduktion	
Andre oplysninger / øvrige undersøgelser	Fisketæthed, dosering og analyse-henfald		K = 0,018 – 0,032	Fra Dawson <i>et al.</i> 2003.

4.5 Kloramin-T forsøg på Funder Dambrug

Kloramin-T forsøgene på Funder dambrug foregik med dosering i både dam og i bagkanal. Indledende forsøg viste, at koncentrationen i dammen skal være større end 5 mg /l, for at det var muligt at følge koncentrationsforløbet. For ikke at stresse fiskene med en for høj doseringsmængde, blev der udført et damforsøg, hvor der blev tilsat 646 g kloramin-T (ca. 10 mg/l), og et hvor der blev tilsat 6400 g til den bageste del af bagkanalen (ca. 2120 mg/l)

Dam 41 blev anvendt til forsøget (Figur 2.4). Vandstanden i dam 41 blev sænket til det halve, hvorefter der blev tilsat ovennævnte mængde.

Den første prøve blev taget fra det øjeblik vandet igen begyndte at løbe ud fra dammen. Efterfølgende blev der opsamlet prøver hver 10. minut i 3½ time, derefter med 30 minutters interval. (Anneks 4).

Der blev ikke fundet kloramin-T i indløbsvandet under forsøget (anneks 4.).

Modelbetingelser for dammen

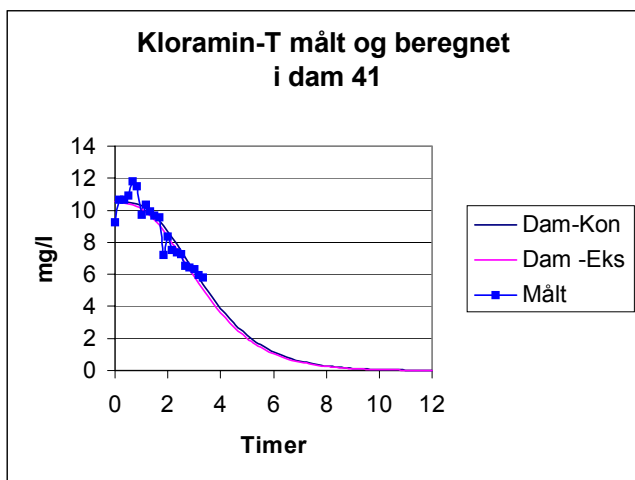
Dammen er opdelt i 4 sektioner med startkoncentrationen på 10,53 mg/l i hvert afsnit. Volumen var 61,5 m³. Vandgennemstrømning i dammen var på 4,65 l/s. Vandets pH var 6,9 og temperaturen godt 11 °C, og i modelberegningen er anvendt de reduktionsfaktorer, der blev fundet ved sedimentforsøgene for kloramin-T ved 10 °C. Reduktionsfaktor for eksponentielt henfald (2-24 timer) var på -0,019, en beskednen reduktion svarende til 1,9 %.

Modelbetingelser for bagkanalen

Flow i bagkanalen var på 161,2 l/s og volumen af den allerbagerste del blev opmålt til 3,3 m³. I bagkanalen målte en temperatur på 7,8 °C og i dette tilfælde er der anvendt en reduktionsfaktor på -0,03 hvilket er middelværdien for 5 og 10 °C.

Resultater

Alle modelleringer er foretaget med PoolSim. Koncentrationsforløbet i dammen er målt de første 3½ time. De målte værdier viser en lille ændring den første time, hvor der kun tømmes en lille masse ud på grund af reduceret vandgennemstrømning (Figur 4.7). Derefter er der en hurtig eksponentiel aftagende koncentration. De modellerede kurver viser en eksponentiel reduktion på 0,019/time som dårligt nok kan ses i forhold til den konservative model. De målte værdier følger de beregnede i de 3,5 time, der blev målt.



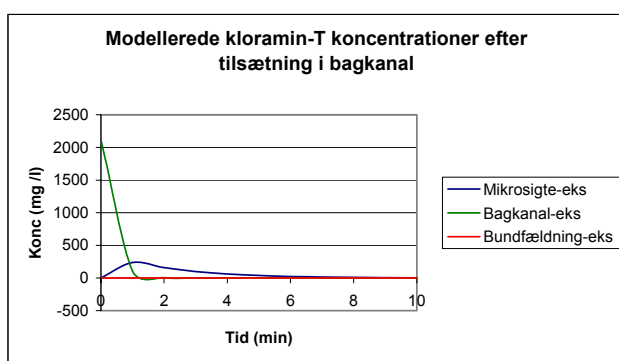
Figur 4.7. Kloramin-T koncentration i dam 41, hhv. målt og beregnet. De beregnede værdier er baseret på et konservativt forløb og med en eksponentiel intern omsætning på 1,9 %.

For bagkanalen var den teoretiske startkoncentration 2120 mg/l. Af modelberegningerne fremgår det, at bagkanalen er udtømt efter et par minutter, og at den maksimale koncentration opnås i mikrosigten umiddelbar efter stoftilsætningen. I forbindelseskanaalen opnås den maksimale koncentration 5 minutter efter stoftilsætningen (Figur 4.8). Det be-

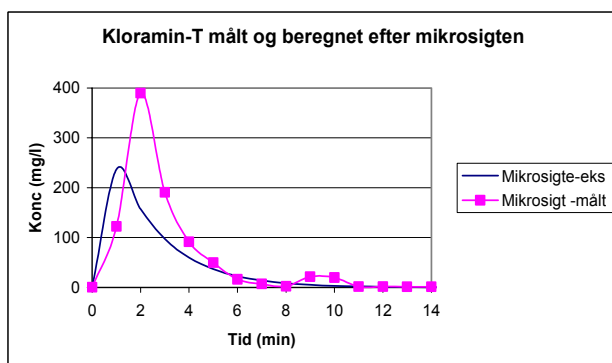
tyder, at der er meget kort tid til at tage prøver i mikrosigten, og 1 minut er den hurtigste prøvetagningsfrekvens de automatiske prøvetagere kan klare.

De målte prøver i mikrosigten viser en maksimalkoncentration på ca. 400 mg/l efter 2 minutter i modsætning til den modellerede på 250 mg/l efter 1 minut (Figur 4.9). Det indikerer, at kloramin-T ikke blev opblandet ordentligt i bagkanalen og derfor ført til mikrosigten med en større koncentration til følge. Havde der været totalopblanding i bagkanalen ville koncentrationen ikke kunne overskride den konservative modellerede kurve.

I følge modelberegningerne skulle maksimum i bundfældningsbassinet indtræffe efter 70 minutter, derfor blev prøvetagningshyppigheden sat op til 10 minutter (Figur 4.8).



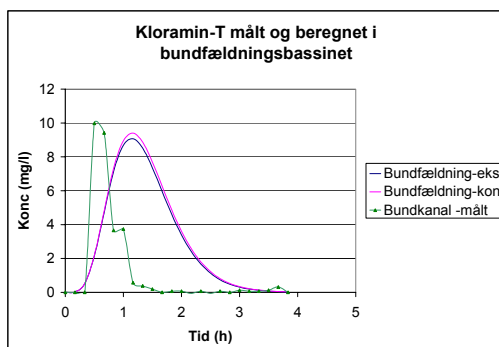
Figur 4.8. Beregnede koncentrationsforløb ved tilsætning af kloramin-T til bagkanal; bemærk tidsakse



Figur 4.9. Beregnet og målt koncentrationsforløb ved kloramin-T tilsætning; bemærk tidsakse

I bundfældningsbassinet når de målte værdier en maksimal værdi på knapt 10 mg/l efter 30 min, hvor de beregnede værdier topper med 8,7 mg/l efter 70 minutter (Figur 4.10). Der blev kun registreret kloramin-T i perioden 20-90 minutter, som er af væsentlig kortere varighed sammenlignet med modelberegningerne. Den eksponentielle reduktionsfaktor på 0,019/ time har kun marginal betydning for koncentrationsforløbet. Hændelsesforløbet er ganske anderledes i bagkanalsforsøget på grund af den meget voldsomme dosering direkte i bagkanalen i modsætning til en dam der tømmes ud over 10-12 timer.

I vandløbet bliver udløbsvandet fra bundfældningsbassinet fortyndet yderligere 4,4 gange.



Figur 4.10. Beregnet og målt kloramin-T koncentrationsforløb i bundfældningsbassin efter dosering i bagkanal

Overensstemmelse mellem målte og modellerede værdier

I damforsøget er der en god overensstemmelse mellem målte og beregnede værdier. Omsætningen er således minimal, idet de beregnede værdier er baseret på lav eller ingen (konservativt) intern omsætning af kloramin-T. Forskellen mellem de målte og modellerede værdier i bundfældningsbassinet kan være en konsekvens af forløbet gennem mikrosigten, der afspejler opblandingsforholdene i bagkanalen. Der er udført en simpel integration af arealet under kurverne i bagkanalen for at beregne mængden. For de målte værdier giver kurveintegrationen ca. 6200 g kloramin-T, som skal ses i forhold til de 6464 g, der blev tilsat bagkanalen. De resterende ca. 250 g figurerer dels i halen af kurven som vi ikke kan redegøre for på grund af en relativ høj detektionsgrænse, og den eksponentielle reduktionen på 0,019/time der bidrager med en kloramin-T svarende til ca. 123 g kloramin-T.

Konklusion af forsøg på dambrug

Kloramin-T omsættes kun ganske lidt gennem Funder dambrug og den omsætningsrate der er fundet i sedimentforsøgene kan kun have marginal betydning.

4.6 Diskussion af kloramin-T omsætning

Reduktionsrater – størrelsesordener og parameter sammenhæng

I afsnit 4.1 og 4.2. er kloramin-T's skæbne beskrevet i henholdsvis dambrugs-vand/sediment og i biologiske filtre. Fælles for forsøgene er, at der sker en eksponentiel reduktion af kloramin-T når dette stof tilsættes. Reduktionen er sandsynligvis ikke betinget af mikrobiel aktivitet, da kloramin-T er et bredspektret baktericid (www.halamid.com). Ligeledes måles nedsat aktivitet i form af 50-70 % nedsat iltforbrug.

De overfladespecifikke reduktionsrater fundet i sedimentforsøgene er flere størrelsesordener højere end værdierne i biofiltrene ($35-90 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{time}^{-1}$ i sedimentforsøg sml. med $1 \text{ til } 4 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{time}^{-1}$ i biofiltre). Reduktionsratens positive korrelation til indholdet af organisk materiale, målt som BI_5 , blev dokumenteret i biofiltrene, og det er sandsynligt at sedimentprøverne alt andet lige har haft et relativt større indhold af organisk materiale. Generelt omsættes stoffet i sedimentet ikke kun i overfladen, men diffunderer langsomt ned, hvorved der involveres mere og mere sediment i omsætningsprocessen, og det giver anledning til det eksponentielle omsætningsforløb. Hvor meget sediment, der deltager i omsætningen, er afhængig af kloramin-T's diffusionshastighed.

Tilstedeværelsen af organisk materiale påvirker kloramin-T's nedbrydningshastighed, og heterogent sediment vil således afspejle stor variation i reduktionsrater. Som anført af Dawson *et al.*, 2003, er opbevaring af kloramin-T holdigt analysemateriale forbundet med et betydeligt henfald, og for at undgå prøvekonservering og korrektionsberegninger kan direkte målinger af klorid være et alternativ.

Ud fra de dokumenterede omsætningsrater i biofilter kan der dimensioneres et biofilter der omsætter kloramin-T og vil kunne reducere en given mængde. Dette er nærmere beskrevet med eksempler i afsnit 7.3.

Forbehold vedrørende reduktionsrater

Temperatureffekten vurderes at være beskeden, da omsætningen overvejende er fysisk/kemisk betinget og ikke af biologisk aktivitet som i tilfældet med formaldehyd.. Standardiserede henfaldsforløb udført ved forskellige temperaturer og med samme organiske stofmængde er ikke udført i nærværende undersøgelse. Betydningen af pH er minimal, ligesom der heller ikke blev dokumenteret tilbageholdelse af kloramin-T ved mekanisk mikrofiltrering.

Overensstemmelse mellem målte og beregnede kloramin-T koncentrationer på Fun-der dambrug

De fundne reduktionsrater estimerer henfaldsforløbet ved feltforsøgene. Ved at benytte de nævnte reduktionsrater kan afvigelsen i forhold til et konservativt forløb knapt erkendes. Den momentane reduktion, der blev fundet ved biofilterforsøgene genfindes ikke i dam og kajakrørforsøgene og må være et systemspecifikt problem knyttet til overfladerne i rensningsanlægget.

I modelberegningerne er der ikke mulighed for at inddrage en eventuel momentan reduktion, som i visse tilfælde kan være af signifikant betydning.

Øvrig relevante undersøgelse vedrørende omsætning af kloramin-T

Kloramin-T er ustabil og spaltes til *para*-toluensulfonamid (p-TSA) og hypochlorit (Gaikowski *et al.*, 2004). I nærværende undersøgelse er dette reaktionsforløb ikke belyst med separate målinger af reaktionsprodukter, og der er således ikke dokumentation for et nedbrydningsforløb. Kloramin-T kan adsorberes i begrænset udstrækning, mens hovedparten af reduktionen er forårsaget af redoxprocesser (*pers. komm.* Jean de Barbeyrac; Halamid).

Kloramin-T's reaktionskinetik med forskellige biprodukter er kompliceret og ikke tilstrækkeligt belyst (Haneke & Masten, 2002,). Sortkjær *et al.* (2000) redegør for virkemåde og toksicitet, hvor det fremgår, at kloramin-T frigiver hypoklorit som er den oxidative komponent, mens andre undersøgelser indikerer at den biocide effekt skyldes spaltningsproduktet p-TSA.

I en anden undersøgelse angives at kloramin-T nedbrydningen øges ved stigende temperaturer, og at kemikaliet er følsomt over for lys/fotonedbrydning) (www.halamid.com). I en undersøgelse vedrørende kloramin-T analyser finder Dawson *et al.* (2003), at der sker en betydelig omsætning fra prøveudtagning til analysetidspunkt. Denne omsætning ligger i størrelsesordenen 1,8 til 3,2 % pr time for opdrætsvand med fisk. For dambrugsprøver lå henfaldet på ca. 1% pr. time for dambrugsprøver.

I en nyere undersøgelse efterprøves en fortyndingsmodel med kloramin-T, og det diskuteres i hvilket omfang kloramin-T nedbrydes i forhold til konservative stoffer (Gaiowski *et al.*, 2004).

Aitckenson *et al* (2000; 2001) angiver størrelsesordener for tilbageholdelse af kloramin-T ved brug af aktive kulfiltre, som teoretisk vil kunne tilbageholde betydelige mængder af kloramin-T. Hvorvidt metoden er praktisk realiserbar i almindelig dambrugspraksis, er imidlertid ikke åbenlys, men kan være en potentiel renseforanstaltning hvis der opereres med meget begrænsede vandmængder.

4.7 Perspektiver for nedbringelse af kloramin-T udledning fra dambrug

Betydende reduktionsfaktorer

Som skitseret i Figur 1 (kapitel 1), påvirkes den miljømæssige skæbne af et givent stof af en række faktorer. Visse faktors indflydelse er direkte relateret til det pågældende stof, mens andre er almengyldige.

Denne undersøgelse har, fra laboratorie- og feltforsøg, dokumenteret at kloramin-T kan reduceres. Reduktionen foregår i vand og sediment, og forekommer således i damme, bagkanal og bundfældning, samt i biologisk filter. Reduktion er knyttet til oxidation af organisk materiale, redoxprocesser med uorganiske forbindelser og til kloramin-T overfladeaffinitet i form af adsorption.

Modelkørsler med PoolSim (kapitel 7) har ligeledes synliggjort hvilke reduktionsfaktorer der påvirker udledningsmønstret. Her gælder det som en grov tommelfingerregel, at der er ligefrem proportionalitet mellem maksimal udledning og

- reduktion af vandudledning fra en behandlet dam
- doseringsmængde (doseringsvolumen og koncentration)
- tilgængeligt overfladeareal
- øget opholdstid eventuel ved recirkulering eller ved plantelaguner
- doseringsvarigheden
- mængden af organisk stof

Ovenstående giver anledning til nogle anbefalinger, der, hvis praktisk muligt, vil reducere såvel det samlede forbrug som størrelsesordenen af den maksimale udledte stofkoncentration. De angivne forhold kan få en synergistisk effekt, idet en øget opholdstid vil medføre en øget intern omsætning grundet abiotiske og biotiske processer.

Kloramin-T benyttes overvejende til vandbehandling hos yngel og sættefisk, hvorved volumen af de behandlede damme er mindre.

Anbefalinger

Tilbageholdelsesbassin

Såfremt kloramin-T dosering foregår i små mængder, kan det være en mulighed at lede det behandlede vand over i et reservoir. Reservoiret skal være lukket og/eller have en lav afstrømning, og fungerer på den måde som et tilbageholdelsesbassin. I opholdsperioden vil kloramin-T nedbrydes p.g.a. lys og reaktion med organisk materiale.

Organisk materiale

Eftersom kloramin-T mængden reduceres ved oxidation af organisk materiale, vil kloramin-T holdigt overskudsvand med fordel kunne ledes over i et slambed eller en tom dam. Her vil den tilgængelige organiske stofmængde være betydelig, og jf. proportionaliteten mellem omsætning og BI_5 vil den resterende kloramin-T mængde hurtigt fjernes.

Recirkulering

Ved recirkulering udledes en mindre stofmængde pr tid. Graden af recirkulering er omvendt proportional med udledningskoncentration $U_{\max}$; jo større grad af recirkulering desto lavere $U_{\max}$. Idet den interne omsætning er beskeden, vil det kræve en øget recirkulering og længere opholdstid. Opholdstiden kan reduceres hvis recirkuleringen foregår i opdrætsenheder hvor der er en øget mængde organisk stof. Den samlede udledning af kloramin-T vil være et produkt af opholdstid og omsætningshastighed, og kan således beregnes i den givne behandlingssituation. Såfremt der recirkuleres over et biofilter, kræves der øget opmærksomhed på filterets status; jf. kloramin-T baktericide egenskaber.

Ændret dosering

Ved behandling af flere kummer/damme skal dette ske tidsforskudt, hvorved udledningsmaksima reduceres.

Når en dam skal desinficeres gælder det om at reducere vandvolumen mest muligt. Dette gøres med hensyntagen til fiskenes velbefindende. Doseringsmængden er direkte proportional med den maksimale udledningskoncentration. Ved at sænke vandstanden ved dosering sker der efterfølgende en fortynding, og en regelmæssig gennemstrømning i dammen indstilles først efter et vist tidsrum. Dette har den fordel, at der afledes relativt mindre i begyndelse, hvor vandet indhold er højest inden fortynding fra fødekanalen.

Forlænget doseringsperiode

Det kan ligeledes være en mulighed at dosere over en længere periode. Dette kan være aktuelt i de situationer hvor der ikke kan recirkuleres (hvor dambruget ikke kan tilbageholde vandet) tilstrækkeligt. Herved mindskes pulsforløbet, og fiskene eksponeres for kloramin-T i længere tid.

Plantelagune

En plantelagune vil bidrage med en yderligere opholdstid, og på grund af en egenomsætning, vil den øgede opholdstid bevirke, at den samlede interne omsætning stiger. Mængden af organisk stof i disse laguner vil også forøge omsætningen.

Alternative hjælpestoffer

Substitueret med mere miljøskånsomme hjælpestoffer ligger ikke lige for, jf. den knapt så effektive virkning af brintperoxid og kogsalt, og de miljømæssige konsekvenser sidstnævnte kan forårsage.

Forebyggende vandbehandling

En anden mulighed kunne være forebyggende vandbehandling, eksempelvis ved brug af UV-lys og/eller ozon. Disse metoder er delvist benyttede og kan sandsynligvis medvirke til en generel reduktion i brugen af kloramin-T som følge af forbedret vandkvalitet.

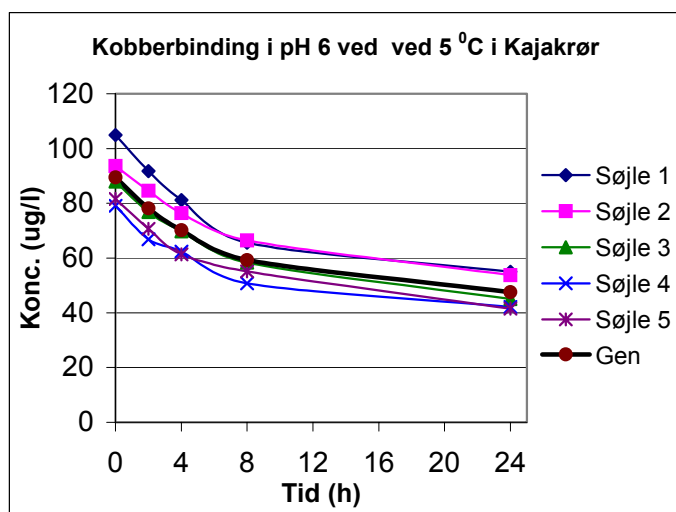
5 Kobber

Kobbers bindingsrater er blevet undersøgt i laboratoriet i sediment/vandfasen (kajakrør) og i biofiltre og mekaniske filtre. I dambruget er der tilsat kobber til en dam og koncentrationsforløbet er fulgt. Omsætningsraterne er indlagt i dambrugsmodellen, og de modellerede værdier er sammenlignet med de målte. Der er foreslået forskellige tiltag med henblik på reduceret kobber udledning.

5.1 Kobberbinding i vand/sediment

Når der tilsættes kobber til kajakrørene, foregår der flere processer (Hudson, 1998). Dels en momentan kompleksdannelse/binding, der kan udgøre op til 40 % af det tilsatte kobber. Derefter følger en høj bindingsrate frem til 4. time, hvorefter koncentrationsændringen mindskes.

Kobberbinding i dambrugssedimentet kan beskrives som eksponentielt forløbende. Bindingen foregår dels i vandfasen og dels i sedimentet. Det tofasede bindingsforløb er ensartet i forskellige forsøg med startkoncentrationer af kobber fra 80 til 105 μg kobber. Her sker der i løbet af et døgn en reduktion på ca. 50 % (Figur 5.1).



Figur 5.1. Kobbers skæbne i kajakrør med dambrugsvand og sediment ved *in situ* betingelser (5 °C).

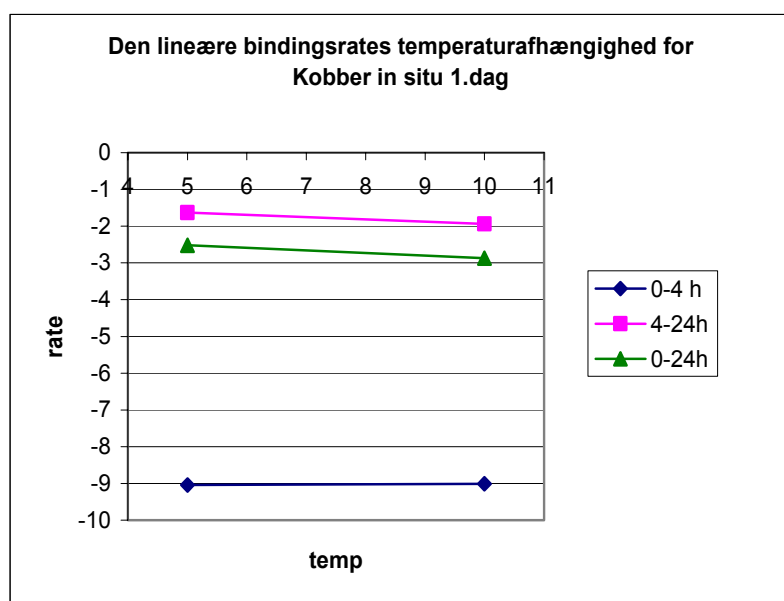
Tilbageholdelsen af kobber i vand/sedimentet er beregnet som lineære koncentrationsændringer som er angivet i enten absolut mængde ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) eller som % af startkoncentrationen (Tabel 5.1). Desuden er der angivet en arealspecifik reduktion, beregnet specifikt for kobberbinding i sedimentet, volumenspecifik binding og tilbageholdelse beskrevet som et eksponentielt forløb (Anneks 1).

Tabel 5.1. Tilbageholdelse af kobber i sediment (*in situ* 1.dag) til anvendelse i dambrugsmodellen.

Temperatur	Lineær reduktionskonstant		Eksponentiel reduktions rate h^{-1}	Areal specifik reduktion $\mu g \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	Volumenspecifik reduktion $\mu g \cdot h^{-1} \cdot l^{-1}$
	$\mu g \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$	procent af $C_0 \cdot h^{-1}$			
5 (0-4 h)	6,17	9,0	0,09	288	4,6
10 (0-8 h)	14,42	10,1	0,11	885	9,7

Temperaturens betydning for kobberbindingen

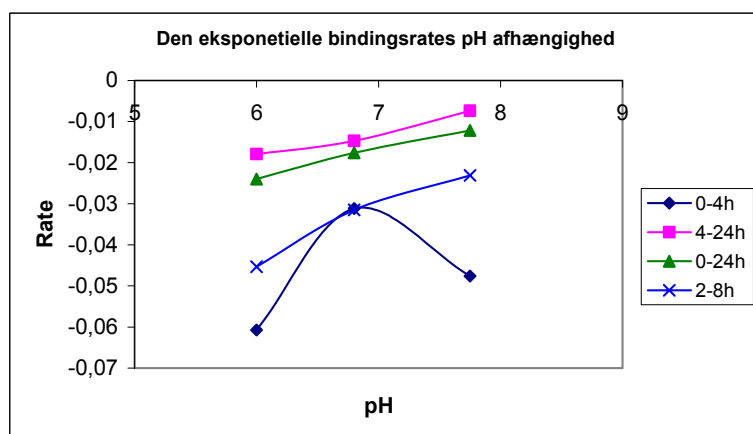
Der er en tilsyneladende positiv effekt af temperaturen på mængden af overfladebundet kobber, idet der bindes ca. 3 gange så meget kobber pr m^2 sedimentoverflade ved 10^0 i forhold til forsøg ved 5^0 (Tabel 5.1). Beskrives bindingen som et lineært eller eksponentielt forløb sker denne med samme reduktionsrate (Figur 5.2).



Figur 5.2. Kobbers bindingsrater ved 5 og 10^0C , angivet som lineære reduktionskonstanter (procent af C_0) over tre tidsperioder.

pH-værdiens betydning for kobberbindingen

Der er en negativ sammenhæng mellem pH og graden af kobbertilbageholdelse. Ved lav pH øges hastigheden af kobbertilbageholdelsen. Afhængigt af metoden til bestemmelse af denne hastighed, vil bindingsraten ved pH = 6 være op til dobbelt så høj sammenlignet med forsøg med pH= 8.



Figur 5.3. Kobbers bindingsrater ved pH= 6,0, 7,0 og 8,0 (5^0C), angivet som eksponentielle reduktionskonstanter (K) over fire tidsperioder.

Konklusion for kobberbinding i sediment

Den hastighed, hvormed kobber tilbageholdes i sedimentet, ligger i størrelsesordenen 0,3 til 0,9 mg Cu pr m² pr time under forsøget. Kobbers skæbne er vanskelig at kvantificere, idet der foregår en række vekselvirkende processer, herunder kompleksdannelse og (overflade-) adsorption, som blandt andet er reguleret af vandets pH, kobberkoncentrationen og mængden af organisk materiale.

Der er en negativ sammenhæng mellem bindingsrate og pH, hvilket skyldes brintionkoncentrationens effekt på kobberets fordeling mellem at være bundet til humus og organisk materiale, uorganisk kompleksbundet eller frit dissocieret.

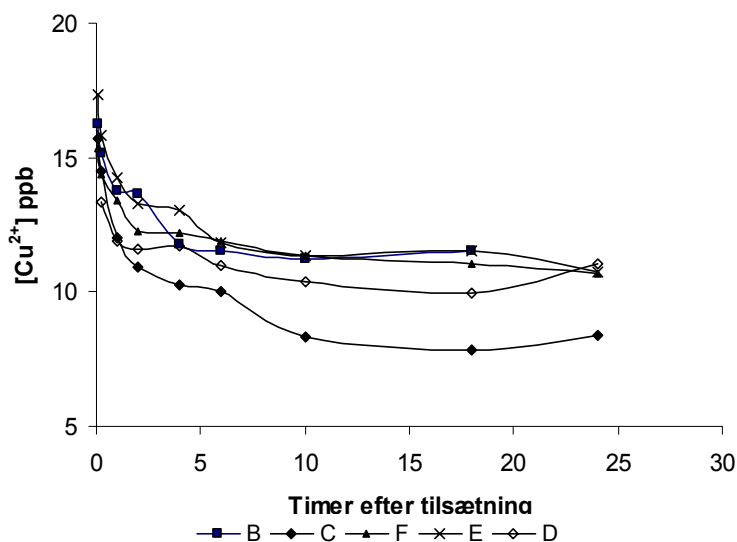
5.2 Kobberbinding i biofiltre

Figur 5.4 viser resultaterne fra fem forsøg med tilsætning af 50 ppb blåsten til anlæg med aktive biologiske filtre anlæg med varierende BI₅ (Anneks 2).

Forsøgene viser, at der sker en vis tilbageholdelse af kobber i timerne efter tilsætning og til fuld opblanding. Den tilsatte mængde blåsten ækvivalerer med 12,7 µg Cu/l ved ligevægt. Efter 24 timer er den gennemsnitlige kobberkoncentration på 10,22 µg Cu/l ([8,40-11,02]), svarende til en gennemsnitlig reduktion på 19,5 % (9,1 – 33,8 %).

Betydning af organisk indhold

Der blev ikke fundet signifikante sammenhænge mellem [Cu²⁺] tilbageholdelse og vandets BI₅ under de givne forsøgsomstændigheder.



Figur 5.4. Kobber koncentrationen efter tilsætning af blåsten (50 µg/l) til 5 anlæg med aktive biologisk filter. Forsøgene er udført ved anlægstemperatur på ca. 15 °C; [Cu²⁺] er 12,7 ppb ved ligevægt. Datapunkter repræsenterer middelværdier af dobbeltbestemmelser; st.afv < 0,5 ppb. Bogstaver henfører til forsøg med varierende BI₅.

Betydning af biofiltrets aktive overflade

Der blev udført tilsvarende forsøg med rene biofiltre for at vurdere biofilmens betydning for kobbertilbageholdelse (Anneks 2).

I anlæg med rene, ikke koloniserede biofiltre var der en kobbertilbageholdelse på $17 \mu\text{g Cu} \cdot \text{h}^{-1}$, mens der i anlæg med koloniserede, aktive biofiltre blev tilbageholdt $46 \mu\text{g Cu} \cdot \text{h}^{-1}$. Differencen, $29 \mu\text{g Cu} \cdot \text{h}^{-1}$ svarer til biofilmens bindingsevne.

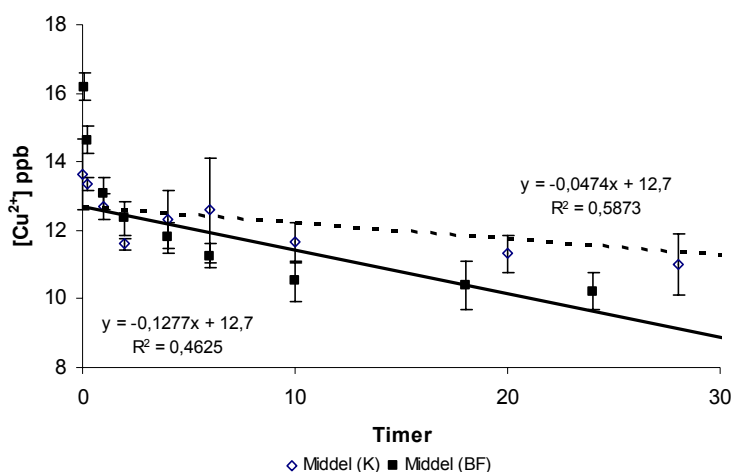
Overfladespecifik binding

Figur 5.5 angiver den lineære sammenhæng mellem tilbageholdelse af kobber og tid som funktion af biofilter status. Fra reduktionsraterne kan der laves estimater for den overfladespecifikke kobberbinding i biofilmen:

$R_{\text{Biofilm}} = 29 \mu\text{g Cu}^{2+} \cdot \text{time}^{-1}$, hvilket med $33,3 \text{ m}^2$ biofilteroverflade giver

$$SR_{\text{biofilm}} = 0,9 \mu\text{g Cu}^{2+} \cdot \text{time}^{-1} \text{ m}^{-2}$$

I et biofilter er den overfladespecifikke reduktion $1,4 \mu\text{g Cu}^{2+} / \text{time}^{-1} \text{ m}^{-2}$, svarende til 1,6 gange biofilmens binding.



Figur 5.5. Lineær regression af tilbageholdelsesforløb for kobber i rene (◇) og aktive, koloniserede biofiltre (■). Se annek 2 for yderligere forklaring.

Konklusion for kobber i biofiltre

Der tilbageholdes kobber i et biofilter. Graden af tilbageholdelse afhænger af tiden efter tilsætning, samt i hvor høj grad biofiltrene er nye eller belagt med biofilm (Barranguet *et al.* 2002). Nærværende forsøg gør det ikke muligt at kvantificere kobberets skæbne, og det er således uvist om der sker en fældning i biofiltret, eller om det overvejende er en overflade adsorption.

I de rene biofiltre bindes der ca. $17 \mu\text{g Cu}^{2+} \cdot \text{time}^{-1}$, mens de koloniserede biofiltre binder ca. $46 \mu\text{g Cu}^{2+} \cdot \text{time}^{-1}$, svarende til en bindingsevne på $1,4 \mu\text{g Cu}^{2+} \cdot \text{time}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Problemet er ikke løst med hensyn til bortskaffelse af kobber, men fra at være opløst i vandfasen er det deponeret i biofiltret.

5.3 Kobber tilbageholdelse i mekanisk filter

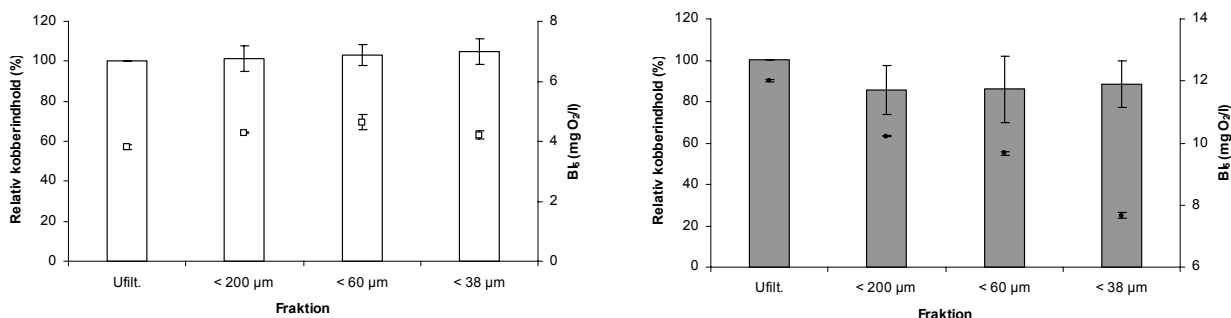
For at undersøge eventuel kobbertilbageholdelse ved passage af tromlefilter, blev to typer vand filtreret gennem mikrosigter med forskellig maskevidde (Anneks 3).

Betydning af maskevidde og vandets indhold af organisk materiale

Der blev ikke observeret effekt af filtrering af vand med lavt BI_5 indhold (Figur 5.6A), idet kobberkoncentrationen var ens uagtet maskevidde. I kobberholdigt vand med et højere organisk stof indhold, omtrent $10 \text{ mg O}_2/\text{l}$ blev kobbermængden reduceret ved filtrering (Figur 5.6B). Reduktionen var i størrelsesordenen $4,0 \text{ } \mu\text{g kobber/l}$, svarende til en reduktion på 13 % (Anneks 3).

Konklusion for tilbageholdelse af kobber i mekaniske filtre

Der sker ingen målelig tilbageholdelse af kobber, når vand med lavt organisk stofindhold filtreres gennem mikrosigter. Når kobberholdigt vand indeholdende organisk materiale svarende til BI_5 på $10 \text{ mg O}_2/\text{l}$ filtreres, tilbageholder mikrosigterne kobber. Tilbageholdelsen er ikke korreleret med maskestørrelsen i forsøget. I gennemsnit tilbageholdes ca. $4,0 \text{ } \mu\text{g kobber/l}$, svarende til 13 procent af C_0 ved filtrering i mikrosigter med maskevidder fra 38 til $200 \text{ } \mu\text{m}$. Der er variation i graden af kobbertilbageholdelse fra vandprøve til vandprøve.



Figur 5.6. Kobberkoncentration i vandprøver med lavt (søjler; tv.) og højt (søjler; th.) organisk indhold. De indtegnede datapunkter viser fraktionernes BI_5 -indhold.

5.4 Reduktionsrater for kobber

I tabel 5.4. er der angivet en række værdier og størrelsesordener for reduktion af kobber fra de forskellige undersøgelser. Værdierne kan benyttes til beregning af intern tilbageholdelse på dambrug ved brug af PoolSim (se kap. 7 samt anneks 4 for yderligere beskrivelse).

Tabel 5.4. Oversigt over reduktionsrater for kobber. Bindingsforløb er beskrevet som lineære og eksponentielle henfaldsforløb. Lineært henfald er en konstant reduktion angivet som ppm/time eller $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Det eksponentielle henfaldsforløb angiver en procentuel binding i forhold til start-koncentrationen.

	Para- meter	Reduktionskonstant (lineær)	Reduktionsrate (eksponentiel)	Bemærkning
Henfaldstype		$C_t = C_0 + A_t$	$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$	
Binding i vand/sediment (Kajakrør)	Temp.	A = 9-10 % af C_0 Eller, A = 0,29 til $0,89 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$	K = 0,09	Eks. er A= 9 μg pr l/time, ved dosering af 100 $\mu\text{g/l}$ Reduktionskonstanten A angives i mg kobber/ m^2/time ; hvor m^2 er dam- mens overflade.
Biofilter	Organisk Belastning ved 15 $^{\circ}\text{C}$	A = 17 – 46 $\mu\text{g Cu}^{2+}$ pr m^2/time,		Reduktionskonstanten A angives i μg kobber/ m^2/time ; hvor m^2 er bio- filtrets overflade.
Mekanisk filter	Maske- vidde og organisk indhold	A = 4 $\mu\text{g Cu}^{2+}$ ved filtrering af produktionsvand gennem mikrosigter < 200 μm	Momentan tilbageholdel- se på ca. 13 % i produkti- onsvand med $\text{BI}_5 \sim 10$ $\text{mg O}_2/\text{l}$	Kan ikke umiddelbart be- nyttes i PoolSim

5.5 Kobberforsøg i Funder Dambrug

Dam 48, med udløb i den nedre del af bagkanalen, blev benyttet til kobberforsøget (Figur 2.3).

Dammen blev trukket til halv vandstand, hvorefter 12 gram blåsten (kobbersulfat penta-hydrat) blev opløst og fordelt i 50 spande og tilsat dammen. Damvolumen var 120 m^3 , og blev tilført 12,5 l/s. Der blev målt baggrundsværdier for kobber i indløb og på dam-bruget på op til hhv. 0,8 og 4,7 $\mu\text{g/l}$. Proceduren for vandgennemstrømning, ligevægt og tidspunkt for prøvetagning afviger lidt fra de øvrige forsøg (Anneks 4).

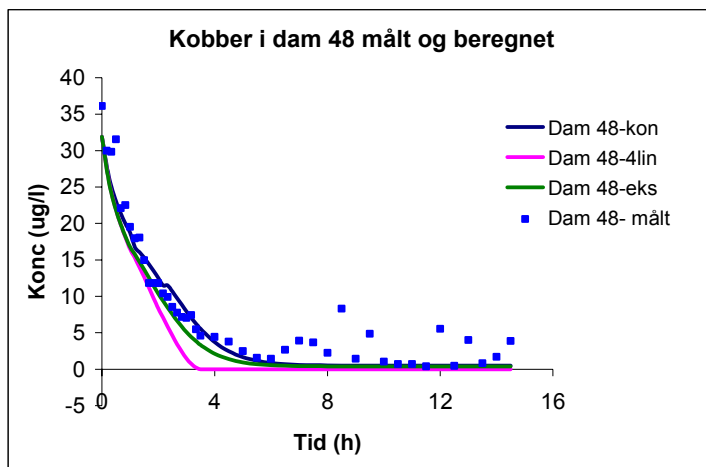
Modelbetingelser

Dammen er opdelt i 4 sektioner hvor koncentrationen er sat til 22 $\mu\text{g/l}$ i de 3 første af-snit set fra indløbet. I den fjerde sektion, nærmest udløbet, er koncentrationen sat til 31,9 $\mu\text{g/l}$. Volumen var 120 m^3 (Anneks 4).

Vandets pH var 7 og temperaturen 9 $^{\circ}\text{C}$, og derfor er der i modelberegningen anvendt reduktions-faktorer fra sedimentforsøg med kobber ved 10 $^{\circ}\text{C}$. Reduktionsfaktorerne for de første 4 timer er på 10 procent point ($\sim A = 2,2 \mu\text{g/l}$ pr. time) for den lineære reduk-tion, mens den eksponentielle reduktion beskrives med $K = 0,11/\text{time}$.

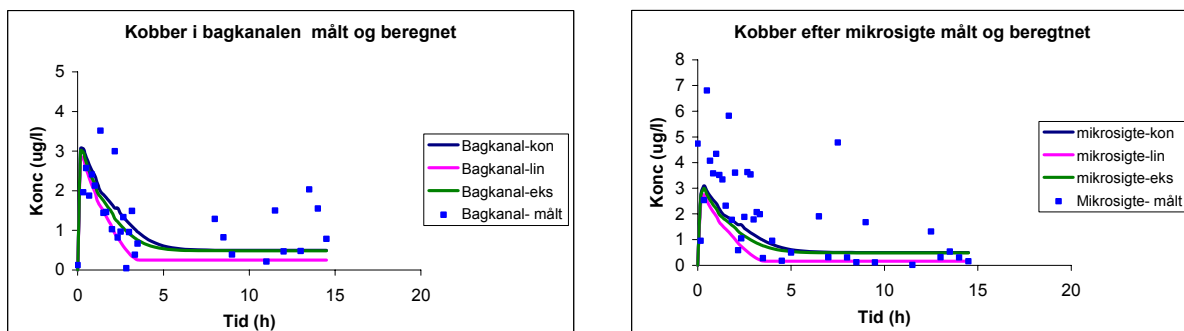
Resultater

Kobbers skæbne i dam 48 er vist i Figur 5.7. Her er de målte værdier angivet som enkeltdata, og sammenlignet med 3 modelberegninger (konservativt forløb samt med lineære og eksponentielle reduktionsudtryk). Forløbet befinder sig mellem et konservativt og et eksponentielt henfaldsforløb de første fire timer. Derefter er der en ekstra lille top og spredte målinger, der afviger fra baggrundsværdien.



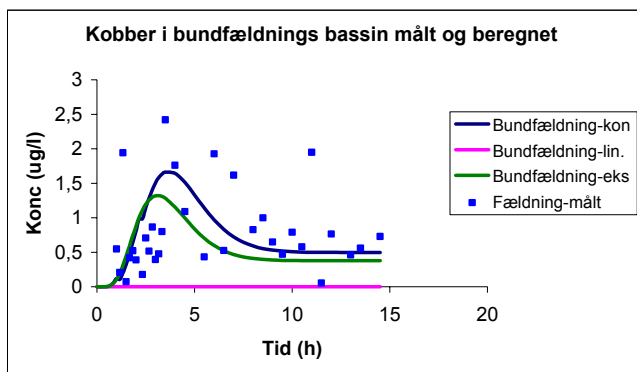
Figur 5.7. Målte og modelberegnete kobber koncentrationsforløb i dam 48 på Funder dambrug.

I bagkanalen beskrives de første fire timers henfald som et eksponentielt forløb (Figur 5.8), mens målingerne efter mikrosigten afviger fra modelberegningerne. De målte værdier ligger generelt højere end forudsagt, og der erkendes ikke et entydigt udjævnet forløb (Figur 5.8).



Figur 5.8. Målte og modelberegnete kobber koncentrationsforløb i bagkanal (t.v) og efter mikrosigten (t.h) på Funder Dambrug.

Samme mønster gør sig gældende i bundfældningsbassinet, hvor de målte værdier fraviger modellen (Fig 5.9). I bagkanalen måles kobberkoncentrationer op til 2,5 µg/l.



Figur 5.9. Sammenligning af modelberegnete og målte koncentrationer af kobber i bundfældningsbassin på Funder dambrug.

Overensstemmelse mellem modellerede og målte værdier

De målte kobberkoncentrationer kan beskrives i en relativ kort fase (< 5 timer) af den konservative og til dels den eksponentielle model. Ved lave koncentrationer og efter at pulsudledningen ifølge modelberegninger skulle være afsluttet, måles der kobberindhold op til 3-7 µg/l. Afvigelserne i forhold til modelberegningerne må skyldes frigivelse af kobber fra sedimentet eller være et udtryk for vandprøvernes heterogenitet og kobbers relativ store andel som partikulært bundet.

Reduktionsgraderne for mikrosigten er ikke medregnet i PoolSim, idet engangsfjernelsen ikke umiddelbart kan håndteres. Et tidligere forsøg, hvor kobber blev tilsat dam 41, viste det samme med store forskelle fra prøve til prøve i fældningsbassinet.

5.6 Diskussion af kobbertilbageholdelse

Reduktionsrater – størrelsesordener og parameter sammenhænge

I afsnit 5.1 - 5.3 er kobbers skæbne beskrevet i henholdsvis dambrugsvand og sediment, i biologiske filtre og i mekanisk filtre.

Til forskel fra de øvrige hjælpestoffer kan kobber ikke omsættes, og reduktionen er et udtryk for sedimentation og adsorption. Ved sammenligning af overfladespecifikke kobberbindingsrater ses det, at dambrugssedimentet binder kobber i en størrelsesorden der er mere end en faktor 100 større end i et biofilter (300-900 µg vs. 0,5 µg). I biofiltret er der muligvis indstillet en ligevægt allerede efter nogle få timer, så der er en bindingsmætning i filtermaterialet. I sedimentet forholder det sig anderledes, idet en overfladebinding kan foregå over en længere periode, idet kobberet vil diffundere ned i sedimentet og dermed vil sedimentet have større kapacitet.

Som angivet ved de øvrige stoffers rater, er sedimentets overflade underestimeret, hvilket er en medvirkende forklaring til diskrepansen.

Der blev indikeret en effekt af filtrering i mikrosigter (< 200 µm), vel at mærke i organisk belastet produktionsvand. Filtreringseffekten ses tydeligt i de vandprøver der filtreres med 1,2 µm GFC filtre (tabel 8, Anneks 4) – hvor der findes partikulært bundet

kobber svarende til $16,4 \pm 6,4$ % af total kobber. Forsøgene afspejler ligeledes den store indbyrdes variation i kobberindhold.

Overensstemmelse mellem målte og beregnede kobberkoncentrationer på dambrug

Modellen kan forudsige koncentrationsforløbet med en vis sikkerhed, både hvad angår tidsforløb og maksima. Reduktionsfaktorerne er i dette tilfælde ubetydelige i modelberegningen, og forløbet kan tilnærmelsesvis beskrives ud fra den konservative fortynningsmodel.

Der er imidlertid en baggrundsvariation af kobberindhold i vandprøverne, hvilket spiller en forholdsmæssig stor rolle når der modelleres med lave koncentrationer.

Målingerne efter mikrosigten tyder på at der enten frigives kobber ved selve filtreringsprocessen, hvor partikulært materiale ud over at blive tilbageholdt eventuelt findes. En anden forklaring kunne være at fiskene i bagkanalen hvirvlede bunden op (ved blåsten dosering) hvorved dele af sediments kobberpulje blev frigjort. Samme aktivitet længere oppe i bagkanalen kan tilsvarende have givet anledning til øget pulsudledning af suspenderede partikler, som kan erkendes i form af øget kobberindhold.

Øvrige relevante undersøgelser vedrørende kobbers binding

Der er lavet adskillige økotoksikologiske undersøgelser vedr. kobber (Sortkjær *et al.*, 2000).

Generelt vil tilstedeværelsen af organisk materiale nedsætte den toksiske effekt af kobber, idet kobberet partikelbindes og derved umiddelbart inaktiveres (Schamphelaere *et al.*, 2004). Mængden af kobber der bindes i for eksempel biofilm er positivt korreleret til den omgivende koncentration, når systemet er i ligevægt (Barranguet *et al.*, 2002). En eventuel kobbertilledning til et biofilter forventet ikke at medføre akkumulering, og en vis del vil frigøres, når vandets kobberindhold reduceres. Det ligger imidlertid udenfor denne rapports rammer nærmere at gå ind i de komplekse kinetiske forhold som gør sig gældende for kobber i akvatiske sammenhænge.

5.7 Kobber og havbrug

Der er i undersøgelsen desuden foretaget kobbermålinger omkring et havbrug.. Sedi-mentprøver blev af en dykker udtaget i et 1050 m N/S transekt ved Samsø Havbrug. Sedi-mentprøverne blev udtaget med kajakrør og kobberfordelingen blev efterfølgende analyseret i den uforstyrrede sedimentsøjle og sammenlignet med kobberindhold i refe-renceområder (Anneks 5).

5.8 Perspektiver for nedbringelse af kobber udledning fra dambrug

Betydende reduktionsfaktorer

Som skitseret i Figur 1.1 påvirkes den miljømæssige skæbne af et givent stof af en række faktorer. Visse faktorerers indflydelse er direkte relateret til det pågældende stof, mens andre er almengyldige.

Fra laboratorie- og feltforsøg, er der dokumenteret tilbageholdelse af kobber. Til forskel fra de øvrige hjælpestoffer omdannes kobber ikke, og vil af den grund enten forefindes inde på dambruget, i biofiltret eller i udledningen.

Tilbageholdelsen sker i vand- og sedimentfasen, og til en vis grad i et biologisk filter. Graden af tilbageholdelse er påvirket af vandets pH og indhold af organisk materiale. Kobberet bindes partikulært og kan sedimenteres, ligesom kobberet kan adsorberes til overflader.

Modelkørsler med PoolSim (afsnit 7) har ligeledes angivet reduktionsfaktorer af betydning for udledningsforløbet. Her gælder det som en grov tommelfingerregel at der er ligefrem proportionalitet mellem maksimal udledning og

- doseringsform (doseringsvolumen, koncentration og pulsdosering)
- tilgængeligt overfladeareal
- tilstedeværelse af mekanisk filter
- øget opholdstid eventuel ved recirkulering eller ved plantelaguner
- doseringsvarigheden

På baggrund af ovenstående kan følgende anbefales, i bestræbelserne på at reducere kobberudledningen:

Pulsdosering

Som vist ved saltforsøgene på Banbjerg Dambrug kan et stof doseres og efterfølgende pulsere i et lukket system. Dette kunne i teorien udnyttes som alternativ til traditionel behandling, hvor fisk typisk eksponeres ganske kortvarigt for en kobbergradient ved vanddesinfektion. Ved pulsdoseringen vil kobberfronten returnere med en vis frekvens, og dermed tvinge fiskene til en multipel eksponering.

Recirkulering

Graden af recirkulering er omvendt proportional med udledningskoncentration $U_{\max}$; jo større grad af recirkulering desto lavere $U_{\max}$. For kobbers vedkommende sker der ingen intern omsætning, kun en delvis kobbertilbageholdelse ved adsorption og udfældning. $U_{\max}$ kan således reguleres ved recirkulering, hvorimod recirkulering ikke har en betydende effekt på den samlede kobberudledning. Såfremt der recirkuleres over et biofilter, kræves der øget opmærksomhed på filterets status. Kobberet vil bindes i biofiltret og på et senere tidspunkt frigives; eventuelt i forbindelse med returskylning.

Plantelagune

En plantelagune vil forlænge opholdstiden, og der finder eventuel sedimentation og/eller binding sted.

Ændret dosering

Ved behandling af flere kummer/damme skal dette ske tidsforskudt, hvorved udledningsmaksima reduceres

Når en dam skal desinficeres, gælder det om at reducere vandvolumen mest muligt. Dette gøres med hensyntagen til fiskenes velbefindende. Doseringsmængden er direkte proportional med den maksimale udledningskoncentration. Ved at sænke vandstanden

ved dosering sker der efterfølgende en fortynding, og en regelmæssig gennemstrømning i dammen indstilles først efter et vist tidsrum. Dette har den fordel, at der afledes relativt mindre i begyndelsen, hvor vandet indeholder mest kobber inden fortyndingen sker fra fødekanalen.

Serieforbindelse

Eftersom der stort set ikke tilbageholdes kobber i dammene, kan den samme doserede kobbermængde genbruges i flere damme. Dette kunne i teorien ske ved en midlertidig serieforbindelse af dammene, hvilket i praksis kræver omlægning med hensyn til smittespredning, ligesom der kan praktiske forhindringer.

Forlænget doseringsperiode

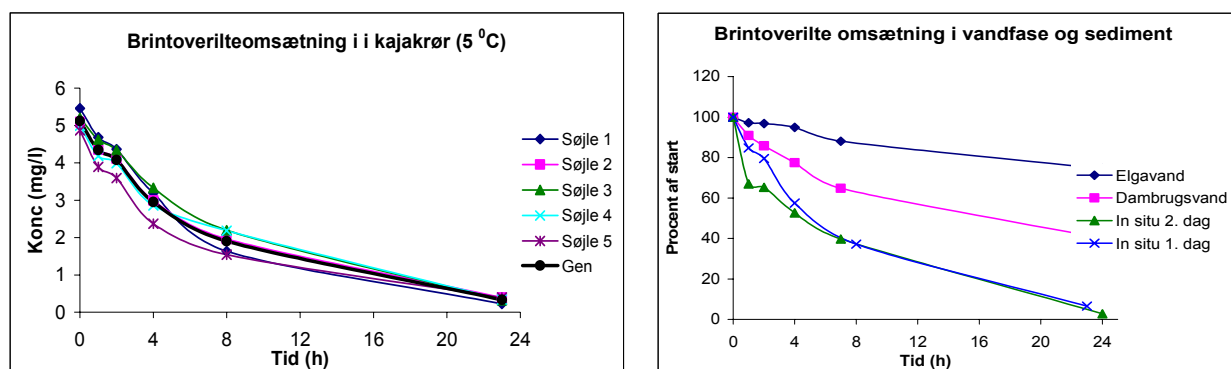
Det kan ligeledes være en mulighed at dosere over en længere periode. Dette kan være aktuelt i de situationer, hvor der ikke kan recirkuleres (hvor dambruget ikke kan tilbageholde vandet) tilstrækkeligt. Herved mindskes pulsforløbet, og fiskene eksponeres for kobber i længere tid.

6 Brintoverilte

Brintoveriltes omsætningsrater er blevet undersøgt i laboratoriet i sediment/vandfasen (kajakrør) og i biofiltre. I dambruget er der tilsat brintoverilte til en dam, og koncentrationsforløbet er fulgt fra dam gennem kanaler og bassiner til udløb i vandløbet. Omsætningsraterne er indlagt i dambrugsmodellen, og de modellerede værdier er sammenlignet med de målte. Der er opstillet modelleringsscenarier til at vurdere effekten af forskellige rensningsforanstaltninger på brintoverilteomsætningen.

6.1 Brintoverilte omsætning i vand/sediment

Der sker en betydelig omsætning af brintoverilte i dambrugsvandfasen, og endnu større er omsætningen i dambrugssedimentet. Reduktionen kan beskrives som et eksponentielt henfald, med høj initial omsætning og relativ korte halveringstider (Figur 6.1). I kajakrørene omsættes langt størsteparten af den tilførte brintoverilte inden for 24 timer.



Figur 6.1. Brintoveriltes skæbne i kajakrør med dambrugsvand og sediment ved *in situ* betingelser (5 °C).

Omsætningen er beregnet som lineære koncentrationsændringer i det pågældende system, som normaliserede værdier i forhold til startkoncentrationen (C_0), og som eksponentielt henfald (Anneks 1). Der er beregnet en volumenspecifik omsætning, som er baseret på vandets reducerende effekt og en gennemsnitlig arealspecifik sedimentomsætning på baggrund af reduktionsforløbet i kajakrørets dimensioner (tabel 6.1). Sidstnævnte værdi angiver, hvor stor omsætningen i sedimentet er udtrykt som omsat mg brintoverilte pr m^2 pr time.

Tabel 6.1. Omsætning af brintoverilte i sediment (*in situ* 1.dag) til anvendelse i dambrugsmodellen.

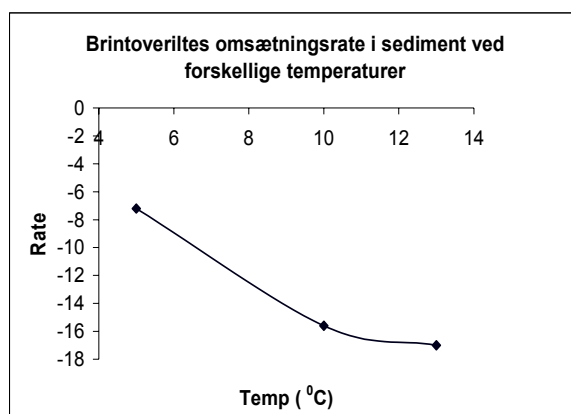
Temperatur	Lineær reduktionskonstant		Volumenspecifik reduktion	Areal-specifik reduktion	Eksponentiel reduktions rate
	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	procent af $C_0\cdot\text{h}^{-1}$		$\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$	h^{-1}
5 (0-8 h)	0,33	7,2	0,18	28,7	0,144
10 (0-8 h)	0,49	15,6	0,26**	42,4**	0,24
13 (0-4 h)*	0,62	17/36	0,33**	54,3**	0,46

* Der blev udført et andet forsøg med prøvetagning hver halve time. Omsætningen er beregnet for 0-2 timer

**Da der kun er målt i dambrugsvand ved 5 °C er forholdet mellem omsætningen i vandfasen og sedimentet også benyttet til beregning ved 10 og 13 °C.

Temperatures betydning for brintoverilte omsætningen.

Brintoveriltes omsætningsrate i sedimentet som funktion af temperaturen er vist i Figur 6.2.



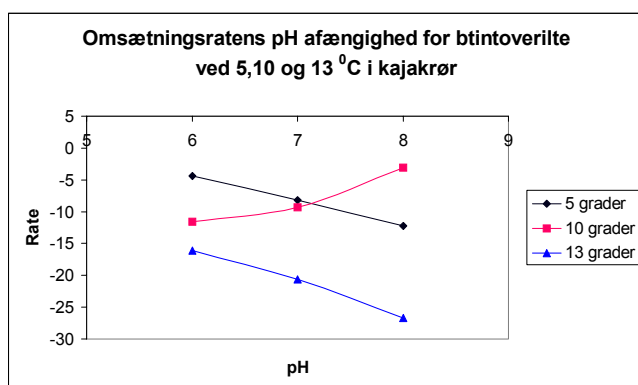
Figur 6.2. Omsætningsrater er bestemt som hældningsskoefficienter fra lineært henfald – og er angivet i % ændring/time

Der findes en positiv korrelation mellem omsætningshastighed og temperatur, angivet som forskellige reduktionsudtryk (tabel 6.1. og Figur 6.2). Af de eksponentielle reduktionsrater ses det, at 14 til 46 % omsættes pr time. Den største overfladespecifikke omsætning findes ved 13 grader og er på $55 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Omsætningen i vandfasen er betydelig ved fem grader, men ikke målt ved de øvrige temperaturer.

pH-værdiens betydning for brintoverilte omsætningen

Der sker en øget omsætning af brintoverilte ved stigende pH for forsøgsserierne afviklet ved 5 og 13 °C (Figur 6.3). Omsætningsraten ved de 3 pH-niveauer er desuden positiv korreleret med disse temperaturer, mens forsøgsserien ved 10 °C (pH 8) afviger markant.

Omsætningsraterne baseret på pH-forsøgene ligger i intervallet fra 4 til 28 % af C_0 /pr time.



Figur 6.3. Omsætningsratens lineære pH-afhængighed for brintoverilte ved 5, 10 og 13 °C i kajakrør. Omsætningen er målt i vandfasen over sedimentet og hvert punkt er et gennemsnit af 5 replika. Ratekonstanterne er angivet i % ændring / time.

Konklusion for Brintoverilte omsætning i sediment

Der er fundet en betydelig brintoverilte omsætning i vandfasen og i sedimentet. Hovedparten af brintoverilte omsætningen foregår i sedimentet, og denne omsætning ligger i størrelsesordenen $29 - 55 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ved de givne doseringsmængder, og brintoveriltemængden er omsat inden for 24 timer. Brintoverilteomsætningen er positivt korreleret til temperaturen. Omsætningshastigheden øges tilsyneladende ved stigende pH.

6.2 Brintoverilte omsætning i biofiltre

Brintoverilte omsættes hurtigt ved recirkulering gennem biologisk filtre (Anneks 2). Omsætningen forløber eksponentielt og sker under iltudvikling. Ved behandlingsrealistiske doseringsmængder opbruges den samlede tilførte mængde i løbet af få timer.

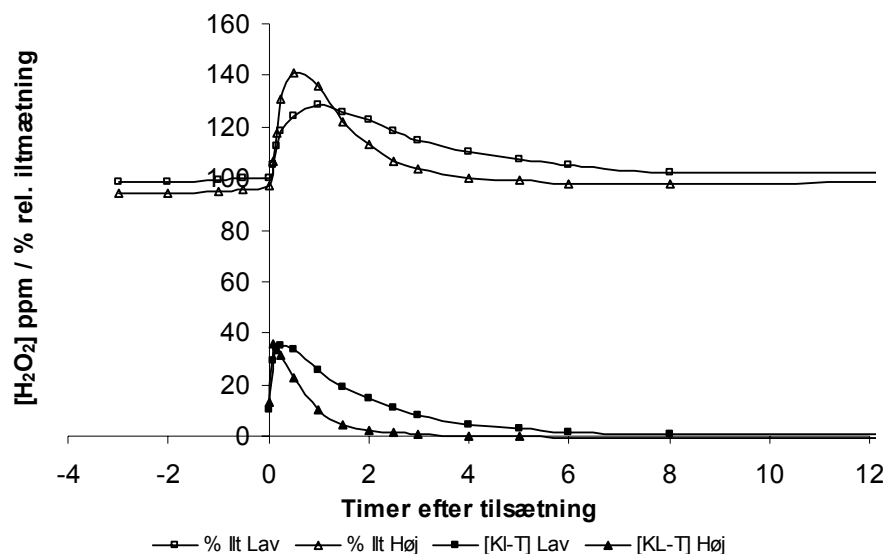
Betydning af organisk indhold

Omsætningshastigheden er positivt korreleret til mængden af organisk indhold (målt som BI_5). I anlæg med højt organisk indhold er brintoveriltes halveringstid langt under 1 time (Anneks 2).

Figur 6.4 afspejler henfaldsforløbet for brintoverilte doseret til biofilteranlæg med lavt og højt BI_5 -indhold. Figuren viser ligeledes den korresponderende iltudvikling.

Temperaturafhængig omsætning

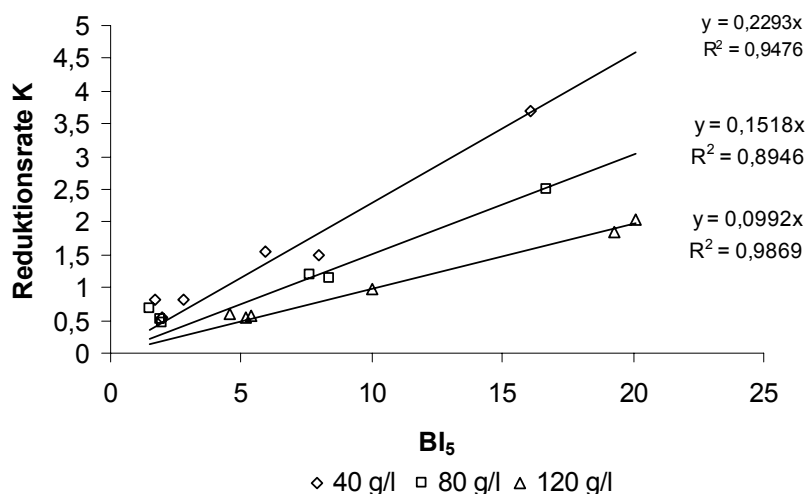
Der blev fundet en øget omsætning af brintoverilte ved forsøg udført ved 15 °C sammenlignet med tilsvarende forsøg udført ved 10 °C. I begge forsøgsserier er der signifikante sammenhænge mellem reduktionsrater og indhold af organisk materiale. Regressionskoefficienten er ca. 1,5 gange højere ved forsøgene afviklet ved 15 grader (Anneks 2).



Figur 6.4. Henfaldsforløb og iltudvikling ved tilsætning af H_2O_2 ($C_0 = 39$ ppm) til anlæg med lavt (■) og højt (▲) indhold af organisk stof. For yderligere detaljer se Anneks 2.

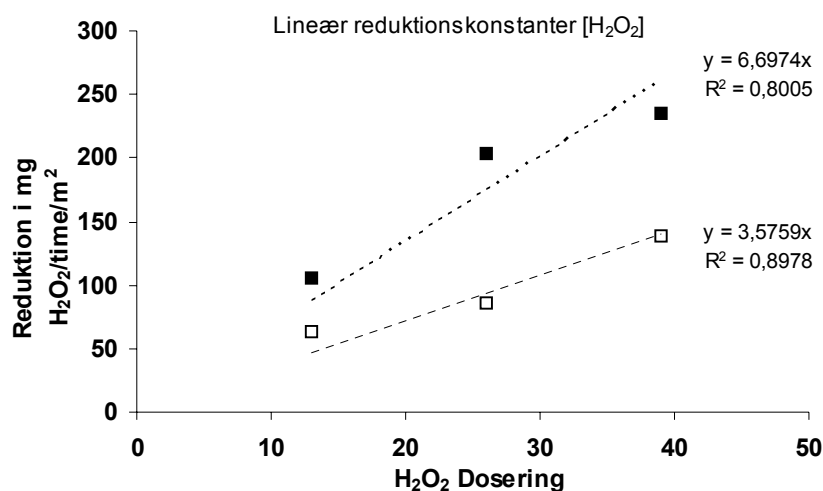
Betydning af doseringsmængde

Der er en signifikant effekt af den initiale koncentration på henfaldsforløbet. De hurtigste halveringstider findes ved forsøg med lave doseringsmængder, hvor betydningen af organisk materiale ligeledes spiller ind. Regnes omsætningshastigheden som reduktionsrater fra eksponentielt henfald (1. ordens kinetik) er der en negativ sammenhæng mellem dosering og reduktionsrater. Angives omsætningen derimod i absolutte mængder (lineært estimat) vil en øget dosering medføre en øget initialomsætning (Anneks 2). Figur 6.5 angiver sammenhænge mellem dosering og eksponentielle reduktionsrater.



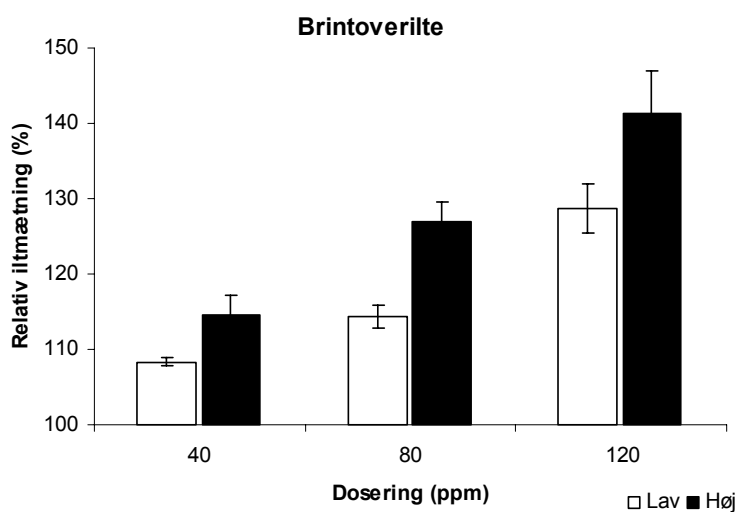
Figur 6.5. Sammenhænge mellem eksponentiel reduktionsrate og BI_5 , ved 3 forskellige doseringer. Doseringerne er angivet i mg BioCare/l (1 gram BioCare $\sim 0,325$ g H_2O_2). Vandets indhold af organisk materiale er målt som BI_5 på anlægsvandet umiddelbart forud for dosering.

Figur 6.6 viser tilsvarende sammenhænge, hvor reduktionsudtrykket er beregnet som overfladespecifik brintoverilte reduktion.



Figur 6.6. Sammenhænge mellem brintoverilte dosering (C_0) og overfladespecifik brintoverilte reduktion (i mg H_2O_2 pr m^2 biofilter pr time). Forsøgene udført ved højt (■) og lavt (□) BI_5 indhold

Iltudvikling ved tilsætning af brintoverilte-produkt



Figur 6.7. Maksimal iltudvikling ved tilsætning af Biocare (mg/l) til recirkulerede anlæg med lavt og højt BI_5 indhold. Søjlerne angiver middelværdi $\pm$ st.afv. ($n=3$). $Y_{lav} = 100 + 0,22x$ ($R^2 = 0,93$); $Y_{høj} = 100 + 0,34x$ ($R^2 = 0,99$), hvor x er doseringsmængden af natriumpercarbonat i mg/l. Alle forsøg udført med vandtemperatur på $15-16^\circ$.

Konklusion vedrørende brintoverilte i biofiltre

Der sker en lynhurtig omsætning af brintoverilte i biofiltre. Omsætningsforløbet er eksponentielt aftagende ($C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$) og K er positivt korreleret til temperatur og organisk indhold. Doseringsmængden påvirker henfaldsforløbet. Stigende dosering reducerer den eksponentielle reduktionsrate (hvorved halveringstiden øges), men øger den omsatte brintoverilte mængde.

Doseringsmængden af natriumpercarbonat er positivt korreleret med iltudviklingen i de recirkulerede anlæg, hvor mængden af organisk indhold ligeledes fremmer iltudviklingen, da mere H_2O_2 forbruges.

Den initiale omsætning af brintoverilte, i biofiltre med lavt organisk indhold, ligger i størrelsesordenen $70\text{-}120 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ved 15°C . Ved øget BI_5 måles overfladespecifikke omsætninger på op til $230 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Der er ved tilsætning af op til 39 ppm brintoverilte ikke fundet tegn på, at biofiltrets mikrobielle aktivitet er blevet påvirket negativt.

Modelleres de systemer, hvori forsøgene er afviklet, beskrives disse bedst med eksponentielle ratekonstanter, som er fundet både i sedimentet og i biofilter. For korttids eksponeringer kan den initiale omsætning ($t < 2$ timer), der tilnærmelsesvis er retliniet, med fordel benyttes i ikke lukkede systemer. Eftersom omsætningsforløbet blandt andet er påvirket af koncentrationen og BI_5 , er det nødvendigt at kende omsætningsrater for andre typer anlæg med biologiske filtre, for at PoolSim er i stand til at give præcise prognoser. Indtil da skal man tage højde for, at initialhastighed stiger med øget dosering; ratekonstanten og deraf halveringstiden aftager med stigende dosering.

6.3 Reduktionsrater for brintoverilte

I tabel 6.3. er der angivet en række værdier og størrelsesordener for reduktion af brintoverilte fra de forskellige undersøgelser. Værdierne kan benyttes til beregning af intern omsætning på dambrug ved brug af PoolSim (se kap. 7 samt anneks 4 for yderligere beskrivelse).

Tabel 6.3. Oversigt over reduktionsrater for brintoverilte. Omsætningsforløb er beskrevet som lineære og eksponentielle henfaldsforløb. Lineært henfald er en konstant reduktion angivet som ppm/time eller $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Det eksponentielle henfaldsforløb angiver en procentuel omsætning i forhold til startkoncentrationen

	Parameter	Reduktionskonstant (lineær)	Reduktionsrate (eksponentiel)	Bemærkning
		$C_t = C_0 + A_t$	$C_t = C_0 \cdot e^{kt}$	
Omsætning i vand/sediment (Kajakrør)	Temp.	A = 7,2 til 17 % af C_0 ($A = 1,4 + 1,3C$) Eks: $A = 14,4\%$ v. 10°C , i procent af C_0	K = 0,14 til 0,46 h^{-1} ($K = -0,03 \cdot C$) Eks: $K = 0,30$ v. 10°C	Svarende til ca. 1,3 % øget omsætning per grad. Den eksponentielle ratekonstant stiger 3,1 % pr grad
Omsætning i vand/sediment	Overflade-specifik	A = 30 til 55 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$		Positiv korreleret til temp.
Omsætning i vand/sediment	pH		K' = K - (0,28-0,045 pH)	Anneks 1
Biofilter	Dosering	A = 70 til 120 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (A = $3,6 \cdot C_{0(\text{H}_2\text{O}_2)}$) Hvor $C_{0(\text{H}_2\text{O}_2)}$ er startkoncentrationen af H_2O_2	K = 0,5 til 1,5 h^{-1} K' = 0,02 til 0,06 $\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ K' angives i ændring /time/ m^2 ; hvor m^2 er biofiltrets overfladeareal.	Reduktionskonstanten A angives i mg brintoverilte/ m^2 /time; initialrate (0-2 timer) ved $\text{BI}_5 < 5 \text{ mg O}_2/\text{l}$
Biofilter	Temperatur	A* = A · 0,067 T Hvor A er reduktionskonstant og T = vandtemp.	K* = K · 0,067 T Hvor K er reduktions-rate og T = vandtemp.($^\circ\text{C}$)	(Anneks 2)
Biofilter	BI_5	Positiv korreleret til BI_5 , men vekselvirker med doseringsmængden.	Positiv korreleret til BI_5 , men vekselvirker med doseringsmængden.	(Anneks 2)
Andre undersøgelser			Halveringstider på ca. 20 minutter ($K \sim 2 \text{ h}^{-1}$)	Saez & Bowser (2000)

6.4 Brintoverilteforsøg i Funder Dambrug

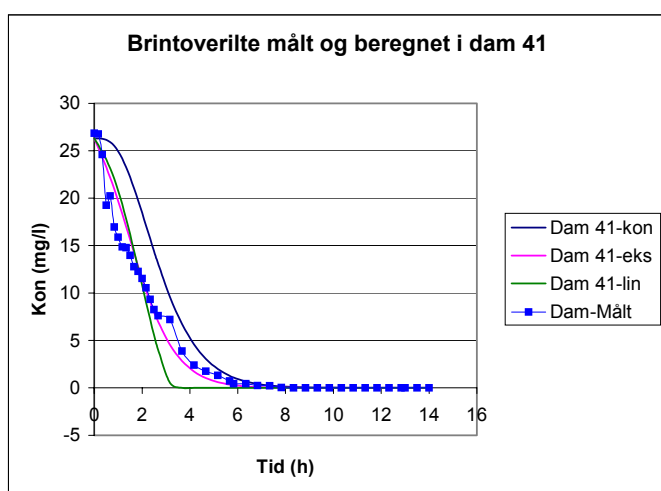
Dam 41, øverst i bagkanalen, blev anvendt til forsøget (Figur 2.3). Vandstanden i dam 41 blev sænket til det halve, hvorefter der blev tilsat brintoverilteopløsning svarende til alt 1657 g brintoverilte. Den første prøve blev taget fra det øjeblik, vandet begyndte at løbe ud fra dammen. Efterfølgende blev der opsamlet prøver hver 10. minut i fire timer, derefter med 30 minutters interval. (Anneks 4). Der blev ikke fundet brintoverilte i indløbsvandet under forsøget (anneks 4.). Dam 41 havde en volumen på 62 m^3 , og en gennemstrømning på $5,9 \text{ l/s}$.

Modelbetingelser

Dammen er opdelt i 4 sektioner, hver med en startkoncentration på 31,2 mg brintoverilte per liter. Bagkanalen er opdelt i 9 afsnit og bundfædningsbassinet i 5 afsnit. Vandets pH var 7,0 og vandtemperaturen 10 °C. I modelberegningen er der anvendt reduktionsfaktorer der blev fundet ved sedimentforsøgene for brintoverilte ved 10 °C. Disse reduktionsfaktorer var hhv. en konstant omsætning på 16 % af C_0 , eller en eksponentiel omsætningsrate på -0,24.

Resultater

Den teoretiske startkoncentration på 31,2 mg /l, ligger over de målte værdier, som var 26,3 mg/l. (Figur 6.8). Det skyldes egenomsætning i dammen i tidsrummet fra tilsætning til prøveudtagning (Anneks 4).



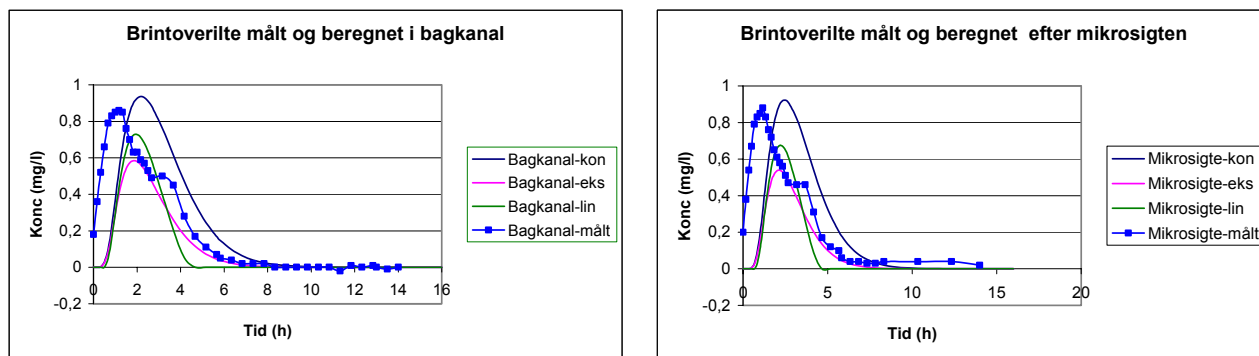
Figur 6.8. Målte og modellerede værdier for brintoverilte tilsætning i dam 41 på Funder dambrug. C_0 i modelberegninger er korrigeret for omsætning i tidsrummet fra tilsætning til første prøveudtagning

Koncentrationsforløbet for de målte værdier i dam 41 aftager eksponentielt som følge af omsætning og fortynding, og efter 6 timer er dammens brintoverilte fjernet. Den bedste matematiske beskrivelse af forløbet er et eksponentielt forløb, som ligger mellem den konservative og lineære model. De faktiske koncentrationsforløb afviger signifikant fra den konservative model, og indikerer derved en væsentlig egenomsætning.

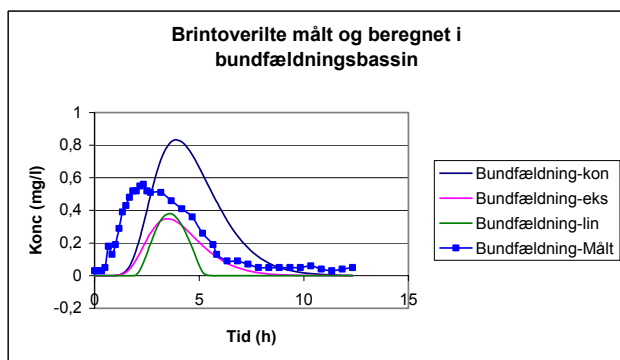
For bagkanalen giver kurveforløbet for de målte værdier en top efter 1 time med en maksimal koncentration på 0,85 mg/l (Figur 6.9). Toppen klinger af de følgende 5 timer. De beregnede værdier giver en top efter 2 timer og det eksponentielle udtryk giver en for lav maksimal værdi på knap 0,6 mg/l (Figur 6.9). Det samme forhold gør sig gældende for målingerne efter mikrosigten (Figur 6.9 B). Der er intet, der tyder på, at mikrosigten påvirker brintoverilte indholdet. De målte værdier beskrives bedst med den konservative fortyndingsmodel, men ligger < 0,5 mg/l fra de øvrige to modeller.

I bundfædningsbassinet gentages kurveforløbet for de målte og den eksponentielt beregnede værdi. De maksimalt målte koncentrationer er på 0,55 mg/l, og den beregnede

er på 0,35 mg/l, mens den konservative beregning angiver en koncentration på 0,82 mg/l (Figur 6.10).



Figur 6.9. Målte og modelberegnet brintoverilte koncentrationsforløb i bagkanal (t.v) og efter mikrosigten (t.h) på Funder Dambrug.



Figur 6.10. Målt og modelberegnet brintoverilte koncentrationsforløb i bundfældningsbassin på Funder Dambrug.

Overensstemmelse mellem modellerede og målte værdier

Den eksponentielle beskrivelse stemmer bedst overens med koncentrationsforløbet i dammen, men underestimerer den maksimale koncentration i bagkanal og bundfældningen, hvilket kan skyldes at reduktionsraten er for høj for brintoverilten under transporten i vandet. Omsætningen af brintoverilte kan ligeledes være øget i dammen som følge af fiskenes ophvirvling af organisk materiale i forbindelse med volumenreduktion og stoftilsætning. I bundfældningen måles op til 0,55 mg H₂O₂ pr liter.

6.5 Diskussion af brintoverilte omsætning

Reduktionsrater – størrelsesordener og parameter sammenhæng

I afsnit 6.1 og 6.2 er brintoveriltes skæbne beskrevet i henholdsvis dambrugsvand og -sediment, samt i biologiske filtre. Som det fremgår af såvel kajakrør- og biofilterforsøg sker der en hurtig omsætning af brintoverilte. Forløbet kan bedst beskrives som en eksponentiel aftagende funktion af typen $C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$, hvor den initiale omsætning ($t < 2$ ti-

mer) ligeledes kan beskrives som tilnærmelsesvis retliniet. Dette giver mulighed for at sammenligne begge typer reduktionsværdier i PoolSim.

Fælles for forsøgene er høje omsætningsrater, som øges med stigende temperatur. Der sker en omsætning af brintoverilte i vand såvel som sediment. Omsætningshastigheden stiger med indholdet af organisk materiale, og der er en positiv korrelation mellem omsætning og pH.

Af de fire undersøgte hjælpestoffer reduceres brintoverilte med langt den største hastighed. Dette ses i både kajakrør og biofiltre, hvor det eksponentielle henfald ($C_t = C_0 e^{-kt}$) forløber med reduktionsrater (K) fra 0,15 til godt 2 h^{-1} . Disse rater svarer til halveringstider på mellem 20 minutter og godt 4 timer.

En sammenligning af reduktionsraternes størrelsesorden er ikke umiddelbar mulig, idet en række faktorer vekselvirker, herunder startkoncentrationen. De fundne omsætningsrater i sedimentforsøgene er baseret på samme startkoncentration, og det er forventeligt at varierende doseringsmængder vil afspejle et forskelligt henfaldsforløb. Brintoverilte spaltes til vand og ilt ved reaktion med organisk materiale, eller under katalytisk reaktion med forskellige metaller og uorganiske forbindelser.

Overensstemmelse mellem målte og beregnede brintoveriltekoncentrationer på dambrug

Idet brintoveriltes reaktionsmønster sandsynligvis afhænger af den givne koncentration, er det vanskeligt at benytte generaliserede værdier i PoolSim. Den bedste overensstemmelse mellem de målte værdier og de beregnede opnås når dammen bliver beregnet efter den eksponentielle reduktion fundet for sediment /vandfasen i kajakrørforsøgene ved 10°C . For de øvrige damenheder er reduktionen mindre end den, der er fundet for vandfasen i dambrugsvand.

Det er vanskeligt at kvantificere og forudsige omsætningen, da brintoveriltes skæbne er meget påvirket af tilstedeværelsen af organisk materiale. I en behandlingssituation vil der optræde forskellige situationer alt efter hvor brintoverilten befinder sig på dambrugget. For eksempel vil ophvirvling af organisk materiale samt tilstedeværelsen af fisk øge omsætningen forholdsvis mere, sammenlignet med uforstyrret gennemstrømning i overvejende frie vandmasser.

Øvrige relevante undersøgelser vedrørende brintoveriltes omsætning

Indenfor de seneste år har der været en udvikling hen imod alternative hjælpestoffer til erstatning for eksempelvis formalin. Brintoverilteprodukter kandiderer i denne sammenhæng dels arbejdssikkerhedsmæssigt, og dels fordi produktet hurtigt nedbrydes til vand og ilt og dermed ikke akkumuleres eller giver anledning til toksiske biprodukter.

Brintoverilte virker desinficerende, øger vandkvaliteten og er blandt andet i stand til at decimere parasitter og bekæmpe svampeinfektioner mm (Boks 6.1).

Boks 6.1: Brintoverilteholdige produkter

Der findes en lang række handelsvarer som ved reaktion med vand frigiver brintoverilte (Natriumpercarbonat, Divosan, Detarox; Peraqua, tekniske opløsninger mm.). Produkterne, ofte pereddidesyre baserede, er generelt bredspektrede og nedbrydes til miljøneutrale produkter. Gennem de seneste år har forbruget været støt stigende (tabel, kap. 1), og brintoverilte har i visse sammenhænge kunne erstatte formalin (Holten *et al.* 2002; Sortkjær *et al.* 2000).

Brintoveriltes desinficerende effekt og nyttevirkning varierer betragteligt, og af den grund er brintoverilte ikke blevet et universelt hjælpestof, som kan erstatte de hidtidig benyttede. Hydrogenperoxid er imidlertid ineffektivt overfor de fleste fiskepatogene bakterier idet størsteparten er i stand til at producere peroxidasenedbrydende enzymer som peroxidase og catalase (Liltved, 2000). Ligeledes kan forskellige stadier i fiskeparasitters livscyklus være særdeles tolerante overfor hydrogenperoxid, og af den grund er produktet mindre attraktivt i behandlingsøjemed (Buchmann *et al.* 2003, a, b).

De fysisk/kemiske forhold samt en række biotiske faktorer varierer mellem dambrugene og fra behandling til behandling. Det betyder, at den aktive brintoveriltekoncentration som er nødvendig for at opnå det ønskede resultat er vanskelig at forudsige. Ved for lav dosering udebliver virkningen, mens en forhøjet dosering i visse tilfælde er skadelig for fiskene.

Et gennemgående problem er at vejledende doseringsforskrifter er fremkommet ved laboratorieforsøg, hvor forhold som fiskebiomasse, organisk materiale, jernindhold, UV lys mm dels er kendte, dels ikke afspejler forholdene på et dambrug (Neyens *et al.* 2002; Hjelme, 2000; Rach & Ramsey, 2000; Rach *et al.* 1997; 2000 A, B; 2003). Ligeledes eksisterer der begrænset litteratur om brintoveriltes miljømæssige skæbne, herunder parameterafhængig reduktion (Saez & Bowser, 2001; Rach & Ramsey, 2000)

Supplerende information om brintoverilteproduktet BioCare kan findes i Biomar 2000; om brintoveriltes oxidative effekt se www.H2O2.org.

En nyere amerikansk undersøgelse dokumenterer henfaldsforløbet af brintoverilte ved praktiske doseringsforsøg i en række tanke, og der findes halveringstider på under 30 minutter (Saez & Bowser, 2001). Her angives, at faktorer som lys, varme, pH, samt uorganiske og organiske forbindelser påvirker brintoveriltes stabilitet og nedbrydning. Rach & Ramsey (2000) har lavet en tilsvarende undersøgelse, hvor skæbnen af tilsat brintoverilte følges med henblik på at identificere faktorer af betydning for omsætteligheden. I denne undersøgelse samt Rach *et al.* (1997) påpeges betydningen af kendskab til brintoveriltes nedbrydningsforløb, som forudsætning for at kunne opnå effektive behandlingsregimer.

BioMar har lavet en doseringsvejledning som gælder for brintoverilteproduktet BioCare. Anbefalingerne følger ovennævnte resultater med hensyn til temperatur og organisk stofindhold. Imidlertid er konklusionerne vedrørende iltudvikling og organisk stofindhold modstridende med nærværende undersøgelse. Jf. Figur 6.7. er der i recirkulerede anlæg en positiv sammenhæng mellem iltudvikling og organisk stofindhold.

6.6 *Perspektiver for nedbringelse af brintoverilte-udledning fra dambrug*

Betydende reduktionsfaktorer

Figur 1.1 illustrerer en række faktoreres indflydelse på den miljømæssige skæbne af et givent stof. Visse faktorer er direkte relateret til det pågældende stof, mens andre er almengyldige.

Nærværende undersøgelse har dokumenteret, at brintoverilte reduceres med en høj hastighed. Reduktion sker som følge af oxidation af organisk og uorganisk materiale, ved mikrobiel nedbrydning og ved metal-ion katalysering.

Omsætningen sker i både vand- og sedimentfasen og i biologiske filtre. Omsætningshastigheden er påvirket af vandets indhold af organisk materiale, tilgængelige overflader og vandets temperatur. Desuden indvirker vandkemien på brintoveriltes nedbrydning.

Modelkørslerne i PoolSim (afsnit 7.4) angav, hvilke reduktionsfaktorer der generelt reducerer udledningen efter vandbehandling. Som med de øvrige stoffer gælder en grov tommelfingerregel at der er ligefrem proportionalitet mellem maksimal udledning og

- reduktion af vandudledning fra en behandlet dam
- doseringsmængde (doseringsvolumen og koncentration)
- tilgængeligt overfladeareal
- øget opholdstid eventuel ved recirkulering eller ved plantelaguner
- doseringsvarigheden
- mængden af organisk stof

Nedenstående forslag kan være medvirkende til en reduceret udledning af brintoverilte.

Anbefalinger

Recirkulering

Når vandet recirkuleres ved vandbehandling udledes stofmængden i lavere koncentrationer, hvilket har en umiddelbar effekt på den maksimale udledningskoncentration. I modsætning til de øvrige tre hjælpestoffer omsættes brintoverilte meget hurtigt, og selv en let øget opholdstid vil medvirke til en betydelig øget omsætning. I tidsrummet fra dosering til udledning foregår der ligeledes en betydende egenomsætning, som i modsætning til de øvrige hjælpestoffer vil reducere $U_{\max}$.

Såfremt der recirkuleres i et anlæg med biofilter, er det vigtigt at holde sig for øje, at iltudvikling kan forårsage skade på fiskene. Idet brintoverilte reagerer spontant med organisk materiale vil et belastet biofilter (evt. slamkegler) medvirke til en hurtig reaktion og kraftig iltudvikling.

Ændret dosering

Ved behandling af flere kummer/damme skal dette ske tidsforskudt, hvorved udledningsmaksima udfases.

Når en dam skal behandles kan det være problematisk at reducere vandvolumen for meget. Dette skyldes, at fiskene vil ophvirvle organisk materiale som vil nedbrydes af brintoverilte med iltudvikling til følge. Herved opbruges brintoverilte (hvilket er godt i udledningsmæssig sammenhæng), men den oxidative virkning er ikke brugt på målorganismen, hvorved virkningen er reduceret.

Forlænget doseringsperiode

Det kan være en mulighed at dosere over en længere periode. Dette kan være aktuelt i de situationer hvor der ikke kan recirkuleres tilstrækkeligt. Herved sker der et mere regelmæssigt doseringsforløb, og ved iltmåling kan det sikres, at der ikke overdoseres.

Plantelagune

En plantelagune vil forøge opholdstiden, hvilket vil bevirke at den samlede interne omsætning stiger; jf. desuden betydningen af organisk materiale for omsætningen.

Doseringsvejledning

Et øget kendskab til brintoveriltes reaktionsmønster vil føre til mere præcise doseringer. Dette gælder i såvel vandbehandlingssituationer som i tilfælde hvor et anlæg skal desinificeres.

En doseringsvejledning kan være baseret på en modificeret COD-måling, hvor man ved hjælp af test kit kan afgøre vandets beskaffenhed. Denne metode er ikke beskrevet og forventes at afhænge af andre faktorer, som kan være forskellige fra situation til situation.

7 Dambrugsmodel

7.1 Generelt om Dambrugsmodellen

Dambrugsmodellen PoolSim (KLS-Software) blev udviklet i medicin og hjælpestof projektets fase I som en simpel fortyndingsmodel til erstatning af regnearksmodeller. Modellen kunne estimere koncentrationsforhold i de enkelte damme og kanaler ved teoretiske stoftilsætninger (Anneks 4).

I fase 2 er PoolSim blevet udvidet med flere funktioner, således at det nu også kan modellere stofomsætning eller stofdannelse undervejs i dambruget. Samtidig gemmes data i en flad ascii-fil, som kan importeres i et regneark.

PoolSim kan beskrive opblanding og fortyndingsprocesserne ud fra rent hydrauliske beregninger. Disse forløb forudsætter et konservativt forløb, det vil sige, at der ikke sker nogen stofomsætning.

Til at validere dette er der lavet feltforsøg på Funder og Banbjerg Dambrug, hvor der er tilsat salt som inert, konservativt stof (Anneks 4). Sammenligning af de målte værdier med beregnede værdier af saltindhold i almindelige damme og i raceway damme er beskrevet i afsnit 7.2.

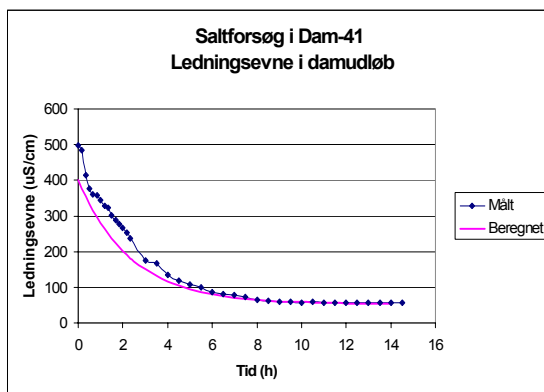
PoolSims forbedrede funktioner er beskrevet i afsnit 7.3.

I afsnit 7.4 er der foretaget modelkørsler ud fra en række scenarier, hvor betydningen af de enkelte reduktionsfaktorer er blevet belyst.

7.2 Verifikation af den konservative fortyndingsmodel

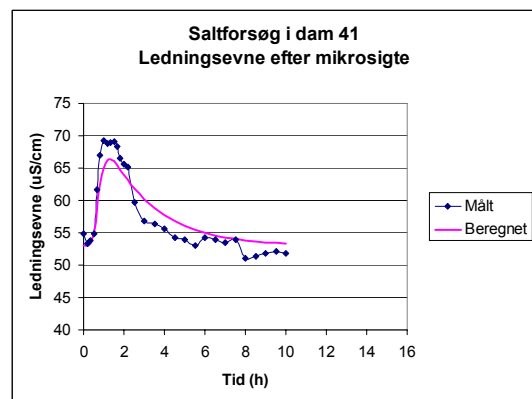
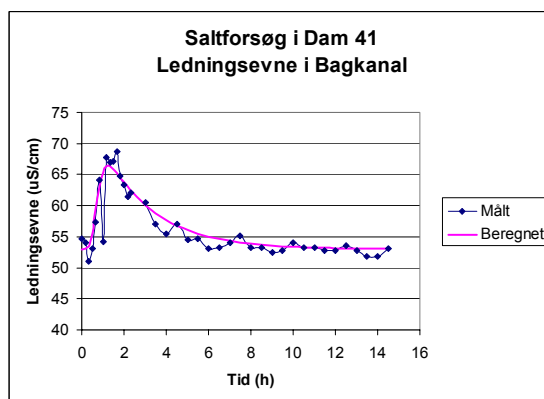
Salttilførsel i dam 41

Salttilførslen til dam 41 foregik over hele dammen, som ved sænkning af vandstanden var reduceret i volumen. Saltkoncentrationen blev målt som ledningsevne i $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ forud og efter dosering fra vandprøver opsamlet automatisk. Baggrundsværdier for ledningsevne blev målt undervejs (Anneks 4). Figur 7.1 viser de målte værdier og de modellerede værdier. Det ses, at der er en svag forsinkelse og en forhøjet initial koncentration, hvilket er et artefakt som følge af den initiale gennemstrømning. Der er en stor grad af overensstemmelse mellem de målte og beregnede værdier.



Figur 7.1. Målt og beregnet saltkoncentration i dam 41 fulgt over 15 timer efter tilsætning af 44 kg salt.

Figur 7.2 viser det fortsatte pulsforløb undervejs gennem dambruget, hvor målte og beregnede værdier stemmer overens. Den ringere grad af uoverensstemmelse efter 10 timer (Figur 7.2B) skyldes udelukkende, at baggrundsværdien ændredes undervejs i forsøget.



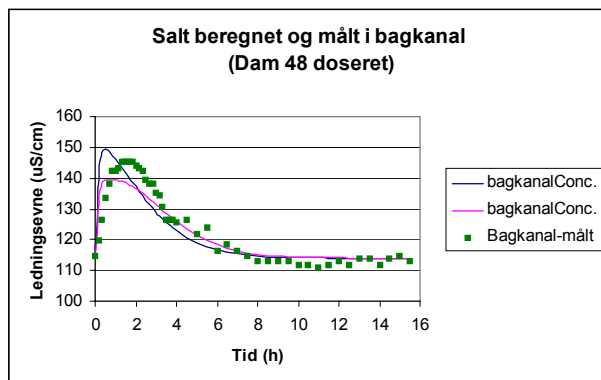
Figur 7.2. Målte og beregnede saltkoncentration i bagkanal (A) og efter mikrosigte (B) efter tilsætning af salt 44 kg salt i dam 41

Delkonklusion for saltforsøg dam 41

PoolSim kan, som ren fortyndingsmodel, beskrive pulsforløbet på en tilstrækkelig realistisk måde, således er der en høj grad af overensstemmelse mellem målte og forudsagte værdier. Modellen kan ikke umiddelbart tage forbehold for differentieret flow indledningsvis, eller ændringer i baggrundsværdier, men disse forskelle er af minimal betydning

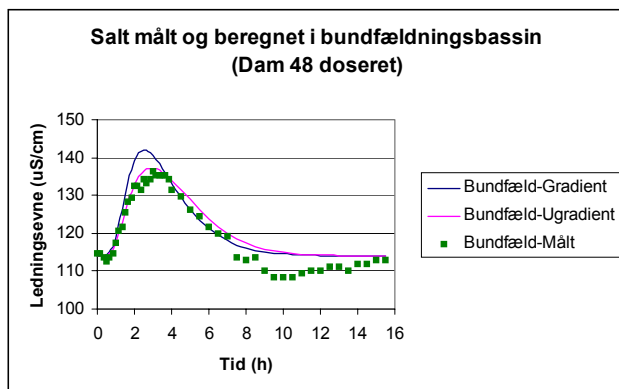
Saltilførsel i dam 48

Ligesom i forrige forsøg blev der tilsat salt til en dam til verifikation. I forsøget med dam 48 var modelforudsætninger tilsvarende dam 41, dog var dosering og baggrundsværdier anderledes (Anneks 4). Figur 7.3 viser udviklingen af saltkoncentrationen målt i bagkanalen efter tilsætning og vandgennemstrømning i dam 48. De modellerede værdier ”topper” en anelse tidligere, mens resten af forløbet viser en god overensstemmelse mellem begge modeller og de målte værdier.



Figur 7.3. Saltkoncentrationen målt og beregnet i bagkanalen over 15 timer efter tilsætning af 49 kg salt til dam 48. Der er modelleret saltkoncentrationer med og uden en saltgradient i dam 48.

Forløbet i målte koncentrationer i bundfældningsbassinet følger de modellerede, om end en svag ændret baggrundsværdi ($-4\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) ses afspejlet i kurveforløbets afslutning.



Figur 7.4. Saltkoncentrationen målt og beregnet i udløbet fra fældningsbassinet over 15 timer efter tilsætning af 49 kg salt til dam 48. Der er modelleret saltkoncentrationer med og uden en saltgradient i dam 48.

Delkonklusion for saltforsøg i dam 48

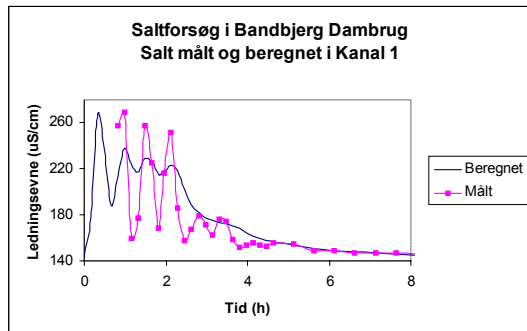
Stor overensstemmelse mellem fortyndingsmodel og målte værdier, med forbehold for svag tidsmæssig forskydning af målte værdier i forhold til de modellerede.

Saltforsøg i raceway kanal på Banbjerg Dambrug

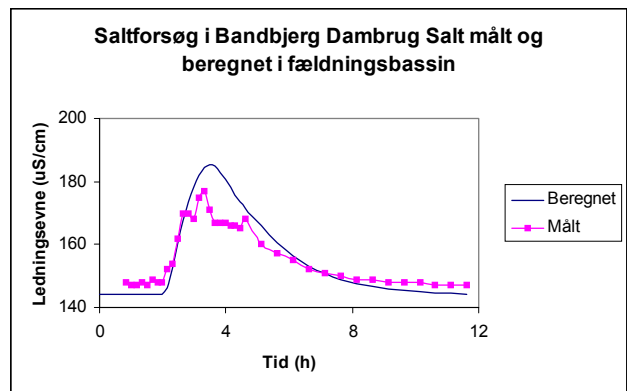
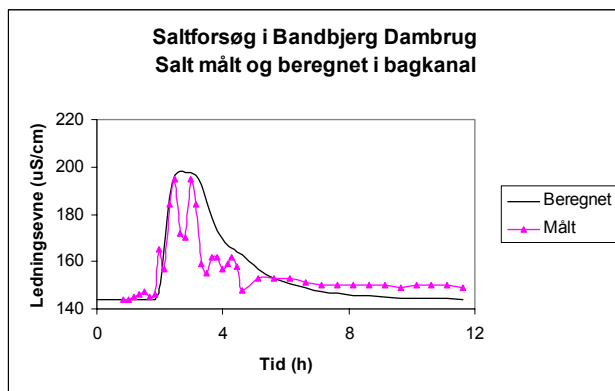
Dette saltforsøg foregik i en raceway kanal bestående af to 100 meter lange, parallelle kanaler der var indbyrdes forbundne. Gennemstrømningskanalerne kunne recirkuleres 100 %, og formålet med saltforsøget var at verificere PoolSim i en anden type anlæg. Skitse af dambrug, dimensionering og modelbetingelser er vist og beskrevet i Anneks 4.

Efter tilsætning af salt registreres et yderst markant pulsforløb. Dette pulsforløb er vedvarende i mere end to timer, hvor amplituden på ledningsevнемålingerne er på over $100\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Forløbet opstod utilsigtet, og skyldes en anderledes hydraulisk opholdstid end forventet. Saltproppen aftog først da der blev tilført vand til systemet, hvilket ses som en

reduceret amplitude efterfulgt af en eksponentiel koncentrationsændring i takt med fortyndingen. Efter otte timer er saltholdigheden ved at nærme sig baggrundsværdien.



Figur 7.5 Målte og beregnede saltkoncentrationer målt som ledningsevne i kanal 1 efter tilsætning af 20 kg salt over 20 minutter.



Figur 7.6 Målte og beregnede saltkoncentrationer målt som ledningsevne i bagkanalens udløb og i fældningsbassin efter tilsætning af 20 kg salt over 20 minutter i kanal 1 og 2.

Delkonklusion

PoolSim kan ikke simulere pulskoncentrationen i kanalerne, når der ikke finder en egentlig fortynding sted, men kun pulsfrekvensen. Fra det øjeblik vandet ophører med at recirkulere 100 %, er der sammenfald mellem målte og modellerede værdier for bagkanal og bundfældningsbassin.

7.3 PoolSim med reduktionsfaktorer

Funktionsforbedringer

Programmet kan nu håndtere en række nye funktioner.

A/ Dosering over tid

- Medicin i foder der frigives med en vis hastighed (halveringstid)
- En frigivelse fra fækalier med en forsinkelse af starttidspunktet.

B/ Gentagne doseringer

- Samme dam doseres 2 gange
- Flere damme doseres på forskellige tidspunkter

C/ Stofomsætning under gennemløbet

Stofferne opfører sig ikke konservativt, men kan kompleksbindes, sedimentere eller direkte omsættes. Dette kan indlægges i PoolSim:

- globalt (uanset, hvor stofferne er i systemet, omsættes de med samme hastighed)
- lokalt (omsætning i biofiltre, bundfældningsbassiner)

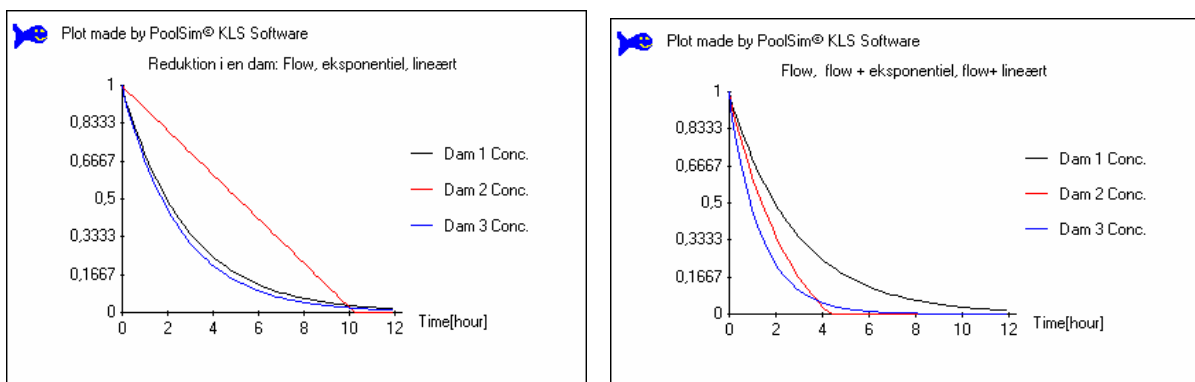
Det kræver, at raten for stofomsætningen eller bindingen kendes, og at denne kan udtrykkes enten lineært eller eksponentielt.

Ved brug af reduktionsrater benyttes som udgangspunkt de i rapporten anførte værdier. For at vurdere effekten/størrelsesordenen af en given reduktion kan $\pm 50\%$ værdier afprøves.

Når der benyttes overfladespecifikke omsætningsrater, bestemmes renseenhedens samlede kapacitet ud fra dette overflade areal. Reduktionsraten (k-værdier i PoolSim) skal imidlertid være angivet i koncentrationsrater, hvilket gøres ved at omregne kapaciteten ($\text{masse} \cdot \text{h}^{-1}$) til koncentration/tid ($\text{masse} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$) ud fra renseenhedens volumen.

The screenshot shows the 'Edit pool' dialog box in PoolSim version 3.a. The dialog box is titled 'Edit pool' and contains several input fields and sections. The 'Name' field is set to 'dam 41'. The 'Volume' field is set to '60.02' with a unit dropdown set to 'm³'. The 'Start value' field is set to '0' with a unit dropdown set to 'mg'. Below these fields is a 'Reduction' section with three radio buttons: 'No reduction' (selected), 'exp(kt) t [hour]', and 'kt t [hour]'. Each radio button has a corresponding 'k=' field. To the right of the 'k=' fields is a note: 'With concentration R(t)=k*V/Volume*t'. Below the 'Reduction' section is an 'Addition' section with two checkboxes: 'Continus' and 'Fixed amount'. Each checkbox has an 'Amount' field and a 'Start' field. The 'Continus' checkbox is selected. At the bottom of the dialog box is a 'Watch' section with five checkboxes: 'Mass', 'Concentration', 'Depot mass', 'Out mass', and 'In mass'. The 'OK' and 'Cancel' buttons are at the bottom of the dialog box.

Figur 7.7. Eksempel på indtastningsside i PoolSim version 3.a til redigering af en dam, hvor det nu er muligt at indsætte lineære og eksponentielle udtryk i feltet "Reduction".



Figur 7.8 a (tv). Koncentrationsforløb i 3 damme over 12 timer. Alle damme er på 60,8 m³. I dam 1 er flowet 6 l/s. I dam 2 er flowet 0 l/s men med en lineærreduktion på 0,1 pr time. I dam 3 er flowet 0 l/s med en eksponentiel reduktion på 0,4 pr. time.

Figur 7.8b (th). Koncentrationsforløb i 3 damme over 12 timer. Alle damme er på 60,8 m³ og med et flow på 6l/s I dam 1 er der ingen reduktion I dam 2 er der en lineærreduktion på 0,1 pr time. I dam 3 er der en eksponentiel reduktion på 0,4 pr. time.

7.4 Modelkørsler med PoolSim – udvalgte scenarier

De følgende scenarier tager udgangspunkt i et traditionelt gennemstrømningsdambrug som Funder dambrug (Figur 2.3). Modelprøvekørslerne er lavet i PoolSim 3A, resultaterne er eksporteret til Excel, hvor pulsforløbet kan overføres i en ønsket tidsopløsning. Ud fra dette er den maksimale udledningskoncentration ($U_{\max}$) bestemt.

Betydning af recirkulering

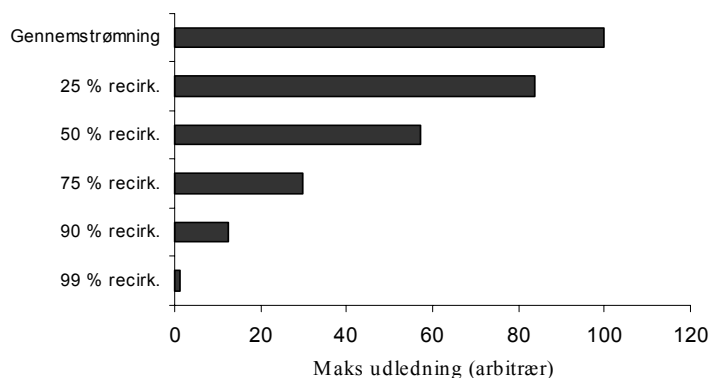
Grundforudsætninger og modelbetingelser ved simpelt scenarium:

I det teoretiske scenarium er en behandlingsdam forbundet med et biofilter. Indløbsvandet føres til dammen og bagkanalen (100 m³) med et samlet flow på 100 l/s. Under normale forhold gennemstrømmes dammen med 9 l/s; forskellige grader af recirkulering opnås ved at ændre afstrømningsmængden til bagkanalen (Tabel 7.1).

Tabel 7.1. Vandtilførsel til/fra behandlingsdam og internt flow til biofilter i dammen.

Vandforbrug (l/s)	Gennemstrømning	25 % recirk.	50 % recirk.	75 % recirk.	90 % recirk.	99 % recirk.
Flow til/fra dam	9,0	6,75	4,5	2,25	0,9	0,09
Flow over biofilter (returvand)	0	2,25	4,5	6,75	8,1	8,91

Der tilsættes A g hjælpestof til dammen i alle scenarier, og ved de forskellige grader af recirkulering beregnes et konservativ pulsforløb, dvs. uden brug af reduktionsrater. Når vandet løber gennem dammen, vil der efter en behandling kunne måles en stofkoncentration i bagkanalen og en, grundet fortynding, lavere koncentration i udløbet fra dambruget. Jo højere grad af recirkulering, desto lavere bliver pulstoppen (Figur 7.9).



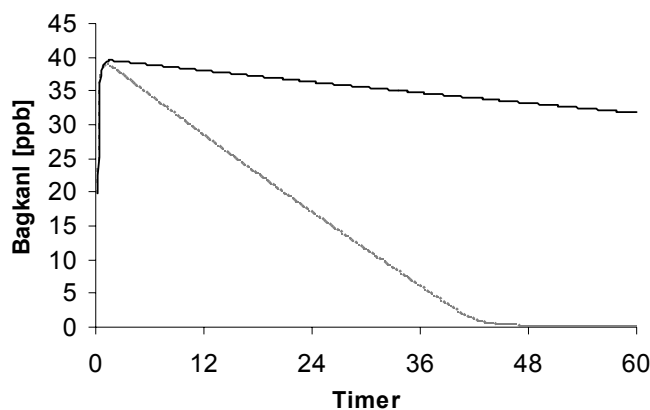
Figur 7.9. Den teoretiske udledning (maksimal koncentration) fra en behandlet dam med forskellig grad af recirkulering – beregnet med konservativ model uden omsætning i sediment og biofilter.

Denne sammenhæng mellem $U_{\max}$ og graden af recirkulering er ligefrem proportional for det konservative forløb, og skyldes udelukkende neddrosling i udledningsmængden fra den behandlede dam. I nævnte eksempel vil en recirkuleringsgrad på 99 % betyde, at dammens indhold af hjælpestof ved en normalt behandling først er forsvundet efter 20 dage – forudsat at der ikke sker en egenomsætning.

Med kendskab til omsætningsrater er det nu muligt på enkeltstof niveau, at udregne absolute omsætningsmængder. Omsætningen vil være et produkt af opholdstid og type af renseenhed som vandet cirkuleres over. Ved lav vandudskiftning kan der med fordel recirkulering over risle- eller biofilteranlæg, hvorved det for eksempelvis formalin vedkommende vil være ensbetydende med en hurtigere omsætning.

Den yderligere interne reduktion, der foregår i tidsrummet fra behandlingsvandet ledes gennem bagkanalen og efterfølgende udledes i vandløbet, vil være underlagt samme forhold. Her vil opblanding med vand fra øvrige damme og kanaler, samt en øget opholdstid ved passage gennem bundfældningsbassin og plantelagune bidrage med yderligere omsætning, hvor stoffer med kortest halveringstid følgelig vil reducere $U_{\max}$ mest.

Figur 7. 10 viser eksempler på udledning af stof fra en behandlingsdam. Den øverste kurve er beregnet ud fra konservative antagelser, mens den nederste kurve illustrer effekten af en betydelig egenomsætning i dammen. Vandudledningen til bagkanalen er ens i begge tilfælde, og det bemærkes at $U_{\max}$ stor set er ens. Det skyldes det forhold, at opholdstiden er minimal, og at pulstoppen indtræder kort efter behandlingsstart. I omtalte eksempel ville $U_{\max}$ kunne reduceres betydeligt ved at recirkulere vandet 100 % i en kort periode – inden det atter udledes til bagkanalen.



Figur 7.10. Modelberegnet koncentrationsforløb i bagkanalen ved to forskellige scenarier; hhv. konservativ forløb (sort) og modelberegning med intern reduktion (grå).

Om modelscenarier

Der kan tænkes et uendeligt antal af scenarier. Det er vigtigt at overveje, hvilke størrelsesordener der opereres med, og om det givne scenarium også er realistisk i dambrugsdrift. En lang række renseforanstaltninger kan teoretisk dimensioneres ud fra de fundne reduktionsrater. Her gælder det om at foretage proportionalitets betragtninger, så der ikke laves overdimensionerede løsninger.

Valget af reduktionsrater kan have en vis betydning for udfaldet af modelscenariene. Det vil således være tilrådeligt at sammenligne flere modelkørsler baseret på lineære og eksponentielle beregninger, ligesom betydningen af reduktionsraternes størrelse bør tjekkes, når udledningens størrelsesorden skal vurderes. I de tilfælde hvor omsætningen er koncentrationsafhængig (f.eks. brintoverilte i biofilteranlæg) kan valget af en ”global” reduktionsrate i PoolSim give et misvisende resultat, mens alternativet med differentierede ”lokale” reduktionsrater vil være betydelig mere tidskrævende.

Det ligger uden for denne rapports rammer at lave specifikke scenarier. Eftersom vandkvalitetskriterierne p.t. er under revidering og angiveligt kan variere med en faktor 10 fra tidligere foreslåede værdier, er det besluttet ikke at sammenligne udlederværdier med forventede grænseværdier. Nedenstående fem scenarier er således udarbejdet som eksempler på generelle principper på enkelte driftsparametre.

Generelle model scenarier

Med udgangspunkt i damme og bassiner samt flow, som er skitseret for Funder dambrug (Figur 2.3) er der opstillet 5 scenarier, hvor der er tilføjet forskellige rensningsmuligheder, f.eks. at en doseret dam får vandet recirkuleret gennem et biofilter, eller at der i stedet for et fældningsbassin indsættes en langt større plantelagune. Resultatet af scenarierne er opgjort i tabel 7.2, og beskrevet nedenfor.

1. Scenarium – Ingen ekstraordinære foranstaltninger

En dam får tilført stof, så koncentrationen bliver på 50 ppm før vandet begynder at løbe ud i bagkanalen. Der er ingen rensningsforanstaltninger, og der er ingen intern omsætning, så koncentrationen er udelukkende bestemt af fortyndingen. Den maksimale koncentration i vandløbet nedstrøms dambruget vil da blive på 0,413 ppm. Sættes koncentrationen ned til det halve i dammen, da vil koncentrationen ligeledes blive det halve i

vandløbet. Doseres der flere damme, skal den beregnede udløbskoncentration for 1 dam multipliceres med antal doserede damme.

2. Scenarium - 90 % recirkulering gennem et biofilter.

Vandet fra dammen løber for 90 %'s vedkommende til et 10m^3 biofilter og tilbage til dammen. 10% løber til bagkanalen og erstattes med indløbsvand. Inden vandet løber ud af dammen er startkoncentrationen 50 ppm. Er der ingen intern omsætning bliver den maksimale koncentration 0,06 ppm i vandløbet. Sættes der en reduktionsfaktor ind i modellen, som kendes for biofiltres omsætning af formalin på 8,3 g/time, opnås den samme koncentration på 0,06. Selv hvis rensningskapaciteten øges med en faktor 100, vil den maksimale koncentration i vandløbet kun falde til 0,05.

3. Scenarium - Et stort biofilter efter bagkanalen

I stedet for mikrosigten indsættes et biofilter på 150 m^3 , hvor kapaciteten er beregnet ud fra en aktiv overflade på 150.000 m^2 . Igen bliver en dam behandlet med en startkoncentration på 50 ppm.

Først er det beregnet, hvad koncentration i vandløbet ville blive, hvis biofilteret var inaktivt, hvilket giver en maksimal koncentration på 0,29 ppm på grund af fortyndingen. Er biofilteret aktivt med en omsætning på 620 g/h vil den maksimale koncentration være faldet til ca. 1/3 til 0,11 ppm. Det bemærkes, at der ikke er recirkulering over biofiltret i nævnte scenarium.

4. Scenarium - Et stort biofilter efter bagkanalen, men med den halve koncentration i dammen.

Opsætningen er som i det foregående, men startkoncentrationen i dammen er halveret (25 ppm.) Hvis biofilteret er inaktivt, vil den maksimale koncentration i vandløbet blive på 0,15 ppm. Men med et aktivt biofilter bliver koncentrationen nu på $<0,0002$ ppm. Biofilteret kan nu nå at følge med tilførslen af stof fra dammen.

5. Scenarium – En stor plantelagune i stedet for et bundfældningsbassin.

I stedet for et bundfældningsbassin på 650 m^3 indsættes en plantelagune på 3120 m^3 . Hvis der ikke sker nogen omsætning i plantelagunen, og den kun virker som fortyndingsbassin, bliver den maksimale koncentration på 0,157 ppm i vandløbet. Da vi ikke har et overfladeareal for planterne pr m^2 for en plantelagune, er der modelleret med et forsigtigt skøn. Den overfladespecifikke omsætningsrate er den, som er anvendt for biofilteret og det giver en maksimal koncentration på 0,157. Øges overfladearealet til det dobbelte i plantelagunen, vil den maksimale koncentration i vandløbet blive 0,065 ppm. Det store bassin øger samtidig den hydrauliske opholdstid således at den maksimale koncentration først kommer ud efter 7 timer i stedet for godt 3 timer når plantelagunen er erstattet af bundfældningsbassinet.

Tabel 7.2. Scenarier for et dambrug modelleret med PoolSim

Scenarium	Betingelser	Parametre	Maksimal konc. af hjælpestof nedstrøms dam- brug	Bemærkning
1) Behandling i gennemstrømsdam	Normale betingelser Konservativ	Variabel dosering 3800 g 1800 g 760 g	0,413 ppm 0,206 ppm 0,082 ppm	
2) Behandling i dam med 90 % recirkulering og 10 m ³ biofilter	90 % recirkulering over biofilter med forskellige reduktionsrater	Reduktionsratens betydning BF 0 g/time BF 8,3 g/time BF 83 g/time BF 830 g/time	0,0605 ppm 0,060 ppm 0,059 ppm 0,049 ppm	Biofiltrets (BF) samlede omsætning med rater på 0 og 8,3 g/time samt 10 og 100 faktor deraf.
3) Der indsættes et biofilter på 150 m ³ efter bagkanalen	Behandling i gennemstrømningsdam	Ingen reduktion (fortynding) Reduktion i biofiltret på 620 g/t	0,292 ppm 0,11 ppm	Effekt af fortynding Reduktionsraten er bestemt ud fra tabel 3.4 med til et areal på 150.000 m ²
4) som scenarium 3 men halveret dosering	Behandling i gennemstrømningsdam med 1900 gram	Ingen reduktion (fortynding) Reduktion i biofiltret på 620 g/t	0,146 ppm < 0,0002 ppm	Effekt af fortynding Forventet værdi = 55 ppb Ved lav tilførsel sikres, at biofiltret ikke tilføres for meget hjælpestof
5) Der indsættes en 3120 m ³ plantelagune	Øget volumen og opholdstid, plantelagunes betydning for omsætning	- reduktion - faktor 1 - faktor 2	0,157 ppm 0,153 ppm 0,065 ppm (udledningsmaksima efter godt 7 timer)	Bemærk, at der er sat et forsigtigt overflade skøn

Grundforudsætning og modelbetingelser til de fem scenarier er: Den behandlede dam er på 76 m³, afleder vand til bagkanal, mikrosigte, bundfældning og vandløb. Vandgennemstrømning på dambrug er 176 l/s; 674 l/s udenom dambrug. Doseringsdammen gennemstrømmes som udgangspunkt med 9 l/s, og doseringsmængden er 50 ppm, svarende til 3,8 kilo.

Konklusion

Graden af recirkulering er direkte bestemmende for hvor lav $U_{\max}$ bliver. Der kan reduceres en betydelig del af hjælpestofferne inde på dambruget. Imidlertid påvirker egenomsætning ikke pulsudledningens maksimale værdier væsentlig for stoffer, der har en høj halveringstid, men reducerer den samlede udledning.

På et anlæg med udvidede renseforanstaltninger (eksempelvis biologisk filter), kan biofiltrets *reduktionskapacitet* (omsætning/tid) beregnes, og *stoffilførslen* fra en behandlet dam kan dimensioneres, således at filtret kan følge med.

Med PoolSim kan der således regnes tilbage fra den maksimale tilladelige udledning af et givent hjælpestof, og derved kan den påtænkte behandling efterprøves og eventuelt revideres.

Tommelfinger regler: $U_{\max}$ er omvendt proportionalt med flow fra dammen, grad af recirkulering, dosering, overflade areal. Ligeledes vil $U_{\max}$ reduceres, hvis doseringen reduceres eller forløber over en forlænget periode.

8 Antibiotika og resistens i dambrug

I forbindelse med behandling af fisk vil der i et vist omfang frigives antibiotika til det omgivende miljø, i første omgang internt på dambruget, og efterfølgende til det omgivende vandmiljø. Frigivelse af antibiotika til omgivelserne kan forekomme fra foderet, men også som udskillelse fra behandlede fisk.

Der er lagt vægt på at undersøge en mulig resistensudvikling som følge af brugen af antibiotika i fiskeproduktionen. De forventede (ifølge modellen udarbejdet i fase 1) koncentrationer af antibiotika var i størrelsesordenen 2-20 µg/l vand (Sortkjær *et al.*, 2000). Hvis antibiotika i sådanne koncentrationer skulle have en effekt, måtte det være på bakterier - f.eks. i form af øget resistens.

Undersøgelsen skulle omfatte de vigtigste bakterier, som man ved forårsager sygdom hos laksefisk i danske dambrug: *Flavobacterium psychrophilum* (årsag til Yngeldødelighedssyndrom, YDS), *Yersinia ruckeri* (Rødmundsyge) og *Aeromonas salmonicida* (Furunkulose). Resistensforholdene blev også undersøgt i den dyrkbare fraktion af ferskvandsbakterier, for at få nærmere oplysninger om, hvorvidt de naturligt forekommende miljøbakterier påvirkedes af forholdene i akvakultur.

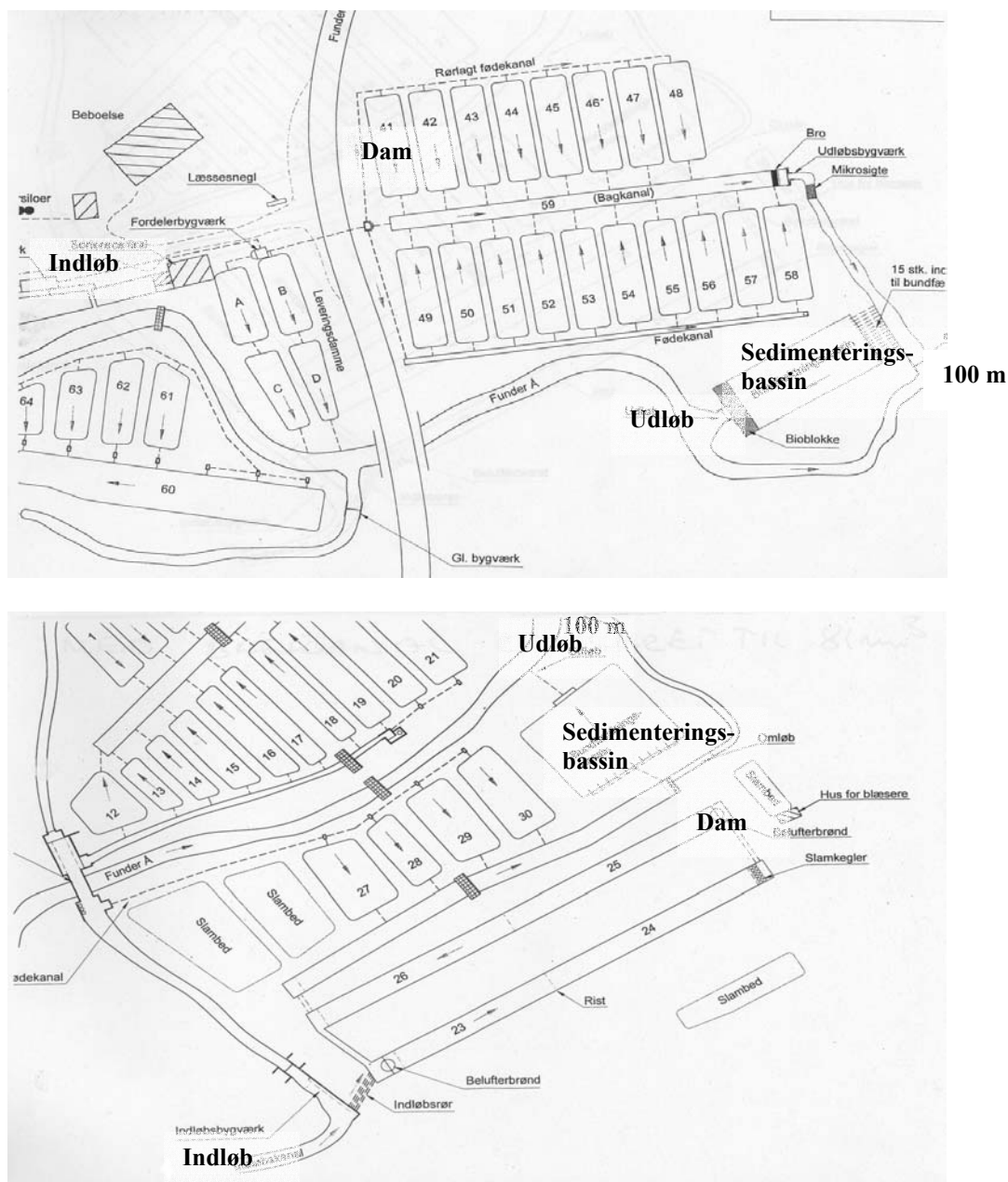
Tabel 8.1. Prøveudtagninger ved dambrug. Behandlinger af fisk i Funder, Banbjerg og ved opstrøms beliggende dambrug.

År	Prøveudtagning	Behandling, Funder	Behandling, Banbjerg	Behandling, Opstrøms
2002	31. maj	27. maj – 3. juni (S/T) 6. – 13. juni (S/T)	Data ikke oplyst	7. – 17. feb. (FF) 20. – 28. apr. (S/T)
	6. aug.	20. – 28. aug. (S/T)		6. – 15. aug. (S/T) 14. – 23. aug. (S/T)
	3. sept.	19. – 29. sept. (S/T)		12. – 21. sept. (S/T)
	26. nov.			17. – 26. dec. (FF)
2003				20. jan. – 5. feb. (FF) 6. – 15. feb. (S/T) 28. feb – 9. marts (S/T) 18. – 27. marts (FF)
	14. maj	22. - 30. maj (OA) *	22. - 30. maj (OA)	28. apr. – 7. maj (S/T) 15. – 24. maj (S/T)
	30. maj			28. maj – 6. juni (S/T)
	2. juli	3. – 11. juli (S/T) *		2. – 11. juli (S/T) 14. – 23. juli (S/T+FF)
	27. aug.			31. juli – 9. aug. (FF)
		28. aug. – 5. sept. (S/T)		21. – 30. aug. (S/T)
	30. okt.			10. – 19. nov. (S/T+FF)
2004		18. – 26. feb. (FF) *		5. – 14. apr. (S/T)

*S/T=sulfadiazin/trimethoprim, OA=oxolinsyre, FF=florfenicol, * = kvantificering af det anvendte antibiotikum.*

Prøveudtagning fandt sted i løbet af foråret/forsommeren 2002 og 2003 før den første behandling med antibiotika, umiddelbart efter en sådan behandling og efterfølgende med fastlagte intervaller (se tabel 8.1).

I undersøgelsen indgik følgende to dambrug, Funder (dambrug A) og Banbjerg (dambrug B) (Figur 8.1), som ligger i umiddelbar forlængelse af hinanden (5-600 meter å-løb) ved Funder Å. Opstrøms for disse ligger yderligere to dambrug.



Figur 8.1. Prøveudtagningssteder ved Funder og Banbjerg dambrug

De daværende metoder til kvantificering af de relevante antibiotika havde begrænsninger med hensyn til detektionsgrænser. Det blev dog besluttet, at alle prøver skulle kvantificeres for sulfadiazin, trimethoprim og oxolinsyre. I løbet af projektperioden fik Steins Laboratorium A/S mulighed for at implementere en ny metode til kvantificering af antibiotika i dambrugsvand, med meget lavere detektionsgrænser end tidligere metoder kunne præstere. Som et tillægsprojekt finansieret af medicinalfirmaerne, der forhandler de pågældende antibiotika, blev der i 2003 igangsat en kvantificering af antibiotika i forbindelse med tre behandlinger i det opmålte dambrug.

8.1 Materialer og metoder, dambrug

8.1.1. Resistensundersøgelse i dambrug

Vandprøverne blev udtaget 10 cm under vandoverfladen i sterile 100 ml polypropylenflasker ved indløb, i dam 41, i sedimenteringsbassinet, i det ublandede udløbsvand samt 100 meter nede af åløbet (Figur 8.1).

Sedimentprøverne blev udtaget ved de samme lokaliteter, men med kajakrør, der muliggjorde en separering af sedimentsøjlen, således at top-sedimentet bestod af den øverste centimeter, mens bund-sediment udgjordes af sedimentet 5 centimeter nede i sedimentsøjlen.

Der blev desuden foretaget en bakteriologisk undersøgelse på 6-12 fisk i tilfælde af sygdomsudbrud.

Videre forarbejdning af prøverne blev foretaget i umiddelbar forlængelse af prøvetagningen. De indsamlede prøver blev transporteret til laboratoriet, hvor deres indhold af antibiotikaresistente bakterier blev undersøgt.

Der er ved to lejligheder (6. aug. 2002 og 2. juli 2003) udtaget vand- og sedimentprøver 200 meter opstrøms for dambrugsudledninger i Funder Å. Disse prøver fungerer som reference-/nul-prøver fra et vandløb, som ikke havde opstrøms tilledninger fra dambrug, rensningsanlæg eller lignende.

Resistente dyrkbare bakterier i dambrug

Resistensniveauet i prøverne blev beregnet ved at sammenholde antallet af resistente bakterier med det samlede antal bakterier. For detaljeret beskrivelse se anneks 6.

Resistens i specifikke bakterier, dambrug

De potentielt fiskepatogene bakterier *Flavobacterium psychrophilum*, *Yersinia ruckeri* og *Aeromonas salmonicida* blev isoleret, identificeret og undersøgt for resistens. For detaljeret beskrivelse se anneks 6.

8.1.2. Kvantificering af antibiotika i dambrug

Antibiotika er blevet kvantificeret løbende i de prøver, som er udtaget til bestemmelse af resistente bakterier. Disse målinger sammenholdes med de målte værdier for resistente bakterier, men de er tillige anvendelige til at undersøge baggrunds niveauer af antibio-

tika (f.eks. som følge af opstrøms forbrug af stofferne) og til at følge stoffernes skæbne i dambruget og i åløbet i ugerne og månederne efter behandling.

Som et tillægsprojekt er kvantificering blevet udført i forbindelse med behandling med henholdsvis oxolinsyre, kombinationspræparatet sulfadiazin/trimethoprim og florfenicol. Detaljeret gennemgang af prøveudtagning og analysemetode i anneks 6.

8.2 Resistensundersøgelse i dambrug

8.2.1. Resultater, resistensundersøgelse i dambrug

Resistente dyrkbare bakterier i dambrug (miljøbakterier + patogener)

Se anneks 6 for tabel over resistensniveauer og antibiotika-koncentrationer ved alle prøveudtagninger.

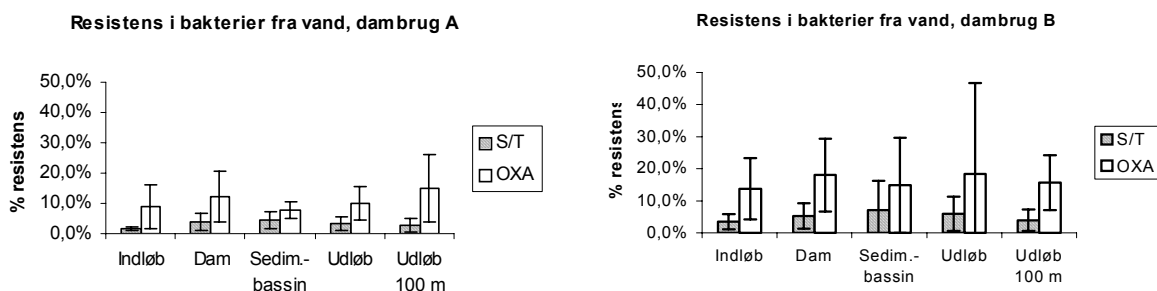
Vand:

Resistensniveauet i nulprøverne ses i tabel 8.2

Tabel 8.2. Resistensniveauet i vandfasen, nulprøve fra Funder Å opstrøms for tilledninger.

Vand	S/T	OA
6/8-02	4,0%	7,0%
2/7-03	1,3%	13,8%

Det gennemsnitlige resistensniveau hos bakterier i vandmiljøet overfor de undersøgte stoffer er vist på figur 8.2 A og B, og ligger omkring 3-7 % for sulfadiazin/trimethoprim-kombinationen (samlet gennemsnit for Funder og Banbjerg er 4,2%), mens 9-18 % af populationen i gennemsnit er resistente overfor oxolinsyre (samlet gennemsnit for Funder og Banbjerg er 13,4%).



Figur 8.2. Resistensniveau (middel $\pm$ st.afv.) i bakterier fra vand ved Funder og Banbjerg dambrug. OXA = oxolinsyre, S/T = sulfadiazin/trimethoprim.

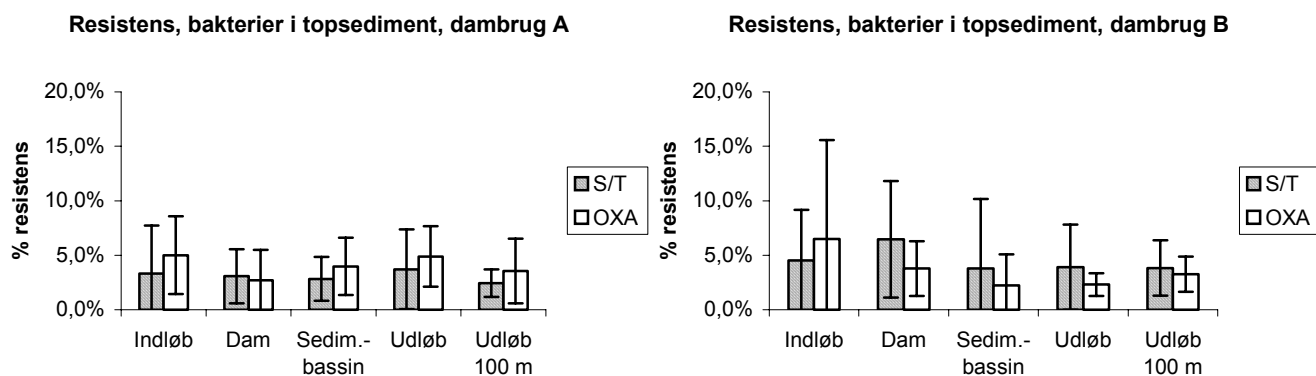
Der ses variationer både mellem udtagningssteder, dambrug og over tid som betyder at standardafvigelseerne er forholdsvis store.

Sediment:

Resistensniveauet i nulprøverne ses i tabel 8.3.

Tabel 8.3. Resistensniveauet i bakterier fra sediment, nulprøve fra Funder Å.

Sediment	S/T 1cm	S/T 5cm	OA 1cm	OA 5cm
6/8-02	3,5%	4,2%	12,9%	11,9%
2/7-03	1,9%	1,3%	6,9%	1,3%



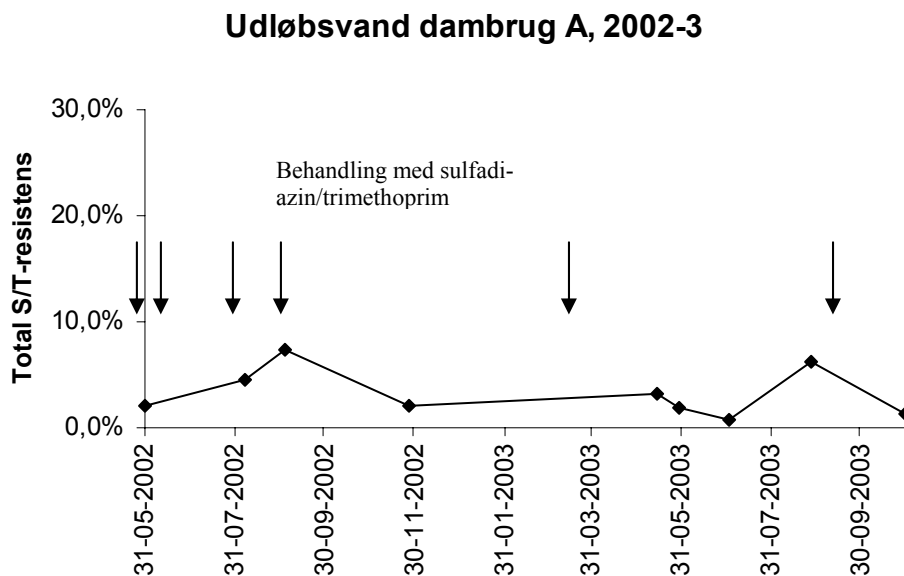
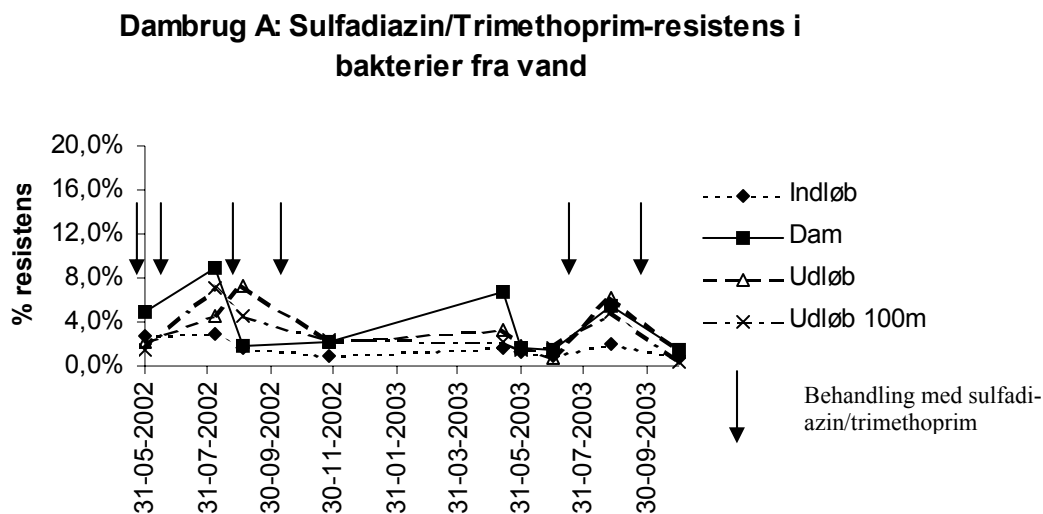
Figur 8.3. Resistensniveau (middel $\pm$ st.afv.) i bakterier fra topsediment ved Funder og Banbjerg dambrug. OXA = oxolinsyre, S/T = sulfadiazin/trimethoprim.

Det gennemsnitlige resistensniveau hos bakterier i top- sediment overfor de undersøgte stoffer er vist på de efterfølgende figurer. Resistensniveauet er omkring 3-6 % for sulfadiazin/trimethoprim-kombinationen, og også 3-6 % af populationen er resistente overfor oxolinsyre. Men variationer ses igen både mellem udtagningssteder, dambrug og over tid.

Resistensniveau i forhold til behandling

Sulfadiazin/trimethoprim

På figur 8.4 ses S/T-resistensniveauet ved dambrug A ved hver enkelt prøveudtagning. Den første og sidste "top" hænger nogenlunde sammen med, at der er behandlet med S/T d. 6/6-13/6 2002 og d. 3/7-11/7 2003, men til gengæld er der ikke rigtig en top d. 31/5 -02, hvor der også blev behandlet (27/5-3/6) og toppen d. 30/5-03 ligger i forbindelse med en OA-behandling (22/5-30/5 2003), mens der ikke er behandlet med S/T siden d. 29/9 2002. Uanset hvad, ser det ud til, at de periodiske stigninger i resistens normaliseres efterfølgende.

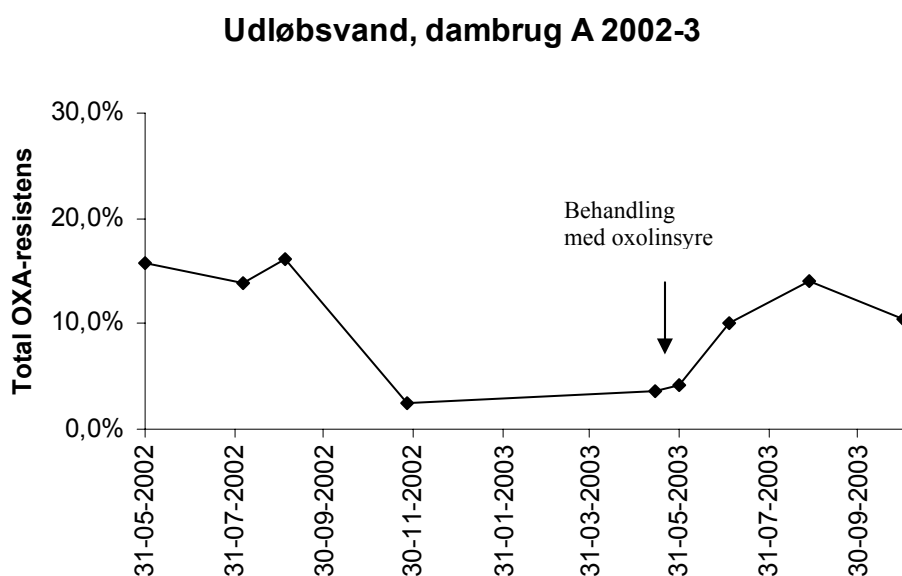
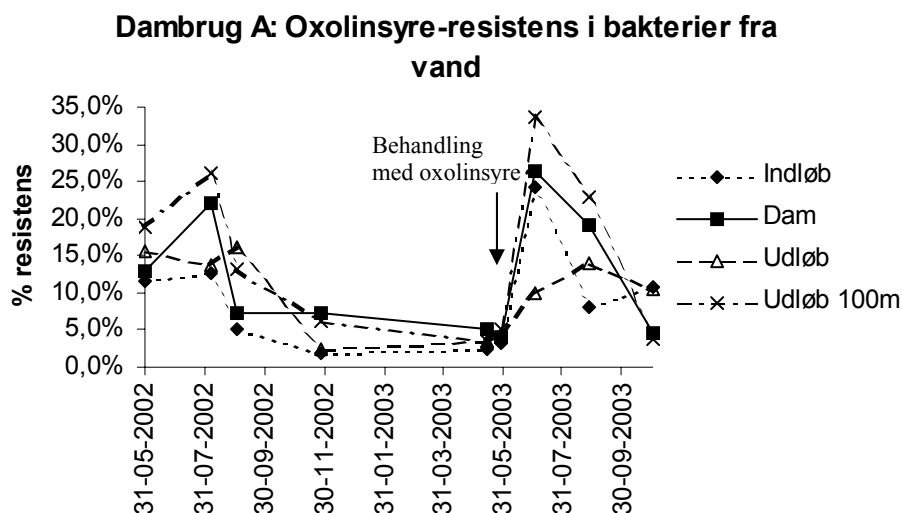


Figur 8.4. Temporal sulfadiazin/trimethoprim resistensniveau i bakterier fra vand; pile angiver tidspunkt for behandling.

Figur 8.4 A viser også, at svingningerne i resistensniveau følges nogenlunde ad gennem dambruget – toppene i resistensniveau ses både i indløb, dam, udløb og 100 meter nede ad åen, og dette kan muligvis forklares ved, at svingningerne skyldes f.eks. årstids-/temperaturmæssige forhold.

Oxolinsyre

Der blev behandlet med OA én gang i prøvetagningsperioden (22/5-30/5 2003), og der ses ikke nogen top d. 30/5-03, men derimod godt en måned senere. Den første top, som ses på figuren, kan ikke sættes i forbindelse med brug af OA.



Figur 8.5. Temporal oxolinsyre resistensniveau i bakterier fra vand.

Der er ikke fundet tydelige forskelle på resistensniveauer ved de forskellige prøvestationer, hverken overfor oxolinsyre eller sulfadiazin/trimethoprim (Se annek 6)

Hverken for oxolinsyre eller sulfadiazin/trimethoprim ser der ud til at være nogen umiddelbar sammenhæng mellem målte koncentrationer af antibiotika i vandet og resistensniveauet i de tilsvarende prøver (Se annek 6)

Resistens i specifikke bakterier, dambrug

Flavobacterium psychrophilum

Ingen isolater blev fundet resistente overfor florfenicol, oxytetracyklin, eller amoxicillin. For de to sidstnævnte blev der fundet enkelte isolater som ikke var fuldt følsomme/intermediære. $51/67 = 76\%$ blev fundet resistente overfor oxolinsyre, som i øvrigt

ikke bruges til at behandle sygdom forårsaget af *F. psychrophilum*. Se anneks 6 for detaljer.

Yersinia ruckeri

Ingen isolater blev fundet resistente overfor sulfadiazin/trimethoprim eller oxolinsyre (Anneks 6)

Aeromonas salmonicida

Der er i projektperioden kun isoleret og identificeret 3 *A. salmonicida*-stammer, to fra tilsyneladende raske fisk og én fra udløbsvand fra dambrug A. Ingen af disse udviste resistens overfor sulfadiazin/trimethoprim eller oxolinsyre.

8.2.2. Diskussion, resistensundersøgelse i dambrug

Bakteriers følsomhed overfor antibiotika er et spørgsmål om bakteriecellernes opbygning og fysiologi. Nogle bakteriearter vil være naturligt resistente mod et antibiotikum, dvs. have en medfødt evne til at overleve i omgivelser, der bliver udsat for det pågældende stof. Der findes også forskellige former for erhvervet resistens, som f.eks. kan opstå ved spredning af antibiotikaresistensgener imellem bakterierne. Denne overførbare form for resistens kan udvikle sig til et problem, hvis sygdomsfremkaldende bakterier helt eller delvis mister følsomheden overfor de stoffer, der bruges til at bekæmpe sygdommen med. Derfor undersøgte vi forskellige grupper af bakterier, både miljøbakterier og bakterier, der er kendte for at være sygdomsfremkaldende hos fisk.

Den naturlige resistens kan både være lokaliseret kromosomalt (og kan dermed ikke overføres til andre arter, medmindre generne sidder i et transposom) og være lokaliseret på overførbare plasmider – og dermed have potentialet for overførsel til andre bakteriearter i det samme miljø.

Fremkomst af resistens i ellers følsomme bakteriearter vil kunne være en følge af mutationer, som det ses ved resistens overfor quinoloner (eks. oxolinsyre). Resistens kan også være et resultat af overførsel af resistensgener fra andre bakterier i det pågældende miljø. Disse forhold gør sig selvfølgelig også gældende for bakterier i det akvatiske miljø.

Der er dog stadig et par vigtige forhold, som man må gøre sig klart, før man kan tale om risiko for mennesker. Det er meget vigtigt at forstå, at de bakterier, som findes i det akvatiske miljø (og i fisk) i Danmark, er bakterier som er tilpasset lave temperaturer, og kun i meget sjældne tilfælde kan være patogene for mennesker - mange af dem overlever slet ikke ved 37 grader. Derfor kan der som udgangspunkt kun være en "risiko" for mennesker, efter at bakterierne fra det akvatiske miljø har overført deres resistens til potentielt humanpatogene bakterier, og det kræver at de to "grupper" af bakterier har haft fysisk kontakt.

Det skal også understreges, at bakterier, som modtager et resistensgen ikke er mere sygdomsfremkaldende end tilsvarende følsomme bakterier - de kan bare være sværere at behandle.

Dyrkbare bakterier

Man kan finde resistente bakterier uanset hvor man kigger, og der er ikke nødvendigvis nogen fare eller risiko forbundet med dette - mikroorganismer har gennem årtusinder "anvendt" antibiotika i deres indbyrdes kamp om næringsstoffer m.m. - som beskyttelse har de eksponerede bakterier udviklet forsvarsmekanismer i form af antibiotikaresistens.

I denne undersøgelse er der ikke fundet generelt højere resistensniveauer på dambrugene i forhold til nul-prøverne eller en tidligere undersøgelse ved fire dambrug lokaliseret ved Vejle Å (Schmidt *et al.* 2000) se tabel 8.4.

Tabel 8.4. Sammenligning af resistensniveauer.

	Denne undersøgelse		Schmidt <i>et al.</i> 2000
Bakterier fra dambrugs- vand	Nulprøve	Dambrugsmiljø, middelværdi	Dambrugsmiljø, middelværdi
Sulfadiazin/trimethoprim- resistens	1,3-4,0 %	4,2 %	4,7 %
Oxolinsyre-resistens	7,0 – 13,8 %	13,4 %	15,8 %

Der er ikke fundet øget resistensniveau gennem dambrugene, hvilket indikerer, at der ikke sker en akkumulation af resistente bakterier ned gennem hverken selve dambruget eller å-løbet. I en tidligere undersøgelse er der fundet højere resistensniveauer (overfor oxytetracyklin) ved udløb fra dambrug i forhold til niveauet i indløbsvand – denne effekt var ikke signifikant for sulfadiazin/trimethoprim eller oxolinsyre (Schmidt *et al.*, 2000). Schmidt *et al.* (2000) fandt heller ikke stigende resistensniveauer ned gennem å-løbet, hvor der er lokaliseret en del dambrug.

Der er ikke fundet sammenhænge mellem koncentration af antibiotika og resistensniveauet i dambrugsvand. Det er muligt, at der er en tidsforskudt effekt som ikke opdages, når man sammenholder de målte koncentrationer af antibiotika og det tilsvarende resistensniveau i de samme prøver.

Enkelte toppe i form af øget resistens kan "relateres" til forudgående anvendelse af antibiotika, men der er ikke tale om et gennemgående billede.

Muligvis kan årstids-/temperatur-relaterede svingninger i resistensniveauet have sin baggrund i, at der sker ændringer i bakteriepopulationen.

Specifikke bakterier

Selvom antibiotika har været brugt gennem årtier til behandling af bakterielle sygdomme i dansk akvakultur, så ses der sjældent udvikling af resistens, som fører til behandlingsmæssige problemer. Undersøgelser foretaget af Bruun *et al.* (2003) viser, at nedsat følsomhed overfor antibiotika giver behandlingsmæssige problemer. Der er tidligere observeret resistensudvikling blandt *F. psychrophilum*-isolater overfor oxytetracyklin og amoxicillin (Bruun *et al.* 2000), men der er tilsyneladende ikke opstået resistens overfor florfenicol.

Der ses ikke noget udbredt resistensproblem - resistensniveauet blandt de undersøgte fiskepatogene bakterier er lavt.

8.2.3. Delkonklusion, resistensundersøgelse i dambrug

- Der er ikke fundet generelt højere resistensniveauer på dambrugene i forhold til nul-prøverne eller tidligere undersøgelser.
- Der er ikke fundet øget resistensniveau gennem dambrugene.
- Der er ikke fundet sammenhæng mellem koncentration af antibiotika og resistensniveauet i dambrugsvand.
- Resistensniveauet blandt fiskepatogene bakterier er lavt.

8.3 Kvantificering af antibiotika i dambrug

8.3.1. Resultater, kvantificering af antibiotika i dambrug

De løbende prøveudtagninger i forbindelse med overvågningen af forekomst af antibiotika og resistens viste indhold af sulfadiazin i dambrugsvand op til 18 µg/l og i sediment op til 207 µg/kg, indhold af trimethoprim i dambrugsvand op til 4,1 µg/l og i sediment op til 18 µg/kg, og indhold af oxolinsyre i dambrugsvand op til 11 µg/l og i sediment op til 7300 µg/kg.

Der blev fundet indhold af florfenicol op til 0,09 µg/l i dambrugsvand, mens der ikke er analyseret for florfenicol i sediment.

Der er ikke fundet spor af antibiotika i nulprøverne opstrøms i Funder Å, hverken i sediment- eller i vand-prøverne. Se tabel i Anneks 6.

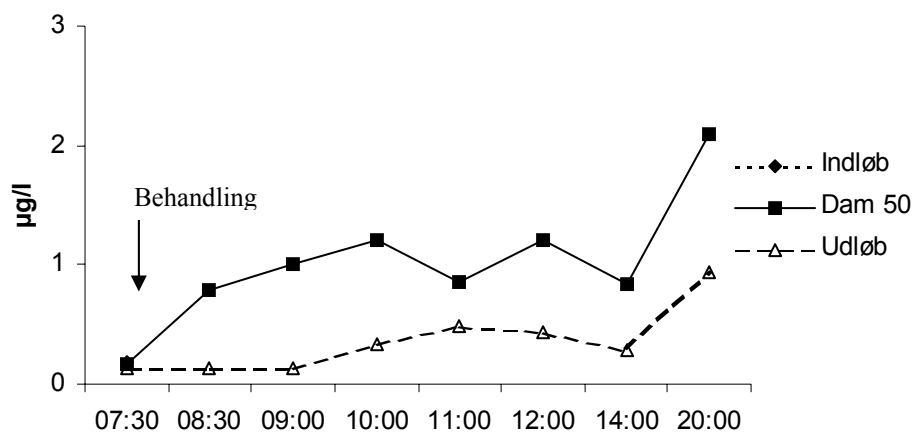
Kvantificering i dambrugsvand i forbindelse med behandlinger

Sulfadiazin:

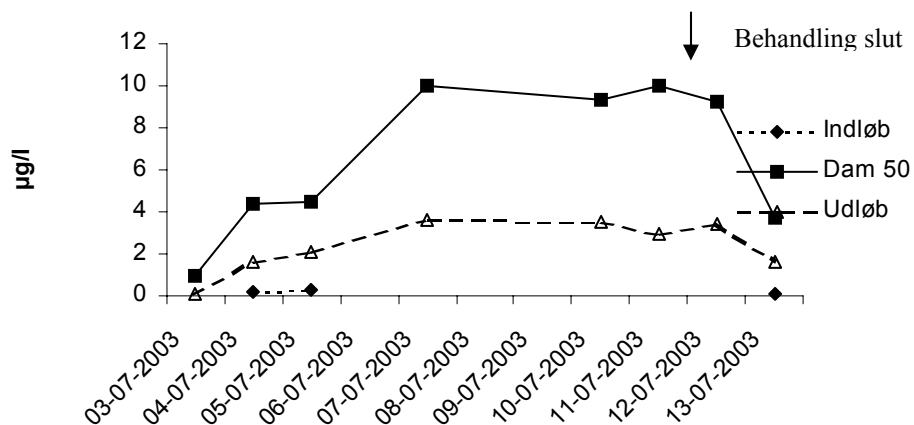
Ved et udbrud af rødmundsyge blev Aquavet S/T ordineret (foder med indhold af sulfadiazin og trimethoprim i forholdet 5:1), og der blev efterfølgende behandlet med 6 kg/dag i hver af dammene 50, 51, 52, 54, 55, 56 fra d. 3/7 til 11/7 2003 (9 dage, i alt 324 kg). Foderanalysen viste et indhold på 5300 mg sulfadiazin/kg foder. Altså blev der tilført $3,2 \times 10^7$ µg/dam/dag, svarende til $1,7 \times 10^9$ µg - i alt 1,7 kg sulfadiazin over hele behandlingsperioden. Samtidigt (2/7 – 11/7) blev der behandlet med 200 kg Aquavet S/T (svarende til 1 kg sulfadiazin) ved et andet dambrug opstrøms, det der indgik i undersøgelsen.

På figurerne ses koncentrationsforløbet af sulfadiazin ved de tre lokaliteter på den første behandlingsdag (Figur 8.6A), over hele behandlingsperioden (Figur 8.6 B) og på den sidste behandlingsdag (Figur 8.6 C). Prøverne fra dammen stammer fra dam 50. Volumen i dam 50 er ikke målt, men er anslået til 76 m³ da flowet ligger på 6-7 l/s, og dammen i øvrigt er tilsvarende dam 41.

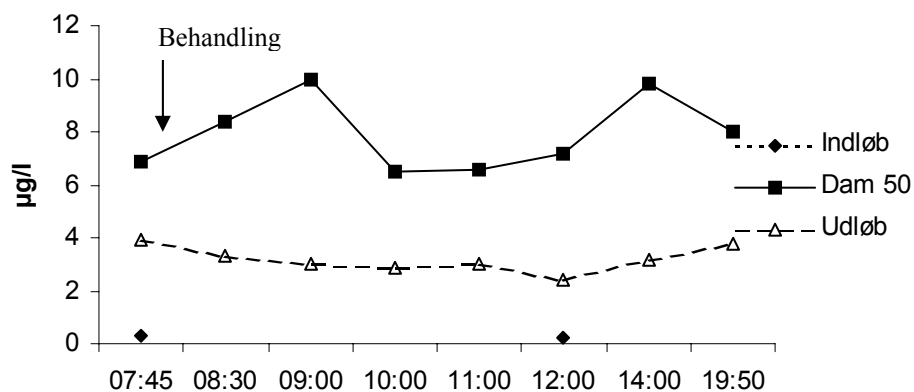
A. Sulfadiazin, dambrug A, første døgn (3/7 2003)



B. Sulfadiazin, dambrug A, 1 time efter udfodring



C. Sulfadiazin, dambrug A, sidste behandlingsdag (11/7 2003)



Figur 8.6 A-C. Sulfadiazin koncentration i indløb- og udløbsvand samt i behandlingsdam. Bemærk, at tidsangivelserne på x-aksen er ikke med samme interval.

Momentan udskillelse af sulfadiazin fra foder

Den maksimale koncentration af sulfadiazin i dammen det første døgn i forbindelse med behandlingen blev målt 2 timer efter udfodring (NB stiger igen efter 12 timer som følge af udskillelse fra fiskene): 1,2 µg/l (Figur 8.6 A). Hvilket modelmæssigt svarer til en "start-koncentration" på 7,2 µg/l, idet alle 6 damme behandles samtidigt.

Modellering

Det er ikke muligt at anvende momentan opblanding af hele den tilførte mængde antibiotikum i modellen, da en stor procentdel af stoffet vil være sekvestreret/tilbageholdt i puljer – sandsynligvis i sediment og i fisk. Det kan anslås, at omkring 0,3 % lækker "momentant" fra foderet og opblandes i vandfasen (Se anneks 6).

Maksimale koncentrationer

I løbet af hele behandlingsperioden var den maksimale koncentration, som blev målt i udløbet: 3,9 µg/l (Figur 8.6 B og C). I løbet af hele behandlingsperioden var den maksimale koncentration, som blev målt i dam 50: 10 µg/l (Figur 8.6 B og C).

Genfindelsesprocenter

Ved omregning til masse er der i hele perioden genfundet $4,5 \times 10^8$ µg i udløbsvandet. I alt er der i samme periode tilført de 6 damme 17×10^8 µg. Dette giver en genfindelsesprocent i udløbet på 26 %. Korrigeret for forekomst i indløb/baggrundskoncentration er genfindelsen 24 %. Over hele perioden er der genfundet $4,1 \times 10^7$ µg i dam 50, hvor der i alt er tilført $2,9 \times 10^8$ µg. Dette giver en genfindelse i dam 50 på 14 %

Koncentrationsforløb i udløbsvand.

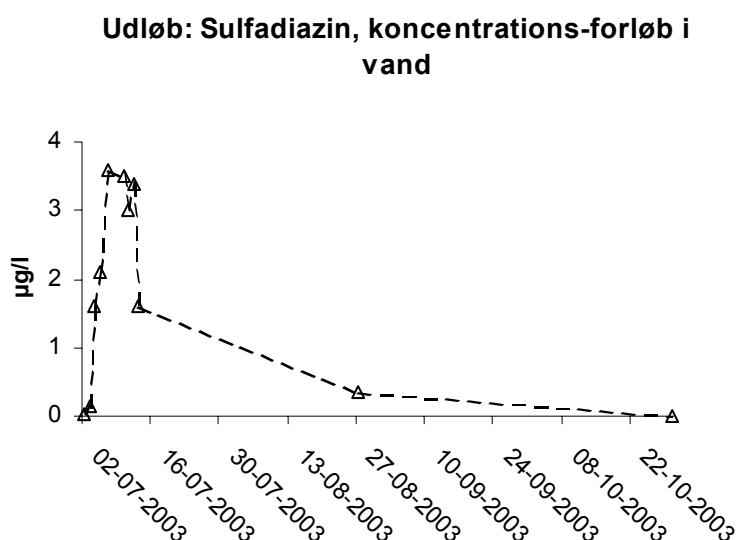
Koncentrationsforløbet i udløbsvand efter ophør af behandling 11/7-03 (se Figur 8.7)

–1 døgn efter: 100 % (3,4 µg/l)

–2 døgn efter: 53% (1,6 µg/l)

–1½ måned efter (27/8-03): 0,35 µg/l (NB Behandling i ovenfor liggende dambrug)

–2½ måned efter (30/10-03): 0,002 µg/l



Figur 8.7. Sulfadiazin-koncentration i udløbsvand fra dambrug

Selve behandlingsperioden ses som en tydelig top, mens der stadig (eller igen) findes sulfadiazin i udløbsvandet d. 27/8, hvor der blev behandlet med sulfadiazin ved opstrøms liggende dambrug. En måned efter ophør af behandling ved det opstrøms liggende dambrug befinder niveauet sig ved detektionsgrænsen.

"Udlednings-formel"

Som følge af den meget konstante udledningskoncentration er der her opstillet en formel til at udregne den mængde antibiotika, som kan tilsættes i dambruget uden at overskride en given koncentration i å-vandet, f.eks. et foreslået vandkvalitetskriterium (VKK). Formlen kan bruges til at forudsige mængden af fisk, man kan behandle.

Maksimal tilsat daglig mængde = $(\text{Flow l/sek} \times \text{VKK } \mu\text{g/l}) / 3,5 \times 10^{-6} \text{ sek}^{-1}$

- hvor $3,5 \times 10^{-6} \text{ sek}^{-1}$ er en konstant for sulfadiazin, som sandsynligvis afhænger af temperatur, indhold af organisk materiale m.m.

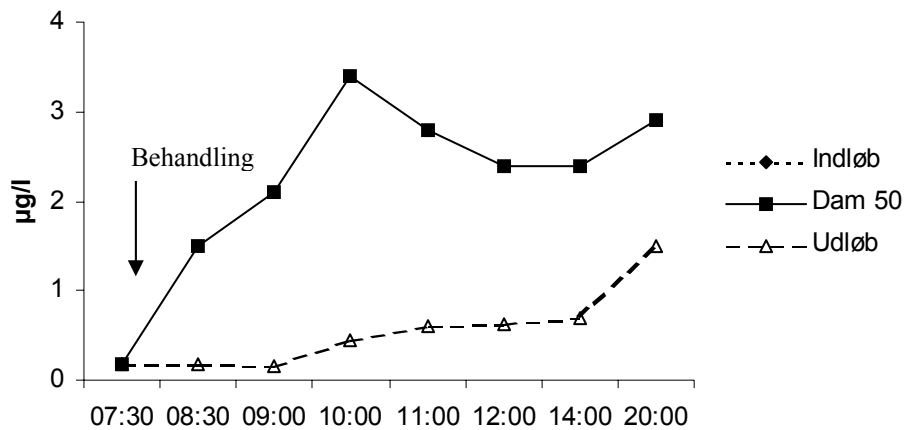
Eksempel: Ved et flow i Funder Å på 750 l/s og et VKK på $0,1 \mu\text{g/l}$, kan der tilføres $2,1 \times 10^7 \mu\text{g/dag}$, hvilket svarer til at der højst må behandles 840 kg fisk.

Trimethoprim

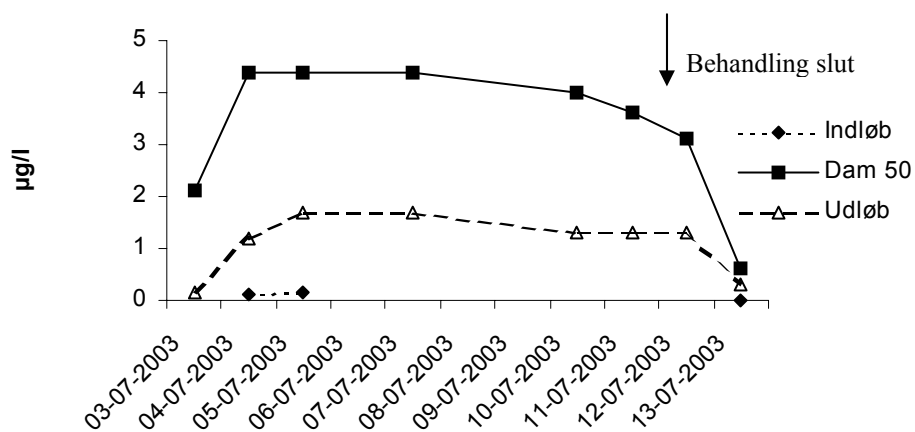
Ved det samme udbrud af rødmundsyge behandlet med Aquavet S/T blev også trimethoprim (TMP) kvantificeret. Der blev behandlet med 6 kg/dag i hver af dammene 50, 51, 52, 54, 55, 56 fra d. 3/7 til 11/7 2003 (9 dage, i alt 324 kg). Foderanalysen viste et indhold på 990 mg trimethoprim/kg foder. Altså blev der tilført $5,9 \times 10^6 \mu\text{g/dam/dag}$, svarende til $3,2 \times 10^8 \mu\text{g}$ i alt – godt 320 g trimethoprim over hele behandlingsperioden. Samtidigt (2/7 – 11/7) er der behandlet med 200 kg Aquavet S/T (svarende til 200 g trimethoprim) ved et opstrøms dambrug.

På figurerne ses koncentrationsforløbet af TMP ved de tre lokaliteter på den første behandlingsdag, over hele behandlingsperioden og på den sidste behandlingsdag. Prøverne fra dammen stammer fra dam 50.

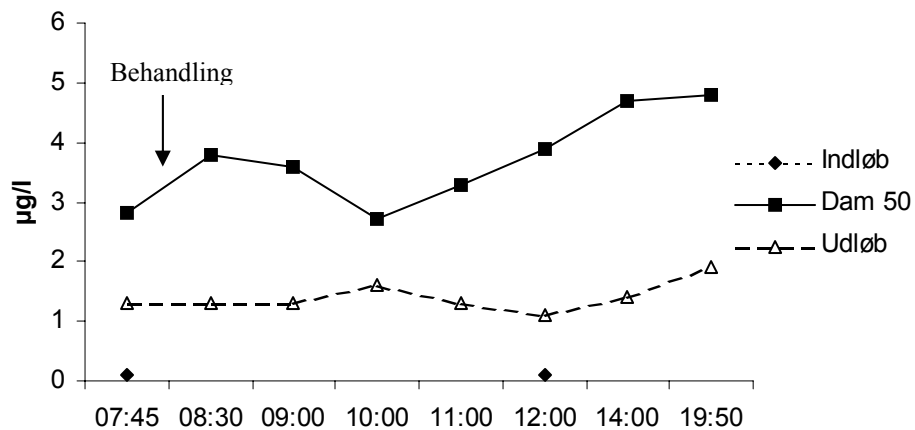
A. Trimethoprim, dambrug A, første døgn (3/7 2003)



B. Trimethoprim, dambrug A, 1 time efter udfodring



C. Trimethoprim, dambrug A, sidste behandlingsdag (11/7 2003)



Figur 8.8 A-C. Trimethoprim-koncentration i indløb- og udløbsvand samt i behandlingsdam. Bemærk, at tidsangivelserne på x-aksen er ikke med samme interval.

Momentan udskillelse af trimethoprim fra foder

Den maksimale koncentration af TMP i dammen det 1. døgn blev målt 2 timer efter udfodring var 3,4 µg/l, hvorefter der ses et lille fald i koncentrationen, indtil der ses en stigning igen efter 12 timer som følge af udskillelse fra fiskene (Figur 8.8 A).

Koncentrationen af TMP i udløbet det 1. døgn steg ved hver prøveudtagning op til 1,5 µg/l 12 timer efter udfodring. Hvis man anvender koncentrationen kl. 10:00, nemlig 3,4 µg/l svarer det til en "start-koncentration" i PoolSim på 20,4 µg/l, idet alle 6 damme behandles samtidigt.

Modellering

Det er ikke muligt at anvende momentan opblanding af hele den tilførte mængde trimethoprim i modellen, da en stor procentdel af stoffet vil være sekvestreret i puljer – sandsynligvis i sediment og i fisk. Det anslås, at omkring 4 % lækker "momentant" fra foderet og opblandes i vandfasen. Se annek 6.

Maksimale koncentrationer

I løbet af hele behandlingsperioden var den maksimale koncentration, som blev målt i udløbet: 1,9 µg/l (Figur 8.8 B og C).

I løbet af hele behandlingsperioden var den maksimale koncentration, som blev målt i dam 50: 4,8 µg/l (Figur 8.8 B og C).

Genfindelsesprocenter

Ved omregning til masse er der i hele perioden genfundet $2,13 \times 10^8$ µg i udløbsvandet. I alt er der i samme periode tilført de 6 damme $3,21 \times 10^8$ µg. Dette giver en genfindelsesprocent i udløbet på 66 %. Korrigeret for forekomst i indløb/baggrundskoncentration er genfindelsen 60 %. Over hele perioden er der genfundet $1,97 \times 10^7$ µg i dam 50, hvor der i alt er tilført $5,3 \times 10^7$ µg. Dette giver en genfindelse i dam 50 på 37 % (korrigeret for forekomst i indløb).

Koncentrationsforløb i udløbsvand

Koncentrationsforløbet i udløbsvand efter ophør af behandling 11/7-03

–1 døgn efter: 100 % (1,3 µg/l)

–2 døgn efter: 24% (0,31 µg/l)

–1½ måned efter (27/8-03): 0,26 µg/l (NB Behandling i ovenfor liggende dambrug)

–2½ måned efter (30/10-03): 0,004 µg/l

"Udlednings-formel"

Som følge af den meget konstante udledningskoncentration er der her opstillet en formel til at udregne den mængde antibiotika, som kan tilsættes i dambruget uden at overskride en given koncentration i å-vandet, f.eks. et foreslået vandkvalitetskriterium (VKK).

Formlen kan bruges til at forudsige mængden af fisk man kan behandle.

Maksimal tilsat daglig mængde = $(\text{Flow} \times \text{VKK}) / (1,0 \times 10^{-5} \text{ sek}^{-1})$

- hvor $1,0 \times 10^{-5} \text{ sek}^{-1}$ er en konstant for trimethoprim, som sandsynligvis afhænger af temperatur, indhold af organisk materiale m.m.

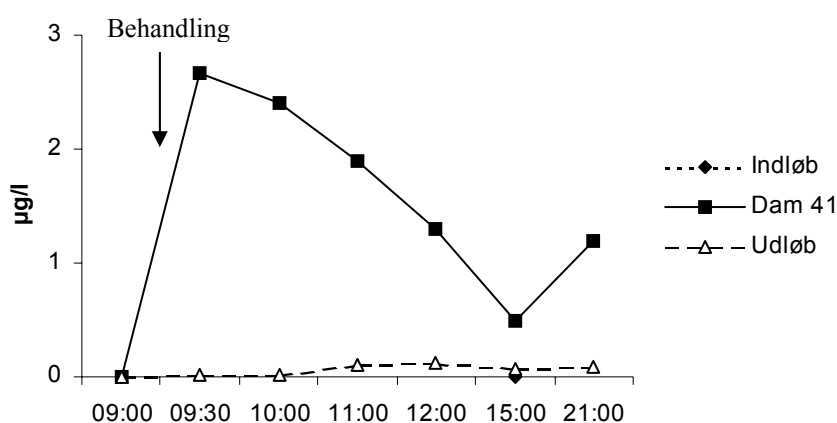
Eksempel: Ved et flow i Funder Å på 750 l/s og et VKK på 10 µg/l, kan der tilføres $7,5 \times 10^8$ µg/dag.

Oxolinsyre

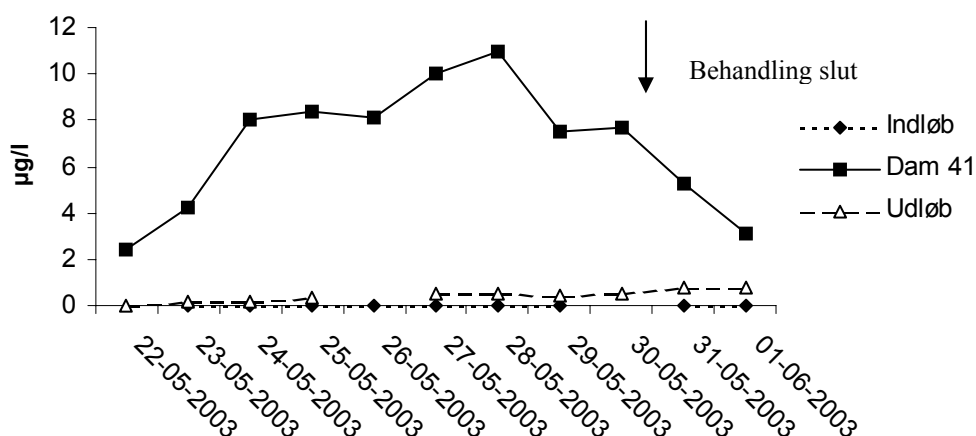
Ved et udbrud af rødmundsyge blev Aquavet OA ordineret, og der blev efterfølgende behandlet med 4 kg/dag i hver af dammene 41 og 42 fra d. 22/5 til 30/5 2003 (9 dage, i alt 72 kg). Foderanalysen viste et indhold på 2,6 g oxolinsyre/kg foder. Altså blev der tilført $1,0 \times 10^7 \mu\text{g}/\text{dam}/\text{dag}$, svarende til $1,9 \times 10^8 \mu\text{g}$ i alt – knapt 0,2 kg oxolinsyre over hele behandlingsperioden.

På figurene ses koncentrationsforløbet af oxolinsyre ved de tre lokaliteter på den første behandlingsdag, over hele behandlingsperioden og på den sidste behandlingsdag. Prøverne fra dammen stammer fra dam 41. Volumen af dam 41 var opmålt til 76 m^3 med et flow på 6-7 l/s.

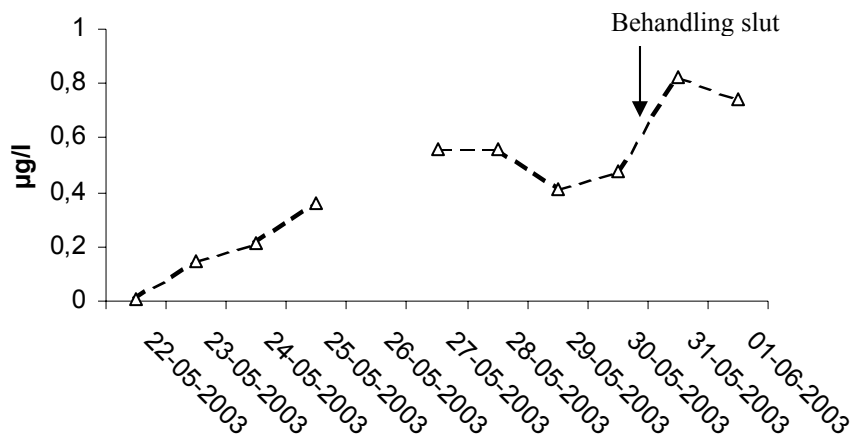
A. Oxolinsyre, dambrug A, første døgn (22/5 2003)



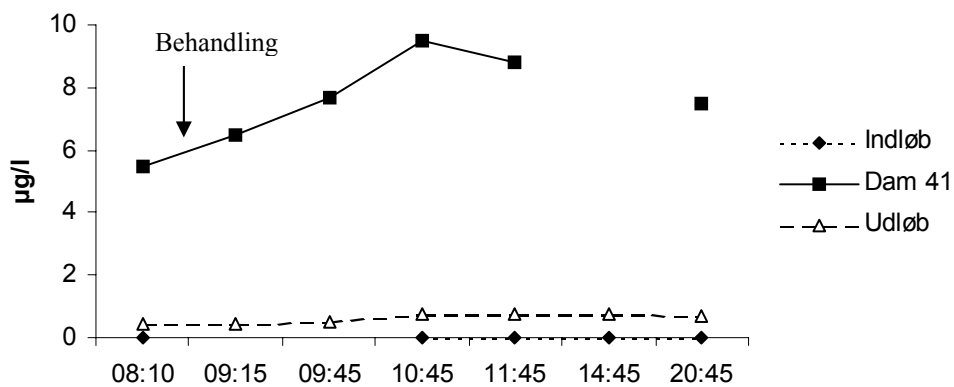
B. Oxolinsyre, dambrug A, 1 time efter udfodring



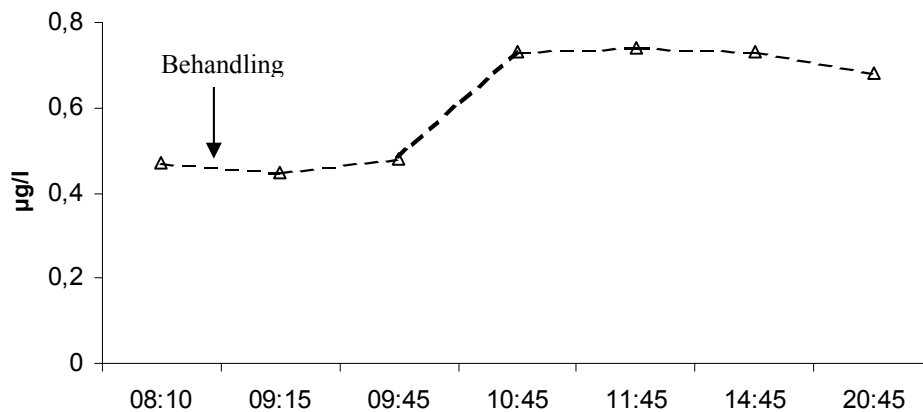
C. Udløb, oxolinsyre, dambrug A



D. Oxolinsyre, dambrug A, sidste behandlingsdag (30/5 2003)



E. Udløb, oxolinsyre, dambrug A, sidste behandlingsdag (30/5 2003)



Figur 8.9 A-E. Oxolinsyre koncentration i indløb- og udløbsvand samt i behandlingsdam. Bemærk, at tidsangivelserne på x-aksen er ikke med samme interval.

Momentan udskillelse af oxolinsyre fra foder

Den maksimale koncentration af oxolinsyre i dammen det 1. døgn blev målt ½ time efter udfodring: 2,66 µg/l, hvorefter der skete et jævnt fald i koncentrationen, indtil der ses en stigning igen efter 12 timer som følge af udskillelse fra fiskene (Figur 8.9 A).

Modellering

Ikke alt oxolinsyren opløses og omblendes momentant i dammen. Det kan anslås, at kun ca. 2 % lækker ”momentant” fra foderet og opblendes i vandfasen. Det er ikke muligt for oxolinsyre, at anvende momentan opblanding af hele den tilførte mængde antibiotikum i modellen. Se annek 6.

Maksimale koncentrationer

I løbet af hele behandlingsperioden var den maksimale koncentration, som blev målt i udløbet 0,82 µg/l. I løbet af hele behandlingsperioden var den maksimale koncentration, som blev målt i dam 41: 11 µg/l (Figur 8.10 A/B).

Genfindelsesprocenter

Ved omregning til masse er der i hele perioden genfundet $7,4 \times 10^7$ µg i udløbsvandet. I alt er der i samme periode tilført dam 41+42: $2,1 \times 10^8$ µg. Dette giver en genfindelsesprocent i udløbet på 36 %. Det er ikke nødvendigt at korrigere for forekomst i indløb/baggrundskoncentration. Over hele perioden er der genfundet $3,9 \times 10^7$ µg i dam 41, hvor der i alt er tilført $1,04 \times 10^8$ µg. Dette giver en genfindelse i dam 41 på 38 %

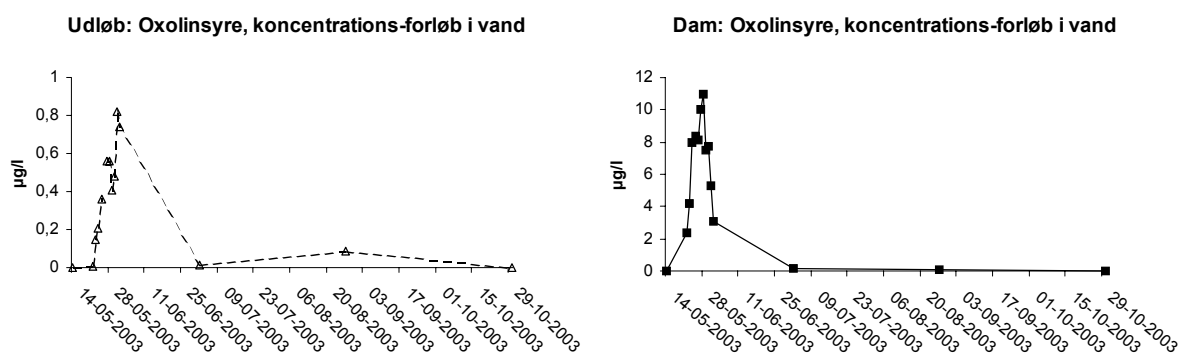
Koncentrationsforløb

Koncentrationsforløbet i udløbsvand efter ophør af behandling 30/5-03

–1 døgn efter: 180 % (0,82 µg/l)

–2 døgn efter: 164% (0,74 µg/l)

–1 måned efter (2/7 2003): 0,016 µg/l



Figur 8.10 A/B. Oxolinsyrekoncentration i dam og i afløb

”Udlednings-formel”

Som følge af den meget konstante udledningskoncentration er der her opstillet en formel til at udregne den mængde antibiotika, som kan tilsættes i dambruget uden at overskride en given koncentration i å-vandet, f.eks. et foreslået vandkvalitetskriterium (VKK).

Formlen kan bruges til at forudsige mængden af fisk man kan behandle.

Maksimal tilsat daglig mængde = $(\text{Flow l/sek} \times \text{VKK } \mu\text{g/l}) / 7,8 \times 10^{-6} \text{ sek}^{-1}$

- hvor $7,8 \cdot 10^{-6} \text{ sek}^{-1}$ er en konstant for oxolinsyre, som sandsynligvis afhænger af temperatur, indhold af organisk materiale m.m.

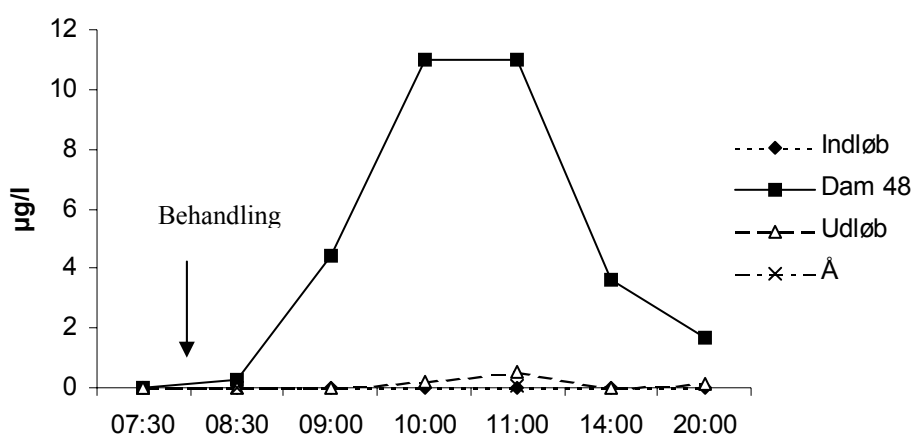
Eksempel: Ved et flow i Funder Å på 750 l/s og et VKK på 0,01 µg/l, kan der tilføres $9,6 \times 10^5 \text{ µg/dag}$, hvilket svarer til at der højst må behandles 80 kg fisk.

Florfenicol

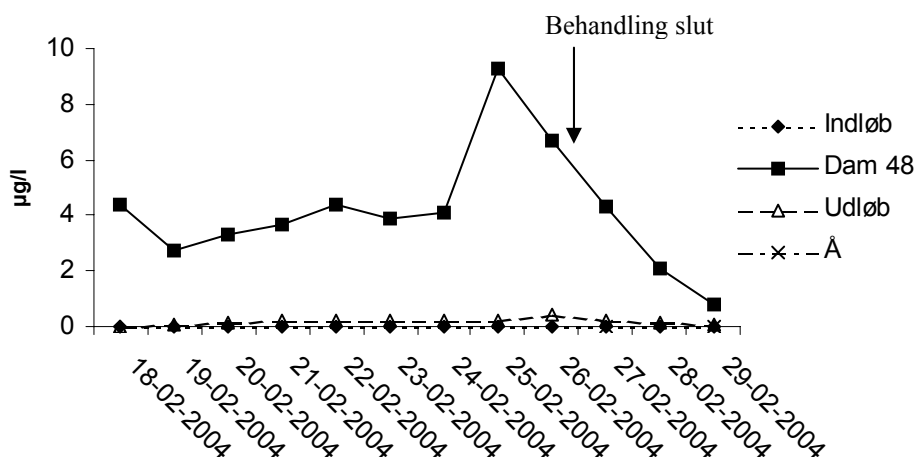
Ved et udbrud af yngeldødeligheds-syndromet blev Aquavet FF ordineret, og der blev efterfølgende behandlet med 8,3 kg/dag i én dam fra d. 18/2 til 26/2 2004 (9 dage, i alt 74,7 kg foder). Foderanalysen viste et indhold på 1,03 g florfenicol/kg foder. Altså blev der tilført $8,5 \times 10^6 \text{ µg/dam/dag}$, svarende til $7,7 \times 10^7 \text{ µg}$ i alt – 77 g florfenicol blev anvendt over hele behandlingsperioden.

På figurerne ses koncentrationsforløbet af florfenicol ved de tre lokaliteter på den første behandlingsdag, over hele behandlingsperioden og på den sidste behandlingsdag. Prøverne fra dammen stammer fra dam 48. Volumen i dam 48 er opmålt til 110 m^3 med et flow på 15 l/s.

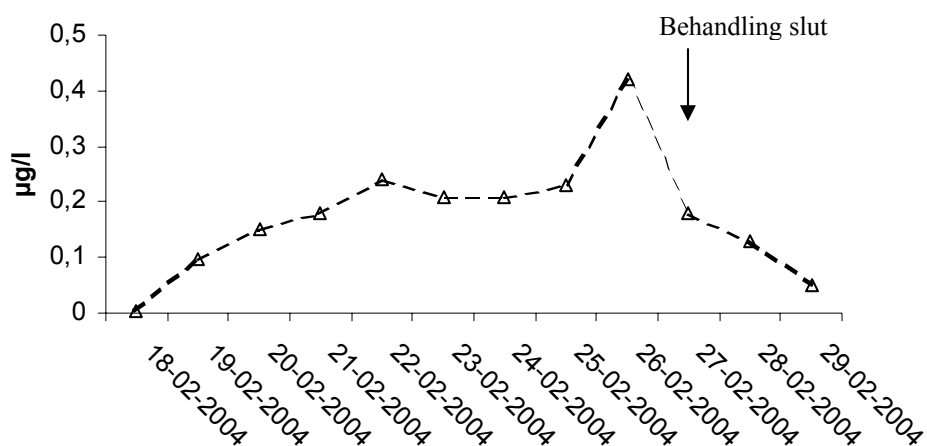
A Florfenicol, dambrug A, første døgn (18/2 2004)



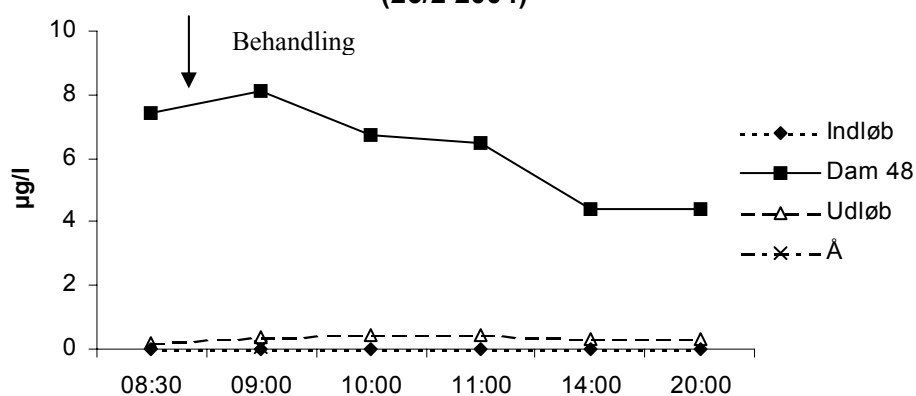
B. Florfenicol, dambrug A, 1 time efter udfodring



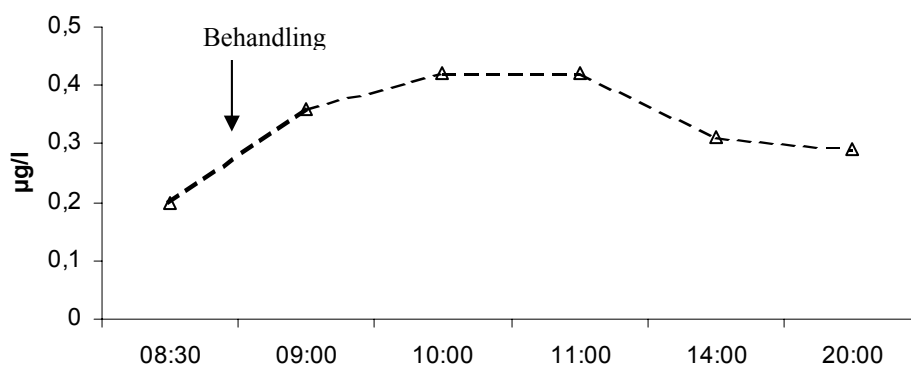
C. Udløb, florfenicol, dambrug A



D. Florfenicol, dambrug A, sidste behandlingsdag (26/2 2004)



E. Udløb, florfenicol, dambrug A, sidste behandlingsdag (26/2 2004)



Figur 8.11 A-E. Florfenicol koncentration i indløbsvand, udløbsvand behandlingsdam og i å. Bemærk, at tidsangivelserne på x-aksen ikke er med samme interval.

Momentan udskillelse af florfenicol fra foder

Den maksimale koncentration af florfenicol i dammen det 1. døgn blev målt 2 timer efter udfodring: 11 µg/l. Samme koncentration er målt kl. 11, hvorefter der skete et fald i koncentrationen.

Modellering

Det er tydeligt, at ikke alt florfenicol opløses og opblandes momentant i dammen. Det kan anslås, at omkring 14 % lækker ”momentant” fra foderet og opblandes i vandfasen. Det er ikke muligt at anvende momentan opblanding af hele den tilførte mængde florfenicol i modellen (Anneks 6).

Maksimale koncentrationer

I løbet af hele behandlingsperioden var den maksimale koncentration, som blev målt i udløbet: 0,56 µg/l. I løbet af hele behandlingsperioden var den maksimale koncentration, som blev målt i dam 48: 11 µg/l. Både koncentrationen inde i dammen og i udløbsvandet havde tilsyneladende stabiliseret sig omkring henholdsvis 4 µg/l og godt 0,2 µg/l på dag 4 til 8 for så at lave en top på den sidste behandlingsdag. Årsagen er muligvis, at fiskene ikke kunne æde hele den udfodrede mængde på den sidste behandlingsdag pga. den ret lave temperatur.

Genfindelsesprocenter

Ved omregning til masse er der i hele perioden genfundet $3,3 \times 10^7$ µg i udløbsvandet. I alt er der i samme periode tilført dam 48: $7,7 \times 10^7$ µg. Dette giver en genfindelsesprocent i udløbet på 42 %. Det er ikke nødvendigt at korrigere for forekomst i indløb/baggrundskoncentration. Over hele perioden er der genfundet $6,4 \times 10^7$ µg i dam 48, hvor der i alt er tilført $7,7 \times 10^7$ µg. Dette giver en genfindelse i dam 48 på 84 %

Koncentrationsforløb i udløbsvand

Koncentrationsforløbet i udløbsvand efter ophør af behandling 30/5-03

–1 døgn efter: 43 % (0,18 µg/l)

–2 døgn efter: 31% (0,13 µg/l)

–3 døgn efter: 12% (0,051 µg/l)

”Udlednings-formel”

Som følge af den meget konstante udledningskoncentration (peakværdien dag 1 er anvendt) er der her opstillet en formel til at udregne den mængde antibiotika, som kan tilsættes i dambruget uden at overskride en given koncentration i å-vandet, f.eks. et foreslået vandkvalitetskriterium (VKK). Der er ikke noget VKK-forslag for florfenicol. Formlen kan bruges til at forudsige mængden af fisk, man kan behandle.

Maksimal tilsat daglig mængde = $(\text{Flow l/sek} \times \text{VKK } \mu\text{g/l}) / 1,3 \times 10^{-5} \text{ sek}^{-1}$

- hvor $1,3 \times 10^{-5} \text{ sek}^{-1}$ er en konstant for florfenicol, som sandsynligvis afhænger af temperatur, indhold af organisk materiale m.m.

Eksempel: Ved et flow i Funder Å på 750 l/s og et VKK på 0,1 µg/l, kan der tilføres $2,1 \times 10^7$ µg/dag, hvilket svarer til at der højst må behandles 577 kg fisk.

8.3.2. Diskussion, kvantificering af antibiotika i dambrug

Forekomst af antibiotika i et dambrug kan være en følge af:

- tilført stof i dambruget i forbindelse med en behandling
- stof tilført via opstrøms dambrug
- stof tilført via landbrug
- stof tilført via rensningsanlæg
- opblanding fra sediment
- mikrobielt produceret antibiotika

I forbindelse med behandling, hvor stoffet gives i foderet, kan der ske en umiddelbar frigivelse af antibiotika, når foderet rammer vandet – før det bliver ædt af fisk eller bundfældes. Den del som herefter ikke indtages af fiskene, må betragtes som foderspild, som havner på bunden af dammen og efterfølgende kan afgive antibiotika. Den del som indtages af fiskene vil dels optages over tarmvæggen (og medføre terapeutisk koncentration i fiskens blod og væv) og dels passere uændret gennem tarmkanalen, hvorefter det udskilles med fæces.

Endelig vil den del af stoffet, som har været optaget i fiskenes blod og væv, igen udskilles gennem gæller og fæces – enten som aktivt stof eller i metaboliseret form.

Koncentrationen af antibiotika i dambrugsvand er beskrevet i et dokument fra Ribe Amt (2003), hvis undersøgelse er lavet sideløbende med dette projekt. Undersøgelsen angiver op til 1,1 µg/l sulfadiazin 300 meter nedstrøms dambruget i forbindelse med en behandling. Dette stemmer meget godt overens med udløbsværdier på 3,9 µg/l i det ublandede udløbsvand i denne undersøgelse, hvilket svarer til 1,0 µg/l i Funder Å (flow gennem dambrug 190 l/s, flow i Funder Å 750 l/s).

Der er tidligere blevet målt oxolinsyre i sediment fra dambrugsmiljø i koncentrationer på op til 3,4 µg/g i en medicineret dam og 4,2 µg/g i udløbet samt 1,6 µg/g 300 meter nedstrøms for dambruget (Holten-Lützhøft 2000). Den højeste koncentration, som er fundet i denne undersøgelse, er 7,3 µg oxolinsyre pr. gram sediment fra en behandlet dam, og de højeste værdier i udløbet er på omkring 1 µg/g. 100 meter nede ad åløbet er der højst fundet 0,13 µg/g.

Denne undersøgelse har vist, at ved anvendelse af de målte maksimum-koncentrationer, kan simpel fortynding beskrive skæbnen af antibiotika. Samtidigt ser det ud til, at der ved de i dambruget eksisterende passagetider ikke ses en nævneværdig reduktion.

I kvantificeringerne i forbindelse med behandlinger ser det ud til at koncentrationerne/flow af stof gennem dambruget i høj grad kan forudsiges ud fra den konservative model. Alternative tilførsler fra opstrøms dambrug eller andre kilder er ret små, og der kan korrigeres for disse tilførsler da de tilsyneladende er ret konstante gennem dambruget – forstået på den måde at indløbsvand og udløbsvand indeholder næsten den samme koncentration, hvis der ikke tilføres yderligere gennem dambrugspassagen.

Øjeblikkelig og fuldstændig opblanding af antibiotika i den behandlede dam kan ikke anvendes i modelsammenhæng, idet der er en pool i fisk og/eller sediment – og der derfor mangler en initial reduktions-faktor. Efterfølgende udskillelse fra fisk og frigivelse fra sediment bør også indgå i modellen, ligesom dosering flere dage i træk er et nødvendigt model-input.

For alle stofferne opnås i løbet af få dage en ret konstant koncentration i udløbsvandet, og det er derfor forsøgt at regne tilbage fra disse for at kunne forudsige udløbskoncentrationen ud fra tilført mængde antibiotika under hensyntagen til flowet i det aktuelle dambrug.

Effekterne på det omgivende vandmiljø er meget mangelfuldt belyst i litteraturen, ligesom det er uvist, hvor stor en del af de totale mængder antibiotika der befinder sig som aktivt stof, og hvor stor en del der ikke er biologisk aktivt – f.eks. som følge af kompleks-binding eller sorption til organisk materiale.

Det kan diskuteres, hvorvidt antibiotika hører hjemme i gruppen af ”biocider”, da der er tale om specifikt virkende stoffer, som har effekt på et større eller mindre udsnit af de fiskepatogene bakterier (og andre bakterier i det aktuelle miljø), men ikke er toksisk overfor højerestående dyr og planter i terapeutiske koncentrationer. Endelig ses det, at ved behandling med oxolinsyre og sulfadiazin kan de foreslåede vandkvalitetskriterier ikke overholdes.

8.3.3. Delkonklusion, kvantificering af antibiotika i dambrug

- Øjeblikkelig og fuldstændig opblanding af antibiotika i den behandlede dam kan ikke anvendes i modelsammenhæng.
- Der mangler en initial reduktions-faktor.
- Ved anvendelse af de målte maksimum-koncentrationer, kan simpel fortynding beskrive skæbnen af antibiotika.
- Ved de i dambruget eksisterende passagetider ses ikke nævneværdig reduktion.
- Ved behandling med antibiotika kan de foreslåede vandkvalitetskriterier ikke overholdes.

9 Antibiotika og resistens i havbrug

Mange af forholdene beskrevet for ferskvanddambrug gør sig også gældende for havbrug (Se afsnit 8 for generelle betragtninger).

I forbindelse med behandling i havbrug tilføres foder med det anvendte antibiotikum mere direkte til det omgivende vandmiljø. Der vil stadig være tale om lave koncentrationer, og også i havbrug blev det besluttet at undersøge mulig resistensudvikling som følge af brugen af antibiotika.

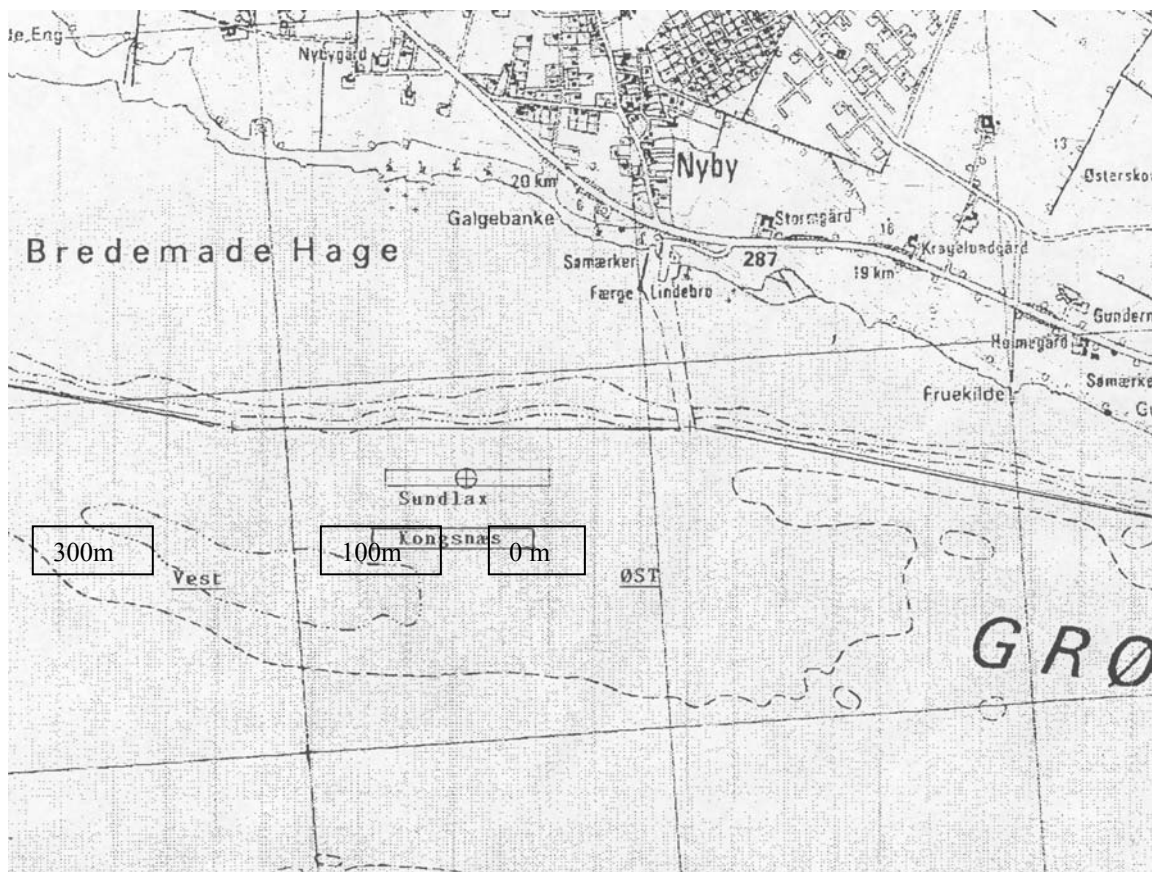
I havbrug behandles bakterielle infektioner med enten oxolinsyre eller sulfadiazin/trimethoprim.

Undersøgelsen skulle omfatte de vigtigste bakterier, som man ved forårsager sygdom hos laksefisk i havbrug under danske forhold nemlig: *Vibrio anguillarum* (vibriose) og *Aeromonas salmonicida* (furunkulose). Derudover blev resistensforholdene også undersøgt i den dyrkbare fraktion af vandbakterier, for at få nærmere oplysninger om, hvorvidt de naturligt forekommende miljøbakterier påvirkedes af forholdene i akvakultur. Prøveudtagning var planlagt til at skulle finde sted i løbet af foråret/forsommeren 2002 samt 2003 før den første behandling med antibiotika-holdigt foder, umiddelbart efter en sådan behandling og efterfølgende med fastlagte intervaller. Flere forhold gjorde, at denne strategi ikke kunne efterleves i praksis, specielt i den anden sæson, hvor der blev behandlet gentagne gange med sulfadiazin/trimethoprim som følge af kommunikationsbrist, selvom det var planlagt, at der skulle behandles med oxolinsyre-holdigt foder (Tabel 9.1).

Tabel 9.1. Prøveudtagninger og behandling (sulfadiazin/trimethoprim) af bakterielle fiskesygdomme i havbrug.

År	Prøveudtagning	Kongsnæs	Sundlax
2002			26. – 30 juni
	20. aug.		22. – 26. juli
		17. – 21 sept.	17. – 21 sept.
	23. sept.		
	5. nov.		
2003	13. juni		
		17. – 24. juni	17. – 24. juni
	26. juni		
		14. – 20. juli	14. – 20. juli
		1. – 9. aug.	1. – 9. aug.
	13. aug.	5. – 11. sept.	5. – 11. sept.
	13. nov.		

I Figur 9.1 ses beliggenheden af havbruget Kongsnæs, der indgik i undersøgelsen og det tætliggende nabohavbrug Sundlax.



Figur 9.1. Prøveudtagningssteder ved Kongsnes havbrug.

9.1 Materialer og metoder, havbrug

9.1.1. Resistensundersøgelse i havbrug

Vandprøverne blev udtaget 10 cm under vandoverfladen samt nær bunden (på ca. 10 meters dybde) af en dykker ved det midterste netbur, 100 meter samt 300 meter fra havbruget i den mest fremherskende strømretning. Vandprøverne opbevarede i sterile 500 ml bluecap-flasker. Sedimentprøverne blev udtaget af dykkeren ved de samme lokaliteter med kajak-rør. Det muliggjorde en separering af sedimentsøjlen i henholdsvis top-sediment (bestående af den øverste centimeter) og bund-sediment (udgjordes af sedimentet 5 centimeter nede i sedimentsøjlen). Videre forarbejdning af prøverne blev foretaget i umiddelbar forlængelse af prøvetagningen. De indsamlede prøver blev transporteret til laboratoriet, hvor deres indhold af antibiotikaresistente bakterier blev undersøgt, hvorefter prøverne blev nedfrosset og senere analyseret for indhold af de fire antibiotika.

Resistente dyrkbare bakterier

Metoden som er brugt ved dambrug (Anneks 6/7) blev modificeret en smule for at tilgodese vækstkravene for bakterier i havvand.

Vandprøverne blev fortyndet til 10^{-3} og sedimentprøverne til 10^{-5} . Herefter blev der foretaget pladespredninger på blodagar-plader (BA) samt på ”Müller-Hinton agar-plader” (MHA). Samtidigt blev fortyndingsrækkerne udpladet på tilsvarende vækstmedie med indhold af antibiotika. Desuden blev Thiosulfate Citrate Bile Sucrose Agar (TCBS) anvendt; dette er et selektivt/indikativt vækstmedie for *Vibrio*-arter. Resistensniveauet blev efterfølgende beregnet.

Resistens i specifikke bakterier

Vibrio anguillarum

Vibrio anguillarum-suspekterte kolonier blev isoleret fra både TCBS- og BA-plader, og blev efterfølgende identificeret biokemisk og blev serotypet. Resistens-mønstret blev undersøgt ved tablet-diffusions-metoden.

9.1.2. Kvantificering af antibiotika i havbrug

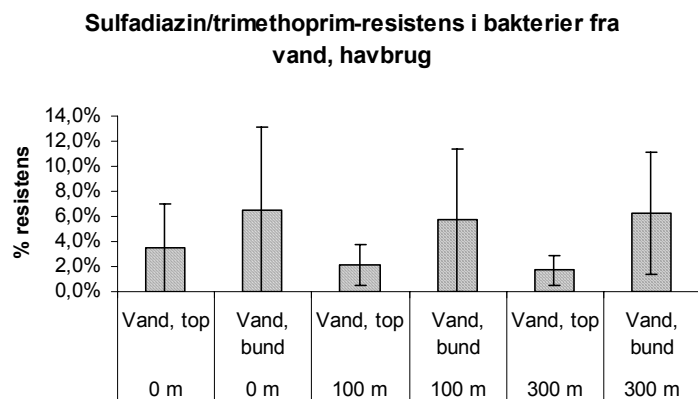
Som nævnt er der ikke lavet en egentlig kvantificering af anvendte antibiotika i forbindelse med en enkelt behandling. Alle vand og sedimentprøver taget i løbet af de to år til analyse for resistente bakterier er blevet analyseret for de anvendte antibiotika. Analysemetode som ved dambrugsundersøgelsen (Se Anneks 6)

9.2 Resistensundersøgelse i havbrug

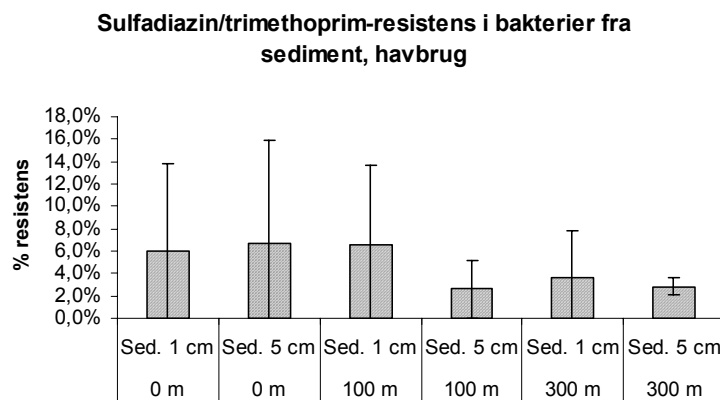
9.2.1. Resultater, resistensundersøgelse i havbrug

Resistente dyrkbare bakterier i havbrug (miljøbakterier + patogener)

Resistensniveauet for sulfadiazin/trimethoprim ligger mellem 2 og 4 % i det øverste vandlag og mellem 6 og 8 % i vandfasen nær bunden (Figur 9.2). I sediment er den gennemsnitlige resistens mellem 3 og 6 % (Figur 9.3).

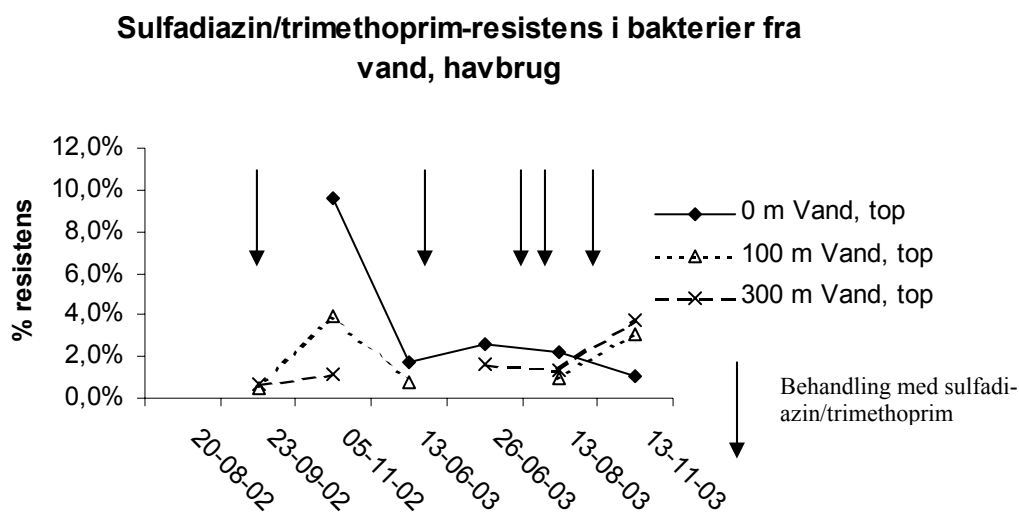


Figur 9.2. Resistensniveau i bakterier fra havvand.

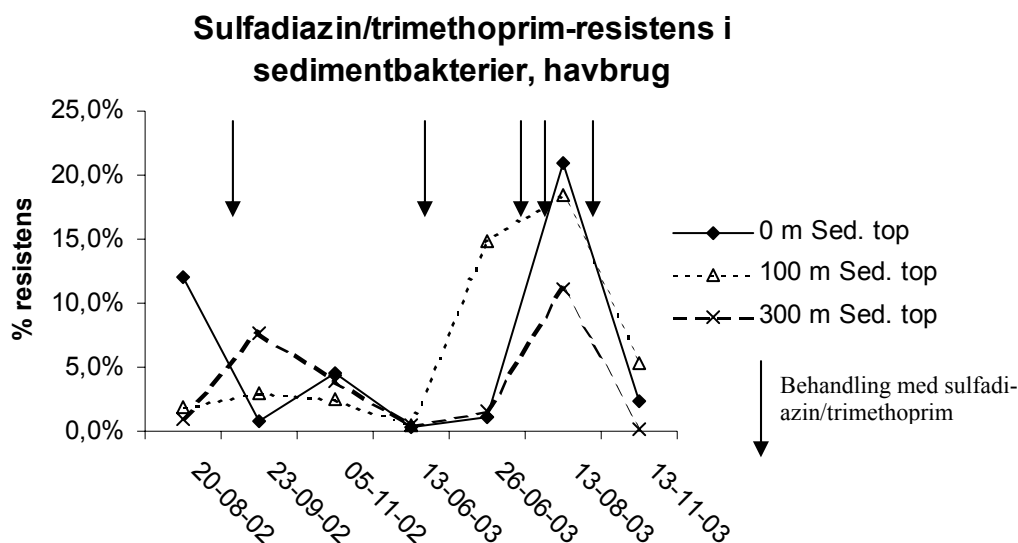


Figur 9.3. Resistensniveau i bakterier fra sediment ved et havbrug.

Der ses ikke umiddelbart nogen sammenhænge i form af mere udbredt resistens i nærheden af havbruget i forhold til prøve-stationerne 100 og 300 meter derfra.



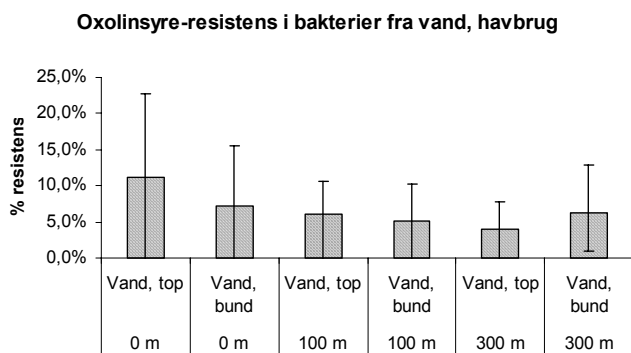
Figur 9.4. Resistensniveau i bakterier fra havvand ved de enkelte prøveudtagninger



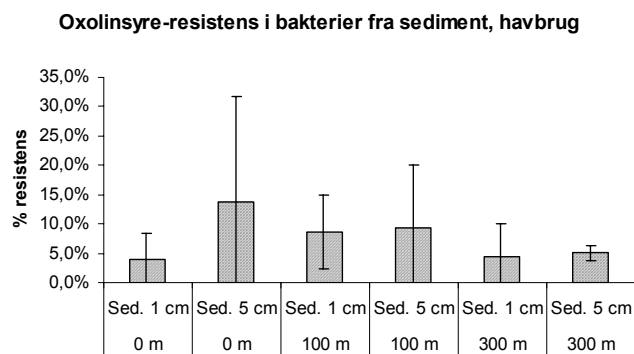
Figur 9.5. Resistensniveau i bakterier fra sediment ved de enkelte prøveudtagninger

Der ses ikke sammenhæng mellem toppe i form af øget resistensniveau i forbindelse med behandling. Eneste undtagelse er sedimentprøven fra 13/8 2003 taget umiddelbart efter to behandlinger, hvor resistensniveauet er 11 – 21 %.

Resistensniveauet for oxolinsyre ligger mellem 4 og 11 % i bakterierne fra havvand (Figur 9.6). I sediment er den gennemsnitlige resistens mellem 5 og 14 % (Figur 9.7).

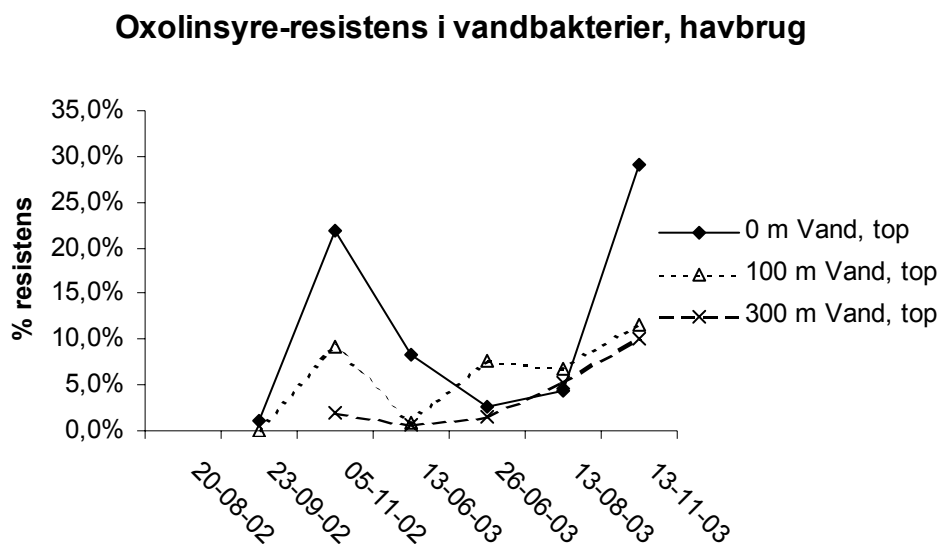


Figur 9.6. Resistensniveau i bakterier fra havvand.



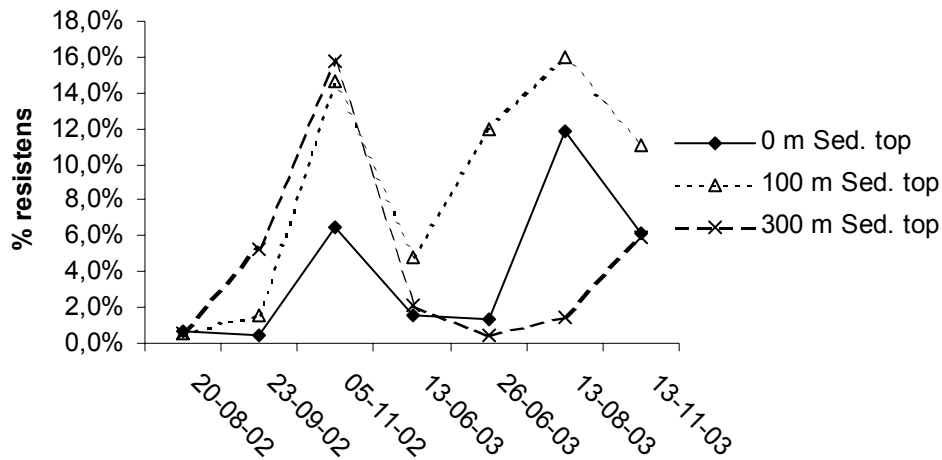
Figur 9.7. Resistensniveau i bakterier fra sediment ved et havbrug.

Heller ikke for oxolinsyre ses der sammenhæng mellem antallet af resistente bakterier og prøveudtagningsstedet.



Figur 9.8. Resistensniveau i bakterier fra havvand ved de enkelte prøveudtagninger

Oxolinsyre-resistens i sedimentbakterier, havbrug



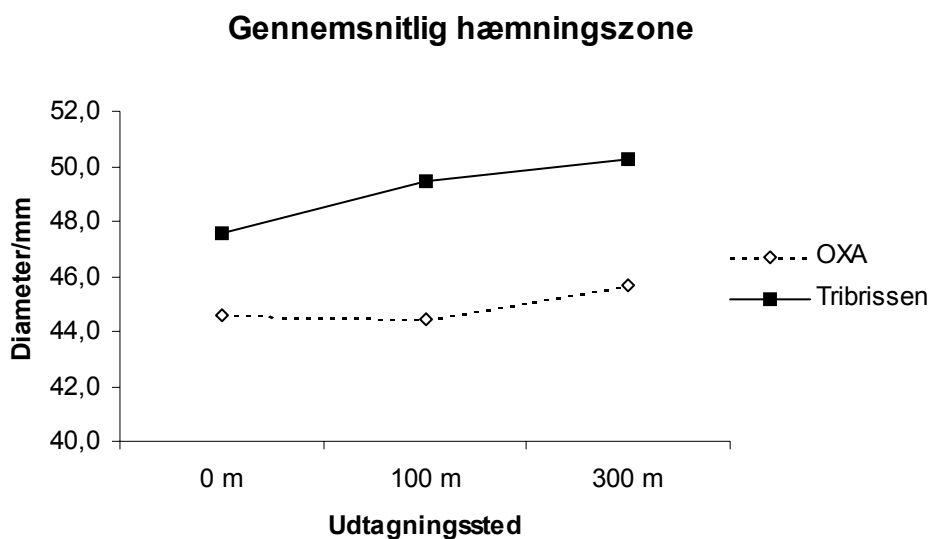
Figur 9.9. Resistensniveau i bakterier fra sediment ved de enkelte prøveudtagninger

Der er i projektperioden ikke behandlet med oxolinsyre ved hverken Kongsnæs eller Sundlax havbrug.

Specifikke bakterier i havbrug

Vibrio anguillarum

De 109 isolerede og identificerede *Vibrio*-bakterier fordelte sig ligeligt med 35 isolater fra udtagningerne ved det midterste netbur, 37 bakterier isoleret 100 meter fra havbruget og 37 isoleret 300 meter fra havbruget i den mest fremherskende strømretning. Der er tilsyneladende tale om bakterier som er udbredt i miljøet og ikke med specielt tilhørsforhold til den høje koncentration af fisk i netburene. Dette underbygges også af at kun et enkelt af de 109 isolater kunne serotypes (O2A) med antisera mod de hyppigst forekommende fiskepatogene *Vibrio anguillarum*-typer.



Figur 9.10. Hæmningszonediameter for *V. anguillarum*

Der er ikke fundet forskelle i resistensniveau hverken mellem udtagningssteder (Figur 9.10) eller mellem de enkelte prøveudtagninger. Der blev fundet enkelte *V. anguillarum*-isolater, som udviste resistens eller nedsat følsomhed overfor både oxolinsyre og sulfadiazin/trimethoprim (se annek 7).

9.2.2. Diskussion, resistensundersøgelse i havbrug

Diskussionen vedrørende resistente bakterier som en del af den normale bakterie-flora gælder lige så vel havbrugsmiljø som dambrug (se afsnit 8.2.2). Det er generelt vanskeligt at påvise den fiskepatogene *V. anguillarum* i det akvatiske miljø (Muroga *et al.* 1986). Det må formodes at disse organismer ofte er associeret med værtsorganismen (Larsen *et al.* 1988).

9.2.3. Delkonklusion, resistensundersøgelse i havbrug

- Der er ikke fundet højere resistensniveauer ved havbruget i forhold til stationerne 100 og 300 meter derfra.
- Toppe i form af øget resistens kan ikke relateres til forudgående anvendelse af antibiotika.
- Resistensen i specifikke bakterier (*V. anguillarum*) er meget sparsom, og kan ikke relateres til behandling med antibiotika eller afstand fra havbruget.

9.3 Kvantificering af antibiotika i havbrug

9.3.1. Resultater, kvantificering af antibiotika i havbrug

Se anneks 7 for tabeller med koncentrationer af de analyserede antibiotika.

Vand

Sulfadiazin blev fundet i en del vandprøver i koncentrationer fra 0,001 til 1,4 µg/l. Trimethoprim blev ligeledes fundet i en del vandprøver i koncentrationer fra 0,001 til 0,028 µg/l. Sulfadiazin/trimethoprim er anvendt i løbet af projektperioden (Tabel 9.1). De højeste koncentrationer er fundet 300 meter fra havbruget. Oxolinsyre er fundet i nogle vandprøver i koncentrationer fra 0,003 til 5,7 µg/l. Der er ikke anvendt oxolinsyre ved Kongsnæs havbrug i løbet af projektperioden.

Sediment

Sulfadiazin + trimethoprim: Eneste positive prøver blev udtaget d. 5/11 2002, hvor der ikke findes sulfadiazin eller trimethoprim i sedimentprøverne under havbruget, men prøverne 100 og 300 meter fra netburene indeholder fra 8.1 til 26.3 µg trimethoprim og 43.7 til 123.4 µg sulfadiazin pr. kg sediment. Der er fundet spor af oxolinsyre i enkelte prøver samt positive prøver d. 23/9 på lokaliteten længst væk fra havbruget (7,6 og 53,7 µg sulfadiazin pr. kg sediment). Der er i projekt-perioden ikke anvendt oxolinsyre til behandling i hverken Kongsnæs eller Sundlax havbrug. Florfenicol er ikke fundet i nogle af de analyserede vandprøver. Der er ikke analyseret for florfenicol i sediment.

9.3.2. Diskussion, kvantificering af antibiotika i havbrug

Fundene af både oxolinsyre (op til 5,7 µg/l) og sulfadiazin/trimethoprim (op til 1,4/0,028 µg/l) i vandet omkring havbruget overstiger de foreslåede vandkvalitetskriterier for oxolinsyre og sulfadiazin, og der må som for dambrug konkluderes, at ved behandling med antibiotika kan de foreslåede VKK ikke overholdes.

Der er ikke udviklet en model svarende til PoolSim for stofflow i havbrug.

Der er tidligere fundet oxolinsyre i sediment under havbrug i Norge i koncentrationer på 0,2 µg/g sediment (Bjørklund *et al.* 1991), hvilket er næsten fire gange mere end de 53,7 µg sulfadiazin pr. kg sediment, som er fundet ved en enkelt prøveudtagning 300 meter fra Kongsnæs havbrug. Endnu højere koncentrationer - op til 4,89 µg/g - er tidligere fundet i vilde fisk i forbindelse med medicinering af et havbrug (Ervik *et al.* 1994), ligesom Samuelsen *et al.* (1992) fandt oxolinsyre omkring et havbrug i vilde fisk (4,4 µg/g), blåmuslinger (0,065 µg/g) og i krabber (0,81 µg/g). Kilden til den fundne mængde oxolinsyre i sedimentet kendes ikke da hverken Kongsnæs eller Sundlax havbrug har brugt oxolinsyre i 2002 og 2003.

10 Samlet perspektivering

I det følgende bliver der redegjort for perspektiverne for udledning af medicin og hjælpestof fra ferskvandsdambrug og havbrug. Det er i den forbindelse vigtigt at være opmærksom på såvel forbrug som udledning. Ideelt set vil et begrænset/nedsat forbrug være at foretrække, men her vil der være en nedre grænse¹ på grund af hensynet til dyrevelfærd.

Der er en række igangværende og kommende tiltag, der med stort sandsynlighed vil reducere dette samlede forbrug. Nærværende undersøgelse giver anledning til at belyse en række problemstillinger, og med en dambrugsmodel at opstille forskellige typer af scenarier, der kan forudsige udledningsniveauer med en større sikkerhed.

10.1 Perspektiver for fremtidig medicin og hjælpestof forbrug på ferskvandsdambrug

Forbruget af medicin og hjælpestoffer varierer betydeligt fra år til år, og ikke nødvendigvis direkte relateret til det faktiske behov. Det vil være i de flestes interesse at optimere driftspraksis, så omkostninger og en eventuelle miljøbelastning nedsættes. Det forudsætter imidlertid en række tiltag fra forskelligt hold som sikrer, at dambrugeren har en reel mulighed for ændring i drifts- og behandlingspraksis. Det kræver blandt andet et forsat øget kendskab til de enkelte hjælpestoffers virke, ligesom der i de enkelte tilfælde foretages vurdering af omkostninger og fordele i egentlige managementbetragtninger.

Sundhedsrådgivning

Med ikrafttrædelsen af sundhedsrådgivningsordningen² på danske dambrug i maj 2004, forventes en mærkbar reduktion i forbruget af medicin og hjælpestoffer. Ordningen omfatter som udgangspunkt flere årlige dyrlægebesøg, som omfatter rådgivning og diagnostik. Målet med denne ordning er bl.a. at iværksætte tiltag der optimerer produktionsvilkårene og nedsætter risikoen for sygdomsudbrud, samt at vurdere produktionspraksis inkl. forbrug af medicin og hjælpestoffer. Ordningen sigter ligeledes på at lave vaccinations-programmer for det enkelte dambrug, og sørge for en generel rådgivning i forbindelse med desinfektion og sygdomsbehandling. Produktionsplanlægning og undervisning i driftsstyring (*best management practice*) vil øjensynligt reducere de driftsbetegnede sygdomsudbrud. Ifølge Dambrugsudvalgsrapporten (2002) forventes intensiveret veterinær rådgivning at medføre en betydelig reduktion i forbrug af medicin og hjælpestoffer.

¹ Som i enhver anden husdyrproduktion er det fastsat ved lov, at syge dyr skal behandles; risiko for nye sygdomme, dårlig miljøbetinget vandkvalitet etc.

² Bekendtgørelse nr. 299 af 29. april 2004 om sundhedsrådgivningsaftaler for akvakulturbrug

Modeldambrug

Modeldambrugskonceptet (Pedersen *et al.*, 2003; BEK¹) er ikke afprøvet i praksis i fuldt omfang, og der kan af den grund p.t. ikke uddrages konklusioner vedrørende de veterinære forhold. Imidlertid er der en række indicier fra tilsvarende recirkulerede produktionsanlæg i mindre målestok, der viser at de stabile produktionsvilkår giver anledning til færre sygdomsudbrud. Modeldambrug er ensbetydende med betydelig recirkulation og en meget længere opholdstid (recirkulation og plantelaguner) samt brug af dræn- og borigsvand. Det forventes ligeledes at de forbedrede vandrensningsforanstaltninger (bio- og rislefiltre) og iltningsanordninger vil sikre opretholdelse af god vandkvalitet – og dermed bedre vækstbetingelser. Jævnfør de relativt høje omsætningsrater for formaldehyd i bio- og rislefiltre, er det forventeligt at den relative udledning fra modeldambrug til recipienten reduceres betydeligt.

Imidlertid er der en række uafklarede forhold som vil kunne få stor betydning for medicin og hjælpepestofforbruget. Det gælder eksempelvis parasitbelastningen (smittetryk) i intensivt recirkuleringsanlæg, behandlingspraksis i meget store enheder, samt en række praktiske forhold ved alt-ind - alt-ud procedurer i forbindelse med daglig drift. Ligeledes kan en betydelig produktionsforøgelse give anledning til et samlet merforbrug.

Økologisk akvakulturbrug

Siden 2001 har der været igangsat et pilotprojekt med det formål at redegøre for de praktiske forhold ved at opdrætte ørreder efter et økologisk regelsæt. I marts 2004 trådte bekendtgørelsen om økologisk akvakulturbrug² i kraft, hvori der blandt andet findes en decideret positiv liste over hjælpepestoffer og medicin. Det betyder at dambrugere der vælger at omlægge deres opdræt til økologisk drift, ikke må benytte bl.a. formalin, kloramin-T og blåsten men salt, som ifølge bekendtgørelsen er et tilladt hjælpepestof. Økologiske ørreder må ligeledes maksimalt behandles en gang, hvoraf tilladte lægemidler omfatter oxolinsyre, sulfadiazin, florfenicol, og amoxicilin. Såfremt denne alternative produktionsform finder indpas på dambrug der kan efterleve ovennævnte samt en lang række øvrige krav, kan det få en positivt afsmittende effekt på de konventionelle dambrug.

Alternative hjælpepestoffer

For at et hjælpepestof skal have en desinficerende effekt, kræver det i sagens natur at det er toksisk over for en given mikrobe (målorganisme). Et effektivt hjælpepestof skal have denne effekt ved koncentrationer, der ikke hæmmer opdrætsfisken. Uanset hvilket hjælpepestof man vælger som substitut, vil det være toksisk, og derfor i realiteten udgøre en potentiel miljørisiko, hvorfor stoffet vil være underlagt vandkvalitetskrav, når det ledes ud fra dambrug. Hjælpepestoffer som er let nedbrydelige, og som samtidigt spaltes til harmløse metaboliter som O₂, CO₂ og H₂O er at foretrække rent miljømæssigt. Følgende desinfektionsmidler/metoder vil til en vis grad, teoretisk, kunne erstatte formalin, kloramin-T og blåsten.

Ozon (O₃) synes at være en oplagt kandidat til erstatning af visse hjælpepestoffer. Ozon er et potent oxidationsmiddel, som har en række åbenlyse fordele, men som desværre også er vanskelig at håndtere rent produktionsmæssigt (Weinberg *et al.*, 1993). Mulige områder for anvendelse af ozon kunne være til for- og efterbehandling af produktionsvand.

¹ Bekendtgørelse nr. 923 af 8. november, 2002, samt nr. 328 af 15. marts 2004

² Bekendtgørelse nr. 114 af 23. februar 2004

Forbehandling af vandet forbedrer vandkvaliteten, og vil teoretisk minimere risikoen for bakteriel gælleinfektion, hvorved brugen af kloramin-T kan reduceres.

Ultraviolet lys (UV) er en anden velkendt mulighed for desinfektion. Ulemperne er blandt andet begrænsede reguleringsmekanismer ved store vandvolumener, temperaturudsving og det kræver betydelige anlægsinvesteringer.

Brintoveriltebaserede produkter er i højere grad taget i anvendelse de seneste år. Der er en række fordele ved disse produkter, der ud over at være letomsættelige også er et prismæssigt fornuftigt alternativ. Der er en række positive effekter ved brug af disse produkter, idet reaktionen med organisk materiale reducerer den samlede BI₅ under frigivelse af ilt til vandet.

Imidlertid eksisterer der ikke en almen gyldig doseringvejledning, hvorfor stoffet i visse sammenhænge tilsyneladende er virkningsløs. Der er beskrevet en række dosis-respons forsøg for brintoverilteprodukter, men de er i overvejende grad udført under standardiserede laboratoriebetingelser (Buchmann *et al.* 2003A, B; Liltved, 2000). Derimod er brintoveriltes reaktionsmønster (kinetik) på en række dambrug med forskellige betingelser ikke tilstrækkeligt belyst, og før det sker, vil produkterne sandsynligvis ikke blive brugt i tilstrækkelig omfang.

Kogsalt (NaCl) har fundet anvendelse i stigende grad de seneste år. Således er der i perioden 1998-2001 blevet brugt gennemsnitlig tre tons salt på ferskvandsdambrug, mens der i 2002 blev indrapporteret et samlet forbrug på godt 67 tons. Substitueringen er sket ud fra betragtninger om effektivitet mod parasitter og svampeinfektioner, og ud fra en idé om anvendelse af et mere arbejds- og miljøvenligt produkt. Salt er, som flere andre hjælpestoffer, naturligt forekommende i naturen, og har en toksisk effekt ved relativt høje koncentrationer. Anvendelsen af salt i de omtalte mængder indebærer såvel håndteringsmæssige som udledningsmæssige problemer. Sidstnævnte er påpeget tidligere (Marking *et al.*, 1994). Der er fastsat foreløbige udlederkrav for salt, og det vil vanskeliggøre større doseringer i traditionelle gennemløbsdamme.

Kombinationsbehandlinger, hvor der eksempelvis benyttes UV og et hjælpestof, kan i visse tilfælde være nyttige, om end der ikke ses en egentlig synergistisk effekt (Liltved, 2000). Mulige kombinationer kunne omfatte kloramin-T, som ikke undergår en nævneværdi reduktion fra dosering til udledning (se Kap. 4)

Vaccination

Med udviklingen af nye vacciner, samt generelt øget og forbedret vaccinationspraksis via sundhedsrådgivningsaftaler, forventes det at kunne reducere behovet for antibiotika. Anvendelse af vacciner er i dag overvejende til forebyggelse mod rødmundssyge (Larsen & Pedersen, 1997). Dambrugsudvalget anslår at effektiv vaccination af sættefisk vil kunne reducere medicinforbruget med 25-50 procent.

Avlsarbejde og kvalitet af sættefisk

Medicinforbruget vil kunne minimeres såfremt der fremover benyttes sættefisk med øget resistens og af høj sundhedsmæssig kvalitet. Dette kunne tænkes at foregå som en del af et systematisk avlsprogram, hvor en af avlsparametrene er sygdomsresistens. Kvaliteten, kunne ligeledes tænkes at blive forbedret i form af forbedret immunforsvar ved brug af probiotika og immunostimulanter. Perspektiverne herfor er mere langsigte-

de, og skal holdes op mod en generel proportionalitetsbetragtning som eksempelvis øget stykpris, samt udvikling af sygdomsresistens på bekostning af vækstpotentiale.

Uddannelse af personale

Fortrolighed med ændrede driftsrutiner inklusiv brug af nye og mere miljøvenlige hjælpepestoffer vil kunne opnås ved uddannelse af personalet. Dette kunne foregå i form af deciderede undervisningsforløb, ved tema/erfamøder eller ved rådgivningsbesøg.

Det er ligeledes vigtigt, at personer som har med behandling af fisk at gøre, gives en indsigt i den problematik og forholdsregler der er knyttet til vaccinationsprocedurer, og at de bibringes en forståelse af vacciners virkemåde, hvilket er en forudsætning for at gennemføre en vellykket vaccination.

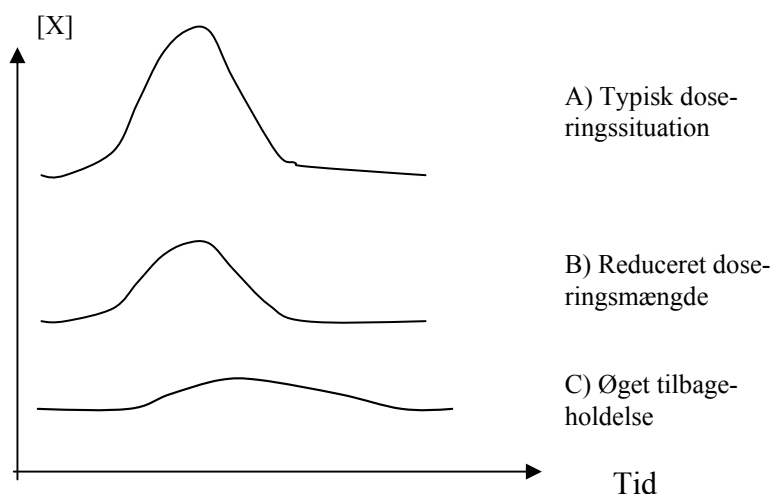
10.2 Metoder til intern reduktion af medicin og hjælpepestof

Intern omsætning ved brug af hjælpepestoffer til desinfektion og vandbehandling i de situationer, hvor der benyttes hjælpepestoffer, kan alternative doseringsformer og forbedrede rensningsmuligheder for hjælpepestofferne, være mulige foranstaltninger, der sikrer, at vandkvalitetskravene kan overholdes i vandløbene nedstrøms dambruget.

Skæbnen for et hjælpepestof, der tilsættes på et dambrug, vil afhænge af en lang række faktorer, som illustreret indledningsvis (Figur 1.1). Der er en række umiddelbare reguleringsmekanismer, som kan benyttes til at justere dels udledningsmængden, men også udledningmaksima. En nedsat doserings-mængde vil følgelig resultere i en reduceret samlet udledning (Kap. 7), ligesom en øget tilbageholdelse eller fortynding vil dæmpe udledningspulsen.

Teoretisk vil disse reguleringsmekanismer være lige for, men det forholder sig af flere grunde anderledes i praksis. Det kan blandt andet skyldes følgende forhold, som ikke udelukker hinanden;

1) traditionsbunden behandlingspraksis, rutine og management, 2) omkostninger i tid og penge, 3) sikkerhed for effekt af desinfektion og behandling, og 4) fastlåste og/eller ikke-fleksible produktionsvilkår.



Figur 10.1. Eksempler på effekten af simple ændringer i behandlingspraksis, i form af en ændret udledningspuls. (A) en typisk dosering. Ved at reducere doseringsmængden af hjælpepestof udledes en mindre mængde til vandløbet (B), og ved at tilbageholde behandlingsvandet ledes hjælpepestoffet ud over en længere periode (C). $[x]$ angiver koncentrationen af et givent hjælpepestof

Problematiske behandlingssituationer

Overordnet giver det ikke umiddelbart problemer at benytte blåsten eller brintoverilte i begrænset omfang (enkelte kummer eller en dam) jf. doseringsmængde og omsætningsforhold (From, 1980; 1993). Derimod vil udledningskoncentrationen af formaldehyd fra formalinbehandling af enkelte damme sandsynligvis volde problemer med hensyn til kommende vandkvalitetskrav. Ligeledes vil en kloramin-T behandling sandsynligvis ikke kunne overholde udlederkravet efter en traditionel behandling i et kummehus. Såfremt der behandles flere damme samtidigt vil problemets omfang flerdobles. Begge stoffer kan i visse situationer være nærmest uundværlige, og det er derfor påkrævet at finde tekniske løsningsforslag. I det følgende er der foretaget nogle generelle betragtninger vedrørende mulige løsningsforanstaltninger til reduktion af stofudledning.

Øget opholdstid

På baggrund af resultaterne fra denne undersøgelse er det muligt at ændre på en række parametre, og via modelleringsværktøjet, PoolSim, at få en idé om effekten på f.eks. udledningsniveauet. Ved at implementere de fundne reduktionsfaktorer i vand/sediment fasen kan der gives et mere realistisk bud på graden af tilbageholdelse, idet den samlede egenomsætning som følge af øget opholdstid vil stige ved recirkulering. Den forlængede opholdstid virker således dobbelt, idet der opnås fortyndingseffekt og en øget egenomsætning.

Figur 10.1 viser et scenarium, hvor udledningen modelleres via ændret flow. I den givne situation kan VKK kun efterleves såfremt dammens flow reduceres med x %. I tilfælde med flere behandlinger samtidigt vil de enkelte dammes flow skulle reguleres yderligere.

Øget opholdstid er for en lang række dambrug med stort vandindtag og høje bestandstætheder ikke et reelt alternativ. For kloramin-T, hvor den interne omsætning er lav, vil en plantelagune med lang opholdstid være en mulig løsning til afhjælpning af problemet.

Forlænget doseringsperiode

Doseringsperioden kan tilsvarende forlænges, hvorved der sker en mere homogen fordeling med en mindre pulsudledning til følge. Det samme gør sig gældende, når flere damme vandbehandles samtidigt. Her vil en tidsforskudt dosering i de fleste tilfælde være en nødvendighed.

Bedre udnyttelse af hjælpestofferne (øget kendskab til kinetik)

Samme reduktionsfaktorer vil kunne finde anvendelse, når alternative doseringsvejledninger skal afprøves. Det er velkendt, at der eksisterer nøje sammenhænge mellem dosering (tid x koncentration) og virkningsgrad (Rach *et al.* 1997). Ved bedre at kunne forudsige de faktiske omsætningsforhold for et givent hjælpestof, kan der laves en bedre doseringsprotokol, hvor de målte koncentrationsforhold stemmer bedre overens med de forventelige (doseringseffektivitet: afvigelse i målt koncentration i forhold til forventet). Kendskabet til hjælpestofferne omsætningskinetik vil ligeledes på sigt føre til øget fortrolighed i brug af anderledes doseringsformer og mængder.

Øget intern omsætning af hjælpestoffer i biofiltre

Reduktionsfaktorer for hjælpestoffer over rensekomponenter som risle- og biofiltre kan benyttes til at vurdere effekten af forskelligt dimensionerede enheder. Nærværende un-

dersøgelse påviste en betydelig mikrobiel omsætning af formalin, hvorfor det kunne være en mulig løsning at øge egenomsætningen. Ved at benytte PoolSim med disse reduktionsfaktorer kan modellen forudsige renseforanstaltningernes effekt og potentiale til yderligere reduktion af den samlede udledningsmængde. Tilsvarende kan det forventes, at antibiotika i en vis udstrækning kan omsættes i et biologisk filter.

Det ligger uden for rammerne af dette projekt at verificere alternative behandlingssituationer, herunder forskellige typer af dambrug. Perspektiverne for øget recirkulering og/eller opholdstid fremgår af PoolSim scenerier (afsnit 7.4).

Der henvises til afsnittene 3.7, 4.7, 5.8 og 6.6 vedrørende mulige løsningsforanstaltninger til reduktion af stofudledning for de enkelte hjælpestoffer.

10.3 *Forsknings- og udviklingsperspektiver*

En række uafklarede spørgsmål vil med den forbedrede dambrugsmodel kunne besvares ved opfølgende undersøgelser. Ny viden til afklaring af følgende områder vil på sigt være til gavn for såvel dambrugere som sagsbehandlere, når miljøansøgning skal behandles:

- at undersøge muligheden af at anvende ozon til inaktivering af sygdomskim i det vand der tilføres dambruget eller som supplement til behandling af recirkulerende vand. I den forbindelse undersøges ozons oxidationspotentiale overfor formalin og kloramin-T. Veterinære aspekter af kombinationsbehandling kan ligeledes indgå.

- at undersøge, hvorvidt man kan reducere stofkoncentrationen i den behandlede dam før vandet ledes videre i dambruget. Dette kunne gøres ved at tilsætte en mindre mængde i en længere periode. Til denne undersøgelse vil det være muligt at undersøge mulighederne for at etablere mobile renseenheder, og beskrive stofomsætningen og virkningsgraden ved intern recirkulering. Projektet vil belyse om det er muligt at reducere mængden af hjælpestoffer ved alternative doseringer og fortsat opnå den ønskede effekt.

- at afprøve laboratorie-baserede dosis-respons forsøg i felten, og fastlægge betydende faktorer for hjælpestoffernes varierende virkningsgrad.

- at verificere stofomsætning med PoolSim på dambrug med høj grad af recirkulering og udvidede renseforanstaltninger som f.eks. biofiltre. Verifikationen bør foregå under forskellige produktionsbetingelser, eventuelt på 2-4 forskellige typer dambrug.

- at undersøge omsætningen i og betydningen af retentionsbassiner og/eller plantelaguner, hvor behandlet vand fra en dam opsamles. Denne renseforanstaltning vil være et overskueligt tiltag til eksempelvis afhjælpning af kloramin-T problematikken.

- at undersøge maksimal doseringsmængde af hjælpestoffer til biofiltre under forskellige betingelser (temperaturer, skyllet vs. koloniseret biofilter). Undersøgelse af mikrobiel succession i biofiltre, og optimering af mikrobiel nedbrydning af hjælpestoffet formaldehyd.

- at kvantificere brintoverilteprodukters reaktionsmønster med henblik på skræddersyede doseringsvejledninger. Til dette formål kunne en simpel test-kit eventuelt udvikles,

så man umiddelbart forud for dosering kunne få en indikation på vandets brintoverilteforbrug.

- at undersøge desinfektionsforhold i recirkulerede anlæg/dambrug, hvor biofilm/belægninger kan være fordelagtige for fiskepatogene bakterier. Det er fra flere undersøgelser blevet vist at normal desinfektionsprocedure er utilstrækkelig i anlæg med biofiltre (Liltved, 2000; Madsen *et al.*, 2000). Nye undersøgelser kan desuden angive retningslinier for desinfektionsniveau forud for indsætning af nye hold fisk
- at foretage kvantificering af antibiotika ved flere dambrug/dambrugstyper for at verificere de opstillede udledningsformler.
- at undersøge mulighederne for at revurdere behandlingspraksis; kan man behandle fiskene effektivt med mindre udledning til følge?
- at undersøge hvorvidt renseforanstaltninger (biofilter, UV, ozon, plantelagune) kan reducere antibiotika, således at stofferne kan omsættes væsentligt internt på dambruget, og hvad dette betyder for bakterie-floraen.
- at undersøge muligheden for og betydningen af at fjerne foderspild og fækalier i forbindelse med medicinering af fisk.

Med forbedring af vandkvaliteten til dambrug reduceres antallet af sygdomsudbrud. For de stoffer, der i dag bruges i dambrug, tilstræbes det at reducere mængden og de maksimale koncentrationer af hjælpestoffer ved alternative doseringer således at vandkvalitetskravene kan overholdes i vandløbene nedstrøms dambruget. For at kunne gøre dette er der foreslået en række delprojekter, hvor det eksempelvis undersøges, om en ændret praksis til længerevarende doseringer ved lavere koncentrationer kan desinficere damme og fisk lige så effektivt, som det kendes i dag. Ligeledes ønskes der et udvidet kendskab til alternative og lettere nedbrydelige hjælpestoffer.

Undersøgelsen har belyst en række af de mekanismer der påvirker skæbnen af et hjælpestof, fra det tilsættes en dam og til det efterfølgende udledes til vandløbet. Undersøgelsens formål har været at få en indsigt i de koncentrationsniveauer der forekommer som følge af en vandbehandling. En ren hydraulisk fortyndingsmodel, er blevet verificeret ved hjælp af forskellige saltforsøg på Funder dambrug. Efterfølgende er målt på koncentrationsforløbet af udvalgte hjælpestoffer ved tilsvarende feltforsøg. Her er afvigelsen mellem de målte og forudsagte, modelberegnete værdier et udtryk for den omsætning, der sker inde på dambruget.

Disse reduktionsrater er kvantificeret ved laboratorieforsøg og sammenholdt med de på dambruget fundne. Brintoverilte omsættes hurtigst, formaldehyd moderat, mens kloramin-T og kobber reduceres og tilbageholdelse i mindre omfang. I skrivende stund mangler der konsensus i forbindelse med fastsættelse af visse vandkvalitetskriterier. Dette forventes afklaret på baggrund af Miljøstyrelsens forslag til vandkvalitetskriterier for 14 medicin- og hjælpestoffer der bruges på dambrug, som den 14. juli 2004 blev udsendt til høring. Det er håbet med nærværende rapport, at kommende økotoksikologiske¹ vurderinger af den faktiske udledning ved almindelig behandlingspraksis på dambrug, kan estimeres på et forbedret grundlag.

¹ “...ecotoxicology is the study of the *fate* and the effects of toxic agents in ecosystems ”

11 Referencer

Aitcheson, S.J., Arnett, J & Murray, K.R. 2000. Removal of aquaculture therapeutants by carbon adsorption: 1. Equilibrium adsorption behaviour of single components. *Aquaculture* 183: 269-283

Aitcheson, S. J., Arnett, J., Murray, J.R. & Zhang, J. 2001. Removal of aquaculture therapeutants by carbon adsorption: 2: Multicomponent adsorption and the equilibrium behaviour of mixtures. *Aquaculture* 192 (2-4):249-264

Barranguet, C. *et al.* 2002. Development of photosynthetic biofilms affected by dissolved and sorbed copper in an eutrophic river. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21(9): 1955-1965

Bech, P. & Sørensen, L. (1989): Mikrobiologiske og vandkemiske undersøgelser af biofilmreaktorer. Specialrapport, Københavns Universitet.

Bergheim, A. & Brinker, A. 2003. Effluent treatment for flow through systems and European environmental regulations. *Aquaculture Engineering* 27: 61-77

Bills, T.D., Marking, L.L, Dawson, V.K and Rach J.J. 1988. Effects of environmental factors on the toxicity of Kloramin-T to fish. U.S. Fish. Wildl. Serv. Investigations in Fish Control 96: 1-6,

Bjørklund, H., Råbergh, C.M.I., Bylund, G. 1991. Residues of oxolinic acid and oxytetracycline in fish and sediment from fish farms. *Aquaculture* 97: 85-96.

Bruun, M.S., Madsen, L., Dalsgaard, I. 2003. Efficiency of oxytetracycline treatment in rainbow trout experimentally infected with *Flavobacterium psychrophilum* strains having different in vitro antibiotic susceptibilities. *Aquaculture* 215: 11-20.

Bruun, M.S., Schmidt, A.S., Madsen, L., and Dalsgaard, I. 2000. Antimicrobial resistance patterns in Danish isolates of *Flavobacterium psychrophilum*. *Aquaculture* 187: 201-212.

Buchmann K, Jensen PB, Kruse KD. 2003. Effects of sodium percarbonate and garlic extract on *Ichthyophthirius multifiliis* theronts and tomocysts: In vitro experiments. *North American Journal of Aquaculture* 65 (1): 21-24

Buchmann K, Kristensson RT. 2003 Efficacy of sodium percarbonate and formaldehyde bath treatments against *Gyrodactylus derjavini* infestations of rainbow trout. *North American Journal of Aquaculture* 65 (1): 25-27

Dambrugsudvalget. 2002. Rapport fra udvalget vedr. Dambrugserhvervets udviklingsmuligheder. Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri; 78 sider inkl. bilag.

Dawson, V.K., J.R. Meinertz, L.J. Schmidt, and W.H. Gingerich. 2003. A simple analytical procedure to replace HPLC for monitoring of treatment concentrations of chloramine-T on fish culture facilities. *Aquaculture* 217: 61-72.

DFU rapport 52-98. Redegørelse vedrørende det tekniske grundlag for miljøgodkendelse af dambrug. 96 sider, inkl. bilag

Dickerson, B.W. 1950. High rate trickling filter operation on formaldehyde wastes. *Sewage and industrial wastes* 22: 536-545.

Ervik, A., Thorsen, B., Eriksen, V., Lunestad, B.T., Samuelsen, O.B. 1994. Impact of administering antibacterial agents on the wild fish and blue mussels *Mytilus edulis* in the vicinity of fish farms. *Diseases of Aquatic Organisms* 18: 45-51.

From, J. 1980. Chloramine-T for Control of Bacterial Gill Disease. *The Progressive Fish-Culturist* 42(2): 85-86.

From, J. Fiskeopdræt 1&2. 1993. Ferskvanddambrug; Fiskesygdomme hos ørred og ål. 72 sider.

Gaikowski, M.P. Larson, W.J. Steur, J.J. & Gingerich, W.H. 2004. Validation of two models to predict chloramine-T concentrations in aquaculture facility effluent. *Aquaculture Engineering* 30: 127-140

Glancer-Soljan M., V. Soljan, T.L. Dragicevic, & L. Cacic. 2001. Aerobic degradation of formaldehyde in wastewater from the production of melamine resins. *Food Technology and Biotechnology*, 39 (3): 197-202

Gustavson, K & S. Petersen, 1999. Litteraturgennemgang af effekter af kobber, formalin og kloramin-T i vandløb – hjælpestoffer der bruges i dambrug. VKI Rapport, 11 sider.

Haneke, K.E. & Masten, S. 2002. Chloramine-T [127-65-1] and Metabolite p-Toluen-Sulfonamid [70-55-3]. Review of toxicological literature; pp 76. Elektronisk ref.: http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/Chem_Background/ExSumPdf/ChloramineT.pdf

Hjelme, U. 2000. Kemien bag BioCare SPC. Biomar – Tema, side 4-5.

Hohreiter, D.W. & Rigg, D.K., 2001. Derivation of ambient water quality criteria for formaldehyde. *Chemosphere* 45: 471-486.

Holten, K., B. Skjelstad og A. Aunsmo. 2002. Effekt af Detarox ®AP og formalin mot *Costia*. VESO Projekt Rapport nr. 1592; 12 sider.

Holten-Lützhøft, H.C. Environmental risk assessment of antimicrobials. 2000. Ph.d.-afhandling. The Royal Danish School of Pharmacy, Copenhagen, Denmark.

Hudson, R.J.M. 1998. Modeling the fate of metals in aquatic systems: The mechanistic basis of particle-water partitioning models. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 28(2):19-26

Janus, J.A. & Posthumus, R. 2002. Environmental Risk Limits for 2-propanol, formaldehyde and 4-chloromethylphenols - updated proposals. RIVM Report 601501015/2002

Keck N. & G. Blanc. 2002. Effects of formalin, chemotherapeutic treatments on biofilter efficiency in a marine recirculating fish farming system. *Aquatic Living Resources* (6): 361-370

Larsen, J. L., H. B. Asmussen & I. Dalsgaard: 1988. Study of *Vibrio anguillarum* strains from different sources with emphasis on ecological and pathobiological properties. *Applied Environmental Microbiology* 54: 2264-2267

Larsen J.L. & K. Pedersen. 1997. Vaccination strategies in freshwater salmonid aquaculture. *Developments in Biological Standardization* 90: 391-400.

Liltved, H. 2000. Disinfection of water in aquaculture: Factors affecting the physical and chemical inactivation of microorganisms. Doktorafhandling; Tromsø Universitet, Norge.

Locatelli, L. 2003. Diseases and Availability of Medicines. Præsentation ved Profet mode i Billund, april 2003. Elektronisk ref.:
http://www.aquamedia.org/news/RTD/profet/Presentations_en.asp?&printable

Madsen, H.C.K.; K. Buchmann & S. Møllergård. 2000. Treatment of trichodiniasis in eel (*Anguilla anguilla*) reared in recirculation systems in Denmark: alternatives to formaldehyde. *Aquaculture* 186: 221-231

Melin, E.S. & H. Ødegaard, 2000. The effect of biofilter loading rate on the removal of organic ozonation by-products. *Water Research*, 34 (18): 4464-4476

Marking, L.L., J.J. Rach & M. Schreier. 1994. Evaluation of antifungal agents for fish culture. *The Progressive Fish Culturist* 56: 225-231

Miljøstyrelsen, 2001. Vedr. bekendtgørelse nr. 921 af 8. oktober 1996 om kvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af visse farlige stoffer. Notat af 20. juli, 2001.

Miljøstyrelsen, 2002. Punktkilder 2001. Orientering fra Miljøstyrelsen, Nr. 7, 2002. p 170.

Miljøstyrelsen 2003. Punktkilder 2002. Orientering fra Miljøstyrelsen, nr. 10, 2003

Muroga, K., M. Iida, H. Matsumoto & T. Nakai. 1986. Detection of *Vibrio anguillarum* from waters. *Bull.Jap.Soc.Sci.Fish*, 52: 641-647

Newman, C.M. Quantitative Methods in aquatic Ecotoxicology. 1995. Advances in trace substances research. CRC Press, ISBN 0-87371-622-1; pp 426.

Neyens, E., J. Baeyens, M. Weemas & B. De Heyder. 2002. Advanced biosolids treatment using H₂O₂ oxidation. *Environmental Engineering Science* 19(1): 27-35

OECD, 2002. Formaldehyde. SIDS Initial Assessment Report, 42 sider

Pedersen, P.B., O. Grønborg & L.M. Svendsen. 2003. Modeldambrug. Specifikationer og godkendelseskrav. Rapport fra faglig arbejdsgruppe. DMU rapport nr. 183, 84 sider.

- Rach, J.J., M.P. Gaikowski & J.J. Olson. 1997. Importance of analytically verifying chemical treatments. *The Progressive Fish-Culturist* 59: 222-228.
- Rach, J.J., S. M. Schleis, m. Gaikowski & A. Johnson. 2003 Efficiency of hydrogen peroxide in controlling mortality associated with external columnaris on walley and channel catfish fingerlings. *North American Journal of Aquaculture* 65: 300-305
- Rach, JJ, Gaikowski MP, Ramsay RT., 2000. Efficacy of hydrogen peroxide to control parasitic infestations on hatchery-reared fish. *Journal of Aquatic Animal Health* 12 (4): 267-273.
- Rach, JJ, M.P. Gaikowski & R.T. Ramsay. 2000. Efficacy of hydrogen peroxide to control mortalities associated with bacterial gill disease infections on hatchery-reared salmonids. *Journal of Aquatic Animal Health* 12: 119-127
- Rach. J.J. & Ramsey, R.T. 2000. Analytical verification of waterborne chemical treatment regimes in hatchery raceways. *North American Journal of Aquaculture* 62: 60-66
- Ribe Amt, 2002. Notat vedr. formaldehydudledning fra et dambrug i Ribe Amt, 6 sider + bilag.
- Ribe Amt. 2003. Notat vedr. udledning af antibiotika fra dambrug, 5 sider + bilag.
- Rysgaard, S., Christensen, P.B., & Nielsen, L.P., 1995, Seasonal variation in nitrification and denitrification in estuarine sediment colonized by benthic microalgae and bioturbating infauna. *Marine Ecology Progress Series* 126: 111-121
- Saez, J.A. & P.R. Bowser. 2001. Hydrogen peroxide concentrations in hatchery culture units and effluent during and after treatment. *North American Journal of Aquaculture* 63: 74-78.
- Samuelsen, O.B., Lunestad, B.T., Husevåg, B., Hølleland, T., Ervik, A. 1992. Residues of oxolinic acid in wild fauna following medication in fish farms. *Diseases of Aquatic Organisms* 12:111-119.
- Schamphelaere, K.A.C *et al.*, 2004. Effects of dissolved organic matter source on acute copper toxicity to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23(5): 1248-1255.
- Schmidt, A.S., Bruun, M.S., Dalsgaard, I., Pedersen, K., Larsen, J.L. 2000. Occurrence of Antimicrobial Resistance in Fish-Pathogenic and Environmental Bacteria Associated with Four Danish Rainbow Trout Farms. *Applied and Environmental Microbiology* 66 (11): 4908-4915.
- Sortkjær, O., P.B. Pedersen, S.J. Steinfeldt, M.S. Bruun, I. Dalsgaard, P. Nielsen & P. Aarup, 2000. Undersøgelse af eventuelle miljøpåvirkninger ved anvendelse af hjælpestoffer og medicin i ferskvandsdambrug, samt metoder til at reducere/eliminere sådanne påvirkninger. DFU rapport nr. 79, p. 206.

Thomsen, B. 2004. Historien om medicin og hjælpestoffer. *Dambruger*; p 6-7.

Weinberg, H.S., W.H. Glaze, S.W. Krasner & M.J. Scilimenti. 1993. Formation and removal of aldehydes in plants that use ozonation. *Journal of American Water Works Association* 85 (5): 72–85.

Wheaton, F.W., J. Hochheimer, G.E. Kaiser, R.F. Malone, M.J. Krones, G.S. Libey & C.C. Easter. 1994. Nitrification filter design methods. In *Aquaculture water reuse systems: engineering design and management*. Edited by Timmons, M.B & T.M Losardo. *Developments in aquaculture and fisheries science* 27: 333.

DFU-rapporter – index

Denne liste dækker rapporter udgivet i indeværende år samt de foregående to kalenderår. Hele listen kan ses på DFU's hjemmeside www.dfu.min.dk, hvor de fleste nyere rapporter også findes som PDF-filer.

- | | |
|------------|--|
| Nr. 96-02 | Genudlægninger af blåmuslinger (<i>Mytilus edulis</i> L.) på vækstbanker i Limfjorden 2001. Per Sand Kristensen og Nina Holm. |
| Nr. 97-02 | Indsamling af detaljerede oplysninger om tobisfiskeriet i Nordsøen. Februar 2002. Henrik Jensen, Henrik Mosegaard, Anna Rindorf, Jørgen Dalskov og Palle Brogaard |
| Nr. 98-02 | Danmarks Fiskeriundersøgelser. Ramme- og Aktivitetsplan 2002-2005. Danmarks Fiskeriundersøgelser |
| Nr. 99-02 | Skjern Å's lampretter. Statusrapport fra naturovervågningen før restaureringen. Nicolai Ørskov Olsen, Hans-Christian Ingerslev, Henrik Dam og Christian Dieperink. (udsolgt) |
| Nr. 100-02 | Fangster af laksefisk fra Skjern Å og Storåen. Christian Dieperink |
| Nr. 101-02 | Blåmuslinger (<i>Mytilus edulis</i> L.) i Lillebælt i 1995 (fiskerizone 40 - 44). Forekomster og fiskeri. Per Sand Kristensen |
| Nr. 102-02 | Hesterejer (<i>Crangon crangon</i>) – køns - og størrelsesfordelinger i danske fangster og landinger fra Nordsøen, 2001. Per Sand Kristensen og Agnethe Hedegaard |
| Nr. 103-02 | Dansk laksefiskeri i Østersøen 2001 og Status for forsøg med forsinket udsatte laks ved Bornholm og Møn. Frank Ivan Hansen og Stig Pedersen |
| Nr. 104-02 | Forbrugernes kvalitetsopfattelse af frossen fisk. Baseret på to fokusgrupper. Francisca Listov-Saabye |
| Nr. 105-02 | Forbrugerundersøgelse af frossen og optøet torsk. Francisca Listov-Saabye |
| Nr. 106-02 | Udredning vedrørende vandforbrug ved produktion af regnbueørreder i danske dambrug. Alfred Jokumsen. Rapporten er udarbejdet for Skov- og Naturstyrelsen (udsolgt) |
| Nr. 107-02 | Torskeopdræt – forskningsresultater og kundskab om torskeopdræt. Josianne G. Støttrup |
| Nr. 108-02 | Hjertemuslinger (<i>Cerastoderma edule</i>) på fiskebankerne omkring Grådyb i Vadehavet, 2002. Per Sand Kristensen, Niels Jørgen Pihl og Alex Hansen |

- Nr. 109-02 Delrapport vedr. klimaændringer. Udvalget om Miljøpåvirkninger og Fiskeriressourcer. Brian R. MacKenzie, André W. Visser, Jes Fenger, Poul Holm
- Nr. 110-02 Delrapport vedr. eutrofiering. Udvalget om Miljøpåvirkninger og Fiskeriressourcer. Helge Thomsen, Torkel G. Nielsen, Katherine Richardson
- Nr. 111-02 Delrapport vedr. miljøfremmede stoffer. Udvalget om Miljøpåvirkninger og Fiskeriressourcer. Stig Møllergaard, Britta Pedersen, Valery Forbes, Bente Fabeck, Alf Aagaard
- Nr. 112-02 Delrapport vedr. habitatpåvirkninger. Udvalget om Miljøpåvirkninger og Fiskeriressourcer. Per Dolmer, Karsten Dahl, Søren Frederiksen, Ulrik Berggren, Stig Prüssing, Josianne Støttrup, Bo Lundgren
- Nr. 113-02 Delrapport vedr. topprædatorer. Udvalget om Miljøpåvirkninger og Fiskeriressourcer. Erik Hoffmann, Christina Lockyer, Finn Larsen, Palle Udh Jepsen, Thomas Bregnballe, Jonas Teilmann, Lene J. Scheel-Bech, Ellen Stie Kongsted, Henning Thøgersen
- Nr. 114-02 Delrapport vedr. andre faktorer. Udvalget om Miljøpåvirkninger og Fiskeriressourcer. Stig Møllergaard, Per Dolmer, Ulrik Berggren, Torben Wallach
- Nr. 115-02 Fiskebestande og fiskeri i 2003. Sten Munch-Petersen
- Nr. 116-02 Manual to determine gonadal maturity of Baltic cod. Jonna Tomkiewicz, L. Tybjerg, Nina Holm, Alex Hansen, Carl Broberg, E. Hansen
- Nr. 117-02 Effects of marine windfarms on the distribution of fish, shellfish and marine mammals in the Horns Rev area. Report to ELSAMPROJEKT A/S. Erik Hoffmann, Jens Astrup, Finn Larsen, Sten Munch-Petersen, Josianne Støttrup
- Nr. 118-02 Gyde- og opvækstpladser for kommercielle fiskearter i Nordsøen, Skagerrak og Kattegat. Lotte A. Worsøe, Mariana B. Horsten, Erik Hoffmann
- Nr. 119-02 Kvalitet af optøet, kølet modificeret atmosfære-pakket torskefilet; modellering med teknologiske parametre. Ph.d.-afhandling. Erhvervsforskerprojekt EF 707. Niels Bøknæs
- Nr. 120-03 Danmarks Fiskeriundersøgelser. Ramme- og aktivitetsplan 2003-2006
- Nr. 121-03 Genudlagte blåmuslinger (*Mytilus edulis* L.) på vækstbanker i Limfjorden 2002. Per Sand Kristensen og Nina Holm
- Nr. 122-03 Blåmuslingebestanden i det danske Vadehav efteråret 2002. Per Sand Kristensen og Niels Jørgen Pihl
- Nr. 123-03 Blåmuslinger (*Mytilus edulis* L.) i Århus Bugt 2002. Forekomster og fiskeri. (fiskerizonerne 24, 25, 26, 30, 31 og 34). Per Sand Kristensen

- Nr. 124-03 Forebyggelse af YDS (yngeldødelighedssyndrom) og begrænsning af medicinforbrug i æg- og yngelopdræt i danske dambrug. Per Aarup Jensen, Niels Henrik Henriksen, Kaare Michelsen, Dansk Dambrugerforening og Lone Madsen, Inger Dalsgaard, Danmarks Fiskeriundersøgelser, Fiskepatologisk Laboratorium
- Nr. 125-03 Laksens gydevandring i Varde Å-systemet. Radiotelemetri-undersøgelse. Niels Jepsen, Michael Deacon og Mads Ejby Ernst
- Nr. 126-03 DFU's standardtrawl: Konstruktion og sammenlignende fiskeri. Ole Ritzau Eigaard, Josianne Støttrup, Erik Hoffmann, Holger Hovgård og Søren Poulsen
- Nr. 127-03 Status and Plans. DIFRES November 2003. Tine Kjær Hassager (Ed.)
- Nr. 128-03 Udsætninger af pighvar ved Nordsjællands kyst fra 1991-1997. Claus R. Sparrevohn og Josianne Støttrup
- Nr. 129-03 Fiskebestande og fiskeri i 2004. Sten Munch-Petersen
- Nr. 130-04 Bestanden af blåmuslinger i Limfjorden 1993 til 2003. Per Sand Kristensen og Erik Hoffmann.
- Nr. 131-04 Udsætningsforsøg med ørred (*Salmo trutta*) i Gudenåen og Randers Fjord, gennemført i 1982-83, 1987-89 og 1994-96. Stig Pedersen og Gorm Rasmussen
- Nr. 132-04 En undersøgelse af muligheder for etablering af måleprogram på såkaldte modeldambrug. Lars M. Svendsen og Per Bovbjerg Pedersen
- Nr. 133-04 Udnyttelse af strandkrabber. Knud Fischer, Ole S. Rasmussen, Ulrik Cold og Erling P. Larsen
- Nr. 134-04 Skjern Å's lampretter. Nicolaj Ørskov Olsen og Anders Koed
- Nr. 135-04 Undersøgelse af biologiske halveringstider, sedimentation og omdannelse af hjælpestoffer og medicin i dam- og havbrug, samt parameterfastsættelse og verifikation af udviklet dambrugsmodel. Lars-Flemming Pedersen, Ole Sortkjær, Morten Sichlau Bruun, Inger Dalsgaard & Per Bovbjerg Pedersen