Supplerende teknisk rapport (Anneks 1 – 8) til DFU-rapport 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[1], Ole Sortkjær[2], Morten Sichlau Bruun[1], Inger Dalsgaard[1] & Per Bovbjerg Pedersen[1].

[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: 87-90968-64-6 DFU-rapport nr. 135a-04

INDHOLD

ANNEKS 1. Omsætning og tilbageholdelse af hjælpestoffer i vand og sediment fra dambrug ……..... 4

1.1. Generelt om kajakrørforsøg..... 4
1.2. Resultater af formaldehyd omsætning i kajakrør 9
1.3. Resultater af kloramin-T omsætning i kajakrør 16
1.4. Resultater af kobber binding i kajakrør 26
1.5. Resultater af brintoverilte omsætning i kajakrør..... 40

ANNEKS 2. Omsætning og tilbageholdelse af hjælpestoffer i biologiske filtre …….. 52

2.1. Materialer & metoder 52
2.2. Resultater af formaldehyd-omsætning i biofiltre 58
2.3. Resultater af formaldehyd-omsætning i rislefiltre..... 65
2.4. Resultater af kloramin-T omsætning i biofiltre..... 67
2.5. Resultater af tilbageholdelse af kobber i biofiltre 71
2.6. Resultater af brintoverilte omsætning i biofiltre 75
2.7. Oxidation af formaldehyd 81
2.8. Kolonisering af biofilteranlæg 82

ANNEKS 3. Tilbageholdelse af kobber og kloramin-T i mekanisk filter …… 83

3.1. Materiale og metoder.....83
3.2. Resultater kloramin-T.....84
3.3. Resultater kobber.....85

ANNEKS 4. Dambrugsmodel – modeludvikling og verifikation ved feltforsøg ……..……. 87

4.1. Modeludvikling 87
4.2. Verifikation af den konservative fortyndingsmodel.....91
4.3. Stofomsætning for ikke konservative stoffer 107
4.4. Formalinforsøg i Funder Dambrug.....108
4.5. Kloramin-T forsøg i Funder Dambrug 114
4.6. Kobberforsøg i Funder Dambrug 119
4.7. Brintoverilteforsøg i Funder Dambrug.....126
4.8. Dambrugsmodellens egnethed 131

ANNEKS 5. Undersøgelse af kobberindhold i sediment fra havbrug ..…….. 134

5.1. Formål og baggrund 134
5.2. Resultater.....135

ANNEKS 6. Antibiotika og resistens i dambrug ……. 139
6.1. Metoder og materialer 139
6.2. Resultater af resistensundersøgelsen i dambrug 141
6.3. Resultater af antibiotika kvantificering i dambrug 157

ANNEKS 7. Antibiotika og resistens i havbrug …… 164
7.1. Resultater af resistensundersøgelsen i havbrug 164
7.2. Resultater af antibiotika kvantificering i havbrug 165

ANNEKS 8. Analysemetoder …….. 167

Forord

Nærværende rapport er et teknisk supplement til DFU rapport 135-04 ”*Undersøgelse af biologiske halveringstider, sedimentation og omdannelse af hjælpestoffer og medicin i dam- og havbrug, samt parameterfastsættelse og verifikation af udviklet dambrugsmodel”*.

Supplementet består af otte særskilte afsnit – Anneks 1 til 8 – som hvert indeholder uddybende metodiske beskrivelser og/eller resultater, der ikke er medtaget i hovedrapporten.

I modsætning til DFU-rapport nr. 135-04, hvor hjælpestofferne behandles enkeltvis i kapitler, er nærværende rapport opbygget med annekser, hvor de enkelte undersøgelser beskrives detaljeret, og hvor resultater fra alle hjælpestofferne er samlet.

Nærværende rapport indeholder såvel rådata som behandlede data. Der foreligger dog foruden en lang række måleresultater og rådata, som ikke er medtaget, al den stund, at det samlede materiale er omfattende, og ikke alt er af direkte relevans for den overordnede undersøgelse. Såfremt der måtte være behov for yderligere oplysninger om de enkelte delundersøgelser, kan de pågældende forfattere kontaktes.

ANNEKS 1.

Omsætning og tilbageholdelse af hjælpestoffer i vand og sediment fra dambrug

Af Ole Sortkjær (DMU)

1.1. Generelt om kajakrørforsøg

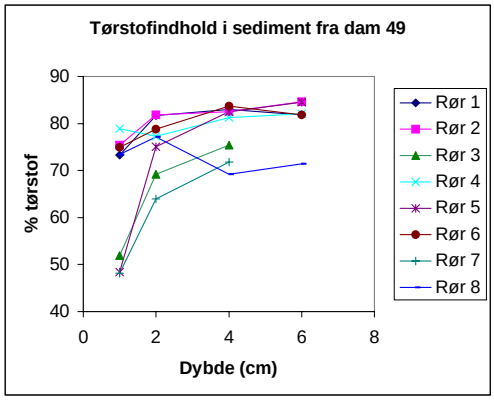
I dambrugene tilsættes hjælpestofferne til vandfasen. I de koncentrationer, der anvendes til desinficering, er de opløselige i vand. Nogle stoffer omsættes kemisk eller mikrobielt til andre stoffer og andre kompleksbindes til partikulært materiale. Visse af disse processer finder sted i vandfasen, andre er tilknyttet sedimentet og partiklerne. For at kunne afgøre, hvilke processer der har betydning for formalin, kloramin-T, kobber og brintoverilte er der udført en række forsøg, hvor sediment og dambrugsvand bliver hentet til laboratoriet for, under kontrollerbare forhold ,at kunne følge omsætningen af stofferne. I praksis udføres der forsøg med 5 replica. Derfor er det vigtigt at kende variationen i en dams sedimentet udtrykt i organisk indhold.

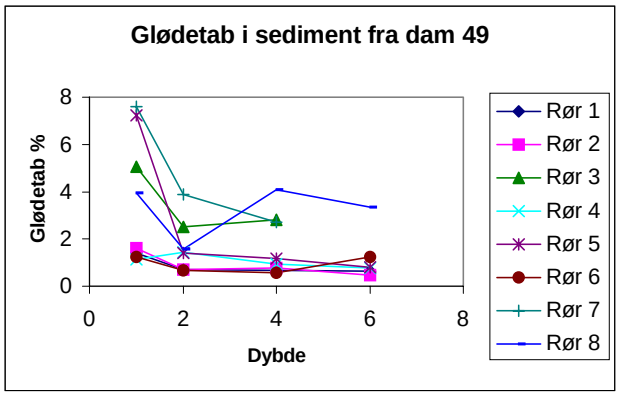
Prøvetagningsteknik
Et plexiglasrør med en indvendig diameter på 5,2 cm og 40-50 cm lange bliver trykket ca. 10-12 cm ned i sedimentet. Sættes en prop på, kan sedimentsøjlen trækkes op og hjemtages til laboratoriet. Med denne prøvetagningsteknik forbliver sedimentoverfladen uforstyrret. Plexiglasrørene kan efterfølgende sættes i en inkubator, hvor temperaturen kan holdes konstant. I hvert rør indsættes en lille magnet, der sørger for omrøring i vandfasen, uden at sedimentet hvirvles op. Metoden er udviklet til at måle omsætninger mellem sediment og vandfasen (fluxmålinger) Sedimentsøjlen kan med et stempel presses ud således at det kan skæres i skiver i ønskede tykkelser. I daglig tale kaldes rørene for kajakrør.

Karakterisering af sedimentoverfladen fra en dam

Tørstof og glødetab
Der blev udtaget sedimentsøjler fra dam 49 på Funder Dambrug. Midt ned gennem dammen blev der for hver 4 meter udtaget en søjle. Sedimentet er lagdelt med et mørkere organisk rigt lag øverst. Under dette findes et lysere brunt sandet lag. Højden af det mørke lag blev målt, og mængden af fækalier på overfladen skønnet som den samlede længde af fækalierne (Tabel 1). I laboratoriet blev de 2 øverste cm sediment skåret af i en skive og analyseret for tørstof og glødetab. Tørstofprocenten er forholdet mellem tørstof og vådvægt i procent.

Søjlerne fordeler sig med en tørstofprocent i den øverste centimeter med ca. 50 % for 3 søjler og ca. 75 % ved de øvrige 5 rør, mens tørstofprocenten i de dybere lag ligger det mellem 70-85 % (Figur 1). Variationen kan tilskrives forskellige mængder af større sten i de enkelte lag.





Figur 1 (tv). Tørstof indholdet i de 2 øverste cm i sedimentet i dam 49. Prøverne er taget i en linie midt i dammen fra indløb til udløb med en afstand på 4 m.
Figur 2 (th). Glødetabet i forskellige dybder i sedimentet i dam 49. Der er udtaget 8 søjler med ens udseende sediment nær udløbet.

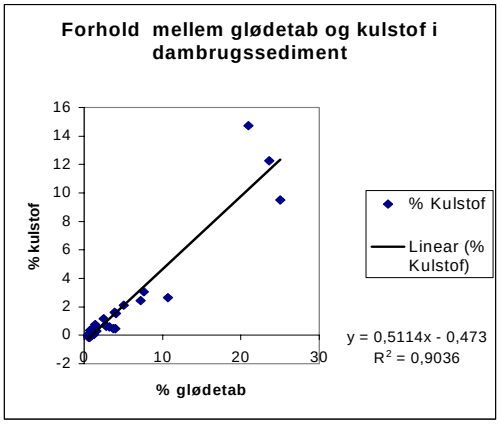
Tabel 1. Tykkelsen af det organiske lag, mængden af fækalier og glødetabet i sedimentets 2 øverste cm fordelt i forhold til afstanden fra indløbet i dam 49.

Afstand fra indløb(m)	Tykkelse af organisk sediment (cm)	Længde af fækalier på overfladen (cm)	Glødetab % (0-2 cm)
24	1,0	0,0	1,0
20	1,5	2,0	1,1
16	2,0	0,0	1,4
12	3,0	1,0	3,2
8	1,5	7,0	3,7
4	3,0	10,0	10,4

Glødetabsprocenten udtrykker indholdet af organisk stof, jo højere procent, desto større glødetab. Det organiske mørke lag er størst nærmest indløbet, ligesom mængden af synlige fækalier er størst her og aftager mod udløbet (Tabel 1). Der er en gradient af organisk stof fra indløb mod udløb, hvilket blev bekræftet af glødetabsmålingerne. Området foran udløbet bestod af ensartet sediment. Otte sedimentsøjler herfra blev anvendt til fluxmålinger. Efter fluxmålingerne blev sedimentsøjlerne skivet op i følgende lag 0-1, 1-2, 2-4, 4-6 cm og blev målt for tørstof og glødetab.

Glødetabet viser at 4 søjler er ens ned igennem sedimentet med et glødetab på 1-2 % (Figur 2). De resterende 4 søjler har i den øverste centimeter et glødetab fra 4 til 7,8 %. Det falder til mellem 1,7 og 4 % i de følgende lag. Der er således en stor variation i det organiske indhold, ikke mindst i den øverste centimeter, selv i områder af dammen, der ser relativ ens ud.

For alle sedimentprøver (n=39) taget i dam 49 blev glødetabet og indholdet af kulstof målt som total organisk kulstof (TOC). Der er en lineær sammenhæng mellem glødetab og kulstofindholdet i dambrugssedimentet (Figur 3).



Figur 3. Forholdet mellem glødetab og kulstof i dambrugssediment fra dam 49. Kulstoffet er målt som TOC. Regressionsligningen er indlagt.

C/N forholdet i dambrugssediment

For yderligere at karakterisere sedimentet blev kvælstofindholdet målt (massespektrometer) og C/N forholdet bestemt i de 2 øverste centimeter. Det fremgår, at forholdet mellem C/N er forholdsvis ens igennem dammen (Tabel 2) undtagen i begge ender. Her er C/N forholdet meget højt ved indløbet på over 10, og kun 0,5 ved udløbet. Som de 8 forholdsvis ens sedimentprøver, taget 4-6 meter fra udløbet, viser, er der en betydelig variation i C/N forholdet med et gennemsnit på 7,3 og en standardafvigelse på 2,1 (Tabel 3).

Tabel 2. Glødetab, Kulstofprocenten, kvælstofprocenten og C/N forholdet midt ned gennem en dam. Afstanden er målt fra indløbet.

Prøve		Glødetab %	% C	% N	C/N
4 m	0-2 cm	10,7	2,7	0,3	10,4
8 m	0-2 cm	3,7	0,5	0,1	5,0
12 m	0-2 cm	3,2	0,6	0,1	5,2
16 m	0-2 cm	1,4	0,5	0,1	5,7
20 m	0-2 cm	1,1	0,3	0,0	6,3
24 m	0-2 cm	1,0	0,0	0,0	0,5

Tabel 3. Glødetab, kulstofprocenten, kvælstofprocenten og C/N forholdet 4-6 m fra udløbet i en dam.

Prøve		Glødetab %	% C	% N	C/N
rør 1	0-1 cm	1,4	0,6	0,1	5,2
rør 2	0-1 cm	1,6	0,6	0,1	6,2
rør 3	0-1 cm	5,1	2,1	0,2	9,5
rør 4	0-1 cm	1,1	0,3	0,1	4,6
rør 5	0-1 cm	7,2	2,4	0,3	9,0
rør 6	0-1 cm	1,2	0,6	0,1	7,6
rør 7	0-1 cm	7,6	3,0	0,3	10,3
rør 8	0-1 cm	4,0	0,5	0,1	5,8
Gennemsnit		3,7	1,3	0,2	7,3
Std.-afv.		2,7	1,1	0,1	2,1

Der blev samtidig taget 3 prøver fra dambrugets slamdepot. Når dammene tømmes, bliver de spulet, og slammet bliver pumpet over i depotet. Materialet repræsenterer det øverste sediment og viste et stort glødetab på 20-25 %, og er således særdeles rigt på organisk materiale og et C/N indhold på ca. 8,5 (Tabel 4). Omregnes til mol, fås et C/N forhold på 7,3, hvilket svarer til relativt uomsat organisk stof.

Tabel 4. Mængden af organisk stof (C) og kvælstof (N) samt forholdet mellem dem i dambrugsslam.

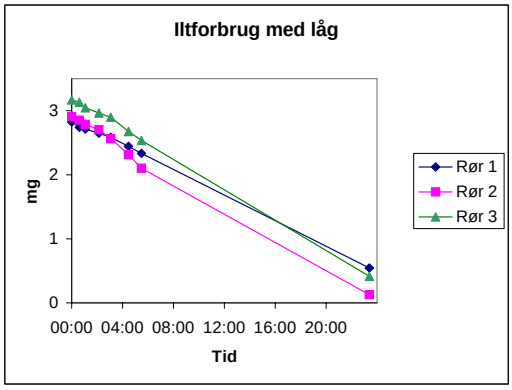
Prøve	Glødetab %	% C	% N	C/N
Slam 1	23,6	12,3	1,5	8,3
Slam 2	20,9	14,7	1,7	8,9
Slam 3	25,0	9,5	1,2	8,2

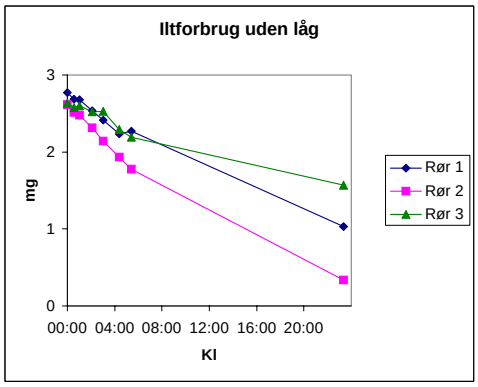
Glødetabet, og de med kulstofindholdet i dambrugssedimentet, er størst nærmest indløbet, hvor også fækaliemængden er størst. Selv hvor sedimentet ser mest ensartet ud nærmest udløbet, er der en betydelig variation med et gennemsnitligt glødetab på 3,7. Glødetabet svarer til 1,4 % kulstof.
Når sedimentprøverne anvendes til fluxmåling mellem vandfase og sediment, vil der være en betydelig variation, hvilket da også vil være tilfældet med respirationen, der er afhængig af tilstedeværelsen af mikroorganismer, der igen er afhængig af det organiske materiale.

Iltforbrug i Kajakrør

Der blev hentet vand og 12 sedimentsøjler fra Funder Dambrug 2-3 m fra udløbet i dam 49. Kajakrørene blev opbevaret i container natten over ved 8^0 C, svarende til dammens temperatur. Derefter blev de sat op i en inkubator ved samme temperatur, og iltindholdet blev målt ved Winklertitrering efter 5 timer og 24 timer.

Forsøg med lukkede (n=3 med låg) og åbne rør (n= 3) viste, at iltforbruget i lukkede rør var konstant, og iltkoncentrationen med låg aftog lineært, nærmende sig nul mg O_2/l over et døgn (Figur 4). Uden låg og uden luftgennembobling haves et lignende forbrug som med låg, dog er den gennemsnitlige iltkoncentration omkring 1 mg O_2/l efter et døgn (Figur 5). Under forsøget ændrede pH sig fra 7,3 til 7,0 over et døgn.





Figur 4 (tv). Iltkoncentration fulgt over et døgn i 3 sedimentrør. Der var sat et låg på der forhindrede luft i at trænge ned i vandfasen.
Figur 5 (th). Iltkoncentration fulgt over et døgn i 3 sedimentrør uden låg, så der kunne trænge ilt ned i vandfasen.

For at tilstræbe de samme iltforhold som i dammene er omsætningen af hjælpestoffer udført ved fuld iltmætning. Kajakrørene tages hjem og står med iltmættet vand over sig natten over til akklimatisering.

Iltforbrug i Kajakrør med hjælpestoffer
Der blev udført et forsøg med kobber og kloramin-T med 2 replica, for at fastslå hjælpestoffernes betydning for respirationen. Der blev anvendt de koncentrationer damme bliver behandlet med. Kobbertilsætningen bevirker, at iltomsætningen reduceres med ca. 25 % i forhold til *in situ* rørene, der er ubehandlet og for kloramin-T er reduktionen på 50- 75 % efter henholdsvis 5 timer og 24 timer (Tabel 5).

Et forsøg med formaldehyd viser derimod en stimulering af iltforbruget på 123-181 % i forhold til *In situ* rørene (Tabel 5). Det kan skyldes, at der med formaldehydopløsningen følger 15 % metanol med, der er meget let omsættelig. I kajakrør er vandfasen på ca. 400 ml, der ved forsøgets start indeholder 2,4 mg methanol, der svarer til 0,9 mg C. Forbrændes det til CO_2, kræver det et iltforbrug på 2,4 mg ilt. Iltforbruget er over 24 timer i gennemsnit på 1,6 mg pr. rør, hvilket viser, at alene metanolen teoretisk kan være ansvarlig for stimuleringen af iltforbruget. Der er ikke udført separatforsøg med methanol i kajakrør til bekræftelse af dette.

Konklusion
Iltforbruget i vandfasen er lineært aftagende over 24 timer, hvilket viser, at respirationen er konstant i forsøgsperioden. Iltes vandet i søjlerne, kan der kun måles et ubetydeligt fald på 0,1 mg O_2
Fosfatbufferen nedsætter respirationen med 1/3 set over 24 timer, dog mere de første 6 timer.
Kobber hæmmer respirationen med 30-50 % over 24 timer.
Kloramin-T hæmmer respirationen med 50-75 % over 24 timer.
Formaldehydopløsning fremmer respirationen med 23-80 %, men det kan skyldes de 15 % methanol, der er tilsat formaldehyd som handelspræparat. Formaldehyden hæmmer ikke respirationen.

Tabel 5. Iltforbruget (mg O_2/l) efter 5 og 24 timer efter tilsætning af kobber, kloramin-T og formaldehyd.

	Iltforbrug (5 h)	Iltforbrug (24 h)	Vandfase (5 h)	Vandfase (24 h)
In situ	12,03	65,15	1,30	13,52
Kobber (0,25 mg/l)	9,45	48,15	0,92	6,08
Kloramin-T	6,63	17,56	3,63	

	Iltforbrug (4,5 h)	Iltforbrug (24 h)	Vandfase (4,5 h)	Vandfase (24 h)
In situ	9,6	36,25		6,39
Formalin (40 mg/l)	11,84	65,84		18,98

1.2. Resultater af Formaldehyd omsætning i kajakrør

De indledende forsøgs betydning for design af Kajakrørforsøgene med hjælpestoffer

De hjemtagne Kajakrør opstilles i inkubator ved *in situ* temperatur med buffer (opløst i dambrugsvand) eller dambrugsvand over sig natten igennem til akklimatisering. Bufferen/dambrugsvandet iltes kontinuerlig. Ved forsøgsstart drænes karrene i inkubatoren så meget, at rørenes top frilægges. Iltslanger overføres til de enkelte rør.
Der udtages en mindre mængde (50 ml) fra hvert rør, for at vandet ikke skal boble over ved ilttilførslen. Hjælpestoffet tilføres til de enkelte rør til tiden 0. Der opsættes replica af 5 rør. *In situ* forsøgene gentages (2. dag) ved, at de efter det første forsøg (1. dag) tømmes for vand, og der tilsættes dambrugsvand igen forsigtig, uden at sedimentet forstyrres. Derefter sættes rørene op i inkubatoren, og der tilsættes stof til tiden 0. På denne måde kan det ses, om rørene tilpasser sig stoffet efter den første kørsel.

Forsøgene var sat op som beskrevet under respiration. Søjler, der havde været anvendt til *in situ* forsøg 1. dag, blev tømt for vand, og der blev tilført dambrugsvand til samme volumen som første gang, forsøget blev udført for at undersøge, om der var sket en tilvænning i sedimentet til formaldehyd. Resultaterne fra disse er benævnt *in situ* 2. dag. Sammen med rørene blev der taget 50 l vand fra dammen med til laboratoriet. Dels blev det brugt til at køre rør, der kun indeholdt dambrugsvand, for at undersøge vandets evne til at omsætte formaldehyd, og dels blev det brugt til at fremstille buffer opløsninger til inkubationsforsøg ved pH 6, 7 og 8.

De hjemtagne kajakrør var akklimatiseret til pH bufferne natten over med fuld iltmætning. I enkelte tilfælde sluttede den nederste prop ikke tæt, og vand kunne dræne ud af søjlen. Disse hændelser er beskrevet under bemærkningsfeltet i Tabel 6A. Temperaturen ændredes maksimalt 1 grad fra *in situ* temperaturen i dammen på prøvetagningstidspunktet. Der var udført forsøg ved 5, 10 og 14 ^{0}C.

Tabel 6A. Forsøgsbetingelser for kajakrørforsøg i inkubator for formaldehyd.

Temp.	Dato	Dam nr.	Kajakrør cm	Vandstand (cm)	Bemærkning	Stof tilsat (mg)	prøve (ml)
5	18-03-03	49	40	14-17,5	Rør 3 *in situ* 2.dag udgår	24,08	11
10	19-05-03	49	40	14-17,5		20,07	11
14	28-07-03	49	40	13-17,7		20,07	11

pH under forsøget

pH blev målt ved forsøgets start (t = 0) og ved forsøgets afslutning efter 24 timer. Der er kun meget få og små ændringer med maksimal 0,2 pH enheder for *in situ* ved 14 ^{0}C (Tabel 6B).

Tabel 6B. pH under forsøget med formaldehyd i kajakrør i inkubator.

	5 ^{0}C		10 ^{0}C		14 ^{0}C	
Forsøg	Start (0 h)	Slut (24 h)	Start (0 h)	Slut (24 h)	Start (0 h)	Slut (24h)
In situ 1. dag		7,6	7,2	7,1	7,8	7,6
In situ 2. dag			7,2	7,2	7,4	7,4
pH 6	6,1		6,2	6,2	6,1	6,2
pH 7	7,1		7,1	7,1	7,0	7,0
pH 8	8,0		8,0	8,0	8,0	8,0

Stoftilsætning til rørene
Det havde vist sig at være problematisk at tage en prøve til tiden t = 0, da det tog tid at opblande det tilsatte stof i vandsøjlen. En pipette blev ført ned i vandet, og forsigtigt løb stoffet ud uden at forstyrre sedimentoverfladen. En magnet, ophængt på siden af røret, sørgede for en forsigtig cirkulation, der sikrede opblanding af stof og luft i vandfasen. Proceduren blev derfor, at der tilsattes stof rør for rør, og når det sidste rør havde fået tilsat stof, startede den første prøvetagning i samme rækkefølge som stoftilsætningen, så i virkeligheden var den første prøve taget ca. 5 min efter start.

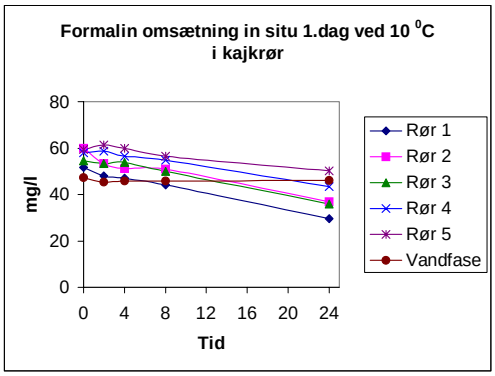
Genfindingsprocenten
Genfindingsprocenten var beregnet ud fra forholdet mellem den målte og den beregnede værdi. For hvert rør var vandvolumen over sedimentet målt, og den teoretiske startkoncentration beregnet. I Tabel 7 er angivet den gennemsnitlige genfindingsprocent og standardafvigelsen.

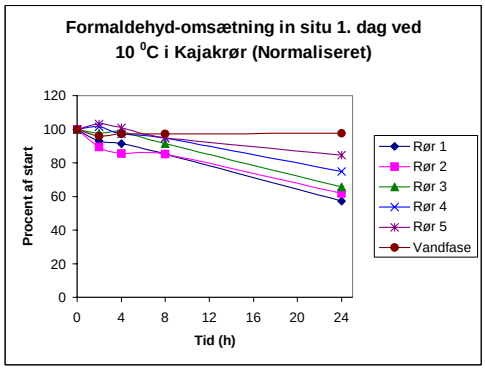
Genfindingsprocenten er tæt ved 100 uanset pH og uanset, om det var i *in situ* forsøg eller i dambrugsvand (Tabel 7). Genfindingsprocenten varierede fra 95,8 til 106. Standardafvigelsen mellem rørene ligger mellem 1,5 og 5,9 med en undtagelse for i*n situ* 2. dag, hvor den var 21,4. Den store standardafvigelse måtte skyldes opblandingsforhold i rørene, der ikke havde været fuldstændig.

Tabel 7. Genfindingsprocenten for formaldehyd på starttidspunktet for forsøg kørt ved 5, 10, 14 ^{0}C.

Temp.		*In situ* 1. dag	*In situ* 2. dag	pH 6	pH 7	pH 8	Vand 1	Vand 2
5 ^{0}C	Gennemsnit	98,3	104,6	97,9	97,4	97,4	109,8	106,3
	STD	2,6	3,0	3,2	2,0	2,3		
10 ^{0}C	Gennemsnit	98,6	102,4	106,2	101,3	103,8	95,8	102,3
	STD	4,7	3,9	5,9	5,6	3,7		
14 ^{0}C	Gennemsnit	100,5	116,3	98,0	100,6	100,1	98,5	98,5
	STD	1,6	21,4	1,9	3,5	1,5		

Formaldehydomsætningen





Figur 6A (tv). Formaldehyd koncentration fulgt i 24 timer i vandfasen i 5 kajakrør med sediment og 1 uden sediment (vand) ved 10 ^{0}C.
Figur 6B (th). Viser samme serie hvor startværdien i hvert rør er sat til 100% (Normaliseret).

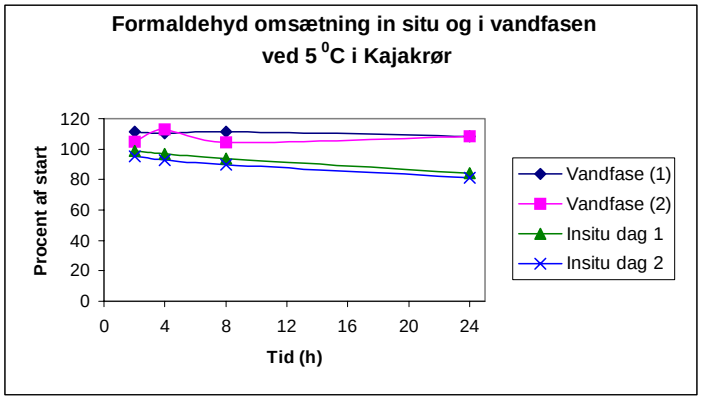
Omsætningsrater ved 5 °C

In situ og i vandfasen

Formaldehyd omsattes svagt i *in situ* forsøgene. For at eventuelle opblandings-problemer til tiden nul ikke skal spille ind, var der udført lineære og eksponentielle regressions beregninger for tiden 2-24 timer. Omsætningsraten for *in situ* var ca. 0,6 % pr. time. I vandfasen var der så godt som ingen omsætning. Regressionskoefficienterne var tæt på 1 for alle relationerne undtagen for vandfasen 1. dag . I modelberegninger er det en fordel at udtrykke omsætningsraterne eksponentielt, da omsætningen pr. tidsenhed da altid vil være den aktuelle koncentration multipliceret med eksponenten. Den 1lineære hældningskoefficient ændrer sig derimod ved konvertering fra mg/l til procent af start-koncentrationen. Som det fremgår af Tabel 8, var regressionskoefficienterne så godt som identiske for den lineære og eksponentielle beregningsform, hvilket betød, at de passede statistisk lige godt til det lineære som til det eksponentielle udtryk.

Tabel 8. Omsætningsrater for formaldehyd i vandfasen og i in situ ved 5 °C.

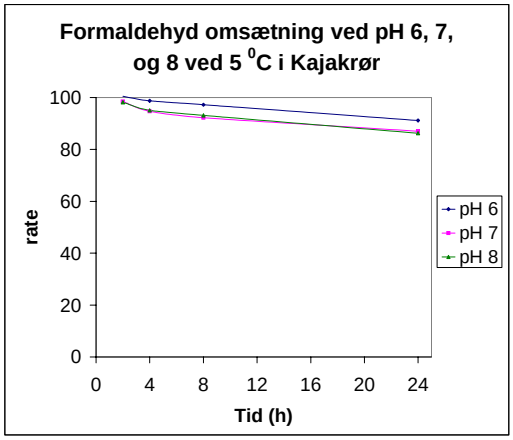
5 °C	Lineær regression			Eksponentiel regression		
Forsøg	Hældning	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2
Vandfase 1 (2-24h)	-0,12	111,6	0,73	-0,001	111,7	0,74
Vandfase 2 (2-24h)	0,00	107,4	0,99	0,000	107,3	0,99
In situ 1. dag (2-24h)	-0,65	99,6	0,99	-0,007	99,8	1,00
In situ 1. dag (2-24h)	-0,61	95,4	0,99	-0,007	95,6	0,99



Figur 7. Formaldehyd omsætning målt i vandet over 24 timer ved 5 °C i kajakrør. Værdierne i *in situ* forsøgene var gennemsnit af 5 replica normaliseret til 100 procent.

Den pH relaterede omsætning ved 5 °C

Omsætningen forløb ens i de 3 pH buffere (Figur 8). Hældningskoefficienterne fra 2-24 timer viste, at omsætningen var ca. 0,5 % pr.time (Tabel 9). Hvis regressionen blev udført på tidsintervallet 1-4 timer, ville omsætningsraten være på ca. 1% pr. time for de 3 pH'er, hvilket kunne tyde på en vis initial omsætningsrate. Dette kunne forklare, hvorfor den eksponentielle regression viste en endnu højere regressionskoefficient end for den lineærer. Igen er regressionskoefficienterne tæt på 1.



Figur 8. Formaldehydomsætningen målt i vandfasen over sedimentet i kajakrør ved 5 ^{0}C. pH-bufferne var indstillet til pH 6, 7 og 8. Værdierne var gennemsnittet af 5 replica.

Tabel 9. Omsætningsrater for formaldehyd i pH 6, 7, og 8 ved 5 °C.

	Lineær regression			Eksponentiel regression		
Forsøg	Hældning	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2
pH 6 (2-24h)	-0,40	100,8	0,99	-0,0042	100,8	0,99
pH 7 (2-24h)	-0,45	97,4	0,89	-0,0049	97,5	0,91
pH 8 (2-24h)	-0,50	97,9	0,96	-0,0054	97,9	0,97

Omsætningsrater ved 10 °C

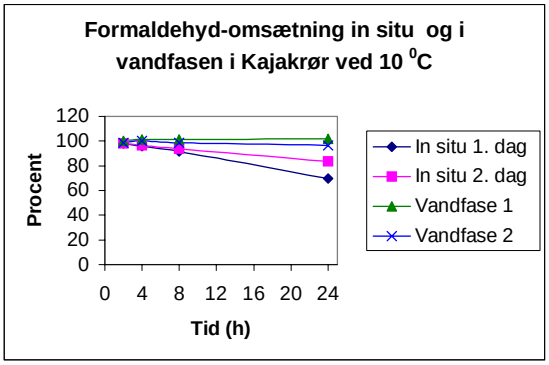
In situ og i vandfasen

Formaldehyd blev omsat i *in situ* forsøgene, og der var størst omsætning 1. dag (Figur 9). Det betød, at sedimentet ikke blev tilvænnet til en øget omsætning den følgende dag, der var snarere tale om en hæmning. For at eventuelle opblandingsproblemer til tiden 0 ikke skulle spille ind, var der udført lineære regressionsberegninger for tidsintervallet 2-24 timer.

Omsætningsraten for *in situ* 1. dag var ca. 1,3 % pr. time (Tabel 10). I vandfasen var der en meget lille omsætning på 1/10 af *in situ* omsætningen. Regressionskoefficienterne var tæt på 1 for alle relationerne undtagen for vandfasen 1. dag .

Tabel 10. Omsætningsrater for formaldehyd i vandfasen og i *in situ* ved 10 °C.

	Lineær regression			Eksponentiel regression		
10 ^{0}C	Hældning	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2
In situ 1. dag (2-24h)	-1,32	101,4	1,00	-0,016	102,5	1,00
In situ **2. dag** (2-24h)	-0,64	99,0	1,00	-0,007	99,2	1,00
Vand 1 (2-24h)	0,05	100,6	0,50	0,001	100,6	0,45
Vand 2 (2-24h)	-0,14	100,0	0,81	-0,001	99,7	0,82



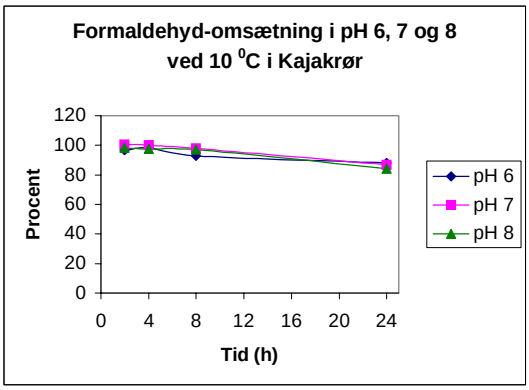
Figur 9. Formaldehydomsætning målt i vandet over 24 timer ved 10 ^{0}C i kajakrør. Værdierne i *in situ* forsøgene var gennemsnit af 5 replica normaliseret til 100 procent.

pH relateret omsætning ved 10 °C

Omsætningsforløbet var stort set identisk ved pH 6, 7 og 8 med et svagt fald over tiden (Figur 10). Der var beregnet regressionsligninger for tidsintervallet 2-24 timer. De viste en omsætningsrate på det halve af *in situ* 1. dag, og igen var regressionskoefficienterne tæt på 1 for begge regressionsudregninger (Tabel 11).

Tabel 11. Omsætningsrater for formaldehyd i pH 6, 7, og 8 ved 10 °C.

	Lineær regression			Eksponentiel regression		
pH	Hældning	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2
6,2	-0,43	97,9	0,87	-0,005	90,0	0,98
7,1	-0,66	102,6	0,99	-0,007	102,8	0,99
8	-0,66	100,7	0,97	-0,007	100,9	0,97



Figur 10. Formaldehydomsætningen målt i vandfasen over sedimentet i kajakrør ved 10 ^{0}C. pH-bufferne var indstillet til pH 6, 7 og 8. Værdierne var gennemsnittet af 5 replica.

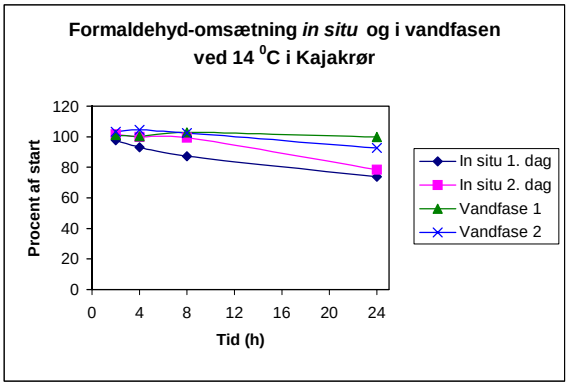
Omsætninger ved 14 °C *in situ* og i vandfasen

Formaldehyd blev omsat langsomt i *in situ* forsøgene ved 14 ^{0}C, og der var størst omsætning 1. dag (Figur 11). Det betød, at sedimentet ikke blev tilvænnet til en øget omsætning den følgende dag. For at eventuelle opblandingsproblemer til tiden 0 ikke skal spille ind, var der udført lineære regressionsberegninger for tidsintervallet 2-24 timer. Omsætningsraten for *in situ* 1. dag var ca. 1 % pr. time. I vandfasen var der en meget

høj omsætning 1. dag og en større 2. dag på 1/5 af *in situ* omsætningen. Regressionskoefficienterne var tæt på 1 for alle relationerne undtagen for vandfasen 1. dag (Tabel 12).

Tabel 12. Omsætningsrater for formaldehyd I vandfasen og i *in situ* ved 14 °C.

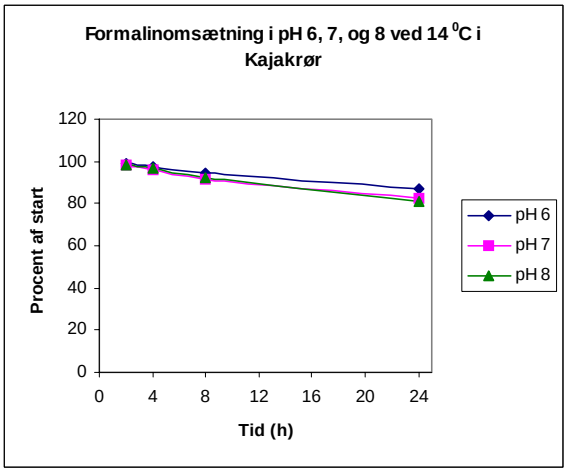
	Lineær regression			Eksponentiel regression		
14 °C	Hældning	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2
In situ 1. dag (2-24 h)	-1,02	97,7	0,97	-0,012	98,2	0,98
In situ 2. dag (2-24 h)	-1,09	105,3	0,96	-0,012	106,0	0,96
Vand 1	-0,07	101,6	0,28	-0,001	101,6	0,28
Vand 2	-0,53	105,8	0,95	-0,005	105,9	0,95



Figur 11. Formaldehyd omsætning målt i vandet over 24 timer ved 14 °C i kajakrør. Værdierne i *in situ* forsøgene var gennemsnittet af 5 replica normaliseret til 100 procent.

pH relateret omsætning

Formaldehyd omsætningen ved pH 6, 7 og 8 var konstant og så ud til at følge en ret line (Figur 12). Som for i*n situ* forsøgene udregnedes den lineære regression for tidsintervallet 2-24 timer, hvor regressionskoefficienten var nær 1 (Tabel 13). Formaldehyds omsætningsrate for de buffede rør var ½-3/4 af *in situ* forsøgene.



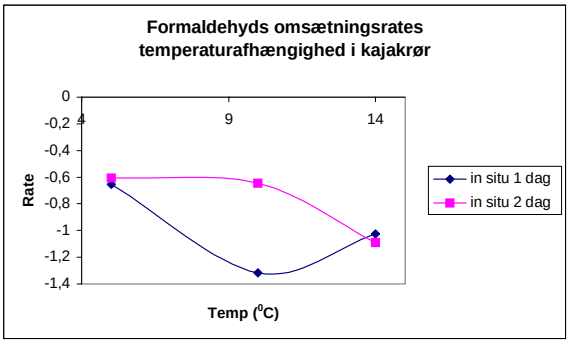
Figur 12. Formaldehydomsætningen målt i vandfasen over sedimentet i kajakrør ved 14 °C. pH-bufferne var indstillet til pH 6, 7 og 8.
Værdierne var gennemsnittet af 5 replica.

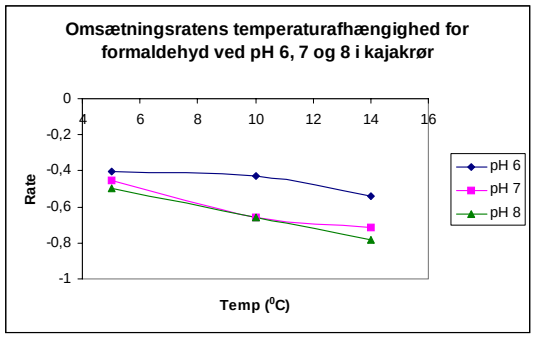
Tabel 13. Omsætningsrater for formaldehyd i pH 6, 7, og 8 ved 14 °C.

	Lineær regression			Eksponentiel regression		
	Hældning	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2
pH 6 (2-24 h)	-0,54	99,7	0,99	-0,006	99,8	0,99
pH 7 (2-24 h)	-0,72	99,0	0,98	-0,008	98,5	0,99
pH 8 (2-24 h)	-0,78	99,7	0,99	-0,009	100,1	1,00

Formaldehyd sammenfatning

Temperaturens betydning for formaldehydomsætningen.
Sedimentprøverne var taget på tidspunktet, hvor de *in situ* var tættes på 5, 10 og 15^0 C. For ikke at påvirke mikroorganismerne for meget, måtte kajakrørene under inkubationen højst ændres 1 grad.



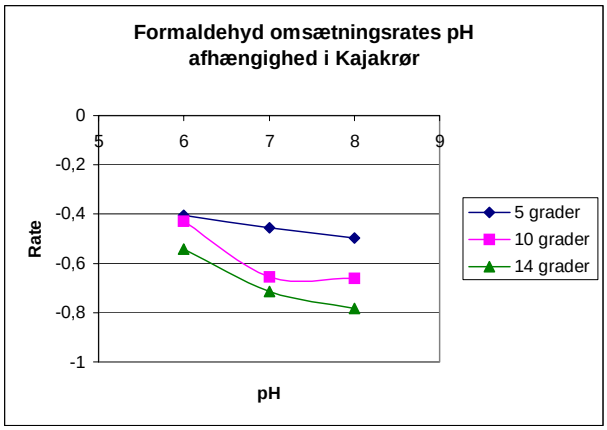


Figur 13 (tv). Formaldehyds lineære omsætningsraters temperaturafhængighed i kajakrør målt i vandfasen over sedimentet for *in situ* forsøgene. Hvert punkt repræsenterer et gennemsnit af 5 replica.
Figur 14 (th). Formaldehyds lineære omsætningsraters temperaturafhængighed i kajakrør målt i vandfasen over sedimentet for pH 6, 7 og 8. Hvert punkt repræsenterer et gennemsnit af 5 replica.

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, men vi har valgt at tage mest hensyn til mikroorganismerne. Sedimentets omsætningsrate for formaldehyd i forhold til temperaturen var vist i grafen (Figur 13 & 14). Der var ikke et klart billede af temperaturens indflydelse, men da pH forsøgene ligeledes viste en øget omsætning med temperaturen, indicerede det en temperaturafhængig omsætning.

Det overraskede ikke, at variationen på raterne kan være store på de små omsætningsrater, der var fundet for formaldehyd. Den største rate var målt for *in situ* 1. dag ved 10 ^{0}C og var kun på godt 1 % pr. time. Generelt var der en stigning i omsætningsraten fra 5 til 14 ^{0}C for *in situ* omsætningerne, svarende til en rateændring på 0,05 pr. grad.

Omsætningsraten var pH afhængig, hvor raten øges med 0,05-0,1/pH-enhed for henholdsvis pH 6 og pH 8. Omsætningsraterne for de 3 pH'er var temperaturafhængige med øget rate med stigende temperatur (Figur 15). Ud fra Tabel 13 kan det beregnes, at for pH 6 steg raten med 0,14 % over 10 ^{0}C med den største stigning for pH 8, der gav en rateforøgelse på knap 0,3 %, hvilket dog kun er få promille.



Figur 15. Formaldehyds lineære omsætningsraters pH-afhængighed i kajakrør målt i vandfasen over sedimentet for 5, 10 og 14 ^{0}C. Hvert punkt repræsenterer et gennemsnit af 5 replica.

Omsætningsraternes anvendelighed for dambrugsmodellen

I dambrugsmodellen kan omsætningen følges over tid i damme og kanaler og omsætnings-hastigheden indlægges som eksponent i et eksponentielt udtryk eller en hældning i et lineært udtryk (Tabel 14). Da der i følge kajakrørforsøgene så godt som ikke finder en omsætning sted i vandfasen, burde omsætningen være bestemt af arealet og derfor være proportionel med dette lineære udtryk. I et dambrug, hvor indløbsvandet plasker ned i sedimentet, kan der hvirvles partikler op, der kan have indflydelse på omsætningen, og i så fald kan der forventes en vis omsætning i vandfasen, der så passer bedst med det eksponentielle udtryk.

Tabel 14. Omsætningsrater for formaldehyd for *in situ* 1. dag til anvendelse i dambrugsmodellen.

Temperatur	Lineær		Arealspecifik	Eksponentiel
	mg/l*h	Procent af start	mg/h*m^2	/h
5	-0,50	-0,10	94	-0,010
10	-0,72	-1,32	136	-0,016
14	-0,57	-1,09	108	-0,012

1.3. Resultater af kloramin-T omsætning i Kajakrør

Forsøgene var sat op som beskrevet under respiration. Søjler, der havde været anvendt til *in situ* forsøg den første dag, blev tømt for vand, og der blev tilført dambrugsvand til samme volumen som første gang forsøget blev udført for at undersøge, om der var sket en tilvænning i sedimentet til kloramin-T. Resultaterne fra disse er benævnt *in situ* 2. dag. Sammen med rørene blev der taget 50 l vand fra dammen med til laboratoriet. Dels blev det brugt til at køre rør, der kun indeholdt dambrugsvand for at undersøge vandets evne til at omsætte kloramin-T, og dels blev det brugt til at fremstille bufferopløsninger til inkubationsforsøg ved pH 6, 7 og 8.

De hjemtagne kajakrør var akklimatiseret til pH bufferne natten over med fuld iltmætning. I enkelte tilfælde sluttede den nederste prop ikke tæt, og vand kunne dræne ud af søjlen. Disse hændelser er beskrevet under bemærkningsfeltet i Tabel 15. Temperaturen

var maksimalt ændret 1 grad fra *in situ* temperaturen i dammen på prøvetagningstidspunktet. Der er udført forsøg ved 5, 10 og 14 ^{0}C.

Tabel 15. Forsøgsbetingelser for Kajakrørforsøg i inkubator for kloramin-T.

Temp.	Dato	Dam nr.	Kajakrør cm	Vandstand (cm)	Bemærkning	Stof tilsat (mg)	prøve (ml)
5	08-12-03	49	40	14,5-19,6	rør 1, pH 6 udgår	3,637	
10	13-10-03	49	50	25-28	rør 5, pH8 og rør 1, *in situ* 2. dag udgår	7,274	11
14	28-07-03	49	50	25-28	rør 1 og 2 ved pH 6 udgår	7,274	25

Tabel 16. pH under forsøget med kobber i Kajakrør i inkubator.

	5 ^{0}C		10 ^{0}C		14 ^{0}C	
Forsøg	Start (0 h)	Slut (24 h)	Start (0 h)	Slut (24 h)	Start (0 h)	Slut (24 h)
In situ 1. dag	7,5	7,3	7,4	7,4	7,8	7,7
In situ 2. dag	7,5	7,3	7,4	7,3	7,3	7,3
pH 6	6,2	6,2	6,1	6,1	6,1	6,2
pH 7	7,0	7,0	6,9	6,9	6,8	6,9
pH 8	8,1	7,9	7,8	7,8	8,1	8,1

pH er blevet målt ved forsøgets start (tiden = 0) og ved forsøgets afslutning efter 24 timer. Der var kun få, små ændringer med maksimal 0,2 pH enheder for *in situ* og pH 8 ved 5 ^{0}C (Tabel 16).

Stoftilsætning til rørene

Det viste sig at være problematisk at tage en prøve til tiden nul, da det tog tid at opblande det tilsatte stof i vandsøjlen. En pipette blev ført ned i vandet, og forsigtigt løb stoffet ud, uden at forstyrre sedimentoverfladen. En magnet, ophængt på siden af røret, sørgede for en forsigtig cirkulation, der sikrede opblanding af stof og luft i vandfasen. Proceduren blev derfor, at der blev tilsat stof rør for rør, og når det sidste rør havde fået tilsat stof, startede den første prøvetagning i samme rækkefølge som stoftilsætningen, så i virkeligheden var den første prøve taget ca. 5 min efter start.

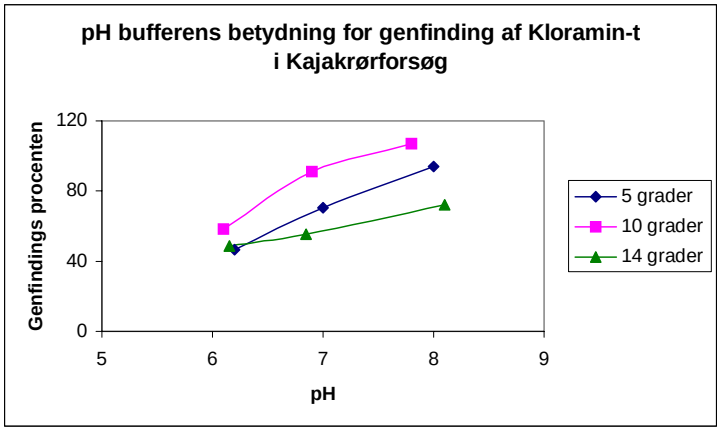
Genfindingsprocenten

Genfindingsprocenten var beregnet ud fra forholdet mellem den målte og den beregnede værdi. For hvert rør var vandvolumen over sedimentet målt, og den teoretiske startkoncentration beregnet. I Tabel 17 er angivet den gennemsnitlige genfindingsprocent og standardafvigelsen.

Genfindingsprocenten var størst for *in situ* og dambrugsvand (Tabel 17). Den varierede fra 86 til 101 % for *in situ* og 90 til 114 % for vandforsøgene. Standarddeviationen mellem rørene var lille og maksimalt 2. I de tidlige forsøg om sommeren forsøgte vi at være så hurtige som muligt i prøvetagningen for at være så tæt som muligt ved tiden 0. Dette kunne forklare de lavere genfindingsrater, at opblandingen ikke har været optimal. Det ,der sprang mest i øjnene, var genfindingsprocentens afhængighed af pH. Ved alle temperaturer var der et kraftig lineært fald i genfindingen med faldende pH (Figur 16). Ændringen i genfindingen pr. pH enhed var ens for 5 og 10 ^{0}C og lavere for 14^0 C.

Tabel 17. Genfindingsprocenten for kloramin-T på starttidspunktet for forsøg kørt ved 5, 10 og 14 grader.

Temp.		*In situ* 1. dag	*In situ* 2. dag	pH 6	pH 7	pH 8	Vand 1	Vand 2
5 ^{0}C	Gennemsnit	101,0	88,4	46,4	70,7	94,2	101,0	89,9
	STD	2,0	1,4	1,0	0,9	8,2		
10 ^{0}C	Gennemsnit	91,3	87,3	58,4	91,0	107,1	96,9	94,1
	STD	1,7	6,4	0,6	4,4	4,3		
14 ^{0}C	Gennemsnit	86,2	97,2	48,9	55,4	72,2	92,2	114,3
	STD	1,3	5,3	1,4	0,6	2,1		



Figur 16. Genfindingsprocentens pH afhængighed i vandfasen over sedimentet i kajakrør til tiden 0. Genfindingen er forholdet mellem den teoretiske koncentration og den målte. Værdierne er middelværdien af 4-5 replica.

Fosfatbufferens betydning

Spørgsmålet var, om det var pH eller bufferens kemikalier, der havde betydning for genfindingen. Dertil blev der udført et forsøg i laboratoriet med dambrugsvand og super rent vand (filtreret demineraliseret vand) tilsat de fosfater, der blev brugt til fremstilling af bufferne.

Genfindingen var undersøgt for de koncentrationer, som di-kaliumhydrogenfosfat og natriumdihydrogenfosfat anvendtes i ved henholdsvis pH 6 og 8. Kloramin-T blev tilsat og kraftigt omrørt. Genfindingsprocenten for di-kaliumhydrogenfosfat var 30 % lavere end med Natriumdihydrogenfosfat (Tabel 18). Genfindingsprocenten var lavere i dambrugsvand end i det super rene vand (Elga vand). Det kunne skyldes, at der var fosfater i Funder Å, der spillede ind på genfindingen. I et andet forsøg, hvor pH blev justeret med saltsyre og natriumhydroxyd til pH 6 og 8, var der ingen forskel i genfindingen.

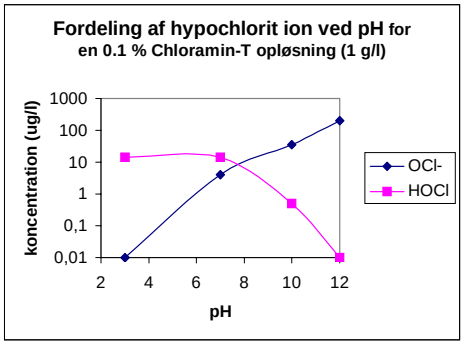
Tabel 18. Bufferkemikaliernes indflydelse på genfindingen af kloramin-T.

Forsøg.	pH	Genfindingsprocent
Damb. vand m. di Kaliumhydrogenfosfat	6	66,6
Elga vand m. di Kaliumhydrogenfosfat	6	71,7
Damb. vand m. Natriumdihydrogenfosfat	8	94,3
Elga vand m. Natriumdihydrogenfosfat	8	96,8

Ved pH 8 var bufferens indflydelse minimal, idet reduktionen kun var på 5-6 % i forhold til dambrugsvand. Det kunne derfor konstateres, at di-kaliumhydrogenfosfat har stor betydning for koncentrationen i kajakrørforsøgene.

Kloramin-T omsætningen

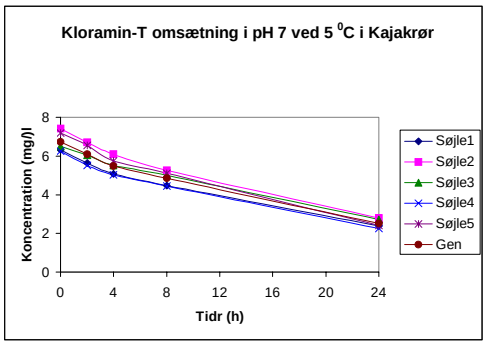
Kloramin-T omsættes kemisk til p-toluensulphonamid (p-TSA) og hypoklorit-ionen. Der er dog op til 7 mellemtrin i omsætningen bestemt bland andet af pH (Gottardi, 1992[1]). I Figur 17, der bygger på data fra Gottardi (1992), er det vist, at fra pH 6 er mængden af hypoklorat konstant. I genfindingssammenhænge er der det problem, at kloramin-T i vandig opløsning kun frigør 1 promille som hypoklorit. Om tilsætningen af di-kaliumhydrogenfosfat kan forskyde processen mod større hypoklorition koncentration, er ikke blevet undersøgt.

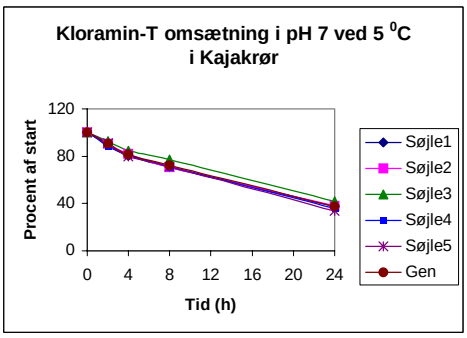


Figur 17. Forholdet mellem kloramin-T og hypokloritionen i relation til pH i en opløsning af kloramin-T. Data fra Gottardi (1992).

Omsætningsrater for kloramin-T

Omsætningen af kloramin-T fulgtes ved, at der blev udtaget en prøve til tiden 0, 2, 4 ,8 og 24 timer efter start tidspunktet. Et eksempel på dette er vist i Figur 18A.





Figur 18A (tv). Kloramin-T koncentration i vandfasen fulgt over 24 timer i 5 kajakrør med sediment ved pH 7 i 5 ^{0}C.
Figur 18B (th). Samme serie, hvor startværdien i hvert rør er sat til 100 % (normaliseret).

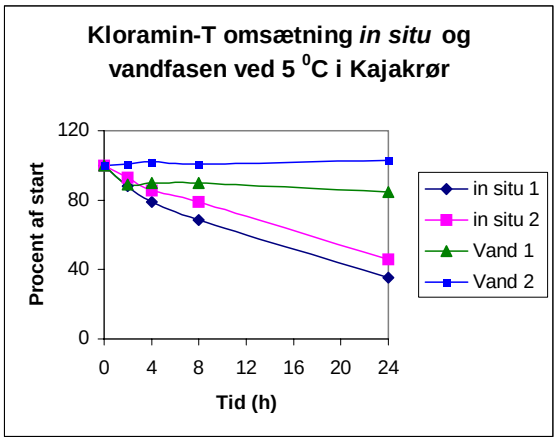
[1] GOTTARDI, W. 1992. AQUEOUS CHLORAMINE-T SOLUTIONS AS SKIN DISINFECTANTS - CHEMICAL-COMPOSITION, REACTIVITY, AND TOXICITY. ARCHIV DER PHARMAZIE 325 (7): 377-384

Omsætningsrater ved 5 ^{0}C
in situ og i vandfasen

For ikke at eventuelle opblandingsproblemer til tiden 0 skulle spille ind, er der udført lineær og eksponentielle regressionsberegninger for tidsintervallet 2-24 timer. Kloramin-T omsattes med tiden med en meget høj regression til den eksponentielle funktion med en regressionskoefficient på 1 for *in situ* (Tabel 19). Regressionskoefficienten var kun en anelse mindre for de lineære funktioner. Hvis der blev beregnet fra tidsintervallet 0-24 timer, var regressionskoefficienterne fortsat tæt på 1. Hældningen viste, at der omsættes 2,1- 2,5 % pr. time over hele tidsforløbet. Der var en beskeden omsætning i vandfasens første dag, hvorimod der ikke var nogen den følgende dag.

Tabel 19. Lineær og eksponentiel regression af omsætningen i *in situ* og vandfasen ved 5 ^{0}C.

5 ^{0} C	Lineær regression			Eksponentiel regression		
Forsøg	Hældning	skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2
In situ 1 (2-24 h)	-2,50	93,2	0,96	-0,040	94,5	1,00
In situ 2 (2-24 h)	-2,17	97,1	0,99	-0,032	99,2	1,00
Vand 1 (2-24h)	-0,24	90,7	0,85	-0,003	90,7	0,86
Vand 2 (2-24h)	0,09	100,8	0,62	0,001	100,8	0,62



Figur 19. Kloramin-T omsætningen over 24 timer i sediment/vandfasen i kajakrør ved 5 ^{0}C. Værdierne for *in situ* forsøg 1. dag er gennemsnittet af 5 replica, *in situ* forsøg 2. dag af 4 replica. Startværdierne er normaliseret til 100 %.

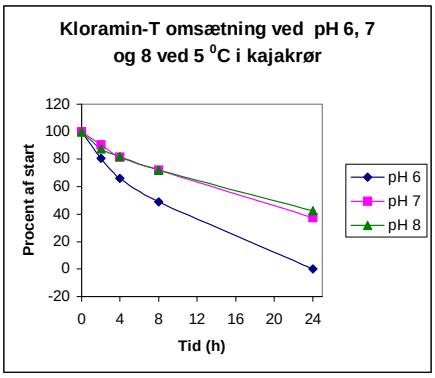
Omsætningen af kloramin-T ved 5 ^{0}C kan beskrives med en eksponentielfunktion, og omsætningen i vandfasen kan betragtes som værende nul.

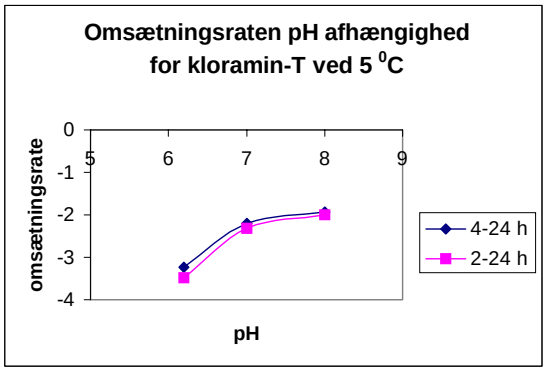
pH relateret omsætning ved 5 ^{0}C

Kloramin-T omsætningen kan beskrives såvel lineært som eksponentielt med regressionskoefficienter, der var tæt på 1 (Tabel 20). Regressioner for tidsintervallet 0-24 timer afveg kun ubetydeligt fra dem, der var beregnet for 2-24 timer. Forløbet for pH 7 og 8 fulgte *in situ* forsøgene, og hældningskoefficienterne var af samme størrelsesorden. For pH 6 var stofmængden ved start 30 % mindre end ved de andre pH'er, og den initiale omsætningen var derimod større.

Tabel 20. Regressionsberegninger af kloramin-T's omsætning ved pH 6, 7 og 8 ved 5 ^{0}C.

5 ^{0} C	Lineær regression			Eksponentiel regression		
Forsøg	Hældning	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2
pH 6 (2-24h)	-3,49	82,1	0,98			
pH 7 (2-24h)	-2,31	92,3	0,99	-0,038	97,4	0,99
pH 8 (2-24h)	-2,01	90,2	0,99	-0,033	93,7	





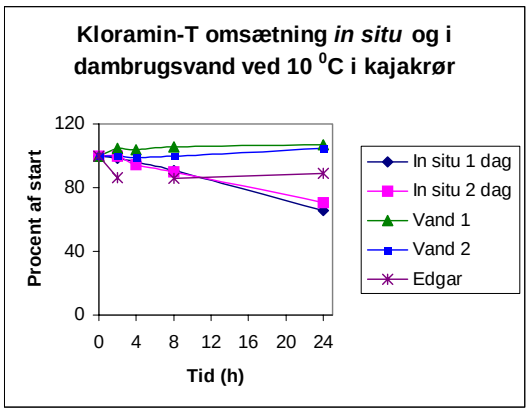
Figur 20A (tv). Kloramin-T's omsætningen fulgt i 24 timer i fosfatbuffer i vandfasen over sedimentet ved 5 ^{0}C i kajakrør. Bufferen indstillet til pH 6, 7 og 8. Værdierne er gennemsnittet af 4-5 replica og startværdierne er normaliseret til 100 %.
Figur 20B (th). pH's betydning for kloramin-T omsætningsrate ved 5 ^{0}C i vandfasen over sedimentet i kajakrør. Omsætningsraten er estimeret ud fra tidsintervallet 2-24 timer og 4-24 timer.

Omsætningsraternes pH afhængighed, baseret på tidsintervallet 2-24 timer og 4-24 timer var så godt som identiske. Omsætningsraten faldt med øget pH (Figur 20A & B).

Omsætningsrater ved 10 ^{0}C

In situ og i vandfasen

Kloramin-T omsattes ikke i vandfasen, og der var ikke forskel på, om det var dambrugsvand eller super rent vand, fremstillet i laboratoriet (Figur 21). Omsætningen i kajakrørene kunne beskrives med såvel et lineært som et eksponentielt udtryk, hvor regressionskoefficienterne var så godt som 1. Omsætningen var 1,3-1,5 % pr. time (Tabel 21).



Figur 21. Kloramin-T's omsætning fulgt i 24 timer i vandfasen over sedimentet i kajakrør og i dambrugsvand og i filtreret demineraliseret vand (Elga-vand). Værdierne for *in situ* 1. dag er gennemsnittet af 5 replica og for 2. dag af 4 replica og startværdierne er normaliseret til 100 %.

Tabel 21. Lineær og eksponentiel regression af omsætningen af kloramin-T i *in situ* forsøgene ved 10 ^{0}C.

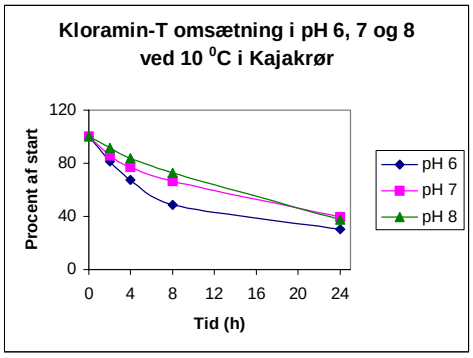
10 ^{0} C	Lineær regression			Eksponentiel regression		
Forsøg	Hældning	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2
In situ 1. dag (2-24h)	-1,51	102,2	1,00	-0,019	103,8	0,99
In situ 2. dag (2-24 h)	-1,28	100,8	0,99	-0,015	101,8	1,00

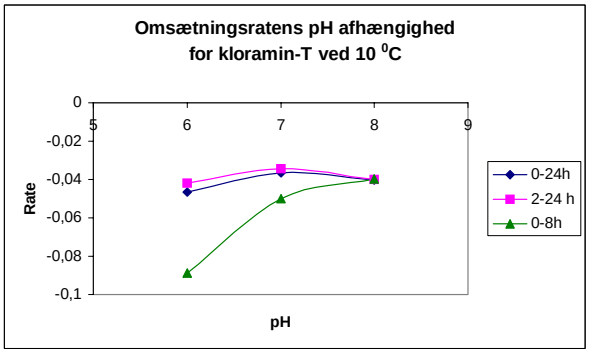
Den pH relaterede omsætning ved 10 ^{0}C

Kloramin-T s omsætning ved pH 6, 7 og 8 passede bedst til det eksponentielle udtryk, hvor regressionen var tæt på 1 for pH 7 og 8 (Tabel 22). Omsætningens forløbet var ret så identiske for pH 7 og 8 med en omsætning på 2 % pr. time, hvorimod pH 6 afveg med et 2-faset forløb med en større omsætningsrate på 2,4 % pr. time de første 8 timer og en lavere rate fra 8-24 timer. Et forløb, der svarede til, hvad der blev fundet ved 5 ^{0}C.

Tabel 22. Lineær og eksponentiel regression af kloramin-T's omsætning ved pH 6, 7 og 8 ved 10 ^{0}C.

10 ^{0} C	Lineær regression			Eksponentiel regression		
Forsøg	Hældning	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2
pH 6 (2-24h)	-2,05	76,5	0,86	-0,042	79,4	0,94
pH 7 (2-24h)	-1,98	85,9	0,98	-0,034	89,2	1,00
pH 8 (2-24h)	-2,37	93,9	0,99	-0,040	99,1	1,00





Figur 22A (tv). Kloramin-T's omsætningen fulgt over 24 timer i fosfatbuffer i vandfasen over sedimentet ved 10 ^{0}C i kajakrør. Bufferen indstillet til pH 6, 7 og 8. Værdierne er gennemsnittet af 4-5 replica og startværdierne er normaliseret til 100 %).

Figur 22B (th). Den eksponentielle omsætningsrates pH afhængighed for kloramin-T ved 10 ^{0}C i kajakrør. Koncentrationerne er målt i vandfasen over sedimentet og er gennemsnit af 4-5 replica.

Omsætningsratens pH afhængighed viste et ensartet forløb for raterne baseret på tidsintervallet 0-24 timer eller 2-24 timer (Figur 22). Raterne var så godt som uafhængige af pH i intervallet 6-8. Analyseredes der på tidsintervallet 0-8 timer, var der et markant fald i raten med stigende pH. Igen kan det være vanskeligt at lægge fuld vægt på pH 6.

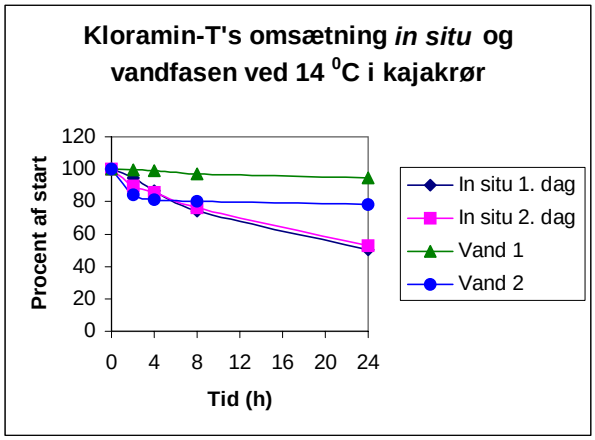
Omsætningsrater ved 14 ^{0}C

In situ og vandfasen

Omsætningen af Kloramin-T var ens for 1. dag og 2 og kunne beskrives med et lineært eller eksponentiel udtryk, men med en anelse højere regressionskoefficienter for det eksponentielle udtryk (Tabel 23). Af kurveforløbet fremgik det, at omsætningen var 2-faset med et retlinet forløb i tidsintervallet 0-8 timer (Figur 23). Det gav omsætninger på 2,8-3,2 % pr. time. Der var kun en ringe omsætning i vandfasen, der svarede til 0,2 % pr. time.

Tabel 23. Lineær og eksponentiel regression af omsætningen af kloramin-T i *in situ* og vandfasen ved 14 ^{0}C.

14 ^{0} C	Lineær regression			Eksponentiel regression		
Forsøg	Hældning	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2
In situ 1. dag (2-24 h)	-1,91	94,5	0,96	-0,028	97,0	0,99
In situ 2. dag (2-24h)	-1,66	100,0	0,99	-0,024	93,8	1,00
In situ 1. dag (0-8h)	-3,25	100,3	1,00	-0,038	100,8	1,00
In situ 2. dag (0-8h)	-2,84	97,9	0,96	-0,033	98,1	0,98
Vand 1. dag (2-24h)	-0,22	99,6	0,93	-0,002	99,6	0,93
Vand 2. dag (2-24h)	-0,22	83,0	0,73	-0,003	83,0	0,74



Figur 23. Kloramin-T's omsætning fulgt over 24 timer i vandfasen i sedimentet i kajakrør og i dambrugsvand ved 14 grader. Værdierne for *In situ* 1. dag er gennemnittet af 5 replica og for 2. dag af 4 replica og startværdierne er normaliseret til 100 %.

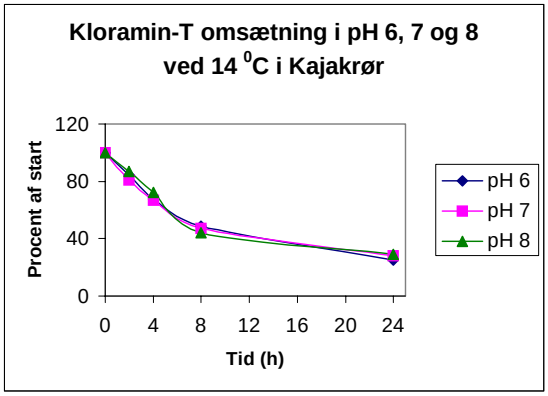
pH afhængig omsætning

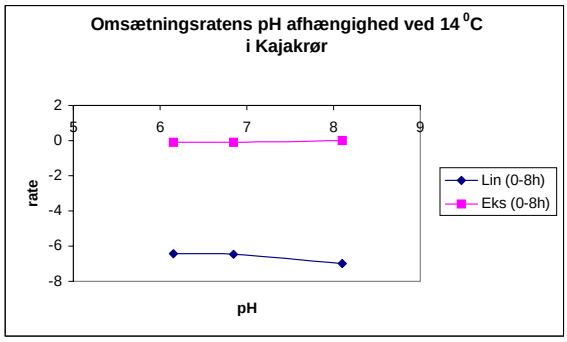
Omsætningen af kloramin-T ved pH 6, 7 og 8 viste et ensartet 2-faset forløb med en kraftig omsætning de første 8 timer, hvorefter kurven fladede ud (Figur 24A). De første 8 timer viste, at forløbet kunne beskrives som en lineær eller en eksponentiel funktion, hvor regressionskoefficienterne, der var meget tæt på 1, hældte mod den eksponentielle funktion (Tabel 24). Omsætningen var 6,4-7 % pr. .time for den lineære funktion.

Tabel 24: Lineær og eksponentiel regression af kloramin-T's omsætning ved pH 6, 7 og 8 ved 14 ^{0}C.

14 ^{0} C	Lineær regression			Eksponentiel regression		
Forsøg	Hældning	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2
pH 6 (0-8h)	-6,43	97,7	0,98	-0,092	99,9	1,00
pH 7 (0-8h)	-6,45	96,3	0,97	-0,094	98,5	1,00
pH 8 (0-8h)	-6,98	100,3	1,00	-0,103	104,1	0,99

Der var et meget lille fald i omsætningsraten, beregnet eksponentiel, og en øgning, hvis det beregnedes lineært (Figur 24B). Det må konkluderes, at pH ikke spiller en rolle på omsætningsraten af kloramin-T ved 14^0 C.



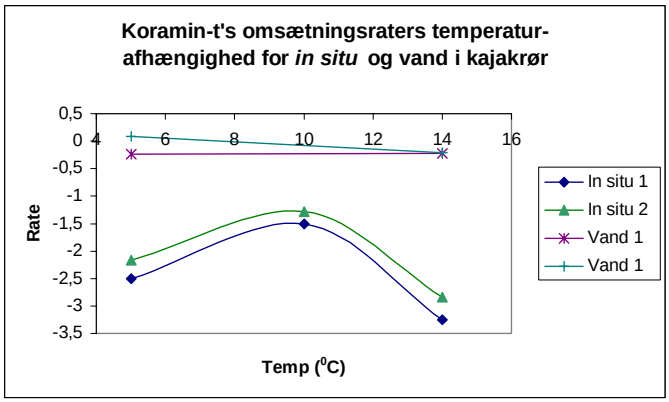


Figur 24A (tv). Kloramin-T's omsætningen i fosfatbuffer i vandfasen over sedimentet ved 14 ^{0}C i kajakrør. Bufferen indstillet til pH 6, 7 og 8. Værdierne er gennemsnittet af 4-5 replica.
Figur 24B (th). Den lineære og eksponentielle omsætningsrates pH afhængighed for kloramin-T ved 14 ^{0}C i kajakrør. Koncentrationerne er målt i vandfasen over sedimentet og er gennemsnit af 4-5 replica.

Kloramin-T sammenfatning

Der var så godt som ingen omsætning i vandfasen. Hvor den var højest, var den ca. 10 % af sedimentets omsætningsrate. Af samme årsag var der heller ingen temperaturafhængighed (Figur 25); omsætningen skyldtes således sedimentet. For *in situ* forsøgene lå omsætningsraterne på 2. dag 85-87 % under 1. dag, tydende på en vis hæmning. Generelt lå raterne, beregnet ud fra den eksponentielle tilpasning, højere end for den lineære. Forskellen mellem eksponent og hældning blev mindre med stigende temperatur. Som det fremgår af Figur 25, var der ingen entydig sammenhæng mellem rate og temperatur på grund af lave rater for 10 ^{0}C. Det samme så ud til at være tilfældet for de buffede rør, hvorfor vi må antage, at sedimentet for disse rør havde haft et lavere potentiale for omsætning af kloramin-T.

Beregnedes den gennemsnitlige hældning af kloramin-T omsætningen mellem 5 og 14^0 C, fås en temperaturafhængig omsætningsrate på y = -0,0342x - 2,8017, hvor x er temperaturen. Raten ændrede sig med 3,4 % pr. grad. Med stigende temperatur fås en øget omsætningsrate.

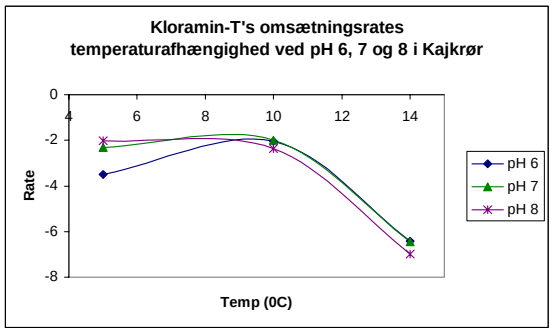


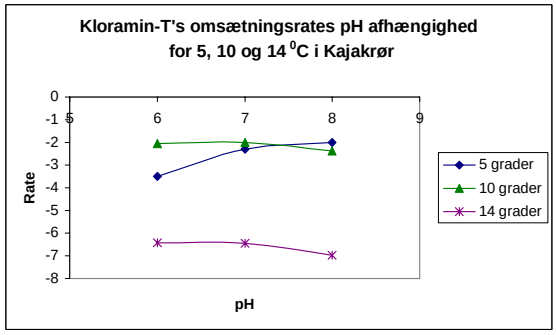
Figur 25. Kloramin-t's omsætningsrates temperaturafhængighed for *in situ* forsøgene og for dambrugsvand i kajakrør. De enkelte værdier repræsenterer gennemsnittet af 4-5 replica.

Når vandfasen ikke bidrog til omsætningen af kloramin-T, måtte sedimentet stå for omsætningen.

Kalkuleredes med gennemsnittet for omsætningsrater fra *in situ* forsøgene, var raten på 2,8 % pr. time.

Ved pH forsøgene var der en større forskel mellem hældning og eksponent. Raterne for *in situ* og pH forsøgene var af samme størrelsesorden ved 5^0 C, hvorimod de bliver større med stigende temperatur (Figur 26A).





Figur 26A (tv). Omsætningsraten temperaturafhængighed for kloramin-T ved pH 6, 7 og 8 i kajakrør. Omsætningen er målt i vandfasen over sedimentet og hvert punkt er et gennemsnit af 4-5 replica.
Figur 26B (th). Omsætningsraten pH-afhængighed for kloramin-T ved 5, 10 og 14 ^{0}C i kajakrør. Omsætningen er målt i vandfasen over sedimentet og hvert punkt er et gennemsnit af 4- 5 replica.

Omsætningsraterne var ikke, eller kun meget svagt, påvirket af pH uanset temperaturen (Figur 26B). Som for *in situ* kunne der beregnes en temperaturafhængig omsætningsrate for de buffede systemer for 5 og 14 ^{0}C. Temperatur afhængighedsfaktoren er y = -0,5704x - 0,126, hvor x er temperaturen. For hver grad ændredes kloramin-Ts omsætningsrate med 20 % pr. grad. De buffede systemer var således mere end 10 gange mere følsomme for temperaturændringer.

Omsætningsraternes anvendelighed for dambrugsmodellen

I dambrugsmodellen kan omsætningen følges over tid i damme og kanaler, og omsætningshastigheden indlægges som eksponent i et eksponentielt udtryk eller en hældning i et lineært udtryk (Tabel 25). Da der i følge kajakrørforsøgene så godt som ikke fandt en omsætning sted i vandfasen, burde omsætningen være bestemt af arealet og derfor være proportionel med dette lineære udtryk. I et dambrug, hvor indløbsvandet plaskede ned i sedimentet, kunne der hvirvles partikler op, der kunne have indflydelse på omsætningen, og i så fald kunne der forventes en vis omsætning i vandfasen, der så passede bedst med det eksponentielle udtryk.

Tabel 25. Omsætningsrater for kloramin-T for *in situ* 1. dag til anvendelse i dambrugsmodellen.

Temperatur ^{0}C	Lineær mg/l*h	Lineær Procent af start	Arealspecifik mg/h*m^2	Eksponentiel /h
5 (2-24 h)	-0,24	-2,50	-45,8	-0,041
10 (2-24 h)	-0,18	-1,51	-34,4	-0,019
14 (0-8 h)	-0,48	-3,25	-89,5	-0,038

1.4. Resultater af kobber binding i kajakrør

Forsøgene var sat op som beskrevet under respiration. De hjemtagne kajakrør var akklimatiseret til pH bufferne natten over med fuld iltmætning. Temperaturen var maksimalt ændret 1 grad fra *in situ* temperaturen i dammen på prøvetagningstidspunktet. Forsøgsbetingelserne er angivet i Tabel 26.

Da kobber let kompleksbindes til partikulært materiale, var alle prøver blevet filtreret gennem et GFC filter (1,2 µm) lige efter prøvetagningen og før tilsætning af salpetersyre til stabilisering af prøven. Bindingsraterne var baseret på det opløste kobber, da det forventedes, at det partikulære ville fælde ud i dambruget eller filtreres bort i mikrosigten. Der var anvendt $CuSO_4$, $5H_2O$, og vægtangivelserne går på kobberdelen. Da kobber ikke omsættes til et andet stof, anvendtes binding for fjernelse af stoffet i dette kapitel.

Tabel 26. Forsøgsbetingelser for Kajakrørforsøg i inkubator for kobber.

Temp. ^{0}C	Dato	Dam nr.	Kajakrør cm	Vandstand (cm)	Stof tilsat (µg)
5	20-03-03	51	40	14-19	88
10	12-05-03	49	40	14-19	76

I følge projektbeskrivelsen skulle der kun udføres forsøg ved 10 ^{0}C for kobber. Der er dog også udført forsøg ved 5^0 C for med større sikkerhed at kunne fastlægge kobbers bindingsevne. Derudover var der udført et forsøg til klarlægning af kobbers bindingsevne ved forskellige kobberkoncentrationer med 3 replica ved 12 ^{0}C og frigivelse af kobber fra sedimentet.

Tabel 27. pH under forsøget med kobber i Kajakrør i inkubator.

	5 ^{0}C		10 ^{0}C	
Forsøg	Start (0 h)	Slut (24 h)	Start (0 h)	Slut (24 h)
In situ 1. dag	7,6	7,7	7,2	7,1
In situ 2. dag			6,7	6,7
pH 6	6,0	6,0	5,8	6,0
pH 7	6,8	6,8	6,9	6,9
pH 8	7,8	7,7	7,8	7,8

pH blev målt ved forsøgets start (t = 0) og ved forsøgets afslutning efter 24 timer. Der var kun få og meget små ændringer med maksimal 0,2 pH enhed for pH 6 (Tabel 27).

Stoftilsætning til rørene

Det viste sig at være problematisk at tage en prøve til tiden t = 0, da det tog tid at opblande det tilsatte stof i vandsøjlen. En pipette blev ført ned i vandet ,og forsigtigt løb stoffet ud uden at forstyrre sedimentoverfladen. En magnet, der var ophængt, sørgede for en forsigtig cirkulation, der sikrede opblanding af stof og luft i vandfasen. Proceduren blev, at der tilsattes stof rør for rør, og når det sidste rør havde fået tilsat stof, startede den første prøvetagning i samme rækkefølge som stoftilsætningen, så i virkeligheden var den første prøve taget 5 min. efter start.

Genfindingsprocenten

Genfindingsprocenten var beregnet ud fra forholdet mellem den målte og den beregnede værdi. For hvert rør blev vandvolumen over sedimentet målt, og den teoretiske start-

koncentration beregnet. I Tabel 28 er angivet den gennemsnitlige genfindingsprocent og standardafvigelsen.

Generelt genfandtes kun 60-70 % af kobberet tilsat søjlerne. Der var en tendens til at jo lavere pH var, jo større var genfinding med en genfindingsprocent på 79-90 for pH 6. *In situ* forsøgene varierede ved, at der ved 5^0 C var en større genfinding 2. dag end 1. dag, hvorimod det var omvendt for 10^0 C.

Der var ikke tilsat kobber til vandfasen 2. dag ved 10^0 C, og den repræsenterede det kobberniveau der var naturligt i dambrugsvandet i Funder Dambrug. Det skal bemærkes, at for pH 8 ved 10^0 C var standarddivisionen meget stor på 14,6, ellers svingede den mellem 1,3-8,4. Den lave genfinding kunne skyldes, at en del af kobberet kompleksbindes umiddelbart efter tilsætningen, og at denne proces er pH afhængig (Tabel 28).

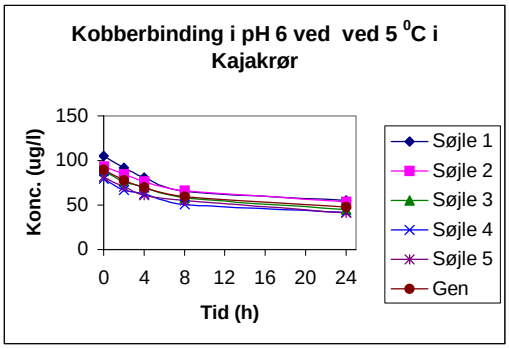
Tabel 28. Genfindingsprocenten for Kobber på starttidspunktet for forsøg kørt ved 5, 10 og 14 grader.

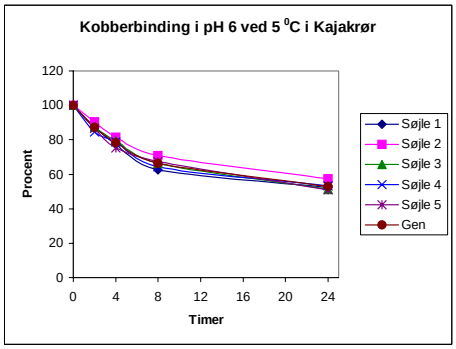
Forsøg		*In situ* 1. dag	*In situ* 2. dag	pH 6	pH 7	pH 8	Vand 1	Vand 2
5 ^{0}C	Gennemsnit	63,4	76,5	79,3	65,9	61,9	68,3	89,0
	STD	1,3	8,4	6,6	2,8	3,8		
10 ^{0}C	Gennemsnit	69,5	61,6	90,5	85,5	68,4	70,1	5,5 µg/l*
	STD	3,9	5,8	3,9	4,0	14,6		

* Kobberkoncentrationen i dambrugsvand

Bindingsrater for kobber

Bindingen af kobber fulgtes ved, at der udtoges en prøve til tiden 0, 2, 4, 8 og 24 timer efter starttidspunktet. Et eksempel på dette er vist i Figur 27A, hvor resultaterne for bindingen *in situ* 1. dag er vist. For lettere at kunne sammenligne kurverne, var de enkelte rør beregnet ud fra startkoncentrationen, der var sat til 100 %; der er derfor tale om en normalisering af dataene (Figur 27B). De efterfølgende resultater fra de enkelte forsøg vises som gennemsnittet for de 5 replica.

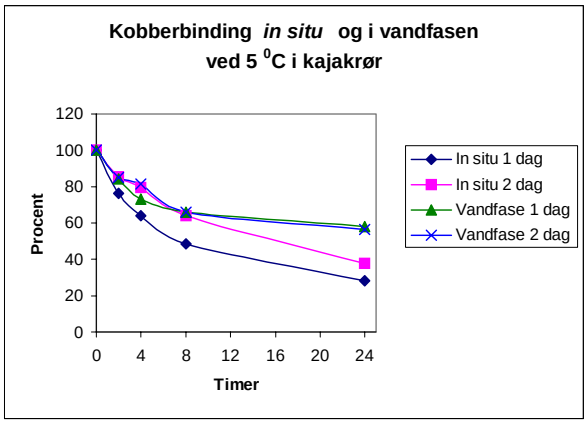




Figur 27A (tv). Kobberkoncentration i vandfasen fulgt over 24 timer i 5 kajakrør med sediment ved pH 6 i 5 ^{0}C.
Figur 27B (th). Samme serie hvor startværdien i hvert rør er sat til 10 0% (Normaliseret).

Bindingsrater ved 5^{0}C
***In situ* og i vandfasen**
Kajakrørforsøgene viste bindingen over tid for den del af kobberet, som ikke bandtes umiddelbart i forbindelse med tilsætningen til rørene. Genfindingen viste, at der for *in situ* forsøgene er op til 40 % af det tilsatte kobber, der kompleksbandtes umiddelbart, og 30-40 % af dette bandtes over de næste 24 timer med en hurtig initial reaktion over 4 timer og en efterfølgende langsommere (Figur 28). Kobberet i vandfasen havde et tilsvarende bindingsmønster som for *in situ*, men med langsommere rater.

Denne bindingsform er karakteristisk for søjleforsøg, og det gælder også for f.eks. iltforbrug, idet det tager længere og længere tid for stofferne i vandet at diffundere ned igennem sedimentet for at blive omsat. Først når alt sedimentet har været i spil, vil processen standse. Der kan således forventes en eksponentiel binding over tid. I vandfasen vil bindingen være bestemt af koncentrationen af de partikler, der kan binde eller omsætte stoffet, og der kan derfor forventes en lineær bindingsrate, til stoffet er bundet, og derefter vil der kun kunne ske en yderlig binding, hvis der f.eks. bliver hvirvlet materiale op fra sedimentet til vandfasen.



Figur 28. Kobberbindingen over 24 timer i sediment/vandfasen i kajakrør ved 5 ^{0}C. Værdierne for *in situ* forsøg er gennemsnittet af 5 replica. Vandfase 1. og 2. dag er kajakrør kun med dambrugsvand. Startværdierne er normaliseret til 100 %.

Som det fremgik af Tabel 29 & 30, var regressionskoefficienterne højere for de eksponentielle udtryk end for de lineære med en enkelt undtagelse, hvilket betød, at kurverne passede bedst til de eksponentielle udtryk, dog var de lineære regressionskoefficienter også høje for 0-4 timer og fra 4-24 timer.

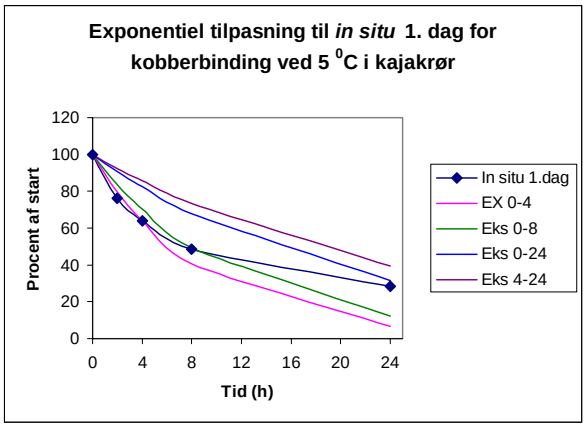
Tabel 29. Hældning, skæring og regressionskoefficienter efter lineær regression for kobberbinding ved 5 ^{0}C *in situ* og vandfasen.

	0-4 timer			4-24 timer		
Forsøg	Hældning	Skæring	R^2	Hældning	Skæring	R^2
In situ 1 dag	-9,0	98,1	0,97	-1,6	66,4	0,94
In situ 2. dag	-5,2	98,5	0,94	-1,9	83,7	0,96
Vandfase 1 dag	-6,8	99,2	0,99	-0,7	73,8	0,91
Vandfase 2. dag	-4,7	98,2	0,89	-1,1	8,1	0,80

Tabel 30. Eksponent, skæring og regressionskoefficienter ved eksponentiel regression for kobberbinding ved 5 ^{0}C *in situ* og vandfasen.

	0-4 timer			4-24 timer			0-24 timer		
	Eksponent	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2
In situ 1 dag	-0,11	98,4	0,97	-0,04	70,6	0,98	-0,05	83,9	0,93
In situ 2. dag	-0,06	98,4	0,99	-0,04	88,5	0,99	-0,04	93,5	0,98
Vandfase 1.dag	-0,08	99,4	1,00	-0,01	74,1	0,93	-0,02	86,4	0,74
Vandfase 2.dag	-0,05	98,1	0,91	-0,02	81,3	0,84	-0,02	89,7	0,84

Konsekvensen af at benytte eksponenterne ses af Figur 29, hvor eksponenterne var brugt til at beregne kobberindholdet til tiden 0, 2, 4, 8, og 24 timer. Som ventet passede eksponenterne, baseret på 0-4 timer og 0-8 timer, godt til de første 4-8 timer og gav en for lav koncentration efterfølgende, hvorimod udtrykkene, baseret på 0-24 timer og 4-24 timer, faktisk kun matchede værdien for 24 timer. Årsagen til at de beregnede kurver ikke passede bedre skyldtes det forhold, at der i kajakrøret samtidig sker en eksponentiel proces over sedimentet og en lineær i vandfasen.



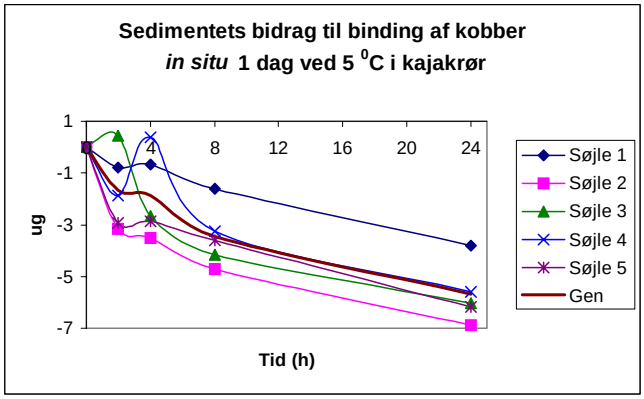
Figur 29. De eksponentielle rater fundet for *in situ* forsøget i Tabel 30 er omsat til kurver over 24 timer med en startværdi på 100 %. De målte værdier for *in situ* 1. dag er lagt ind og normaliseret (blå diamant).

Da kobberets opholdstid efter modelberegninger i det store og hele var ude af dambruget efter 8 timer, kunne et eksponentielt udtryk, baseret på 8 timer, anvendes. Alternativt må der udføres bindingsberegninger med ét udtryk for de første 4 timer og et andet for de resterende timer.

Sedimentets bidrag til binding af kobber

For *in situ* søjlerne var det muligt at beregne sedimentets bidrag til bindingen af kobber. Bindingen i vandfasen var kendt, og volumen for vandfasen i hver søjle var målt. Ud fra dette kan det beregnes, hvor meget bindingen i vandfasen var under forudsætning af, at den vil være det samme som for vandfase forsøgene (uden sediment). Differensen mellem bindingen i røret og den beregnede for vandfasen var sedimentets bidrag til bindingen. Der var udført en beregning for *in situ* forsøg 1. dag, og bindingen i de enkelte søjler er vist (Figur 30). Koncentrationsdifferencen i starten var kritisk af to årsager, som nævnt med opblandingen, men derudover også fordi der subtraheredes store tal fra hinanden.

Generelt var der en kraftig initial binding i sedimentet, der varede ca. 4 timer (Figur 30). Den bragte i gennemsnit kobbermassen yderligere ned med 3 mg pr. søjle i forhold til, hvis det kun var vandfasen, der bandt kobber; derefter var der en langsommere sekundær binding.



Figur 30. Sedimentets bidrag til binding af kobber ved 5 ^{0}C er beregnet for hver søjle ved at fratrække kobberbindingen beregnet for vandfasen på hvert prøvetagningstidspunkt. Udviklingen er fulgt over 24 timer. En kurve med gennemsnittet for de 5 søjlers gennemsnitlige binding er medtaget. (Gen)

Sedimentets egetbidrag til bindingen er angivet som rater i Tabel 31, hvor den initiale rate var på – 0,4, og den sekundære på en 1/3 af dette.

Tabel 31. Regressionsberegning af sedimentets bindingsevne ved 5^{0}C.

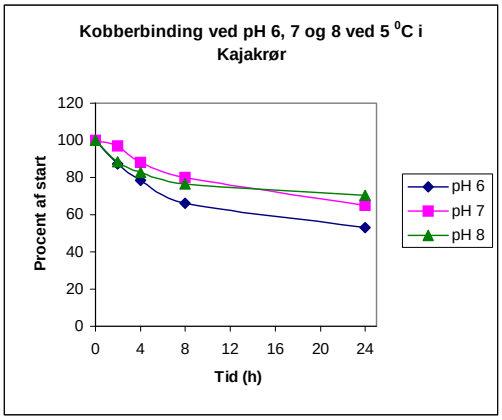
	Hældning	Skæring	R^2
0-8 h	-0,40	-0,34	0,93
8-24 h	-0,14	-2,35	

Den pH relaterede binding

Kobberbindingen ved pH 6, 7 og 8 havde et lignende todelt forløb som for *in situ* (Figur 31). Derfor var regressionsberegninger delt i 0-4 timer og 4-24 timer. Hældningskoefficient i det initiale forløb var på 3-5 og for eksponenten på 0,03-0,06, hvilket betød at 3-5 % bindes pr. time (Tabel 32). Regressionskoefficient var høje på 0,91-0,99.

Tabel 32. Lineær og eksponentiel regression af kobberbinding fra 0-4 timer ved pH 6, 7, og 8.

	Lineær regression			Eksponentiel regression		
0-4 h	Hældning	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2
pH 6	-5,4	99,4	0,99	-0,06	99,5	0,99
pH 7	-2,9	101,0	0,92	-0,03	91,4	0,91
pH 8	-4,3	99,0	0,96	-0,05	99,1	0,97



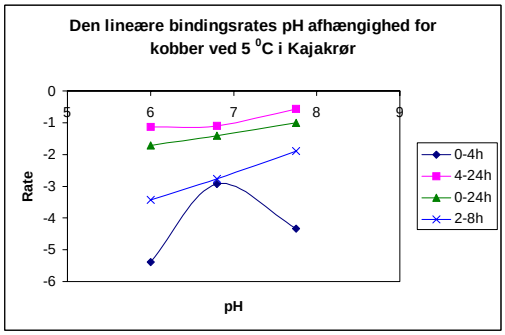
Figur 31. Kobbers binding fulgt i 24 timer i fosfatbuffer i vandfasen over sedimentet ved 5 ^{0}C i kajakrør. Bufferen indstillet til pH 6, 7 og 8. Værdierne er gennemsnittet af 5 replica og startværdierne er normaliseret til 100 %.

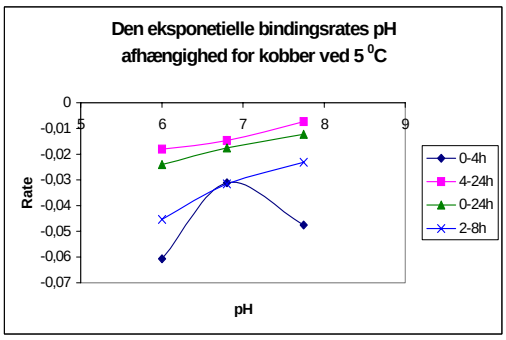
Tabel 33. Lineær og eksponentiel regression af kobberbinding fra 4-24 timer ved pH 6, 7, og 8.

	Lineær regression			Eksponentiel regression		
4-24 h	Hældning	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2
pH 6	-1,1	79,7	0,91	-0,02	80,7	0,94
pH 7	-1,1	90,9	0,97	-0,01	91,9	0,98
pH 8	-0,6	83,2	0,90	-0,01	83,4	0,92

For det sekundære forløb fra 4-24 timer var hældningskoefficienten og eksponenten ca. 5 gange lavere end for den initiale (Tabel 33). Der var igen tale om høje regressionskoefficienter på 0,90 til 0,97. For begge tidsintervaller var regressionskoefficienterne højere for det eksponentielle udtryk end for det lineære undtagen for pH 7 fra 0-4 timer.

Kobberbindingsforløbet for pH 7 afveg ved, at det så ud som om, at processen dårligt nok var kommet i gang efter 2 timer i forhold til forløbet ved pH 6 og 8. Det kunne skyldes, at opblanding til tiden 0 havde været ufuldstændig. Derfor var der også udført en beregning af raterne for tidsrummet 2-8 timer (Figur 32A og 32B).





Figur 32A (tv). pH's betydning for den lineære kobber bindingsrate ved 5 ^{0}C i vandfasen over sedimentet i kajakrør. Bindingsraten er estimeret ud fra forskellige tidsintervaller og giver den initiale og sekundære bindingsrate.
Figur 32B (th). pH's betydning for den eksponentielle kobber bindingsrate ved 5 ^{0}C i vandfasen over sedimentet i kajakrør.

Kurverne for den lineære og eksponentielle rate viste en pH afhængighed med øget bindingsrate for faldene pH i området pH 6-8. Da raten for 2-8 timer viste den samme lineære sammenhæng mellem pH og rate som for de andre tidsintervaller på nær for 0-4 timer, må vi antage, at kobber ikke havde været rigtigt opblandet i vandfasen til tiden 0 for pH 7.

Udførtes en lineær regression på de fremkomne kurver i Figur 32A og 32B for den lineære og eksponentielle rates pH afhængighed, viste der sig en meget lineær sammenhæng med meget høje regressionskoefficienter. Beregningen for 0-4 timer er uden pH 7. De fremkomne eksponenter og hældninger viste, at raten ændrede sig 0,4-0,6 pr. pH enhed for den initiale rate (0-4 h) og 0,3 for den sekundære rate (4-24h) (Tabel 34). Der var dog mindre spredning for eksponenter end for hældninger i de forskellige tidsintervaller, dog var de for intervallet 2-8 timer dobbelt så høje som for 0-4 timer.

Tabel 34. Lineær regression af de lineære og eksponentielle kobberbindingsraters pH afhængighed. **.**

	Lineær			Eksponentiel		
Interval	Hældning	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2
0-4 h	0,61	-9,02		0,008	-0,11	
4-24 h	0,34	-3,25	0,83	0,006	-0,05	0,97
0-24 h	0,41	-4,16	1,00	0,008	-0,06	0,99
2-8 h	0,88	-8,71	1,00	0,013	-0,12	0,96

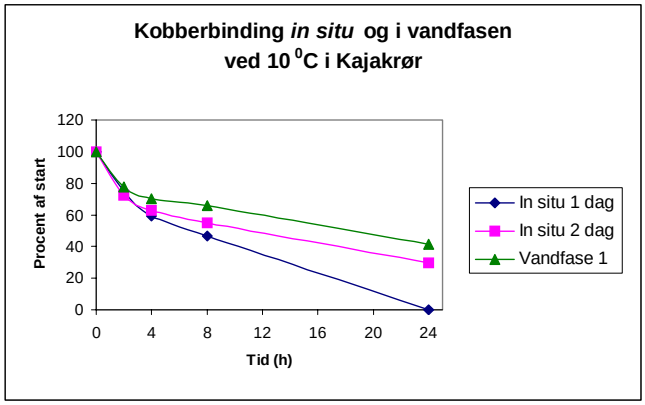
Bindingsrater ved 10^0C

In situ og i vandfasen

Det fremgik tydeligt for *in situ* forsøgene og vandfasen, at der var en initial binding og en sekundær efter ca. 4 timer. Det sås, at for *in situ* 1. dag blev så godt som al kobber omsat på 24 timer (Figur 33). Derfor var der udarbejdet regressionsligninger for 0-4 timer og 4-24 timer (Tabel 35 og 36). Den eksponentielle regression for kurveforløb gennem 0 gav ingen mening, og disse var derfor udeladt.

For den initiale fase (0-4 timer) var bindingsraten ca. 9-10 procentpoint pr. time for *in situ* forsøgene og 7,5 procentpoint for vandfasen. Omregnedes den eksponentielle rate tilsvarende, fandtes det samme niveau som for den lineære binding. Bindingen var størst den første dag.

For den sekundære fase (4-24 timer) var bindingsraten 1/5 af den initiale. Den eksponentielle binding var større end for den lineære. Regressionskoefficienterne er meget høje for de 2 intervaller, ofte 0,99. Den dårligste tilpasning fandt sted for den eksponentielle regression for 0-24 timer.



Figur 33. Kobberbindingen over 24 timer i sediment/vandfasen i kajakrør ved 10 ^{0}C. Værdierne for *in situ* forsøg er gennemsnittet af 5 replica. Vandfase 1 er kajakrør kun med dambrugsvand. Startværdierne er normaliseret til 100 %.

Tabel 35. Hældning, skæring og regressionskoefficienter efter lineær regression for kobberbinding ved 10 ^{0}C *in situ* og vandfasen.

	0-4 timer			4-24 timer		
Forsøg	Hældning	Skæring	R^2	Hældning	Skæring	R^2
In situ 1 dag	-10,2	98,4	0,98	-1,9	65,1	0,99
In situ 2. dag	-9,3	97,0	0,93	-1,6	68,9	1,00
Vandfase 1	-7,5	97,5	0,92	-1,5	76,8	1,00

Tabel 36. Hældning, skæring og regressionskoefficienter efter eksponentiel regression for kobbbinding ved 10 ^{0}C *in situ* og vandfasen.

	0-4 timer			4-24 timer			0-24 timer		
Forsøg	Eksponent	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2
In situ 1 dag	-0,13	99,1	1,00						
In situ 2. dag	-0,12	97,0	0,95	-0,04	73,8	1,00	-0,04	83,6	0,94
Vandfase 1	-0,09	97,5	0,94	-0,03	79,9	0,99	-0,03	87,2	0,93

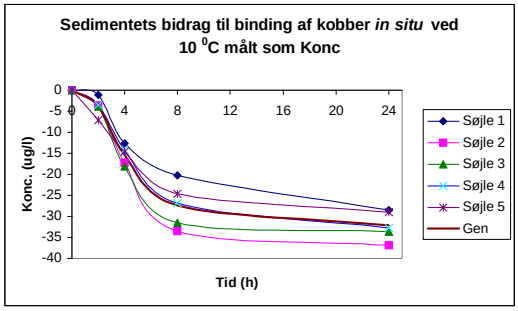
Sedimentets andel af bindingen

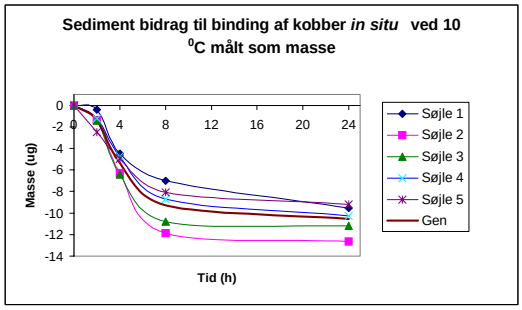
For *in situ* søjlerne var det muligt at beregne sedimentets bidrag til bindingen af kobber. Bindingen i vandfasen var kendt, og volumen for vandfasen i hver søjle blev målt, derud fra kunne det beregnes, hvor meget bindingen i vandfasen var under forudsætning af, at den ville være det samme som for de rene vandfaseforsøg. Differensen mellem bindingen i røret og den beregnede binding som vandfasen var sedimentets bidrag til bindingen.

Generelt var der en kraftig initial merbinding der varede ca. 8 timer (Figur 34). Den bragte i gennemsnit koncentrationen yderligere ned med 30 µg/l i forhold til, hvis det kun var vandfasen, der bandt kobber; derefter var der en langsom sekundær binding. Koncentrationsdifferensen til tiden 0 var kritisk af 2 årsager, som nævnt ovenfor med opblandingen, men derudover også fordi der subtraheredes store tal fra hinanden. Sedimentets egetbidrag til bindingen var angivet som rater i Tabel 37, hvor den initiale rate var på -3,8 og den sekundære på en 1/10 af denne.

Tabel 37. Lineær regression af sediments bindingsevne.

	Konc			Masse		
Forsøg	Hældning	Skæring	R^2	Hældning	Skæring	R^2
In situ 2-8 h	-3,8	2,1	0,97	-1,27	0,57	0,96
In situ 8-24 h	-0,4	-24,9	1	-0,08	-8,65	1

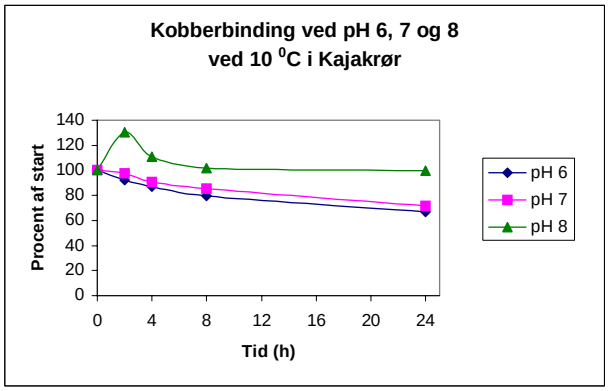




Figur 34A(tv). Sedimentets bidrag til binding af kobber ved 10 ^{0}C målt som koncentration er beregnet for hver søjle ved at fratrække kobberbindingen beregnet for vandfasen på hver prøvetagningstidspunkt. Udviklingen er fulgt over 24 timer. En kurve med gennemsnittet for de 5 søjlers gennemsnitlige binding er medtaget (Gen).
Figur 34B (th). Samme som Figur 34A men kobber beregnet i masse.

Omregnedes der til masse, betød det, at sedimentet i gennemsnit havde bundet ca. 9 mg kobber pr. rør de første 8 timer (Figur 34A). Det gav en bindingsrate på 0,53 g/h*m^2. Sedimentets bindingsevne udgjorde dog kun godt 10 % af den mængde kobber, der var tilgængelig efter den øjeblikkelige kompleksbinding. Sammenlignedes med *in situ* forsøget ved 5^0 C, hvor bindingsraten var 0,236 g/h*cm^2, var den ved 10^0 C dobbelt så stor.

Den pH relaterede binding af kobber



Figur 35. Kobbers binding fulgt i 24 timer i fosfatbuffer i vandfasen over sedimentet ved 10 ^{0}C i kajakrør. Bufferen indstillet til pH 6, 7 og 8. Værdierne er gennemsnittet af 5 replica og startværdierne er normaliseret til 100 %.

Bindingsforløbet for pH 6 og 7 var parallelt, hvorimod pH 8 afveg ved at have den største koncentration efter 2 timer (Figur 35). Ligesom ved 5 ^{0}C var der tale om en manglende opblanding ved tiden 0 for pH 8, men også for pH 7 kunne der være et problem, da koncentrationen efter 2 timer var tæt på startkoncentrationen. Derfor var der først udarbejdet regressioner fra tiden 2 timer og fremefter.

Tabel 38. Lineær regression af kobbers bindingsevne ved pH 6, 7, og 8.

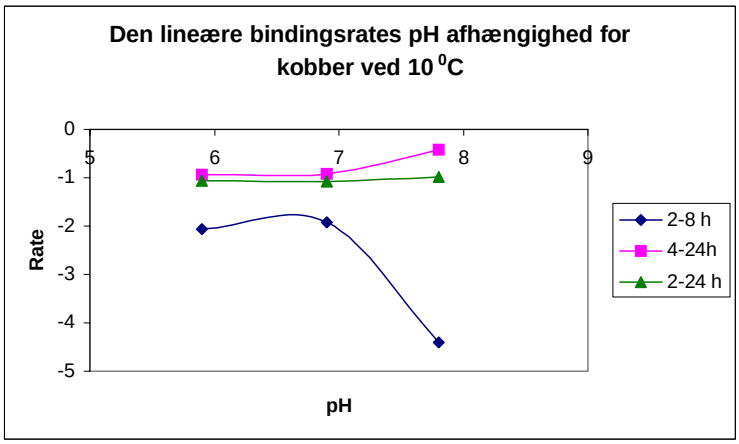
	2-8 timer			4-24 timer			2-24timer		
pH	Hældning	Skæring	R^2	Hældning	Skæring	R^2	Hældning	Skæring	R^2
6	-2,06	95,9	0,99	-0,94	89,1	0,97	-1,06	91,6	0,94
7	-1,93	100,3	0,91	-0,93	93,7	1,00	-1,08	96,6	0,94
8	-4,41	134,8	0,84	-0,43	109,2	0,61	-0,98	120,0	0,49

Tabel 39. Eksponentiel regression af kobbers bindingsevne ved pH 6, 7, og 8.

	2-8 timer			4-24 timer			2-24 timer		
pH	Eksponent	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2
6	-0,02	96,4	0,99	-0,012	89,8	0,98	-0,014	92,27	0,96
7	-0,02	100,6	0,92	-0,012	94,4	1,00	-0,013	97,1	0,96
8	-0,04	136,0	0,87	-0,004	109,2	0,62	-0,009	119,5	0,51

Hvad enten der var tale om en lineær eller eksponentiel regression, passede pH 8 relationerne dårligt, hvad der fremgik af de lave regressionskoefficienter. Derimod var de høje for pH 6 og 7 (Tabel 38 og 39). Hældningerne og eksponenterne for den "initiale" bindingsrate var 2-5 gange lavere end for *in situ* forsøgene med en ændring på 2-4,5 procentpoint pr. time, hvorimod den sekundære var det halve med en ændring på 1- 0,4 procentpoint pr. time.

Bindingsraternes pH afhængighed var vanskelig at vurdere, da den initiale rate i dette tilfælde var defineret fra 2-8 timer og efter 6 timer var raten klinget af, hvilket betød, at den vil være lavere, end hvis det havde været muligt at bestemme den fra tiden 0. Den sekundære bindingsrate forløb som for 5 ^{0}C forsøgene.



Figur 36. pH's betydning for den lineære kobberbindingsrate ved 10 ^{0}C i vandfasen over sedimentet i kajakrør. Bindingsraten er estimeret ud fra forskellige tidsintervaller og giver den initiale og sekundære bindingsrate.

Kobbers binding i dambrugsvand

Fra forsøgene ved 5 og 10 ^{0}C i kajakrørene fandt vi, at der *in situ* var en genfindings procent på ca. 62-70 %. Det så således ud til, at der var mindst 2 processer i gang, når kobber bindes:

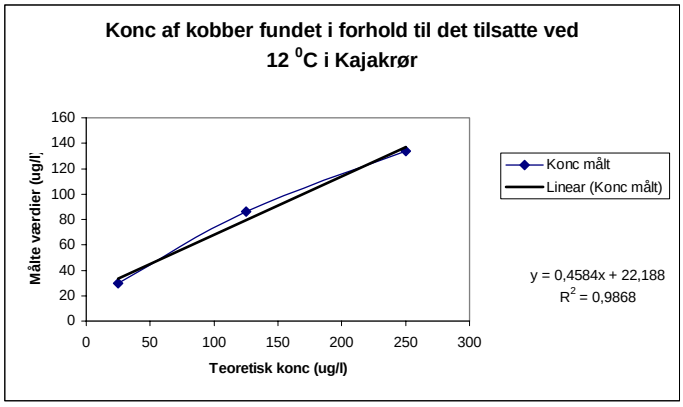
1) En øjeblikkelig binding af 30-40 % af det tilførte kobber.
2) En hurtig initial binding de første 4 timer med en efterfølgende langsommere bindingsrate der fortsattes i mindst et døgn.

Et mindre forsøg blev sat op til afklaring af, om koncentrationen spillede en rolle for processerne, og om det bundne kobber, der udfældedes i sedimentet, kunne opløses igen. Til forsøget blev der anvendt koncentrationer på henholdsvis 25, 125 og 250 ppm. (replica af 3 søjler). Temperaturen var *in situ* på 12 ^{0}C.

Tabel 40. Genfindingsprocentens afhængighed af koncentrationen.

Teoretisk	Konc. målt (gennemsnit)	Genfindingsprocent %
25	29,8	119,3
125	86,4	69,1
250	133,7	53,5

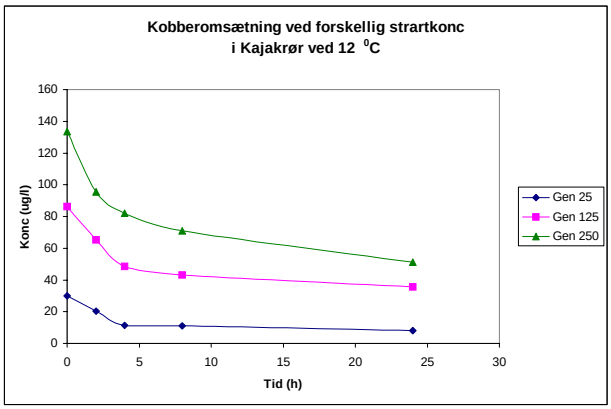
Tilsattes 25 µg/l kobber, genfandtes det hele, hvorefter der genfandtes mindre med stigende koncentration (Tabel 40).



Figur 37. Kobbers genfindingsprocent i kajakrørs vandfase til tiden 0. De målte koncentrationer er relateret til de teoretiske beregnede startkoncentrationer. Værdierne er et gennemsnit af 3 replica. Der er indlagt regressionsligningen for punkterne.

En lineær relation kunne opstilles mellem den målte og den forventede koncentration, y = 0,4584x +22,188 (Figur 37). Det betød at koncentrationer under 22 µg/l ikke blev øjeblikkeligt bundet, de genfandtes 100 %. Den øjeblikkelige binding, der var tilknyttet partikler større end 1,2 µ, var koncentrationsafhængige. Det tyder ikke på en kompleksdannelse mellem kobber og partikler.

Koncentrationsforløbet var vist i Figur 38, hvor der var tale om en 2-faset bindingsproces som det også var tilfældet for forsøgene ved 5 og 10 ^{0}C. Perioden, hvor den initiale binding foregik, var uafhængig af koncentrationen, for den sluttede altid efter 4 timer, hvorimod raten for den initiale og den sekundære bindingsproces var koncentrationsafhængig (Tabel 42).

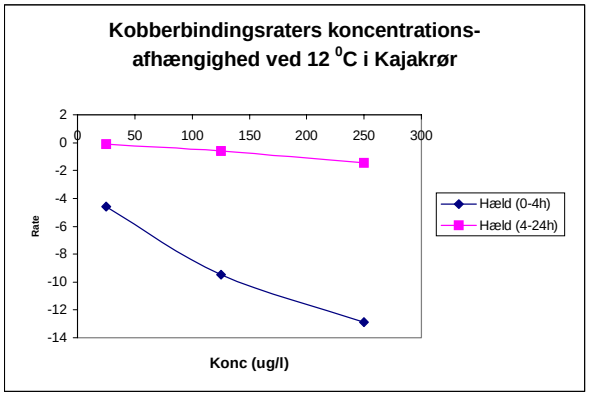


Figur 38. Kobberbindingen over 24 timer i sediment/vandfasen i kajakrør ved 12 ^{0}C, for startkoncentrationerne 25, 125 og 250 µg/l. Værdierne er gennemsnittet af 3 replica.

Bindingsraterne var beregnet for 0-4 timer og fra 4-24 timer (Tabel 41). Den lineære regression viste, at regressionskoefficienten var meget høj mellem 0,93 og 0,99, og at kobberbindingen over tid var lineær for den initiale og den sekundære proces (Tabel 41).

Tabel 41. Kobberbindingens relation til koncentrationen udtrykt ved lineær regression.

Tidsinterval	0-4 timer			4-24 timer		
Konc (µg/l)	Hældning	Skæring	R^2	Hældning	Skæring	R^2
25	-4,6	29,8	1,00	-0,12	12,2	1,00
125	-9,5	85,7	1,00	-0,60	49,5	0,94
250	-12,9	129,6	0,93	-1,46	85,7	0,97



Figur 39. Kobberbindings lineære rates koncentrationsafhængighed ved 12 ^{0}C i kajakrør for den initiale og sekundære rate. Hvert punkt er gennemsnittet af 3 replica.

Bindingsraternes koncentrationsafhængighed er vist i Figur 39, og en lineær regression viste, at den initiale og den sekundære bindingsrate var proportional med koncentrationen, og at regressionskoefficienterne var meget høje 0,97-0,99 (Tabel 42).

Tabel 42. Regression af bindingsratens koncentrationsafhængighed.

	Hældning	Skæring	R^2
0-4 h	-0,04	-4,11	0,97
4-24 h	-0,01	0,08	0,99

Hældningen angiver ændringen pr. µg/l.

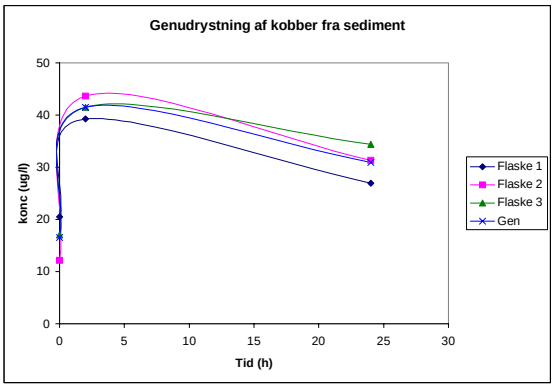
Frigørelse af kobber fældet i sedimentet.

Vandet fra de 3 søjler, der havde fået tilført 250 ppb kobber, blev dekanteret bort. Den øverste cm af sedimentet blev overført til en ½ l flaske. Til tiden 0 blev der tilsat den samme mængde vand til den enkelte flaske, som havde været i søjlerne, og en prøve blev taget ud. Derefter blev der taget en prøve 2 og 24 timer senere. Flaskerne lå og roterede rundt, således at sediment og vand konstant var under omrøring. Temperaturen var 12^0 C.

Da vandet blev dekanteret bort, var koncentrationen i dette ca. 55 µg/ l. I sedimentet skulle der befinde sig kobber nok til, hvis det hele blev opløst, at give en koncentration på 195 µg/l.

Koncentrationen var højest 2 timer efter forsøgets start med ca. 40 µg/l svarende til, hvad der udgjorde 20 % af kobberpuljen, hvorefter koncentrationen faldt langsomt over de følgende 22 timer. Bindingen fulgte: y = -0,482x + 42,452 (Figur 40).

En bindingsrate på -0,48 svarede til ca.1 procentpoint pr. time, hvilket var lidt mindre end hvad der blev fundet for den sekundære binding ved 10 ^{0}C i *in situ* forsøgene. Det var ikke muligt ud fra dette forsøg at slutte sig til, hvilken kobberpulje, eller puljer, der havde bidraget ved udrystningen.

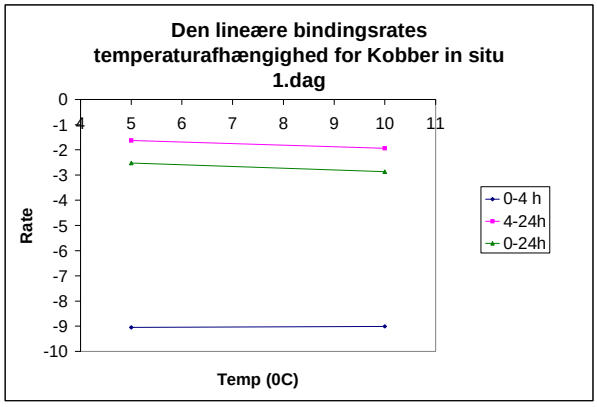


Figur 40. Sedimentets frigørelse af kobber fulgt over 24 timer. Den øverste centimeter af sedimentet fra kajakrørforsøg ved 250 µg/l blev overført til flasker med den samme volumen vand som der var tilstede i kajakrørene og omrystet. Gennemsnittet for de målte værdier fra de 3 flasker er angivet.

Sammenfatning for kobber

Kobber bindes til partikulært materiale i vandfasen, der kan filtreres fra med et filter på 1,2 µm, hvilket kommer til udtryk i genfindingsprocenten, der er ca. 25-40 % for *in situ* forsøgene. Genfindingsprocenten er pH afhængig, med størst genfinding ved pH 6, men det kan ikke udelukkes, at det snarere skyldes kemikalierne i fosfatbufferen, end det er en pH effekt.

I *in situ* forsøgene bindes kobber med en stor initial rate de første 4 timer, hvorefter den går over i en langsommere sekundær rate. Raterne er bestemt af diffusion ned i sedimentet, men også i vandfasen er der en næsten lige så stor initial rate. Den initiale og sekundære bindingsrate er så godt som den samme ved 5 og 10^0 C (Figur 41).



Figur 41. De lineære bindingsraters temperaturafhængighed for kobber i *in situ* forsøg ved 5 og 10 ^{0}C er angivet. Hver værdi er gennemsnittet af 5 replica.

De initiale bindingsrater er større ved lavt pH end ved højt, selv om den kan være vanskelig at fastsætte, især ved 10^0 C forsøget. De initiale bindingsrater for kobber ved 10 ^{0}C er kun 1/5 af den ved 5 ^{0}C. Hvad årsagen er til denne temperatureffekt for pH, vides ikke, da *in situ* forsøgene er upåvirket af temperaturen. Kobber, der en gang har været udfældet i sedimentet, kan ved omrystning igen bringes i opløsning. I det hele taget er det vanskeligt at få rede på de processer, der er involveret i bindingen af kobber, hvor der er flere processer i gang samtidig.

Bindingsraternes anvendelighed for dambrugsmodellen

I dambrugsmodellen kan bindingen følges over tid i damme og kanaler og bindingshastigheden indlægges som eksponent i et eksponentielt udtryk eller en hældning i et lineært udtryk (Tabel 43). Da der i følge kajakrørforsøgene finder en stor binding sted såvel i sedimentet som i vandfasen, burde bindingen være bestemt af bundarealet i dambruget og derfor være proportionel (lineært udtrykt) med dette. Men samtidig hermed finder der en binding sted i vandfasen. Derfor vil bindingen også være volumenbestemt, hvilket bedst kan udtrykkes eksponentielt.

Tabel 43. Bindingsrater for kobber for *in situ* 1.dag til anvendelse i dambrugsmodellen.

Temperatur	Lineær		Volumen specifik	Arealspecifik	Eksponentiel*
	µg/l*h	Procent af start	µg/h*l	µg/h*m^2	/h
5 (0-4h)	-6,17	-9,0	-4,64	-288	-0,09
10 (0-8 h)	-14,42	-10,1	-9,72	-885	-0.09

* De eksponentielle beregninger er baseret på 0-8 h

1.5. Resultater af brintoverilte omsætning i kajakrør

Forsøgene var sat op som beskrevet under respiration. Søjler, der havde været anvendt til *in situ* forsøg den første dag, blev tømt for vand, og der blev tilført dambrugsvand til samme volumen som første gang, forsøget blev udført, for at undersøge, om der var sket en tilvænning i sedimentet til brintoverilte. Resultaterne fra disse er benævnt *in situ* 2. dag. Sammen med sedimentet blev der taget 50 l vand fra dammen med til laboratoriet. Dels blev det brugt til at køre rør, der kun indeholdt dambrugsvand for at undersøge vandets evne til at omsætte brintoverilte, og dels blev det brugt til at fremstille bufferopløsninger til inkubationsforsøg ved pH 6, 7 og 8.

De hjemtagne kajakrør var akklimatiseret til pH bufferne natten over med fuld iltmætning. I enkelte tilfælde sluttede den nederste prop ikke tæt, og vand kunne dræne ud af søjlen. Disse hændelser er beskrevet under bemærkningsfeltet i Tabel 44. Temperaturen var maksimalt ændret 1,5 grad fra *in situ* temperaturen i dammen på prøvetagningstidspunktet. Der er udført forsøg ved 5, 10 og 13 ^{0}C. Det var meget vanskeligt at komme op på 15 ^{0}C i Funder Dambrug, da Funder Å er kildefødt. Derfor har vi måtte nøjes med at inkubere ved 13 ^{0}C som den maksimale temperatur.

Tabel 44. Forsøgsbetingelser for Kajakrørforsøg i inkubator for brintoverilte.

Temp (^{0}C)	Dato	Dam (nr.)	Kajakrør (cm)	Vandstand (cm)	Bemærkning	Stof tilsat (mg)	prøve (ml)
5	09-12-03	49	40		Rør 4 *in situ* 2 udgår	1,665	30
10	08-05-03	49	40	14,5-20,5		1,332	30
13	14-07-03	49	40	12-14		1,332	20

Tabel 45. pH under forsøget med brintoverilte i Kajakrør i inkubator.

	5 ^{0}C		10 ^{0}C		13 ^{0}C	
Forsøg	Start (0 h)	Slut (24 h)	Start (0 h)	Slut (24 h)	Start (0 h)	Slut (24 h)
In situ 1. dag	7,5	7,4			7,0	7,1
I*n situ* 2. dag	7,3	7,2			7,0	7,0
pH 6	6,0	6,2	6,0	6,0	5,9	5,9
pH 7	6,8	6,8	7,0	6,9	6,8	6,8
pH 8	8,1	8,2	8,0	8,0	7,8	7,7

pH blev målt ved forsøgets start (tiden = 0) og ved forsøgets afslutning efter 24 timer. Der var kun få og meget små ændringer på maksimal 0,1 pH enhed (Tabel 45).

Stoftilsætning til rørene

Det har vist sig at være problematisk at tage en prøve til tiden t = 0, da det tog tid at opblande det tilsatte stof i vandsøjlen. En pipette blev ført ned i vandet, og forsigtigt løb stoffet ud, uden at forstyrre sedimentoverfladen. En magnet, ophængt i røret, sørgede for en forsigtig cirkulation, der sikrede opblanding af stof og luft i vandfasen. Proceduren blev derfor, at der tilsattes stof rør for rør, og når det sidste rør havde fået tilsat stof, startede den første prøvetagning i samme rækkefølge som stoftilsætningen, så i virkeligheden var den første prøve taget ca. 5 min. efter start.

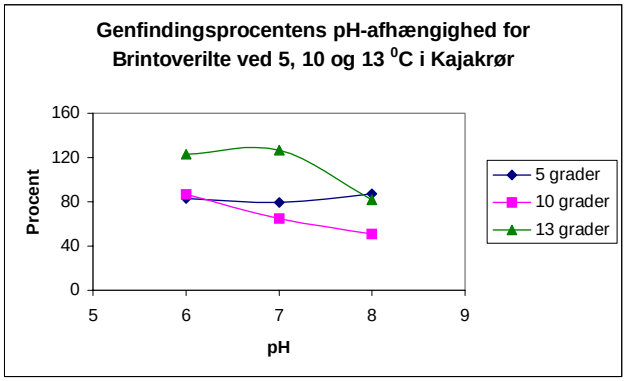
Genfindingsprocenten

Genfindingsprocenten er beregnet ud fra forholdet mellem den målte og den beregnede værdi til tiden 0. For hvert rør var vandvolumen over sedimentet målt, og den teoretiske startkoncentration beregnet. I Tabel 46 er angivet den gennemsnitlige genfindingsprocent og standardafvigelsen mellem rørene for det enkelte forsøg.

Tabel 46. Genfindingspct. for brintoverilte på starttidspunktet for forsøg kørt ved 5, 10 og 14 ^{0}C.

Temperatur		*In situ* 1. dag	*In situ* 2. dag	pH 6	pH 7	pH 8
5 ^{0}C	Gennemsnit	96,6	110,8	76,4	78,7	85,9
	STD	4,0	2,3	6,9	2,6	7,2
10 ^{0}C	Gennemsnit	82,8	66,7	86,8	64,7	50,6
	STD	2,8	6,4	13,0	2,5	4,5
13 ^{0}C	Gennemsnit	109,2	108,7	122,8	126,6	82,0
	STD	10,5	7,7	1,8	3,5	6,5

Genfindingsprocenten var tæt på 100 for *in situ* forsøgene ved 5 og 13 ^{0}C, hvorimod den kun er 67-83 % ved 10 ^{0}C (Tabel 46). Standarddeviationen varierede fra 2,3 til 10,5, hvilket var højt. For de buffede søjler var genfindingsprocenten lav ned til 50 % ved 5 og 10 ^{0}C. Derimod var den meget høj over 120 ved 13 ^{0}C, undtagen for pH 8. De store variationer kan skyldes, at vandfasen ikke var blevet ordentlig opblandet, selv efter 5 min. Derfor er det ikke muligt at påvise en sammenhæng mellem pH og genfindingsprocenten, som det også fremstår af Figur 42.



Figur 42. Genfindingsprocentens pH afhængighed i vandfasen over sedimentet i kajakrør til tiden 0. Genfindingen er forholdet mellem den teoretiske koncentration og den målte. Værdierne er middelværdien af 5 replica.

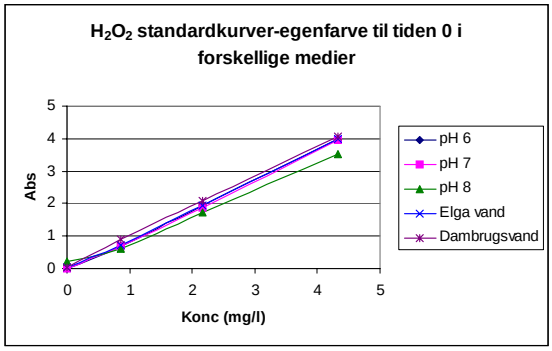
Egenfarve udvikling

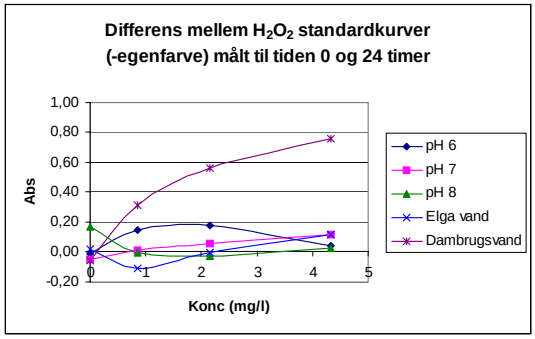
I dambrugsprøver udviklede der sig en gul farve, som vi kalder egenfarven, der interfererede med bølgelængden på de spektrofotometriske brintoveriltemålingerne. Til koncentrationsberegningerne subtraheredes egenfarvens absorption fra. Det var derfor vigtigt at undersøge betydningen af egenfarven for analyserne.

Standarderne var undersøgt for holdbarhed over 24 timer, idet der var sammenlignet brintoveriltestandarder i bufferopløsningerne, super rent vand, der var demineraliseret og filtreret (Elga vand) og dambrugsvand. I følge brintoverilte analyseforskrifterne skal

prøverne være sure. Det var ikke tilfældet, når de buffede prøver ved pH 7 og pH 8 blev analyseret, for da kunne analysereagenserne kun bringe pH ned til henholdsvis 7 og 7,5. Derfor blev der fremstillet en serie, hvor der blev tilsat ekstra syre, og da var pH 7 - og pH 8-prøverne nede på henholdsvis 3,5 og 6,5 pH. Dette havde ikke betydning for standarderne. Alle standardkurverne repræsenterer rette linier med samme hældningskoefficient, undtagen pH 8, der afviger med en mindre hældningskoefficient (Figur 43A).

Standarderne blev målt 24 timer senere, og da var der kun en beskeden forskel for prøver med vand eller buffer, derimod var der en øget differens med stigende brintoverilte-koncentration for dambrugsvand (Figur 43B).



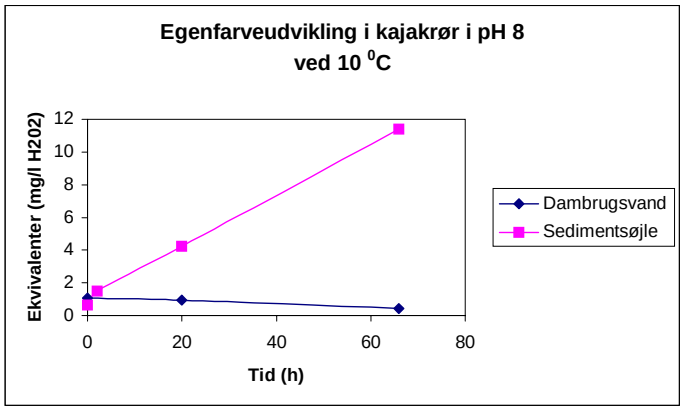


Figur 43A (tv). Brintoveriltestandardkurver hvor brintoverilten er opløst i fosfatbuffer ved pH 6, 7 og 8 samt i dambrugsvand og filtreret demineraliseret vand (Elga vand).
Figur 43B (th). Differensen mellem absorptionerne målt til tiden 0 og 24 timer senere. Egenfarven er subtraheret fra.

Egenfarveudviklingen var størst for pH 8. Over 66 timer var der en lineær udvikling af egenfarve, når der var sediment til stede med en rate på 0,1591 og en modsat rettet proces i vandfasen, hvor egenfarven reduceredes efter en lineær funktion, der udgør 6,3 % af den rate sedimentet producerede egenfarven med (Tabel 47). Sandsynligvis forløber de to processer samtidig, således at sedimentet producerede, hvad der svarede til 0,17 mg H_2O_2 ækvivalenter pr. time.

Tabel 47. Regressionsligninger for egenfarveudvikling i kajakrør ved pH 8.

Med sediment	y = 0,1591x + 0,9574	R^2 = 0,9978
Vandfase	y = -0,0101x + 1,0952	R^2 = 0,9912



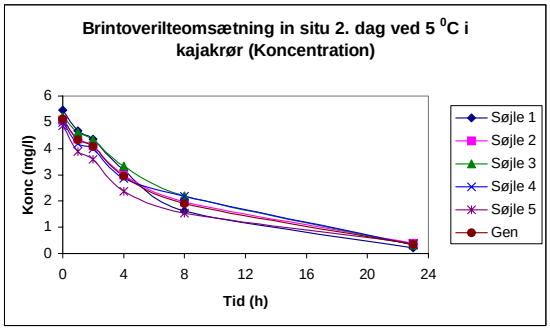
Figur 44. Egenfarveudviklingen målt som brintoverilte ækvivalenter ved pH 8 i kajakrør ved 10 ^{0}C.

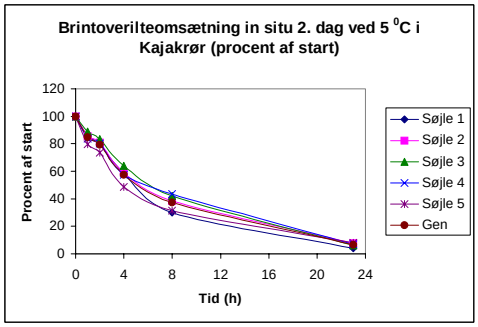
Vandet over sedimentet er blevet analyseret for jern. Der var ingen ændring af jernindholdet over tid. Humusstoffer giver ofte den samme farve som egenfarven, men det er i forbindelse med sure søer, og i kajakrørene udvikledes farven kraftigst i basisk miljø. Hvad egenfarven egentlig bestod af vides ikke.

Omsætning af brintoverilte

Brintoverilte omsættes til ilt og vand. Det er iltradikalerne i brintoverilte, der har den desinficerende effekt.

Omsætningen af brintoverilte fulgtes ved at der udtoges en prøve til tiden 0, 2, 4, 8 og 24 timer efter start tidspunktet. Et eksempel på dette er vist i Figur 45A, hvor resultaterne for omsætningen i *in situ* 2. dag ved 5 ^{0}C er vist for de enkelte rør og for gennemsnittet. For lettere at kunne sammenligne kurverne, er de enkelte rør beregnet ud fra startkoncentrationen, der var sat til 100 % (Figur 45B). Der er således tale om en normalisering. Resultaterne fra de enkelte forsøg vil blive vist som gennemsnittet for de 5 Kajakrør.



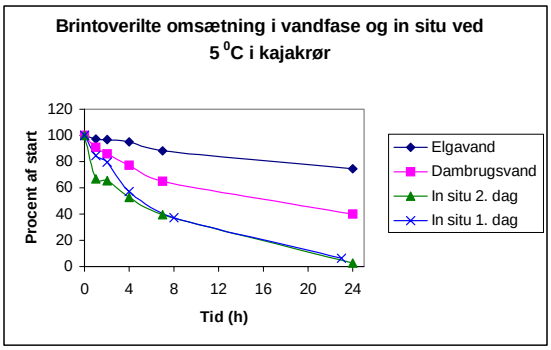


Figur 45 A (tv). Brintoveriltekoncentration i vandfasen fulgt i 24 timer i 5 kajakrør i *in situ* forsøg på 2. dagen med sediment ved 5 ^{0}C.
Figur 45 B (th). Samme serie hvor startværdien i hvert rør er sat til 100 % (Normaliseret).

Brintoverilte omsattes i *in situ* forsøgene med en hurtig initial omsætning og efterfølgende med en langsommere. Efter 24 timer er brintoverilten omsat. Regressionsanalyserne viste, at omsætningen fulgte et eksponentielt udtryk med en regressionskoefficient tæt på 1 for hele forsøgsperioden (Tabel 48). En lineær regression over de første 8 timer viste en dårligere tilpasning end den eksponentielle over 24 timer. Omsætningsraten var ca. 7 % pr. time.

Ligeledes omsættes brintoverilte i vandfasen, og efter 24 timer var der omsat 60 %, men der skete også en omsætning i det super rene vand (Elga-vand), hvor der efter 24 timer var omsat 25 % (Figur 46).

Regressionsanalysen viste at der var lige god tilpasning over 24 timer til den eksponentielle som til den lineære over de første 8 timer. Der omsattes ca. 3,6 til 4,7 % pr. time i vandfasen alt efter, om der var tale om en lineær eller en eksponentiel regression. Selv i Elga-vand skete der en omsætning på 1,2-1,6 % pr. time.



Figur 46. Brintoverilte omsætningen over 24 timer i sediment/vandfasen i kajakrør ved 5 ^{0}C. Værdierne for in situ forsøg 1er gennemsnittet af 5 replica, *in situ* forsøg 2 af 4 replica. Startværdierne er normaliseret til 100 %.

Tabel 48. Eksponentiel og lineær regression af omsætningen i *in situ* og vandfasen ved 5 ^{0}C.

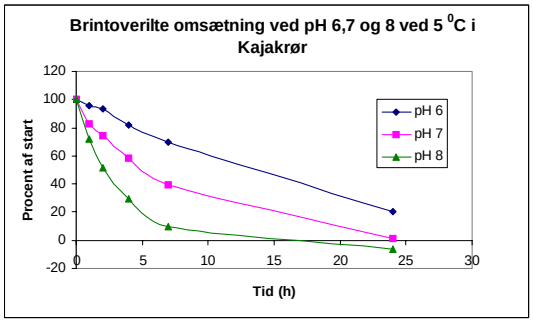
	Eksponentiel regression (0-24 h)			Lineær regression (0-8 h)		
	Eksponent	Skæring	R^2	Hældning	Skæring	R^2
Elgavand	-0,01	98,7	0,98	-1,58	99,8	0,95
Dambrugsvand	-0,04	92,4	0,97	-4,78	97,2	0,97
In situ 1. dag	-0,14	92,0	0,99	-7,23	85,2	0,80
In situ 2. dag	-0,12	96,8	1,00	-7,64	94,7	0,96

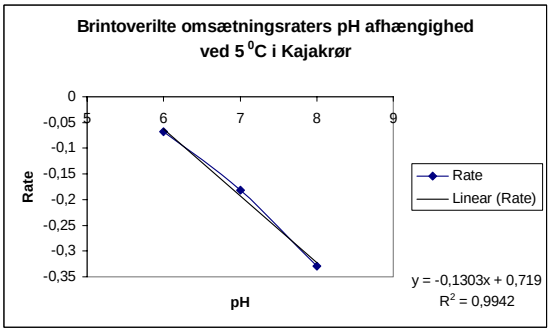
Den pH relaterede omsætning ved 5 ^{0}C

Som for *in situ* forsøgene fulgte brintoverilteomsætningen et eksponentielt forløb i hele den undersøgte periode (Figur 47). Regressionskoefficienten var nær 1, en bedre tilpasning end hvad der fandtes for den lineære regression fra 0 -7 timer på nær for pH 7, der viste et lineært forløb (Tabel 49). Der var en markant stigning i omsætningen med stigende pH, der kan beskrives med det lineære udtryk y = -0,1303x + 0,719, hvor x er tiden (Figur 47B). Omsætningsraten ændredes med 3,9 pr. pH enhed.

Tabel 49. Eksponentiel og lineær regression af omsætningen ved pH 6,7,og 8 ved 5 ^{0}C.

	Eksponentiel regression (0-24 h)			Lineær regression (0-7 h)		
	Eksponent	Skæring	R^2	Hældning	Skæring	R^2
pH 6	-0,07	105,3	1,00	-4,37	100,4	0,99
pH 7	-0,18	110,5	0,99	-8,25	94,0	0,97
pH 8	-0,33	100,9	1,00	-12,15	86,4	0,91





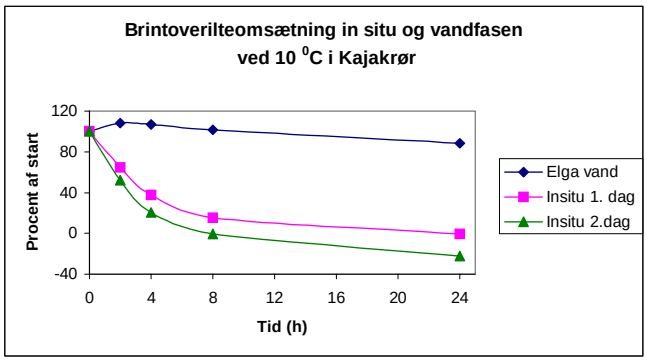
Figur 47A (tv). Brintoverilteomsætningen i fosfatbuffer fulgt over 24 timer i vandfasen over sedimentet ved 5 ^{0}C i kajakrør. Bufferen indstillet til pH 6, 7 og 8. Værdierne er gennemsnittet af 5 replica. Startværdierne normaliseret til 100 %.

Figur 47B (th). pH's betydning for brintoveriltes omsætningsrate ved 5 ^{0}C i vandfasen over sedimentet i kajakrør.

Omsætningsrater

In situ og i vandfasen ved 10 ^{0}C

Brintoverilte omsættes i *in situ* forsøgene med en hurtig initial omsætning og med tiden en langsommere. Efter 8-24 timer var brintoverilten omsat. Derfor var der også kun udført regressions beregninger for de første 8 timer. Omsætningen 2. dag var større end 1. dag, hvilket viste, at der ikke var sket nogen hæmning (Figur 48). Omsætningsraterne er meget høje, 16 % pr. time for *in situ* 1.dag og 19 % for 2. dag (Tabel 50). Der var en svag omsætning i det super rene vand med en rate på ca. 1 % pr. time.



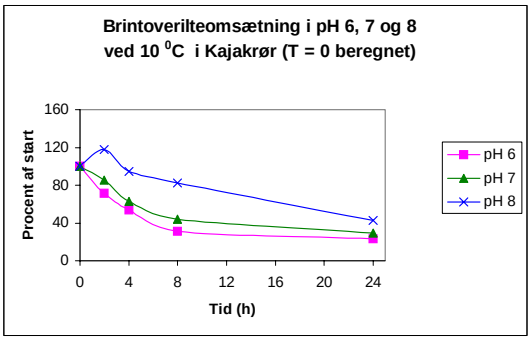
Figur 48. Brintoveriltens omsætning fulgt over 24 timer i vandfasen over sedimentet i kajakrør og i filtreret demineraliseret vand (Elga-vand). Værdierne for *in situ* 1. og 2. dag er gennemsnittet af 5 replica. Startværdierne er normaliseret til 100 %.

Tabel 50. Eksponentiel og lineær regression af omsætningen i *in situ* og vandfasen ved 10 ^{0}C.

	Eksponentiel regression (0-8h)			Lineær regression (0-8 h)		
Forsøg	Eksponent	Skæring	R^2	Hældning	Skæring	R^2
In situ 1. dag	-0,24	100,4	1,00	-15,6	98,7	1,00
In situ 2. dag	-0,40	105,04	0,99	-19,9	97,4	0,99
Elga vand (2-24h)	-0,01	110,26	1,00	-0,7	106,4	0,74

Den pH relaterede omsætning ved 10 ^{0}C

Omsætningen af brintoverilte viste en hurtig initial omsætning og med tiden en langsommere (Figur 49). Det havde været nødvendigt at anvende den teoretiske værdi til tiden 0, da opblandingen i rørene havde været ufuldstændig. Kurveforløbet for pH 6 og 7 tilpassedes bedst til den eksponentielle funktion, hvorimod regressionskoefficienten for pH 8 var lille, ca. 0,55 uanset regressionsformen.

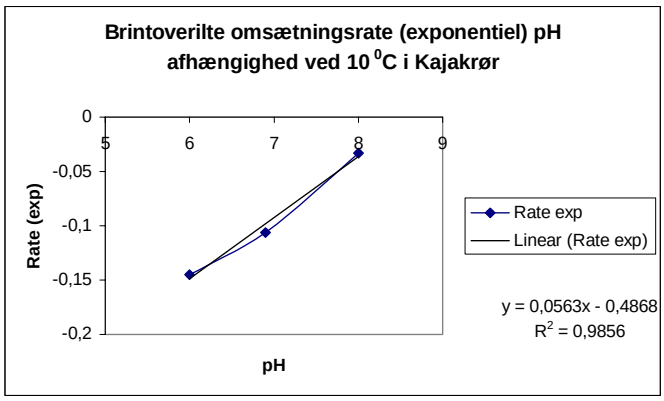


Figur 49. Brintoverilteomsætningen i fosfatbuffer fulgt over 24 timer i vandfasen over sedimentet ved 10 ^{0}C i kajakrør. Bufferen indstillet til pH 6, 7 og 8. Værdierne er gennemsnittet af 5 replica og normalisert med en startværdi på 100 %.

Tabel 51. Eksponentiel og lineær regression af omsætningen i pH 6, 7,og 8 ved 10 ^{0}C.

	Eksponentiel regression (0-8h)			Lineær regression (0-8 h)		
	Eksponent	Skæring	R^2	Hældning	Skæring	R^2
pH 6	-0,14	97,5	1,00	-11,6	98,3	0,98
pH 7	-0,11	101,0	0,99	-9,3	101,4	0,98
pH 8 (0-8h)	-0,04	109,8	0,57	-3,1	109,6	0,52

Der var et markant fald i brintoverilte omsætningen med stigende pH, der kunne beskrives med det lineære udtryk y = 0,0563x – 0,4868, hvor x er tiden (Figur 50). Omsætningsraten ændredes med ca. 6 % pr. pH enhed. Det skal dog pointeres, at såvel kurveforløbet som regressionskoefficienten for pH 8 afveg markant fra pH 6 og 7 (Tabel 51).

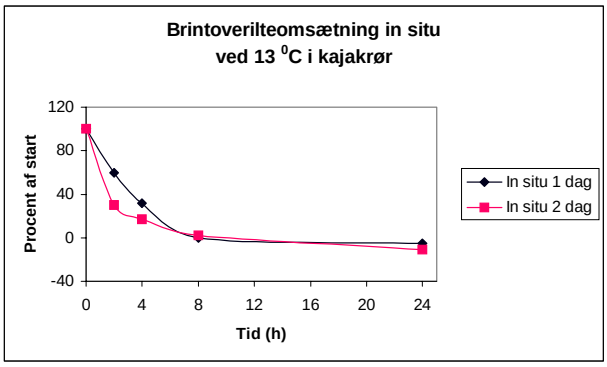


Figur 50. Den eksponentielle omsætningsrates pH afhængighed ved 10 ^{0}C i kajakrør. Koncentrationerne er målt i vandfasen over sedimentet og er gennemsnit af 5 replica. I Figuren er indsat regressionsligning for den eksponentielle omsætningsrate.

Omsætningsrater

In situ og i vandfasen ved 13 ^{0}C

Brintoverilte omsattes hurtigt over de første 4 til 8 timer, hvor det var totalt omsat. Omsætningsraten på 2. dag var større end på 1. dag (Figur 51). Omsætningen for 1. dag passede bedst til det lineære udtryk, hvor imod det 2. dag passede bedst til den eksponentielle regression. Omsætningsraten ændredes med 17-36 % pr. time for *in situ* forsøgene.

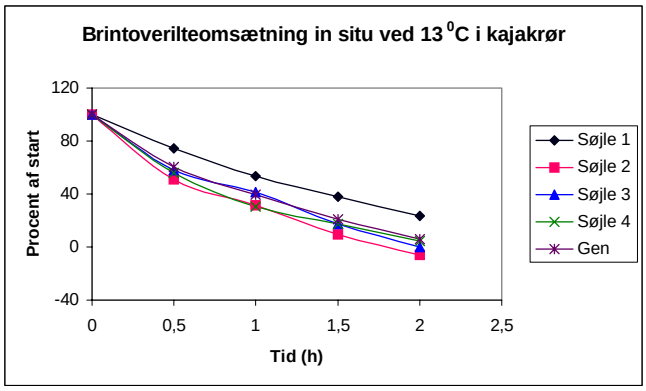


Figur 51. Brintoverilteomsætningen i 24 timer i vandfasen over sedimentet i kajakrør ved 13 ^{0}C. Værdierne er et gennemsnit af 5 replica og normaliseret til en startværdi på 100 %.

Tabel 52. Eksponentiel og lineær regression af omsætningen i *in situ* ved 13 ^{0}C.

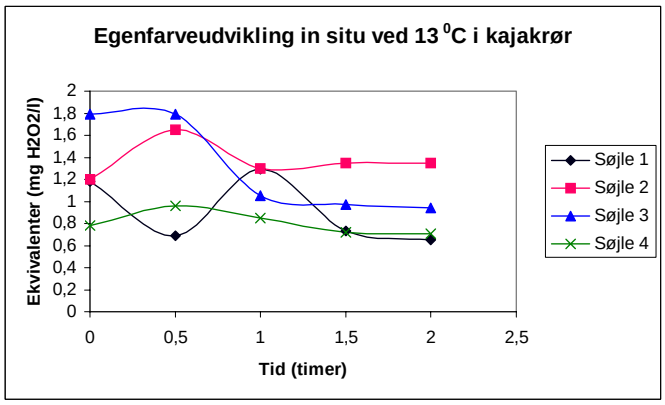
	Lineær regression (0-4 h)			Eksponentiel regression (0-8 h)		
Forsøg.	Hældning	Skæring	R^2	Eksponent	Skæring	R^2
In situ 1. dag	-17,0	97,8	0,99			
In situ 2. dag	-20,7	91,5	0,87	-0,46	92,1	0,99
		Nyt forsøg fra 0-2 timer				
In situ (0,5- 2 h)	-36,2	76,9	0,99	-1,50	153,5	0,94

Et nyt *in situ* forsøg med 4 replica blev opstillet for bedre at kunne se, hvad der skete i den initiale fase, idet der blev taget prøver for hver halve time (Figur 52).



Figur 52. Brintoverilteomsætningen i 2 timer i vandfasen over sedimentet i 4 kajakrør ved 13 ^{0}C. Startværdierne er normaliseret til 100 %. Samtidig er gennemsnittet for de 4 søjler angivet.

Koncentrationsmålingerne viste, at omsætningen i alle 4 rør var lineære fra tiden 0,5-2 timer. For at undgå opblandingsproblemer til tiden 0 var omsætningsraten beregnet for 0,5-2 timer. Den lineære regression gav en rate på 36 % pr. time (Tabel 52).



Figur 53. Egenfarveudvikling over 2 timer var målt som brintoverilte ækvivalenter i vandfasen over sedimentet i kajakrør i 2 timer. Det blev udført på in situ forsøg på 1. dag.

Egenfarveudviklingen var ligeledes fulgt i det samme eksperiment, hvor den varierede meget i starten, for efter 1 time at stabilisere sig på et niveau, der svarede til 0,6–1,4 mg brintoverilte ækvivalenter (Figur 53). Det betød, at egenfarvens andel hurtigt udgjorde en meget stor del af absorptionen efterhånden som brintoverilten blev omsat.
Af Tabel 53 fremgår det, at efter 2 timer kunne egenfarven udgøre flere hundrede procent. Det forklarede, hvorfor der i nogle grafer optrådte negative koncentrationer efter 24 timer. Det skyldes, at to meget store næsten ens tal skal subtraheres fra hinanden, og hvor brintoveriltens andel kun udgjorde en forsvindende lille del.

Tabel 53. Egenfarvens procentvise andel af brintoverilte-koncentrationen *in situ* ved 13 ^{0}C.

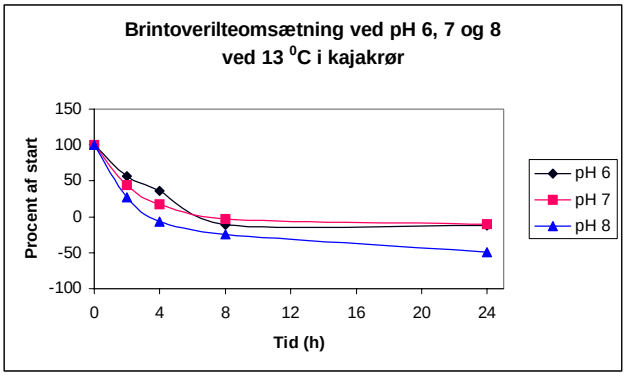
Tid (h)	Søjle 1	Søjle 2	Søjle 3	Søjle 4
0,0	19,4	21,9	35,9	13,3
0,5	15,2	58,9	61,9	29,2
1,0	39,8	75,6	50,7	47,5
1,5	31,6	264,7	110,2	70,6
2,0	45,1	-409,1	-9400,0	273,1

Den pH relaterede omsætning

Omsætningen i de buffede rør viste en stor initial omsætning de første 4 timer, hvor efter den aftog, og brintoverilten var brugt op efter 8 timer (Figur 54). Det er ikke muligt direkte at gennemføre en eksponentiel regression, hvorfor kun den lineære er vist (Tabel 54). Omsætningsraterne var 16-27 % pr. time.

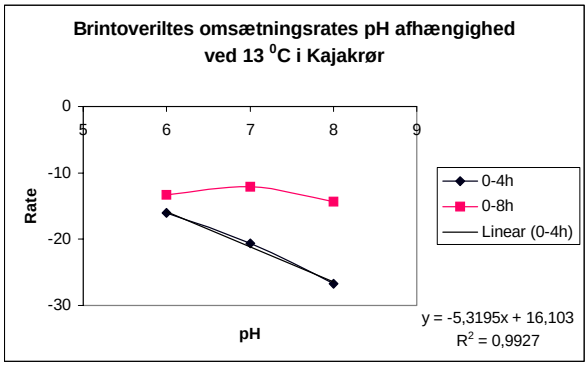
Tabel 54. Eksponentiel og lineær regression af omsætningen i pH 6,7,og 8 ved 13 ^{0}C.

	Lineær regression (0-4 h)		
pH	Hældning	Skæring	R^2
pH 6	-16,1	96,3	0,96
pH 7	-20,6	95,1	0,96
pH 8	-26,7	93,4	0,96



Figur 54. Brintoveriltes omsætning målt over 24 timer i vandfasen over sedimentet i kajakrør ved 13 ^{0}C for pH 6, 7 og 8. Der er anvendt fosfatbuffer. Startkoncentration er normaliseret til 100 %, værdierne er et gennemsnit af 5 replica.

Omsætningsratens initiale afhængighed (0-4) viste, at omsætningen steg med stigende pH efter følgende lineær regression Y = -5,1395 + 16,103 (R = 0,9927) (Figur 55). Strækkes den initiale periode til 8 timer, var omsætningen ikke afhængig af pH, hvilket viste, at den initiale fase skulle fastsættes med omhu.



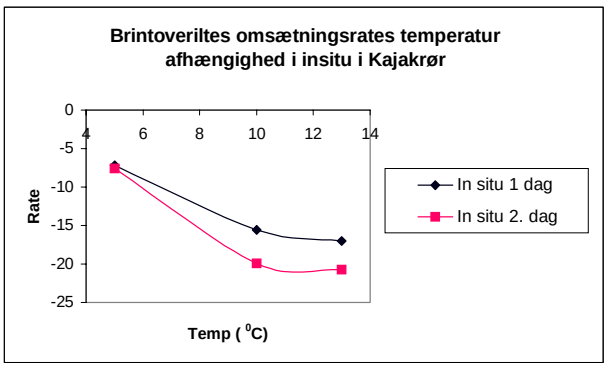
Figur 55. Brintoveriltens lineære omsætningsraters pH-afhængighed ved 13 ^{0}C i kajakrør.
Raterne er gennemsnittet af 5 replica. Raterne er bestemt for tidsintervallet 0-4 og 0-8 timer. Der er indsat regressionsligningen for raten for 0-4 timer.

Sammenfatning for brintoverilte

Omsætningsraten i vandfasen var betydende i *in situ*-forsøgene, selv i rent vand skete der en omsætning på ca 20 % af vandfasens (Tabel 55). Omsætningsraterne på 1. dag var mindre end på 2. dag, hvilket kunne indicere en øget affinitet til brintoverilteomsætning i sedimentet. For *in situ* forsøgene øgedes omsætningsraten fra ca. 7 til 20 med en temperaturstigning på 8 ^{0}C (Figur 56).

Tabel 55. Lineær omsætningsrate i procent pr. time for *in situ* og vandfasen.

	5 ^{0}C Hældning	10 ^{0}C Hældning	13 ^{0}C Hældning
Tidsinterval (h)	0-8	0-4	0-4
In situ 1 dag	-7,2	-15,6	-17,0
In situ 2. dag	-7,6	-19,9	-20,7
In situ ny (0,5-2 h)			-36,2
Vand 1. dag	- 4,7		
Elga vand	- 1,6	-0,7	



Figur 56. Brintoveriltens lineære omsætningsrates temperaturafhængighed for *in situ* forsøgene i kajakrør. De enkelte værdier repræsenterer gennemsnittet af 5 replica.

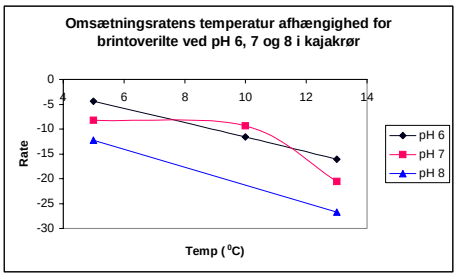
Den lineære omsætningsrates temperatur afhængighed viste, at raten ændres med en faktor 1,3-1,7 pr. grad for *in situ* forsøgene (Tabel 56; Figur 57A).

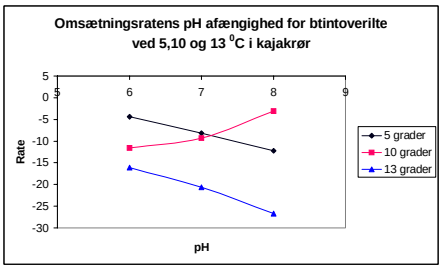
Tabel 56. Den lineær omsætningsrate i procent pr. time for pH 6, 7 og 8.

	5 ^{0}C Hældning	10 ^{0}C Hældning	13 ^{0}C Hældning
Tidsinterval (h)	0-7	0-4	0-4
pH 6	-4,4	-11,6	-16,1
pH 7	-8,2	-9,3	-20,6
pH 8	-12,2	-3,1*	-26,7

* tidsintervallet er 0-8 timer

Omsætningsraterne for pH 6, 7 og 8 øgedes med stigende temperatur (Figur 57B). Stigningsraten pr. grad var henholdsvis -1,46, -1,41 og -1,81, der var på samme niveau som for *in situ* forsøgene.





Figur 57A (tv). Omsætningsraten lineære temperaturafhængighed for brintoverilte ved pH 6, 7 og 8 i kajakrør. Omsætningen er målt i vandfasen over sedimentet og hvert punkt er et gennemsnit af 5 replica.
Figur 57B (th). Omsætningsraten lineære pH-afhængighed for brintoverilte ved 5, 10 og 14 0C i kajakrør. Omsætningen er målt i vandfasen over sedimentet og hvert punkt er et gennemsnit af 5 replica.

Omsætningsraterne ved 5 og 13 ^{0}C havde det samme forløb for pH 6 til 8 med en øget rate med stigende pH (Figur 57A). For 10 ^{0} C forsøget var det modsat med en faldende rate for stigende pH, hvilket gør det vanskeligt at konkludere noget entydigt, selv om det var vanskeligt at se, hvorfor specielt omsætningsratens pH afhængighed skulle afvige fra de 2 andre forsøg (Figur 57B). Det skal dog påpeges, at genfindingsprocenten ved 10 ^{0}C var væsentlig lavere end for de andre temperaturer. Det kan skyldes ændrede sedimentforhold ved 10 ^{0}C forsøget.

Omsætningsraternes anvendelighed for dambrugsmodellen

I dambrugsmodellen kan omsætningen følges over tid i damme og kanaler, og omsætningshastigheden indlægges som eksponent i et eksponentielt udtryk eller en hældning i et lineært udtryk. Da der i følge kajakrørforsøgene så godt som ikke fandt en omsætning sted i vandfasen, burde omsætningen være bestemt af sediment arealet og derfor være proportionel (lineært udtrykt) med dette (Tabel 57). I et dambrug, hvor indløbsvandet plasker ned i sedimentet, kan der hvirvles partikler op, der kan have indflydelse på omsætningen, og i så fald kan der forventes en vis omsætning i vandfasen, der så passede bedst med det eksponentielle udtryk.

Tabel 57. Omsætningsrater for Brintoverilte for *in situ* 1.dag til anvendelse i dambrugsmodellen.

Temperatur	Lineær		Volumen specifik	Arealspecifik	Eksponentiel
	mg/l*h	Procent af start	mg/h*l	mg/h*m^2	/h
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
14 (0-4 h)*	-0,623	-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 ^{0}C er forholdet mellem omsætningen i vandfasen og sedimentet også benyttet til beregning ved 10 og 13 ^{0}C.

ANNEKS 2.

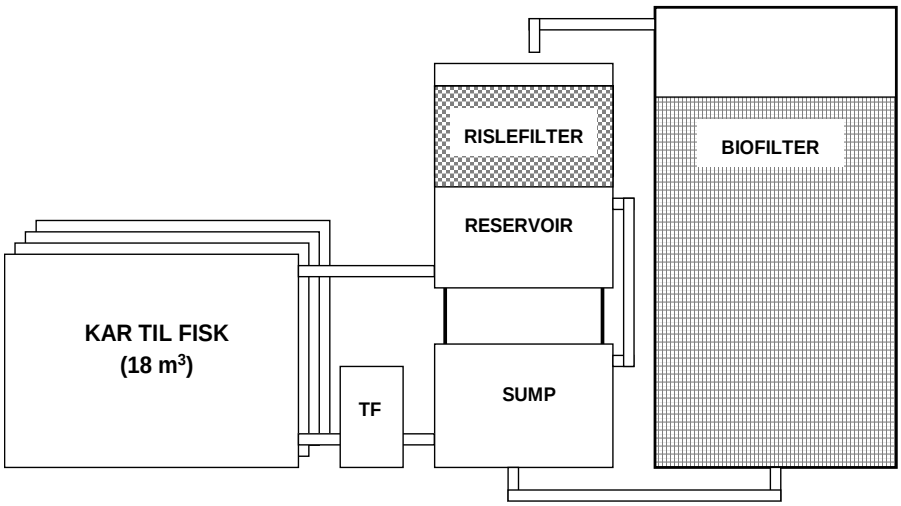
Omsætning og tilbageholdelse af hjælpestoffer i biologiske filtre

Af Lars-Flemming Pedersen & Per Bovbjerg Pedersen (DFU)

2.1 Materialer & metoder

Til undersøgelse af reduktionsrater af hjælpestoffer gennem passage af et biologisk filter blev der til forsøgene benyttet 2 separate forsøgsopstillinger ved DFU i Hirtshals. Den ene opstilling omfattede et biofilter samt et rislefilter fra et eksisterende fuldskala recirkuleret produktionsanlæg. Denne opstilling blev benyttet til bestemmelse af formaldehyds omsætning.
Den anden forsøgsopstilling bestod af 6 identiske simple recirkulerede systemer indeholdende biologisk filter. Denne opstilling blev benyttet til fastlæggelse af reduktionsrater for formaldehyd, brintoverilte, kloramin-T og kobbersulfat.

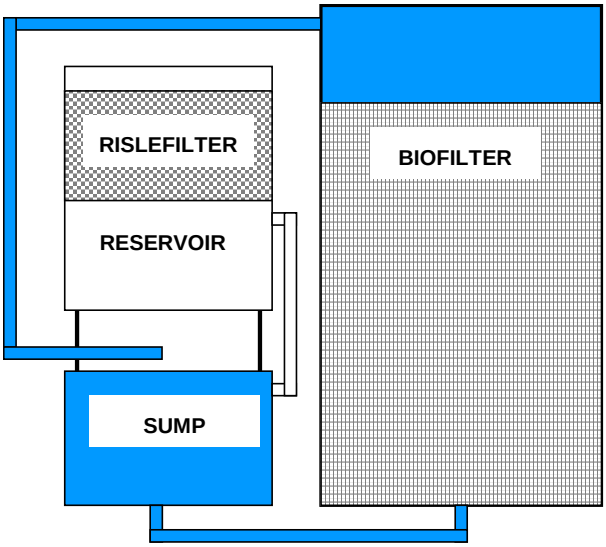
Forsøgsopstilling 1
Forsøgsopstillingen bestod af biofilter og rislefilter fra et af de nyopførte recirkuleringsanlæg i Hirtshals. Anlægget bestod af 12 parallelforbundne 1,5 m^3 opdrætskar, et tromlefilter, en pumpesump, et dykket biofilter, et rislefilter, reservoir samt tryk- og slampumpe (Figur 1). Der kom fisk på anlægget i slutningen af september 2002, hvorefter systemet over en fem ugers periode stabiliseredes og biofiltret blev koloniseret (afsnit 2.8).



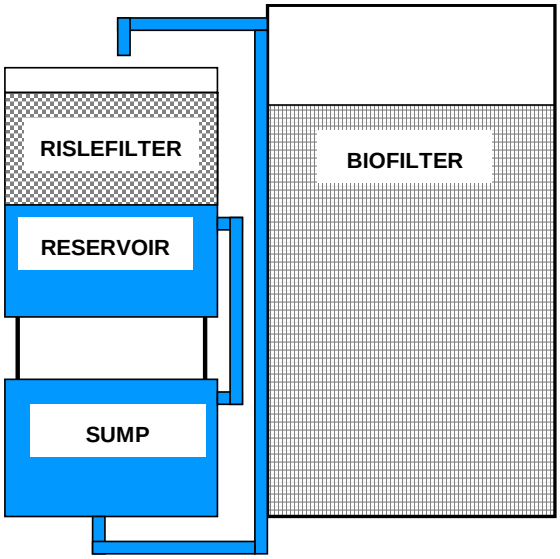
Figur 1. Skitse af forsøgsopstilling 1; recirkuleringsanlæg ved DFU-HØK (Hirtshals). Fra opdrætsenhederne ledes vandet retur, hvor det filtreres gennem tromlefiltre og via sumpen pumpes til biofiltret. Overløbsvand fra biofiltret føres over rislefiltret, og ledes tilbage til karrene. Vandudskiftning (< 5 %) sker via pumpesumpen.

Ved forsøg med omsætning af formaldehyd i biofiltret blev systemet ændret, så biofiltrets overløbsvand ledtes udenom rislefiltret og direkte i pumpesumpen, hvorfra det atter blev ført frem til biofiltret. Anlæggets øvrige komponenter blev frakoblet, og vandtilledning til karrene og fraledning fra tromlefilteret blev indstillet (Figur 2).

Ved forsøg med omsætning i rislefiltret pumpedes vand fra pumpesumpen uden om biofiltret til rislebakken, hvorefter det havnede i højdetankens reservoir, som med indbygget overløb forsynede pumpesumpen (Figur 3).



Figur 2. Forsøg med omsætning i biofilter. Etablering af lukket kredsløb (pumpesump → trykpumpe → biofilter → overløb → by-pass → pumpesump). Ved disse forsøgsbetingelser er det samlede volumen 8,5 m^3.



Figur 3. Forsøg med omsætning i rislefilter. Etablering af lukket kredsløb (pumpesump → rislefilter → højdetank → overløb → pumpesump). Ved disse forsøgsbetingelser er det samlede vol. 1,8 m^3.

Forsøgsbetingelser

Kolonisering af bio- og rislefiltret

Forsøgene med tilsætning af formalin blev påbegyndt efter, at koloniseringen af biofiltret var tilendebragt. Koloniseringen, en mikrobiel succession, der typisk forløber over 3-5 uger, blev fulgt ved at følge ændringen i kvælstofsammensætningen, fra NH_4^+ til $N0_2^-$ og NO_3^- udvikling. Da biofiltret var koloniseret medio november, blev der tilsat formalin til anlægget (hhv. 10, 20, 30 og 40 ppm formaldehyd over to uger) for at tilvænne og præge det mikrobielle samfund (afsnit 2.8). Herefter blev der udført 13 fuldskalaforsøg i perioden fra den 25. nov. 2002 til den 5. juni 2003 (Tabel 1).

Temperatur

Hovedparten af forsøgene blev afviklet ved systemtemperatur på 14,5-15 ^{0}C. Der blev afviklet fire forsøg ved lavere temperaturer (forsøg # 5-8), hvilket foregik ved forudgående nedkøling og længerevarende stabile driftsforhold (Figur 33).

Organisk belastning

Forud for samtlige forsøg var der fisk i produktionsanlægget (75-100 kg). Fiskene blev fodret dagligt med en samlet fodermængde på 1,8 kg. Produktionsbidraget blev recirkuleret med et vandskifte på < 2 m^3/døgn. I forbindelse med tømning af karrene forud for hvert doseringsforsøg blev fiskene opfanget og overført til et transportkar med beluftning og frisk vandforsyning.

Biofilter volumen
Forsøg 11-13 blev afviklet med reduceret biofiltervolumen. Dette foregik ved at tømme biofiltertanken for vand, hvorefter de 2 øverste lag bioblokke blev løsnet. Reduktionen (40 % af det aktive filtervolumen) fandt sted den 29. april 2003, umiddelbart forud for forsøg 1-11.

Tabel 1: Oversigt over formaldehydforsøg afviklet i bio- og rislefilter i forsøgsopstilling 1.

Forsøg #	Dato 2002-2003	Forsøgsopstilling	Tilsat formalin	[Formaldehyd]	Temperatur
1-1	25-28. nov.	Intakt biofilter	906,7 g	40 ppm	Ca. 15 ^{o}C
1-2	5 -8. dec.	Intakt rislefilter	192,0 g	40 ppm	Ca. 15 ^{o}C
1-3	12-16. dec.	Intakt biofilter	906,7 g	60 ppm	Ca. 15 ^{o}C
1-4	21-24. jan.	Intakt rislefilter	192,0 g	40 ppm	Ca. 15 ^{o}C
1-5	5-9. feb.	Intakt biofilter	906,7 g	40 ppm	Ca. 6 ^{o}C
1-6	17-20. feb.	Intakt rislefilter	192,0 g	40 ppm	Ca. 6°C
1-7	28. feb.-3. mar.	Intakt biofilter	906,7 g	40 ppm	Ca. 10 ^{o}C
1-8	10-14. mar.	Intakt rislefilter	192,0 g	40 ppm	Ca. 10 ^{o}C
1-9	28. mar.-1.apr.	Intakt biofilter	906,7 g	40 ppm	Ca. 15 ^{o}C
1-10	10-14. apr.	Intakt biofilter	906,7 g	40 ppm	Ca. 15 ^{o}C
1-11	29. apr.-3.maj	Red. biofilter	906,7 g	40 ppm	Ca. 15 ^{o}C
1-12	12-16. maj	Red. biofilter	906,7 g	40 ppm	Ca. 15 ^{o}C
1-13	2-5. jun.	Red. biofilter	906,7 g	40 ppm	Ca. 15 ^{o}C

Forsøgsprotokol til formalin-dosering i risle- og biofilter
Umiddelbart efter etablering af ligevægt blev der udtaget vandprøver til BI_5-bestemmelse, vandkemi og baggrundsmåling. Herefter blev der kontinuerligt tilsat en afstemt formalinmængde via en automatisk doseringspumpe over 17 minutter (~ en gennemløbsperiode; Tabel 3). Tidspunktet for doseringsophør blev defineret som t=0, og fra dette tidspunkt blev der efterfølgende udtaget vandprøver til bestemmelse af formaldehydindhold. Prøveudtagning foregik i triplika med hver 10 ml anlægsvand, som blev overført til reagensglas med plastlåg og opbevaret på køl <5 ^{o}C. Prøveudtagning foregik over 4 døgn med intensiveret prøveudtagning det første døgn. Prøver blev sendt til DMU, Silkeborg, efter forsøgsafslutning, og blev analyseret umiddelbart derefter.

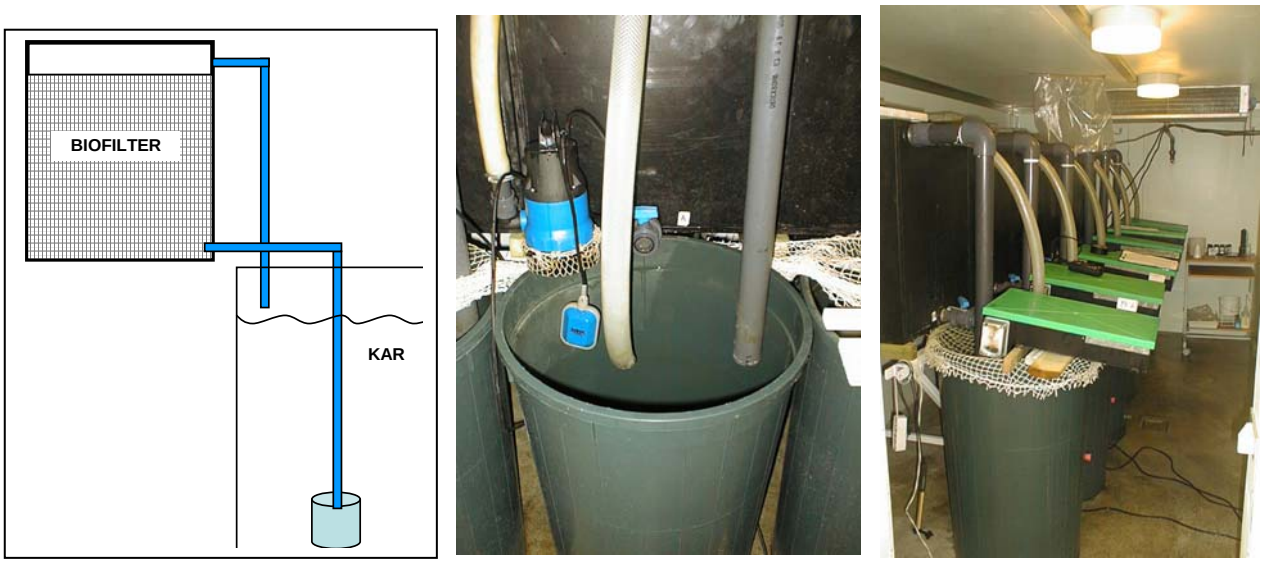
Vandkemiske parametre
Under hele forsøgsperioden (oktober 2002-juni 2003) blev der dagligt registreret vandtemperatur og pH. I opstartsperioden (koloniseringen af det nye biofilter) blev der dagligt målt nitrit, nitrat og ammonium, hvilket siden afløstes af 2-3 ugentlige målinger. NH_3/NH_4^+, NO_2^- og NO_3^- blev målt med semikvantitative testkits (Bie & Berntsen).

Iltmåling
Iltindholdet i anlægsvandet blev kontinuerligt målt i forsøgsperioden. Imellem forsøgsperioden blev produktionsvandets iltindhold (mg/l) målt ved brug af håndiltmåler (Oxyguard Handy-β). I forbindelse med doseringsforsøgene i biofiltret blev der foretaget iltmåling før og efter biofiltret. Dette foregik dels manuelt med håndiltmåler, og dels ved brug af 2 kalibrerede Oxyguard standard prober med tilhørende software (Picolog ®) til logning af data.

Bestemmelse af BI_5
Fire liter vand blev udtaget fra forsøgsopstilling ved ligevægt, til dobbelt/triple bestemmelse af organisk indhold i form af biologiske iltforbrug over 5 døgn (BI_5). Proceduren var modificeret i henhold til metodebeskrivelse i Dambrugsbekendtgørelse (DS/EN 1899-1), med tilsætning af 2,0 mg allylthiourinstof (ATU)pr.liter vandprøve. Vandprøverne blev beluftet og tempereret til 20 ^{o}C og forsigtigt påhældt 500 ml flasker. Iltindholdet blev målt med en WTW iltmåler (Model SM 325) med omrøringshætte og brug af magnetisk omrører. Flaskerne blev efterfyldt, og et glaslåg med slib blev påsat og tætsluttet. Prøverne blev indpakket i stanniol og inkuberet ved 20,0 ^{0}C i 5 døgn ± 4 timer inden de atter blev målt for iltindhold. Iltforbruget over 5 døgn blev bestemt som ændringen i iltindhold over 5 døgn, målt i mg O_2/l med et betydende ciffer. Til BI_5-bestemmelser af fortyndinger (1:2 eller 1:3) blev der ligeledes målt på fortyndingsvand efter samme procedure.

Forsøgsopstilling 2
Forsøgsopstillingen omfattede seks identiske systemer (anlæg A-F), som bestod af simple recirkulerede anlægsenheder med separate kar og up-flow fastmedie biofilter (Figur 4).

I modsætning til opstilling 1 var der ingen forfiltrering eller rislefilter. Højdetanken var dimensioneret således, at en bioblok (55·55·55cm) netop kunne kiles ned, og denne blev fastholdt i en position ved højdetankens bund.



Figur 4. Forsøgsopstilling 2. Skitse af enkelt anlæg i forsøgsopstilling (tv.) billede af opdrætskar, afmonteret pumpe samt tilbageløbsrør fra biofilteret (midt) samt hele forsøgsopstillingen med de 6 separate anlæg med båndautomater (th.).

Forsøgsbetingelser

Kolonisering og vedligeholdelse af biofiltre
Ved etablering af forsøgsopstillingen blev der til hvert anlæg overført en aktiv, koloniseret bioblok fra et eksisterende biofilter. To døgn derefter blev der til hvert kar overflyttet ca. 1,5 kg 50 grams ørreder. Ørrederne blev fodret dagligt via et automatisk

foderbånd. Som en direkte følge af i forvejen koloniserede, aktive filtre foregik ammoniumomsætningen umiddelbart efter anlæggenes opførelse.

Temperatur

Hovedparten af forsøgene blev afviklet med en systemtemperatur på 15-16 ^{0}C. Til forsøg 2-5 blev vandtemperaturen i anlæggene reduceret til 10 ^{0}C.

Organisk belastning

Til forsøg 2-1 blev der etableret en BI_5-gradient, ved at forsyne de vilkårligt udvalgte kar med hhv. 0, 4,0, 8,0, 12,0, 16,0 og 20,0 gram foder/dag. Denne gradient blev etableret over en 10 dages periode, begyndende den 12/5 2003.
Til de øvrige forsøg (2-12) blev der etableret i to grupper af BI_5-niveauerne i 3 anlæg, hhv. lav og høj indfodring. Anlæggene blev valgt vilkårligt for at undgå eventuelle temperaturgradienter. Anlæg A, B og D fik lav indfodring (7,5 gram foder/dag ~ initial indfodringspct. 0,5 %), mens anlæg C, E og F fik en høj indfodring (30,0 gram foder/dag ~ initial indfodringspct. 2,0 %).

Biofilter status

Til hovedparten af forsøgene blev der benyttet aktive, velfungerende biofiltre, som kontinuerligt blev forsynet med produktionsvand. Forud for forsøgene 2-7, 2-8 og 2-9 blev anlæg A, D, E og F tørlagt for at ændre biofiltrets status. Bioblokkene blev taget op og rengjort, og de 4 anlæg (slanger, pumpe, kar og biotank) blev skyllet. De rengjorte anlæg stod uden vand i et døgn, hvorefter de blev påfyldt med urenset produktionsvand fra anlæg B og C, samt produktionsvand fra DFU anlæg 2. Til endelig justering af volumen blev karrene efterfyldt med hanevand.

Tabel 2. Oversigt over forsøgsbetingelser med hjælpestoffer i forsøgsopstilling 2.

Forsøg #	Dato 2003	Forsøgs-opstilling	Hjælpestof	Tilsat mængde	Konc. (C_0)	Temp. ^{o}C	Øvrige parametre
2-1	21-24. maj	ABCDEF	Formaldehyd[a]	38,5 g	40 ppm	Ca. 15	BI_5
2-2	18-19. jun	A & F	Brintoverilte [b]	14,40 g	40 ppm	Ca. 15	BI_5
2-3	24-26. jun	B & C	Brintoverilte [b]	14,40 g	40 ppm	Ca. 15	BI_5
2-4	3-4. jul	ADEF	Brintoverilte [b]	28,80 g	80 ppm	Ca. 15	BI_5
2-5	7-8. aug	ABCDEF	Brintoverilte [b]	14,40 g	40 ppm	Ca. 10	BI_5
2-6	21-22. aug	ABCDEF	Brintoverilte [b]	43,20 g	120 ppm	Ca. 15	BI_5
2-7	11-12. sep	ADEF	Brintoverilte [b]	14,40 g	40 ppm	Ca. 15	Rene biofiltre
2-8	16-18. sep	ADEF	Cu_2SO_4 [c]	18,0 mg	0,05 ppm	Ca. 15	Rene biofiltre
2-9	24-25. sep	ADEF+BC	Kloramin-T [d]	8,91 g	20 ppm	Ca. 15	Rene biofiltre
2-10	15-16. okt	ABCDEF	Cu_2SO_4	18,0 mg	0,05 ppm	Ca. 15	BI_5
2-11	23-24. okt.	ABCDEF	Kloramin-T	8,91 g	20 ppm	Ca. 15	BI_5
2-12	27-28. nov	ABEF	Brintoverilte [b]	14,40 g / 28,80 g	40/80 ppm	Ca. 15	BI_5

Note: a) Tilsat som 37,5 % formaldehyd; b) tilsat i form af brintoverilteproduktet Biocare [$(Na_2CO_3)_2$; $3H_2O_2$)]; c) tilsat som kobbersulfatanhydrat ($CuSO_4$,), og d) tilsat som kloramin-T-trihydrat. Initialkoncentration (C_0) er anført for formaldehyd, BioCare, "blåsten" (kobbersulfat-dihydrat) og kloramin-T.

Forsøgsprotokol til dosering af hjælpestof i mini-biofiltre (forsøgsopstilling 2)

Ved hvert forsøg blev pumperne frakoblet, og fiskene opfanget og overført til et kar med beluftning og frisk vandforsyning. Pumperne blev atter påmonteret, og vandvolumen blev justeret til ca. 360 liter, hvorved overløbsrøret kom under vandspejlet med ophørt risleeffekt til følge.

Kort efter etablering af ligevægt blev der udtaget vandprøver til BI_5-bestemmelse, vandkemi og baggrundsmåling. Herefter blev der i hvert kar doseret en given mængde hjælpestof (Tabel 2).

Doseringen af formalin foregik over 6 minutter, mens brintoverilte, kobbersulfat og kloramin-T blev tilsat over ca. 30 sekunder. Tidspunktet for doseringsophør blev defineret som t=0, og fra dette tidspunkt blev der efterfølgende udtaget vandprøver til bestemmelse af hjælpestoffets koncentration. I forsøgsrækkerne er der generelt udtaget prøver over 2 døgn med hyppige prøveudtagninger de første 6 timer, hvorefter tidsrummet mellem udtagningerne er øget.

Prøveudtagning
Formaldehyd og kloramin-T prøver blev udtaget som dobbeltprøver på 10 ml og overført til reagensglas med plastlåg og opbevaret på isvand < 3 ^{o}C. Prøverne er analyseret umiddelbart efter forsøgsafslutning.

Kobberprøverne blev overført til reagensglas med 100 µl koncentreret salpetersyre (dobbeltprøver af 10,0 ml). Brintoverilte blev konserveret i 4A reagens ved at udtage 100 ml prøve til 10,0 ml 4A-reagens og efterfølgende opbevaret på køl.

Vandkemiske parametre
I forsøgsperioden (juni 2003- november 2003) blev der regelmæssigt målt vandtemperatur og pH. Ved doseringsforsøg blev der kontinuerlig målt vandtemperatur og pH i forbindelse med prøveudtagninger. I opstartsperioden (rekoloniseringen af det nye biofilter) blev der dagligt målt nitrit, nitrat og ammonium; efterfølgende med ugentlige målinger.

Iltmåling og bestemmelse af BI_5
Vandprøver med forventet højt BI_5 blev målt ufortyndet og fortyndet, eksempelvis 1:2 eller 1:3 med destilleret eller mikrofiltreret vand og underlagt samme procedure som nævnt ovenfor.

Tabel 3. Oversigt over forsøgsopstilling 1 (F1) og 2 (F2). Den relative biomasse er beregnet som samlet biomasse ud af systemets samlede biofiltervolumen.

Forsøgsbetingelser	Biofilter (F1)	Rislefilter (F1)	Biofilter (F2)
Pumpeflow ($l \cdot s^{-1}$)	8,2 -8,4	3,3-3,4	1-1,1
Gennemløbstid (min)	17±0,3	9±0,2	5,8±0,2
Stigehastighed ($mm \cdot s^{-1}$)	3,2	-	3,4
Biofilter volumen (m^3)	7,39 *	0,665	0,166
Biofilteroverflade (m^2)	1480	133	33,3
Samlet volumen (m^3)	8,5	1,8	0,36
Relativ biomasse ($kg/(m^3)$	10-15	-	8-12

*) Biofiltret blev reduceret med 40 % i forsøg 10,11 og 12 til 4,43 m^3; ved disse forsøg forblev den samlede volumen uændret.

2.2 Resultater af formaldehyd omsætning i biofiltre

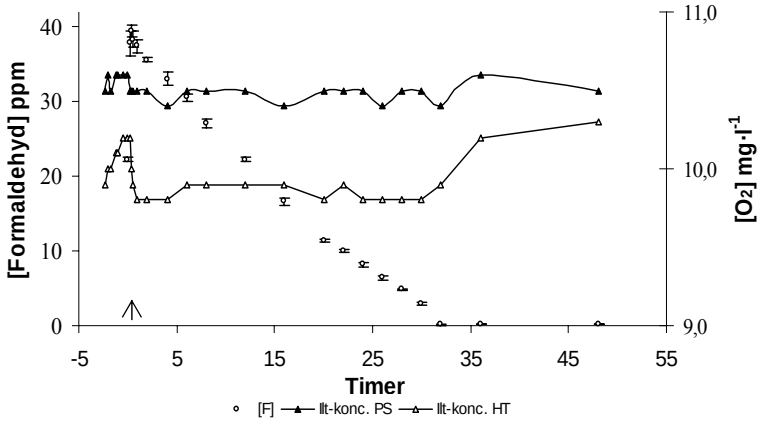
Generelt

Der blev udført ni fuldskala forsøg under forskellige forsøgsbetingelser, hvor formalin blev tilsat biofilter opstilling F1. I den anden forsøgsopstilling (F2) blev der udført seks delforsøg med formaldehyd omsætning.

Henfaldsforløbet, i form af tidsmæssige ændringer af formaldehydkoncentrationen, er karakteriseret ved at forgå umiddelbart efter tilsætning. Omsætningen af formaldehyd forløber lineært (0. ordens kinetik), dvs. at omsætningshastigheden er konstant og dermed substrat uafhængig.

Figur 5 illustrerer et typisk henfaldsforløb for formaldehyd ved recirkulering igennem et biologisk filter. Umiddelbart efter tilsætning (t=0) af formalin, svarende til 40 $mg \cdot l^{-1}$ formaldehyd i anlægget ved ligevægt, påbegyndes omsætningen af formaldehyd. Ved t= 32 timer, er den samlede formaldehydmængde omsat. Formaldehydnedbrydningen udtrykt som en hastighed (mg formaldehyd/ time), beregnes som hældningskoefficienten ($\Delta[F]/\Delta t$) i det lineære område, dvs. fra systemligevægt til [F] < 1 mg/l. Reduktionsraten for formaldehyd i Figur 5 er således 1,19 $mg \cdot l^{-1}$.

Iltkoncentrationen, målt efter biofiltret sammenlignet med iltkoncentrationen målt før biofiltret (i pumpesumpen), indikerer mikrobiel aktivitet. Forud for formaldehyd doseringen er iltkoncentrationen 10,2 mg O_2/l, og denne falder til ca. 9,8 mg O_2/l umiddelbart efter dosering. Iltindholdet er stabilt frem til 32. time, hvorefter iltniveauet vender tilbage til ca. 10,2 mg O_2/l. Tilsvarende mønster observeres ved vandets pH, som hæves > 0,1 pH enhed når formaldehydomsætningen er tilendebragt[2].

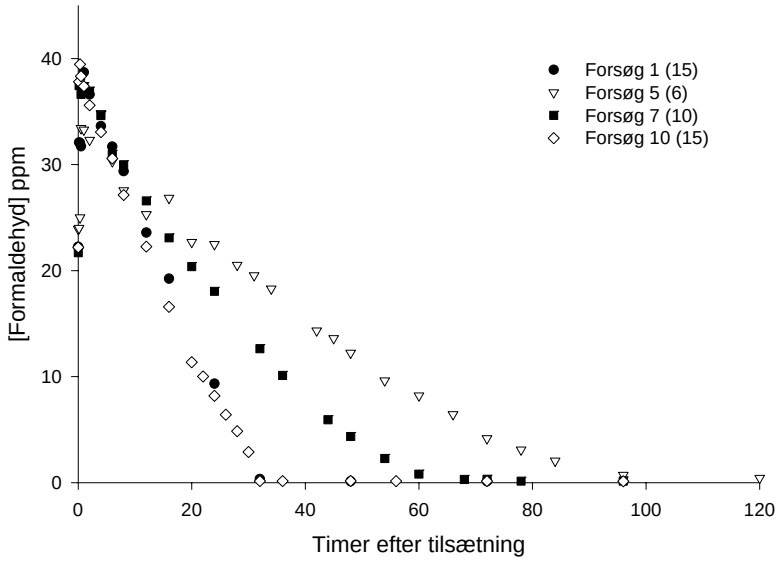


Figur 5. Eksempel på formaldehyd omsætning efter dosering i biologisk filter (F1; forsøg 10). Ved tiden t=0 (↑) er der tilsat 906,7 g formalin (37,5 % formaldehyd), svarende til en initial koncentration på 40 mg/l. Formaldehyd koncentrationen (O) er angivet som middelværdi ± st.afv. Iltkoncentrationen (mg $O_2 \cdot l^{-1}$) er målt i pumpesumpen (▲) og i vandfasen over bioblokkene (Δ), hhv. før og efter biofiltret. For øvrige forsøgsbetingelser, se Tabel 1. Lineær regression i intervallet t= {0,5-32}: y=37,3 – 1,194X; R^2= 0,993.

[2] Det bemærkes, at formaldehyd interfererer med traditionel ammonium-test kit (eks. Merck 1.11117.0001.). Tilstedeværelsen af formaldehyd (> 0,5 ppm.) giver på få minutter et kraftigt farveudslag og deraf fejlagtig indikation af øget ammoniumindhold. Farvereaktionen optræder ikke når formaldehydmængden er opbrugt.

Temperaturafhængig omsætning

Figur 6 viser henfaldsforløbet for formaldehyd fra 4 tilsvarende fuldskala forsøg (Tabel 1). Her er der til hvert forsøg doseret 906,7 gram 37,5 % formalin, svarende til en nominel koncentration på 40,0 mg formaldehyd pr.liter ved en volumen på 8,5 m^3. Figur 6 viser, at varigheden for en fuldstændig omsætning af formaldehyd ligger mellem 30 og 96 timer. Omsætningshastighederne er positivt korreleret med vandtemperaturen med en temperaturfølsomhed - Q_{10} - i størrelsesordenen 3,6[3].



Figur 6. Resultater fra fire formaldehydforsøg afviklet i fuldskala biofilter i perioden oktober 2002 - juni 2003. Graferne viser henfaldsforløbet ved doseringsforsøg med forskellig vandtemperatur (angivet i parentes) forud for og under forsøget. Hvert datapunkt angiver middel koncentrationen af formaldehyd ($mg \cdot l^{-1}$) baseret på tredobbeltbestemmelser. For yderligere detaljer, se afsnit 2.1.

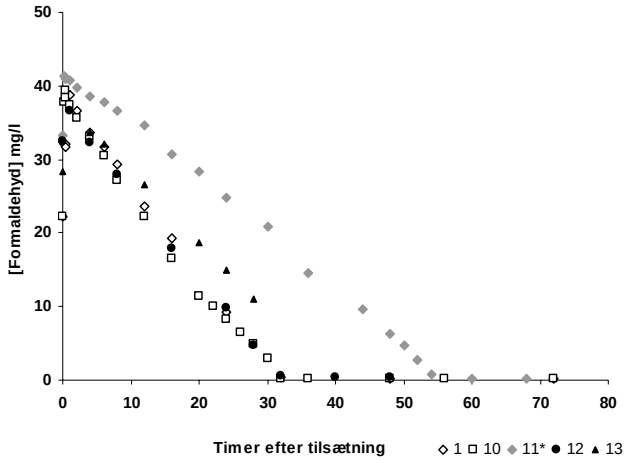
Resultaterne fra forsøg 1 og 10 (Figur 6) er fremkommet ud fra enslignende forsøgsbetingelser med et intakt biofilter og viser, at formaldehyd omsættes efter 30-32 timer.

Betydning af biofiltrets aktive overflade

Til sammenligning hermed viser grafen for forsøg 11 (Figur 7), der er baseret på henfaldsforløb umiddelbart efter 40 % reduktion i biofilter materialet, at henfaldstiden forlænges tilsvarende. Forsøg 12 og 13 (Figur 7 og 8) er udført med samme biofilter overflade som ved forsøg 11, men koloniseringsperioden efter har været væsentligt forlænget, hvorved en ny systemligevægt er opnået. I disse to forsøg opnås henfaldstider på 34-40 timer i samme størrelsesorden som det samlede omsætningsforløb for intakte filtre.

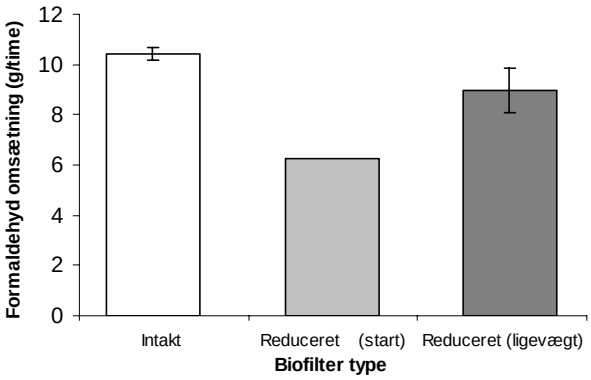
Forsøg 9 afviger med en lavere omsætningshastighed (12A), sammenlignet med forsøg ved tilsvarende forsøgsbetingelser (forsøg 1 og 10), hvilket sandsynligvis kan tilskrives det faktum, at anlæggets vandtemperatur blev hævet fra ca. 10 ^{0}C til forsøgstemperaturen på 14,5 ^{0}C på forholdsmæssigt kort tid, og at systemligevægten ved forsøgsstart derfor ikke var indtruffet.

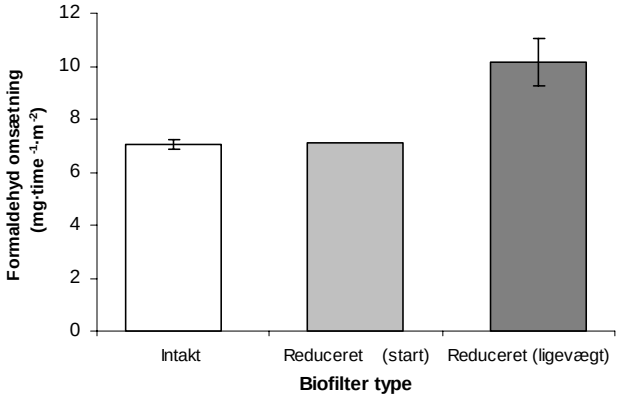
[3] Q10 bestemmes som $R_T/R_{(T-10)}$; , eller som Q10= $(R2/R1)^{10/(T2-T1)}$.



Figur 7. Resultater fra 5 formaldehydforsøg afviklet i fuldskala biofilter i perioden oktober 2002 - juni 2003. Graferne viser henfaldsforløbet fra doseringsforsøg med forskellig biofiltervolumen. Åbne symboler angiver middelværdi fra omsætning i intakt biofilter (forsøg 1 og 10); grå symboler henfører til forsøg 11 som udførtes umiddelbart efter reduktion af biofilter overfladen. Mørke symboler indikerer middelværdier fra forsøg 12 og 13 som er afviklet mindst 2 uger efter reduktionen af biofilter overfladen. Alle forsøg er afviklet ved vandtemperatur på ca. 14,5 grader C forud for og under forsøget. Hvert datapunkt angiver middelkoncentrationen af formaldehyd ($mg \cdot l^{-1}$) baseret på tredobbeltbestemmelser. For yderligere detaljer se afsnit 2.1. samt Tabel 1.

Der blev i de seks forsøg ved vandtemperatur > 14 ^{0}C ikke fundet signifikante sammenhænge mellem omsætningshastigheden (V) og anlægsvandets BI_5 ved ligevægt umiddelbart forud for dosering. De observerede sammenhænge mellem biofiltrets overflade, den overfladespecifikke omsætning (SR) og betydning af kolonisering, indikerer imidlertid, at organisk belastning pr. kvadratmeter overflade kan være en positiv betydende faktor for formaldehydomsætningen.





Figur 8. Ratekonstanter estimeret ud fra omsætningshastighed og anlægsvolumen ved forskellige biofilter volumen; Figur A angivet i samlet formaldehydomsætning i mg/time.
Figur 9. Angiver overfladespecifik omsætning i $mg/l/m^2$. Se Figur 7.

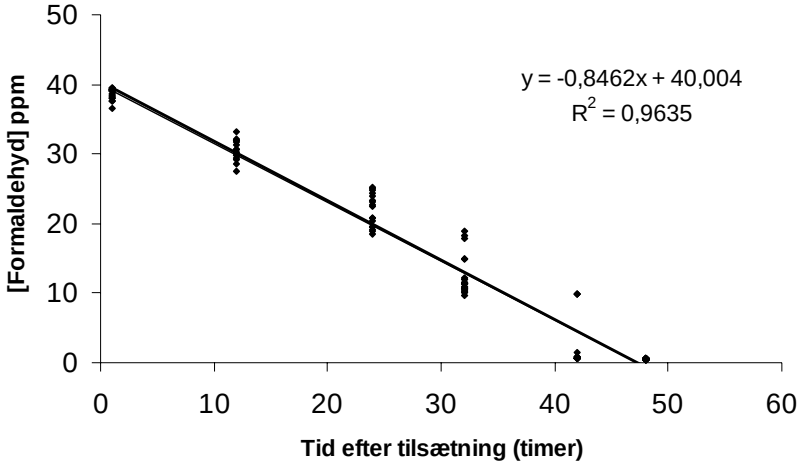
Betydning af doseringsmængde

Formaldehydomsætningen ved 60 ppm. dosering blev undersøgt ved forsøg 3, hvoraf analyserne imidlertid gik tabt pga. henfald. Ud fra semikvantitative tests (se fodnote 1) og registrering af ΔO_2 og ΔpH blev tidsrammen for total formaldehydomsætning vurde-

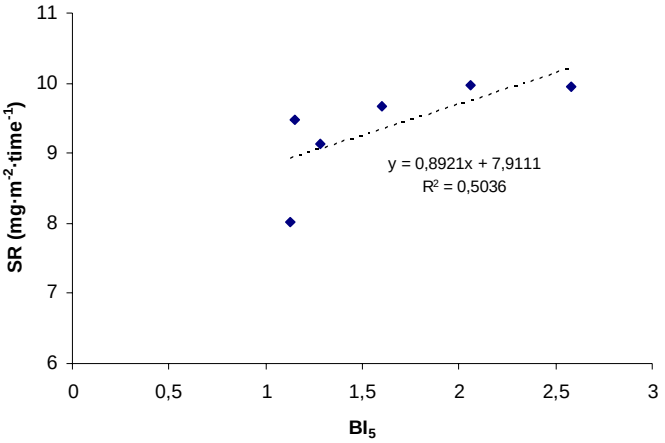
ret til at være ca. 50 timer. Dette indikerer, at 60 ppm ikke påvirker biofiltrets aktivitet negativt, og at omsætningshastigheden er i samme størrelsesorden som ved tilsvarende forsøg udført med 40 ppm dosering. Der er således ikke tegn på, at omsætningshastigheden påvirkes af substratkoncentrationen i 40-60 ppm intervallet.

Betydning af indhold af organisk materiale (BI_5) – undersøgt i opstilling F2
Formaldehyd omsætning ved forskellig BI_5 blev undersøgt ved seks delforsøg i opstilling 2. I ti dage forud for forsøgene blev anlæggene tildelt forskellige daglige fodringsmængder fra 0 til 20 gram/dag, hvilket skabte et BI_5 interval fra 1,1 til 2,6 mg $O_2 \cdot l^{-1}$. Der blev tilsat 38,4 g formalin ($C_{0[formaldehyd]}$ = 40 ppm) til hvert af de seks anlæg med efterfølgende prøveudtagninger. I fem af de seks anlæg var formaldehyd fuldstændig nedbrudt efter 42 timer, med et lineært henfaldsforløb. Omsætningsraterne (i ppm / time), estimeret fra lineære regressions-analyser, var mellem 0,869 og 0,936 mg formaldehyd i timen.

I anlæg A (anlægget uden fodertildeling 9 dage forud for forsøg) blev formaldehydkoncentration ved t=42 timer målt til 9,8 mg $\cdot l^{-1}$, og ved efterfølgende prøveudtagning (t=48) var koncentrationen < 1,0 mg $\cdot l^{-1}$. Omsætningsraten i anlæg A var 0,76 mg formaldehyd pr. time, hvilket var marginalt lavere end omsætningsraterne i forsøg E og F, hvor der var højst omsætning, og BI_5 ($0,05 < p < 0,10$).



Figur 10. Resultater fra seks delforsøg i forsøgsopstilling F2 ved forsøgstemperatur på 15-16,5 grader C. Til hver forsøgsopstilling er der tilsat 38,5 gram 37,4 % formalin til tiden 0, hvorefter der er udtaget prøver til bestemmelse af restkoncentration og omsætningshastighed. Omsætningshastighederne fra de seks forsøgsserier ligger fra 0,76 til 0,93 mg formaldehyd i timen, og er ikke signifikant forskellige.



Figur 11. Angiver sammenhæng mellem indhold af organiske stoffer (målt som biologisk iltforbrug over fem døgn; BI_5) og biofiltrets overfladespecifikke omsætning af formaldehyd, udtrykt i mg omsat formaldehyd pr m^2 pr. time. Forsøgene er udført ved ca. 16 grader C. Den positiv sammenhæng (SR=7,91 mg formaldehyd + 0,8921·BI_5) er ikke signifikant (p=0,114).

Der er en positiv sammenhæng mellem BI_5 og nedbrydningshastigheden af formaldehyd i nærværende forsøg (Figur 11), om end denne ikke er signifikant (p=0.114). Sammenhængen mellem BI_5 (hvor X angiver BI_5 i mg O_2/l over 5 døgn) og overfladespecifik formaldehyd omsætning ved 16 ^{0}C kan således beskrives:

$$SRR = 7{,}9 + 0{,}89 \cdot XBI_5, \qquad (1)$$

Den overfladespecifikke omsætningsrate for formaldehyd i minianlæggene ligger i størrelsesordenen fra 7,2 til 10,2 mg·m^{-2}·$time^{-1}$ (Figur 9). Figur 12 viser reduktionsraterne (SRR; i mg·m^{-2}·$time^{-1}$) fra samtlige formaldehyd forsøg udført i biofiltre. Ud fra disse beregnede værdier benyttes følgende ligning til beskrivelse af sammenhængen mellem temperatur og overfladespecifik formaldehyd omsætning:

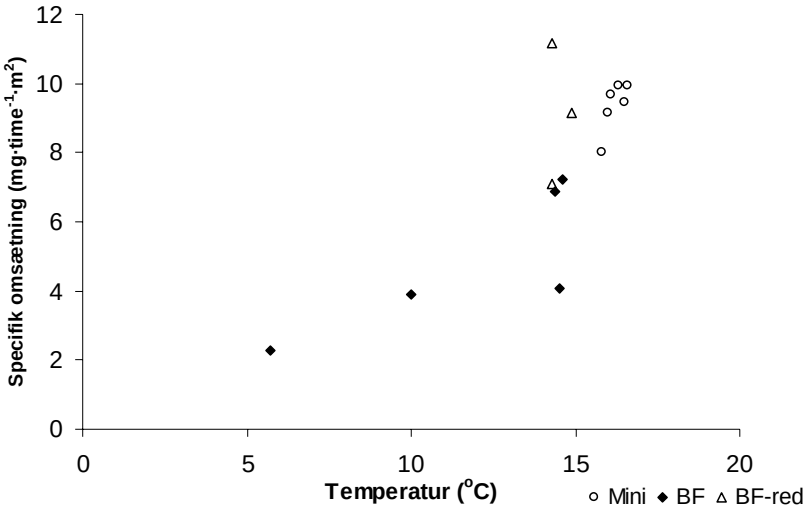
$$SRR = -2{,}6 + 0{,}72 \cdot X\ ^oC \quad (\text{gældende ved } T > 4\ ^oC)^4 \qquad (2)$$

eller

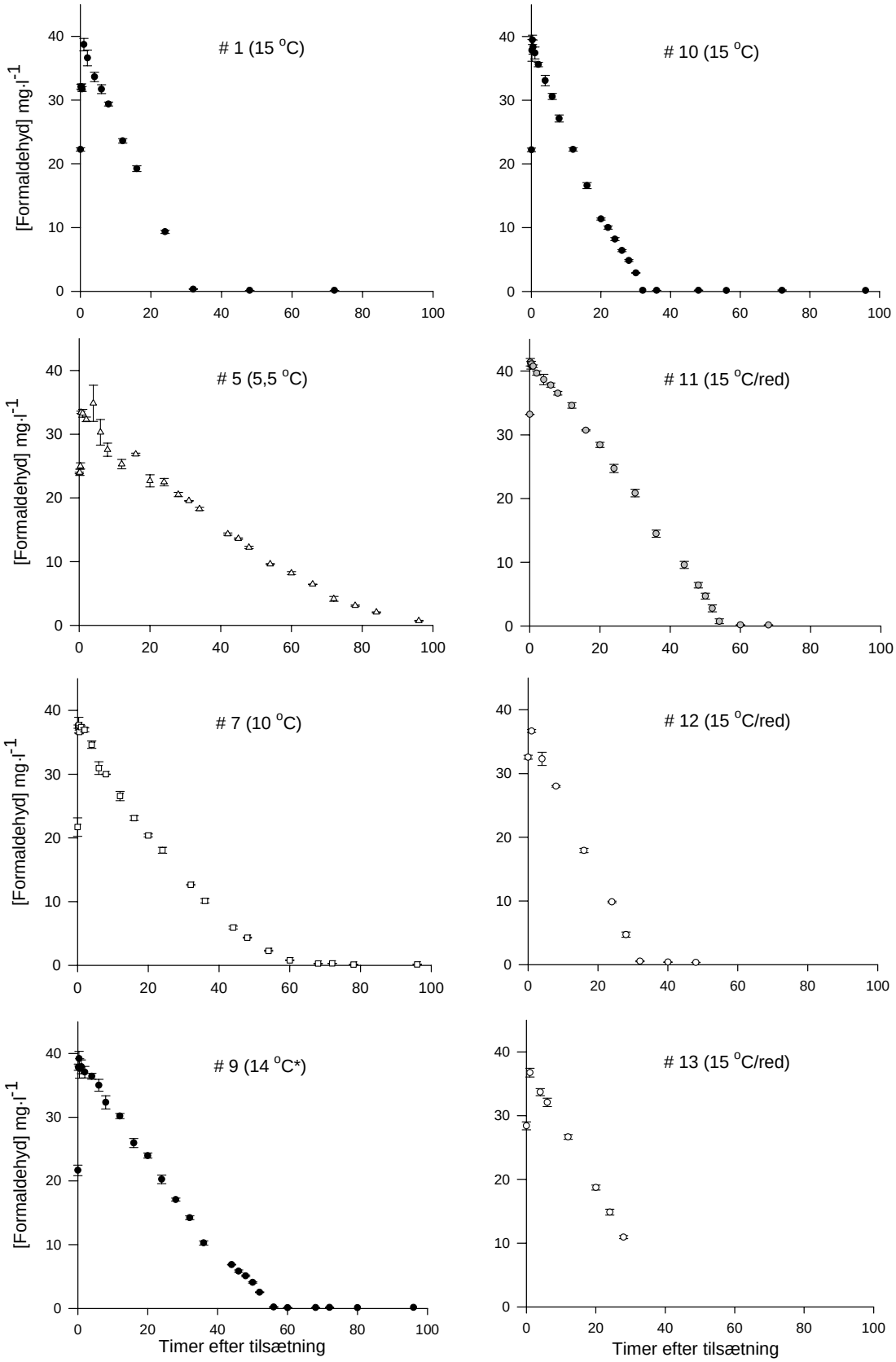
$$SRR = 1{,}02e^{0{,}136XC}\ (\text{- forsøg 9: } 1{,}05e^{0{,}137XC}) \qquad (3)$$

hvor SRR angiver formaldehydomsætning i mg·m^{-2}·$time^{-1}$, ved x ^{o}C.

[4] Ved lineær regression med b=0, fås SRR= 0,55·X ^{0}C



Figur 12. Overfladespecifik formaldehyd omsætningshastighed ($mg \cdot m^{-2} \cdot time^{-1}$) med reduktionsrater fra forsøg udført ved 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 ($SR= 0{,}55 \cdot X^{o}C$; $R^2= 0{,}61$) eller eksponentielt ($SR= 1{,}02e^{0{,}136xC}$; $R^2=0{,}78$).

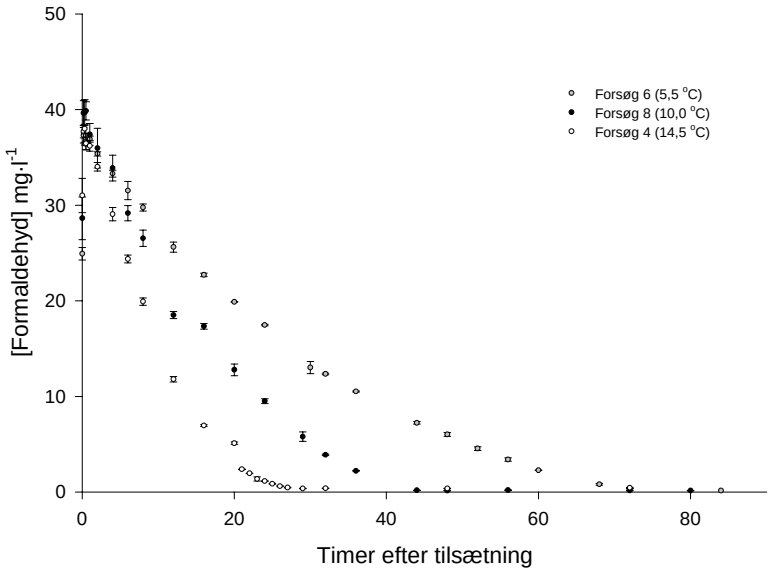


Figur form 2: Henfaldsforløb af formaldehyd ved recirkulering gennem biofiltre ved forskellig forsøgstemperatur og biofiltervolumen. De enkelte datapunkter angiver middelkoncentrationen ± st.afv. af formaldehyd (triplikate bestemmelser) ved et givent tidsrum efter dosering af 906,7 g formalin (37,5 %) til forsøgsopstilling F1.

2.3. Resultater af formaldehyd omsætning i rislefiltre

Temperaturens betydning for formaldehyd omsætning
Der blev udført fire fuldskala forsøg med tilsætning af 192,0 g formalin til rislefiltre (Tabel 1). Figur 13 viser henfaldsforløbet fra forsøg 4, 6 og 8, udført ved forsøgstemperatur på hhv. 14,0, 9,5 og 5,5 ^{0}C. Som ved forsøgene i biofiltre 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 ^{0}C.

Til forskel fra formaldehyds tilnærmelsesvis lineære henfaldsforløb ved passage gennem biofiltre, elimineres formaldehyd i rislefiltret tilnærmelsesvis eksponentielt (1. ordens kinetik). I de tre nævnte forsøgsserier 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 13. Henfaldsforløb af formaldehyd ved recirkulering gennem rislefilter ved forskellig forsøgstemperaturer. De enkelte datapunkter angiver middelkoncentrationen af formaldehyd (n=3) for en given tid efter dosering af 192,0 g formalin (37,5 %) 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 omsætningsrate (i mg formaldehyd /m^2/time) i rislefiltret kan beskrives ved

$$SRR= 5{,}06e^{0{,}105X} \qquad (4),$$

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

Fordampningsraten er ikke yderligere beregnet ved f.eks. ekstrapolation af SRR, baseret på temperatursammenhænge i biofiltre, idet det mikrobielle aktivitetsniveau ikke kan forventes at være identisk i de to filtertyper.

Konklusion

Forsøgsafviklingen i både fuldskala biofiltre og miniature biofiltre viste, at der sker en fuldstændig nedbrydning af formaldehyd, som påbegyndes umiddelbart efter tilsætning. Nedbrydningsforløbet er kendetegnende ved at være retliniet (0. orden), dvs. med en konstant omsætningshastighed under hele forløbet. Omsætningshastigheden er temperaturafhængig (Q10) og positiv korreleret med den samlede tilgængelige biologiske overflade. Forsøgene indikerer, at omsætningshastigheden ikke påvirkes signifikant af doseringsmængde og organisk stofindhold ved moderat stofbelastning (BI_5 fra 1,1 til 3,0 mg O_2). Ved enslignende forsøgsbetingelser (14-16 ^{o}C) blev der målt overfladespecifikke reduktionsrater på omtrent 10 mg formaldehyd pr. m^2 i timen.
Dette forhold, samt det faktum, at forsøgene omfatter en række replica, giver anledning til at understrege betydningen af biofilmens overflade som en afgørende faktor. Biofiltrets tilstand og ligevægt (afhængigt af perioden forud for dosering) er ligeledes illustreret ved forsøg 9 og 11, idet der her er tale om målinger, hvor biofiltret ikke er i ligevægt. Sammenlignes den laveste SRR (4,09) med den højeste SRR (11,15) ses det, at spændet er på 2,7. Såfremt den laveste værdi undlades, jf. biofiltrets tilstand ved forsøgsstart, ligger de øvrige SRR ved forsøg ved 14,3-16,1 ^{o}C med en middelværdi på 8,88 ± 0,44 mg formaldehyd $m^{-2}time^{-1}$ (n=11).

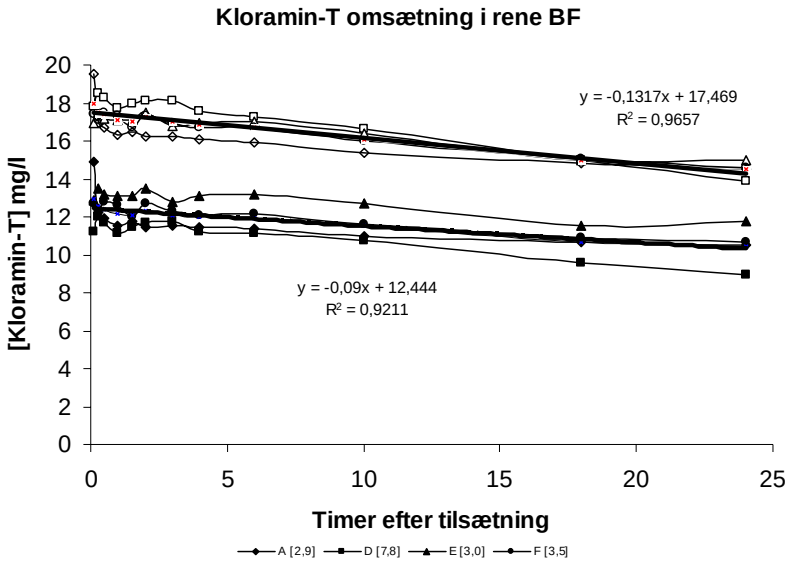
Omsætningen af formaldehyd i biofiltre blev målt indirekte som et øget iltforbrug umiddelbart efter tilsætningen. I flere forsøg er det således dokumenteret, at fald i iltindhold (iltforbruget) stemmer overens med den beregnede støkiometriske mængde, der indgår i omsætning af formalin.

Forsøgene med tilsætning af formalin i rislefilter viser ligeledes, at formaldehyd koncentrationen aftager umiddelbart efter tilsætning. Omsætningsforløbet over rislefiltre er af en anden karakter (kurvelineær) i forhold til forsøgene i biofiltrene, idet hastigheden her aftager som funktion af koncentrationen (1. orden). Kurveforløbet er ensartet for forsøgene, afviklet ved forskellige temperaturer, om end ratekonstanten er stærkt temperaturafhængig. Den temperaturafhængige, specifikke omsætningsrate (omsat formaldehyd i $mg \cdot time^{-1} \cdot m^{-2}$) kan ikke umiddelbart kvantificeres, idet fordampningen af formaldehyd sandsynligvis bidrager til den samlede omsætning. Såfremt den temperatur korrigerede SRR for formaldehyd omsætning i biofiltrene benyttes ($SRR = 1{,}05e^{-0{,}137XC}$), kan det beregnes, at fordampningen bidrager med 50-60 % af den samlede formaldehyd elimination i rislefiltret.

2.4. Resultater af kloramin-T omsætning i biofiltre

Tilsætning af kloramin-T til anlæg med nyt/rent biofilter (Forsøg 2-9; Tabel 2)
I anlæg med rene bioblokke (ADEF) blev der tilsat 8,91 gram kloramin-T-trihydrat svarende til en teoretisk ligevægtskoncentration på 20 ppm kloramin-T. Figur 14 viser de målte analyseværdier (rådata) samt værdier, korrigeret for henfald fra tiden efter tilsætning og frem til analyse.

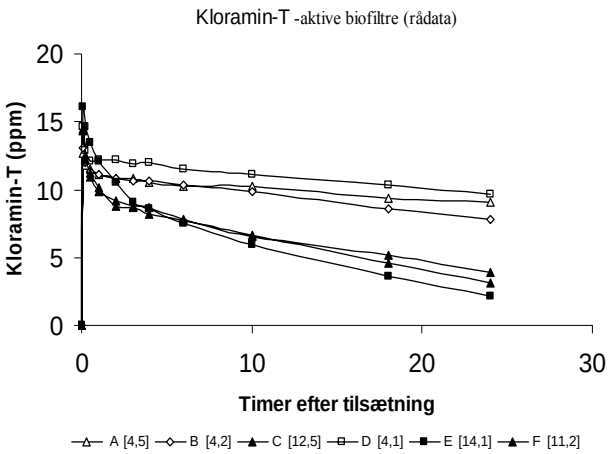
Kloramin-T mængden reduceres fra ca. 18 ppm til 13 ppm fra prøveudtagning til analyse, hvorimod henfaldsforløbet (hældningen) ikke ændres markant. Umiddelbart efter tilsætning er kloramin-T koncentrationen i vandfasen ($[kl\text{-}T]_{aq}$) mellem 16,9-19,4 mg kloramin-T pr. liter, svarende til en momentan reduktion på 3-16 %. Der sker herefter en reduktion af ($[kl\text{-}T]_{aq}$) som funktion af tiden, med lineære ratekonstanter fra 0,054 til 0,116 mg Kloramin-T/l i timen (rådata), og 0,093-0,186 mg kloramin-T/l i timen ved korrigerede værdier. Anlæggenes BI_5-indhold spænder fra 2,9 til 7,8 mg O_2/l, og forsøgene indikerer en signifikant positiv korrelation mellem omsætningshastigheden og BI_5.

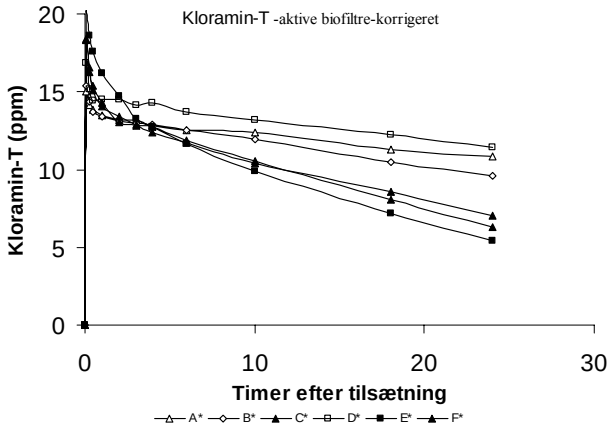


Figur 14. Koncentration af kloramin-T i vandfasen ved 20 ppm dosering til fire anlæg med rene biofiltre. Lukkede symboler angiver målte værdier, mens åbne symboler angiver værdier korrigeret for henfald fra prøveudtagning til analysetidspunkt. Tal i parentes ved symbol angiver organisk stofindhold målt som BI_5.

Tilsætning af Kloramin-T til anlæg med aktive biofiltre (Forsøg 2-11; Tabel 2)
Forsøgsserien omfatter seks aktive biofilter anlæg, tre med lavt BI_5 indhold [4,1-4,5 mg O2/l] og tre med højt BI_5 indhold [11,2-14,5 mg O_2/l] forud for kloramin-T tilsætning. Fælles for forsøgene aftog kloramin-T koncentrationen umiddelbart efter tilsætning, og var efter 24 timer væsentlig reduceret i forhold til den teoretiske ligevægtskoncentration på 20 mg kloramin-T/liter (Figur 15). Henfaldsforløbet er ensartet inden for de 2 grupper med lavt og højt organisk stofindhold. Sammenlignes grupperne, er der derimod er markant forskel i omsætningshastigheden (lav BI_5: 0,140 ± 0,01 mg Kloramin-T /liter i timen; høj BI_5: 0,374 ± 0,07 mg Kloramin-T /liter i timen).

Nedbrydningshastigheden, angivet som lineær reduktionsrate, er signifikant positiv korreleret med BI_5. Figur 15 angiver rådata, mens Figur 16 viser korrigerede værdier mht. henfald efter prøveudtagning. Ved sidstnævnte ses momentane reduktioner i størrelsesordenen 8-30 %, en anelse højere i forhold til kontrolforsøget.





Figur 15 og 16. Kl-T henfaldsforløb i aktive biofiltre med lav (åbne symboler) og høj (lukkede symboler) BI_5. Værdier angivet i parentes ved symbol i mg O_2/l. Figur 15 viser målte værdier, mens Figur 16 angiver henfaldskorrigerede værdier. Teoretisk ligevægtskoncentration er 20 ppm i 360 liter.

Tabel 4 viser blandt andet, at halveringstiden[5] i anlæg med højt organisk stofindhold er væsentlig mindre i forhold til anlæg med lav BI5 (hhv. ca. 15 og 60 timer).

Tabel 4. Reduktionsrater (middelværdi fra triplikatforsøg) for kloramin-T gennem aktive biofiltre ved 15-16 ^{0}C. De angivne værdier er baseret på regression af data fra tiden t= 30 min. til t= 24 timer efter kloramin-T tilsætning og angives som mg kloramin T/liter/time. Målte værdier repræsenterer rådata, mens korrigerede data er beregnet under hensyntagen til omsætningsbidrag i perioden fra prøveudtagning til analyse. Bemærk reduktionsraterne angives i ppm/time, hvor det samlede vandvolumen er 360 liter.

Forsøgsparameter	Lineær regressions koef.		Eksponentiel regressions udtryk	
	Målte værdier	Korr. data	Målte værdier	Korr. data
Lav BI_5	0,115	0,140	$11{,}57e^{-0{,}011}$	$13{,}95e^{-0{,}011}$
Høj BI_5	0,332	0,375	$10{,}94e^{-0{,}052}$	$15{,}07e^{-0{,}037}$

Forsøgsparameter	Reduktionshastighed (mg Kloramin-T/time)		Eksponentiel regressions udtryk	
	Målte værdier	Korr. data	Målte værdier	Korr. data
Lav BI_5	41,2	50,3	$4165e^{-0{,}011}$	$5021e^{-0{,}011}$
Høj BI_5	119	135	$3938e^{-0{,}052}$	$5424e^{-0{,}037}$

Sammenhæng mellem BI_5 og reduktionsraten af kloramin-T

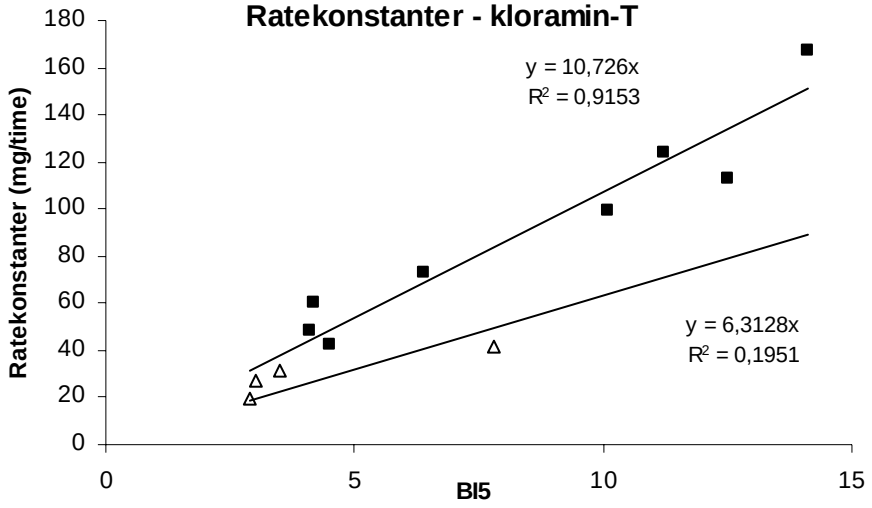
Forsøgene i rene og koloniserede biofiltre viste, at der er en signifikant sammenhæng mellem anlæggets indhold af organisk materiale, målt som BI5, og den hastighed, hvormed kloramin-T reduceres. Figur 17. gengiver denne sammenhæng fra samtlige forsøg med kloramin-T i biofiltre.

[5] halveringstiden $t½ = \ln(2)/k_e$, hvor k_e er eksponenten i det eksponentielle (1. ordens) udtryk

Ved dosering til aktive biofiltre ved 15 ^{0}C gælder således:

$$R_{kl\text{-}T} = 10{,}7X, \qquad (1)$$

hvor $R_{kl\text{-}T}$ er ratekonstanten (mg kloramin-T/(time·mg $O_2 \cdot l^{-1}$) pr.BI_5 enhed (X; i 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 17. Reduktionsrater (mg/time) fra fire kontrolforsøg med rene biofiltre ((Δ) og otte forsøg med aktive biofiltre (■) ved forskellig stofbelastning. Ratekonstanterne er fremkommet ved lineær regression (t=[½ - 24 timer]) og omregnet til total mængde kloramin-T pr. time.

Omsætning af kloramin-T i biofiltre og biofilm

Biofilmens betydning for kloramin-T reduktion estimeres ud fra forskelle i de fundne nedbrydningshastigheder fra forsøg med rene og aktive biologiske filtre.
Figur 17 viser reduktionsraterne som funktion af BI_5 i rene (n=4) og aktive biologiske filtre (n=8). Det ses, at der er en signifikant sammenhæng mellem omsætning og BI_5, og at denne sammenhæng er betinget af biofiltrets status (ren/koloniseret).

Den overfladespecifikke reduktionsrate (SR_{BF}) er bestemt ved

$$SR_{BF} = R_{BF} / BF_{areal},$$

hvor R_{BF} angiver reduktionsraten for en given type biofilter ved en given organisk stof-belastning.

Eksempelvis beregnes SR_{BF} for et aktivt biofilter bestående af en bioblok ® ved en BI_5 på 2 mg O_2/l til

$$SR_{BF} = (10{,}73 \text{ mg kloramin-T/(time·mg } O_2 \cdot l^{-1}) \text{ x } 2 \text{ mg } O_2 \cdot l^{-1})/ 33{,}3 \text{ m}^2$$
$$= 6{,}4 * 10^2 \ \mu\text{g kloramin-T/m}^2 \cdot \text{time}^{-1}.$$

Ovenstående udtryk omfatter den samlede nedbrydning af kloramin-T. Til modellen kan selve biofilmens ratekonstant ($R_{Biofilm}$) estimeres på baggrund af forskellen i de 2 lineære ratekonstanter, ved en given BI_5:

$$R_{Biofilm} = R_{BFaktive} - R_{BFrene},$$

som ifølge Figur 17 kan bestemmes til:

$$R_{Biofilm} = 10{,}73-6{,}31$$
$$= 4{,}42X \text{ mg kloramin-T/(time·mg } O_2 \cdot l^{-1}) \text{ ,pr.} BI_5 \text{ enhed (X; i mg } O_2/l).$$

På tilsvarende måde som ovenfor beregnes den overfladespecifikke nettoreduktion til:

$$SR_{biofilm} = R_{Biofilm} / BF_{areal}$$
$$= 4{,}42 \text{ mg kloramin-T/(time·mg } O_2 \cdot l^{-1}) / 33{,}3 \text{ m}^2$$
$$= 133 \text{ µg kloramin-T/(time·mg } O_2 \cdot l^{-1} \text{ m}^2) \text{pr.} BI_5 \text{ enhed.}$$

Konklusion

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-Tpr.timepr.m^2 biofilter) ved 15 ^{0}C ligger fra 130 µg kloramin-T/(time·mg $O_2 \cdot l^{-1}$ m^2) pr.BI_5 enhed til 320 µg kloramin-T/(time·mg $O_2 \cdot l^{-1}$ m^2) pr.BI_5 enhed.

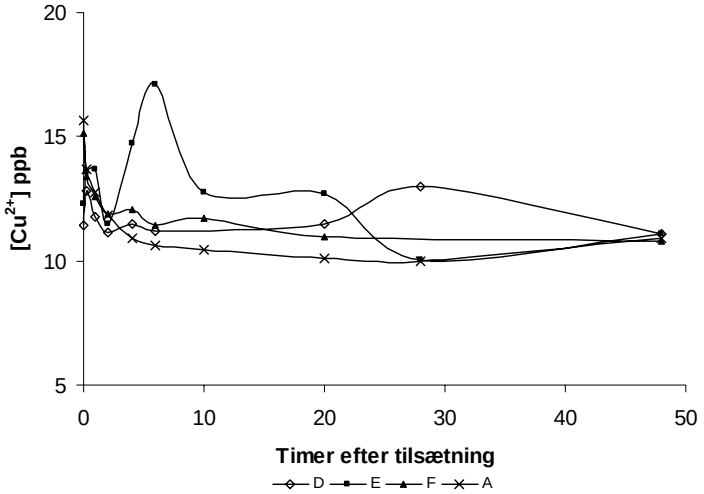
I modelberegningssammenhænge har det stor betydning hvilken type reduktionsrate, der benyttes. De fundne rater gælder i ovennævnte forsøgsopstilling for den del af forløbet der er beskrevet ved hjælp af regression. Forsøgene kan ikke kvantificere eventuel koncentrationsafhængighed, og det kan således kun være et skøn at lade reduktionsraterne virke over et større koncentrationsinterval (se komm. for samme ved brintoverilte; afsnit 2.6).

2.5. Resultater af tilbageholdelse af kobber i biofiltre

Tilsætning af kobbersulfat til anlæg med rene biofilter (Forsøg 2-8; Tabel 2)
I de fire forsøgsanlæg med nye, rene biofiltre var den samlede kobbertilbageholdelse beskeden (Figur 18). Den forventede totale kobbermængde, $[Cu]_{total}$ i vandfasen ved ligevægt var 12,7 µg Cu/l. Der blev målt fra 11,8 til 13,7 µg Cu/l i vandfasen en time efter tilsætning af blåsten. Ved forsøgets afslutning (t=48) var målingerne fra 10,8 til 11,1 µg Cu/l i vandfasen.

De puljede middelværdier af $[Cu^{2+}]$ fra de fire forsøgsserier er signifikant negativ korreleret med tiden efter tilsætning ($p < 0,006$), med regressionsligningen $Y = 12,68 – 0,0457X$ ($R^2 = 0,19$).

Der blev ikke fundet signifikante sammenhæng mellem tilbageholdelse af $[Cu]_{total}$ og indholdet af organiske stoffer (BI_5); jf. BI_5 interval og uens henfaldsforløb i de enkelte forsøg.



Figur 18. Kobber koncentrationen $[Cu^{2+}]$ i vandfasen efter dosering med 50 µg blåsten/l i fire separate anlæg med rensede biologiske filtre. Analyserne er foretaget på konserverede vandprøver (10,0 ml), med trippel bestemmelse af $[Cu^{2+}]$. Teoretisk ligevægtkoncentration af $[Cu^{2+}]$= 12,7 ppb (µg/l). For symbolforklaring og forsøgsbetingelser, se Tabel 2 & 5. To datapunkter for hhv. forsøg D(10) og E(28) er udeladt, p.g.a. prøvetagningsfejl. Forsøgsbetingelser: pH start: [7,78-7,88], pH slut: 8,06-8,14; vandtemperatur: 15,2-16,5 ^oC; BI_5: 2,3 - 10 mg O_2/l .

Tabel 5. Forsøgsbetingelser ved kobbertilsætning til nye biofiltre.

Kobberforsøg	Start / slut ^oC	pH (start-slut)	BI_5	NO_3^-	NH_4^+
Anlæg A	15,4 / 16,4	7,83-8,14	2,3	25	0
Anlæg D	15,2 / 15,4	7,78-8,06	ca. 10	50	0
Anlæg E	15,2 / 15,9	7,87-8,14	5,2	25-50	0
Anlæg F	15,3 / 16,2	7,88-8,13	5,1	25-50	0

Vandfasens kobberkoncentration kan således under de pågældende forsøgsbetingelser med rene[6] biofiltre beskrives med udtrykket:

$$C_t = C_0 - 0{,}047 \mu g\ Cu/l/time * t, \qquad (1)$$

hvor t = timer efter tilsætning, C_t = koncentrationen efter t timer og C_0 = doseringskoncentration.
Forsøgene er udført i anlæg med vandvolumen på 360 liter, hvilket giver en samlet reduktions-konstant på 0,047 µg Cu/l/time * 360 l = 17 µg Cu/time, hvorved det generelle udtryk bliver

$$C_t = C_0 - 17\ \mu g\ Cu/time * t, \qquad (2)$$

Kobbertilbageholdelsen (fjernelse/udfældning fra vandfasen) beregnes som

$$\Delta Cu = C_0 - C_t \qquad (3)$$

Tilsætning af kobbersulfat til anlæg med aktive, koloniserede biofiltre (Forsøg 2-10; Tabel 2)

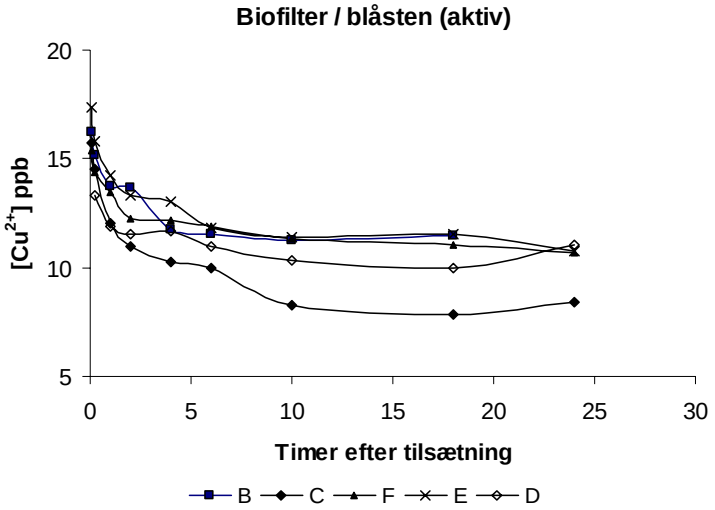
Figur 19 viser resultaterne fra fem delforsøg med tilsætning af 50 ppb "blåsten" til aktive biologiske filtre anlæg med varierende BI_5. Forsøgene viser, at der sker en svag tilbageholdelse af kobber i timerne efter tilsætning. Den tilsatte mængde blåsten ækvivalerer med 12,7 µg Cu/l ved ligevægt. Umiddelbart efter tilsætning (t= 5 og 15 min) måles højere værdier, hvilket skyldes pulsudvikling i forbindelse med dosering.

Efter 24 timer er den gennemsnitlige $[Cu^{2+}_{(aq)}]$ på 10,22 ppb ([8,40-11,02]), svarende til en gennemsnitlig reduktion på 19,5 % (9,1 – 33,8 %). Der blev ikke fundet sammenhænge mellem $[Cu^{2+}_{(aq)}]$ reduktion og vandets BI_5, under de givne forsøgsomstændigheder, og det bemærkes, at der i anlæg C med moderat BI_5 registreres størst kobbertilbageholdelse. Ved tilsætning af blåsten til anlæggene skete der en svag pH stigning ($\Delta <$ 0,2) i anlægsvandet, mens iltindhold forblev uændret under forsøget (97-100 % iltmætning).

Tabel 6. Forsøgsbetingelser ved kobbertilsætning i aktive biofilteranlæg.

Kobberforsøg	Start / slut °C	pH	BI_5	NO_3^-
Anlæg B	15,4 / 15,9	8,06-8,16	3,1	25
Anlæg C	15,4 / 16,0	7,92-7,98	8,9	50
Anlæg D	14,6 / 15,1	7,99-8,15	3,1	25-50
Anlæg E	15,3 / 16,1	7,91-8,01	13,6	50-100
Anlæg F	15,3 / 16,2	7,90-8,03	14,4	50-100

[6] Det bemærkes, at der med "rene" filtre ikke tages højde for den biofilm der etableres i tidsrummet umiddelbar fra vandtilførsel til dosering (få timer), samt at anlæggets øvrige flader kan have betydende biofilmrester efter rengøring.



Figur 19. Kobber koncentrationen efter tilsætning af blåsten (50 µg/l) til anlæg med biologisk filter. $[Cu^{2+}_{aq}]$ er 12,7 ppb ved ligevægt, under forudsætning af at stoffet ikke bindes eller bundfældes. Forsøgene er udført ved anlægstemperatur på 15 °C, med forskellig organisk stofindhold (BI_5: B=3,1; C=8,9, F=14,4; E=13,6; og D= 3,1 mg O_2/l). Datapunkter repræsenterer middelværdier af dobbeltbestemmelser; st.afv < 0,5 ppb; se Tabel 6.

Vandfasens kobberindhold ved passage gennem aktive biofiltre beskrives som en lineær funktion med en reduktion på 0,1277 µg kobber/l/time i det pågældende system (Figur 21)

$$C_t = C_0 - 0{,}1277t, \qquad (4)$$

Forsøgene er udført i anlæg med vandvolumen på 360 liter, hvilket giver en samlet reduktions-konstant på 0,1277 µg Cu/l/time * 360 l = <u>46,0 µg Cu/time</u>, hvorved det generelle udtryk bliver

$$C_t = C_0 - 46{,}0 \text{ µg Cu/time} * t, \qquad (5)$$

Henfaldsforløbet beskrives tilnærmet (R^2= 0,46) med flg. eksponentiel funktion:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-0{,}0152} \qquad (6)$$

Kurveforløbene kan bedst beskrives (R^2= 0,72; Figur 20) som en potensfunktion efter formlen

$$C_t = C_0^{x} \cdot b$$

$$C_t = C_0 t^{-0{,}0823} \qquad (7)$$

Hvor t = timer efter tilsætning, C_t = koncentrationen efter t timer og C_0 = doseringskoncentration.

Kobbertilbageholdelse i selve biofilmen

Graden af tilbageholdelse i biofilmen estimeres ud fra differencen i henfaldskonstanten fra forsøg i nye og aktive biologiske filtre. Figur 20 og 21 viser det samlede henfalds-

forløb for kobber i vandfasen, når der doseres blåsten i rene (n=4) og aktive biologiske filtre (n=5).
Til modellen estimeres biofilmens ratekonstant (R_{BFt}) på baggrund af forskellen i de 2 lineære ratekonstanter, idet der regnes med samlet omsætning (vol=360 liter):

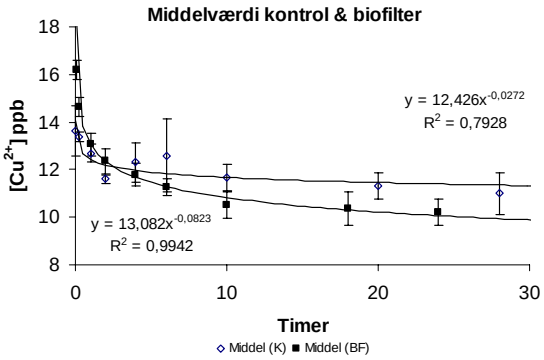
$$R_{Biofilm} = R_{BFaktive} - R_{BFrene} \quad (8)$$

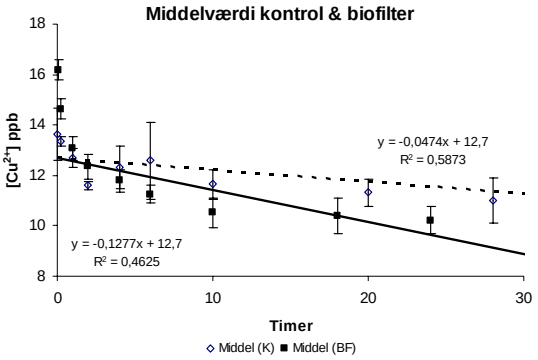
hvorved $R_{Biofilm} = 46\ \mu g\ Cu^{2+} \cdot time^{-1}\ -17\ \mu g\ Cu^{2+} \cdot time^{-1}$
$R_{Biofilm} = 29\ \mu g\ Cu^{2+} \cdot time^{-1}$ (9)

Den overfladespecifikke reduktionsrate er bestemt ved at dividere med biofiltrets overflade

$$SR_{BF} = R_{BF} / BF_{areal} \quad (10)$$

hvorved $SR_{BF} = 29\ \mu g\ Cu^{2+} \cdot time^{-1} / 33{,}3\ m^2$
$SR_{BF} = 0{,}87\ \mu g\ Cu^{2+} \cdot time^{-1} \cdot m^{-2}$ (11)





Figur 20 og 21. Matematiske beskrivelser af tilbageholdelsesforløb for kobber i rene og koloniserede biofiltre; beskrevet som potensfunktion (Figur 20) og som tilnærmet lineær sammenhæng (Figur 21).

Konklusion

Samtlige doseringsforsøg i biofiltreanlæg er foregået med 50 ppb blåsten, svarende til anbefalet dosering. Eftersom ratekonstanterne udelukkende er baseret på disse forsøg, tager værdierne til dambrugsmodellen ikke højde for en eventuel koncentrationsafhængig effekt. Den overflade-specifikke reduktionsrate (SR_{BF}) er således et estimat, der angiver størrelsesordenen på kobber-tilbageholdelsen i biofiltrene, og denne værdi vil blive benyttet til ekstrapolation i modelkørsler med f.eks. biofiltre af forskellig udformning.

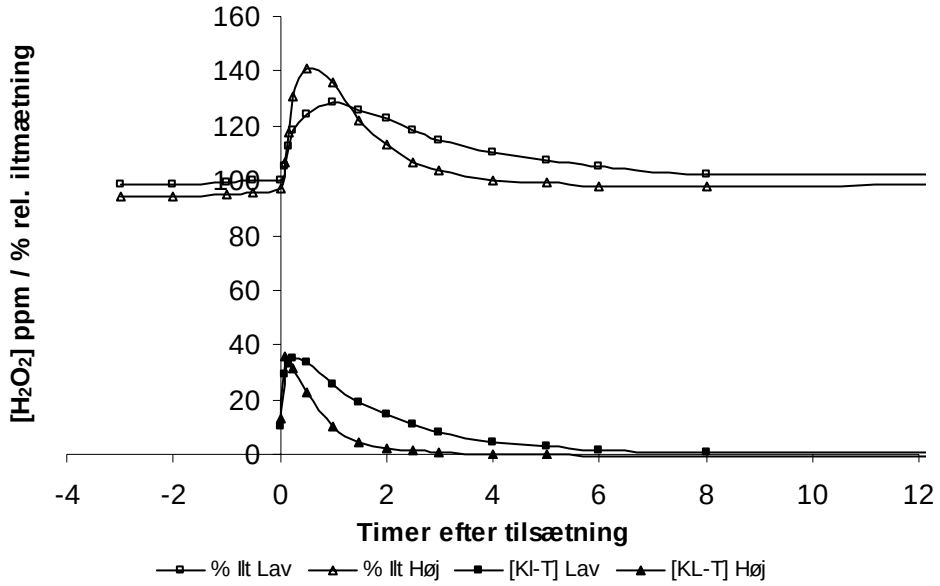
Reduktionen af kobber foregår væsentlig langsommere end de øvrige hjælpestoffer; jf. ligeledes den lave doseringsmængde. Det dobbelteksponentielle aftagende forløb kan tilskrives det forhold, at kobber-ionerne bindes til anlæggets biofilm. Denne overflade binding (adsorption) er karakteristisk for en række stoffer, herunder tungmetaller og apolære organiske forbindelser. Kobberionerne kan ligeledes optages af mikroorganismerne og/eller bindes til organisk materiale, hvorved en del af vandfasens kobberindhold reduceres. Dissocieringsgraden af kobberioner kan ikke vurderes i nærværende forsøg (opløselighedsprodukt; kompleksdannelse mm.), efter som der måles totalkobber.

2.6. Resultater af brintoverilte omsætning i biofiltre

Generel omsætningsforløb af brintoverilte i biologiske filtre
Der blev udført 28 del-forsøg med forskellige doseringer af brintoverilteproduktet natrium-percarbonat (BioCare SPC) til forsøgsopstilling 2 (Tabel 2). Forsøgene blev udført med to niveauer af organisk indhold, hhv. "lav" og "høj" BI_5. Hovedparten af forsøgene blev udført ved vandtemperatur på 15-16 ^{0}C; øvrige forsøg ved 10 ^{0}C.

Figur 22 viser et eksempel på nedbrydningsforløbet af brintoverilte, når det tilsættes lukkede anlæg med biologiske filtre. Der blev tilsat 120 ppm natrium-percarbonat (Biocare), svarende til en brintoverilte koncentration på 39,0 ppm til tiden 0 i to typer anlæg. Anlæg med lavt organisk indhold (BI_5 < 4 mg O_2/l), og anlæg med højt BI_5 (ca. 15 mg O_2/l.). Umiddelbart efter tilsætning reduceres [H_2O_2] i begge typer anlæg, og efter henholdsvis 2 og ca. 6 timer er al brintoverilten opbrugt. Hydrogenreduktionen forløber således hurtigst i anlæg med højt organisk indhold.
Figuren viser på samme tid udviklingen af ilt (på figuren udtrykt som relativ iltmætning i procent).

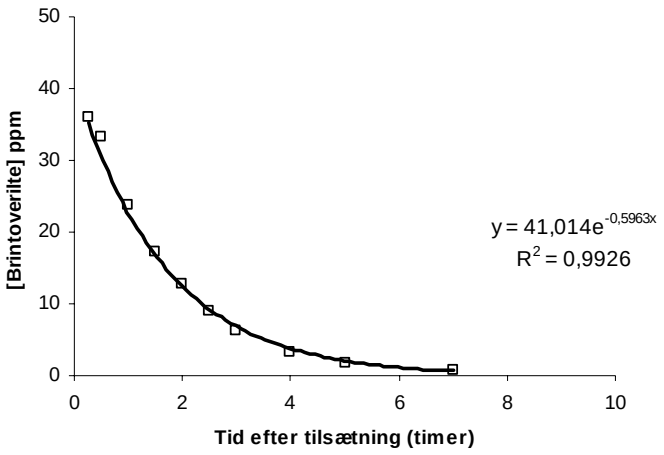
Det bemærkes, at iltudviklingen er betinget af anlæggets indhold af organisk materiale, idet øget BI_5 foranlediger højere maksimal iltudvikling.



Figur 22. Henfaldsforløb af brintoverilte ved tilsætning af 120 ppm BioCare (~ 39 ppm H_2O_2) til anlæg med lavt (■) og højt (▲) indhold af organiske stoffer. Åbne symboler angiver tilsvarende iltudvikling i % relativ iltmætning. Data fra forsøg afviklet i biofilter pilotanlæg med vandvolumen på 360 liter.

For hvert enkelt forsøg blev omsætningen beskrevet ved eksponentiel regressionsanalyse[7]. Fælles for samtlige forsøg er et karakteristisk 1. ordens henfaldsforløb (Figur 23), hvor reduktionsraten er eksponenten fra dette matematiske udtryk.

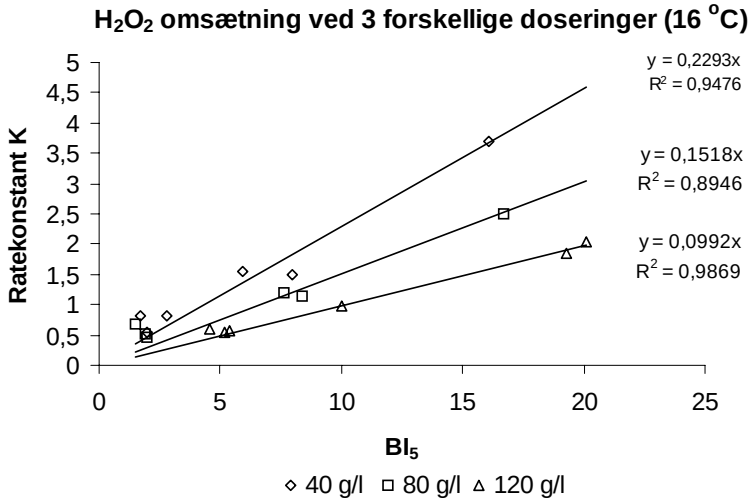
[7] Til dambrugsmodellen PoolSim 3A er initialomsætning tillige beregnet ved lineær regression fra t= 5 min. til t = 2 timer og angivet i mg brintoverilte omsætning



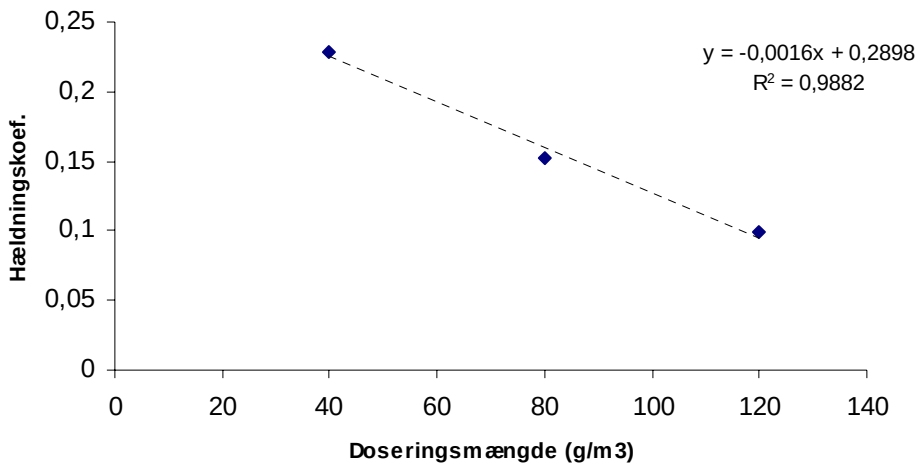
Figur 23. Resultater fra delforsøg 2-6B, hvor der er tilsat 39,0 ppm brintoverilte til med 360 liter anlægsvand. Reduktionsraten er bestemt ved regression, og er i det givne eksempel 0,596 ppm/time *(C_0 = 39,0e-^{0,585}).*

Omsætning af brintoverilte som funktion af dosering og BI_5

På tilsvarende vis er reduktionsraten bestemt for samtlige delforsøg (n=28). Reduktionsraterne angives i ændring pr. tid (time^{-1}) – og kan omregnes til absolutte mængder ved at indregne vandvolumen. Neden for ses ratekonstanterne, estimeret fra 18 forsøg og afviklet ved 15,5 ± 1°C (Figur 24). Det ses, at der er en tilsyneladende lineær sammenhæng mellem reduktionsrate og forsøgs-anlæggets organiske indhold. Det bemærkes ligeledes, at størrelsen (styrken) af ratekonstanten falder med stigende dosering (Figur 25).



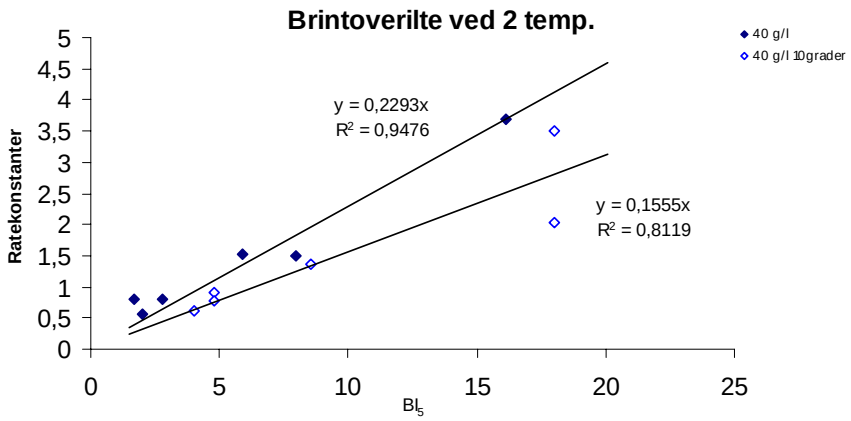
Figur 24. Viser sammenhæng mellem eksponentiel ratekonstant (ppm H_2O_2/time) og BI_5, baseret på 18 forsøg ved 3 forskellige doseringer. Doseringerne er angivet i mg BioCare/l (1 gram BioCare ~0,325 g H_2O_2). Vandets indhold af organisk materiale angivet som BI_5 (mg O_2/l) er målt på anlægsvandet umiddelbart forud for dosering.



Figur 25. Ratekonstant:BI_5 sammenhæng (regressionskoefficient) ved forskellige initialdoseringer. Sammenhængen angiver BI_5´s betydning for brintoveriltes henfald, som er størst ved lav dosering. Ved 40 ppm Biocare (svarende til 13,0 ppm H_2O_2) dosering kan brintoveriltes ratekonstant beskrives som R= 0,23 x BI_5; hele udtrykket beskrevet med $C_t = 13{,}0e^{-0{,}23 \cdot t \cdot BI5}$, hvor t angiver timer efter dosering og BI_5 angiver anlæggets indhold af organiske stoffer.

Brintoverilte omsætning ved forskellige temperaturer

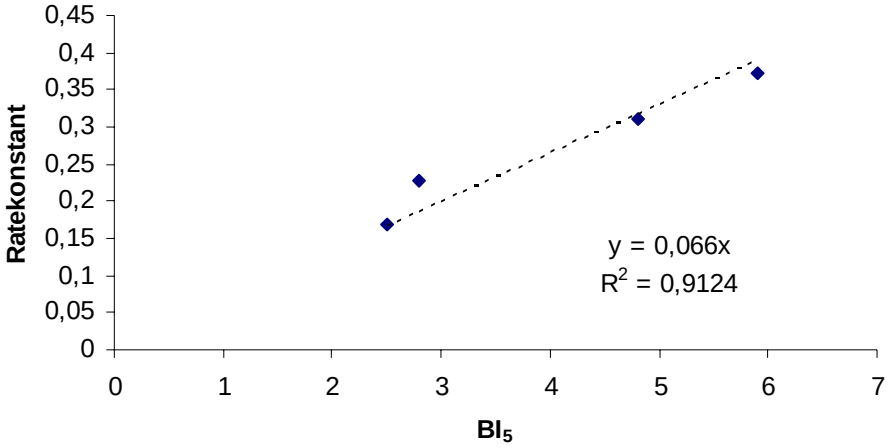
Figur 26 viser ratekonstanter (K) fra forsøgsserier, afviklet ved henholdsvis 10 ± 1 ^{o}C og 15,5 ±1 ^{0}C. For begge forsøgsserier ses en positiv sammenhæng mellem K og BI_5. Der er tillige en temperatur afhængig sammenhæng idet omsætningsrate-BI_5 sammenhængen ved 15,5 ^{0}C er omtrent 50 % højere end forsøg ved 10 ^{0}C.



Figur 26. Viser eksponentielle ratekonstanter baseret på doseringsforsøg af 13 ppm H_2O_2 (40 ppm Biocare) ved 10,0 ±1 (◊) og 15,5 ± 1 grader (♦).

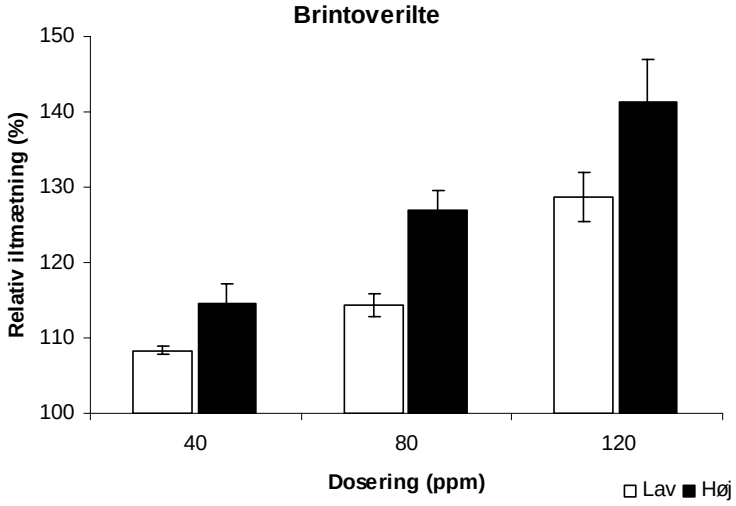
Brintoverilte omsætning i rene biofiltre

Figur 27 viser sammenhænge mellem ratekonstant og BI_5 fra fire forsøg med 40 ppm Biocare dosering ved 15,5 ^{0}C. Der er en positiv korrelation mellem omsætning (i form af ratekonstant) og BI_5, idet [H_2O_2] omsættes hurtigere i anlæg med højt BI_5, sammenlignet med anlæg med lavt BI_5-indhold.



Figur 27. Ratekonstant estimeret fra fire henfaldsforsøg med dosering af 13 ppm H_2O_2 (40 ppm Biocare) til rene biofiltre. Forsøgene udført ved 15,8 ± 1 ^{o}C.

Sammenhænge mellem iltudvikling, organisk stofindhold og doseringsmængde



Figur 28. Maksimal iltudvikling ved tilsætning af Biocare (mg/l) til recirkulerede anlæg med lavt og højt BI_5 indhold. Søjlerne angiver middelværdi ± st.afv. som er baseret på forsøgsrækker udført i triplika. Regressionsligning for de to forsøgsserier er hhv. Y_{lav}= 100 + 0,22x (R^2= 0,93); $Y_{høj}$ = 100+ 0,34 x (R^2=0,99). Forsøgene udført ved samme temperatur; se Tabel 2 for yderligere oplysninger.

Bestemmelse af reduktionsrater for H_2O_2 til model

Ud fra ovennævnte forsøg er der beskrevet 1.ordens henfalds for brintoverilte ved forskellige forsøgsbetingelser. Der er fundet signifikante sammenhænge mellem reduktionen som funktion af BI_5 og doseringsmængde. Der er ligeledes fundet temperatursammenhænge inden for et begrænset temperaturinterval og reduktionsrater for rene biofiltre.

Henfaldsforløbet for brintoverilte beskrives som

$$C_t = C_0 * e^{-kt}, \qquad (1)$$

hvor k er ratekonstanten ($time^{-1}$), C_0 er initial koncentration (doseringsmængde) og C_t er den beregnede koncentration efter t timer. Ratekonstanten k afhænger af dosering, temperatur og BI_5. Følgende sammenhænge for ratekonstanter ved brintoverilte omsætning i biofiltre benyttes til PoolSim:

<u>BI_5</u>:

$k = (0{,}29 - 0{,}0016C_{0*})* BI_5$, hvor C_{0*} er *doseringskoncentration* af BioCare, eller

$k = (0{,}29 - 0{,}0051C_0)* BI_5$, hvor C_0 er doseringskoncentration af H_2O_2

[i ppm/gældende for anlæg af tilsvarende dimensioner]

eller

$K = (104{,}5 - 0{,}858C_{0*})* BI_5$, hvor C_{0*} er *doseringsmængden* af BioCare,

$K = (104{,}5 - 2{,}64C_{0*})* BI_5$, hvor C_{0*} er doseringsmængden af H_2O_2

<u>Temperatur</u>:

Temperaturkorrektionen foregår ved at gange den fundne ratekonstant med = 0,067T, hvor T er vandtemperatur i Celsius ($1 < T < 20\ ^oC$).

<u>Dosering</u>:

Den doserede mængde omregnes til koncentration ud fra vandvolumen

<u>Størrelse af biofilter (overflade)</u>:

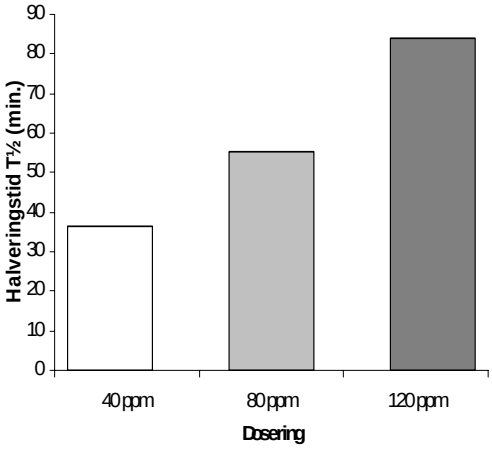
Ratekonstanten k korrigeres med hensyn til biofiltrets overflade ved at benytte faktoren $Am^2/33{,}3$, hvor A angiver biofiltrets overflade.

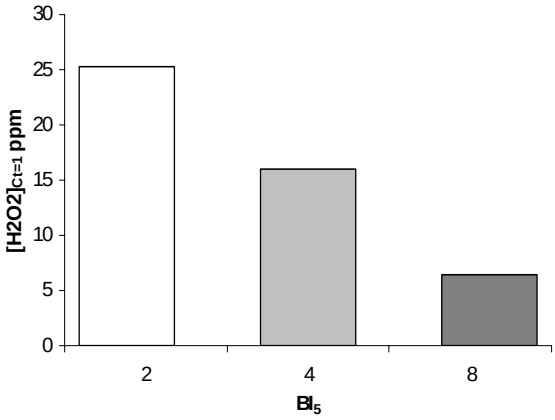
Eksempelvis ved 100 m^2 biofilter overflade fås

$C_t = C_0 * e^{-kt}$, hvor k beregnes med hensyn til BI_5, som anført ovenfor, og

ganges med faktor 100/33,3.

Betydningen af doseringsmængden er gengivet i Figur 29 og 30.

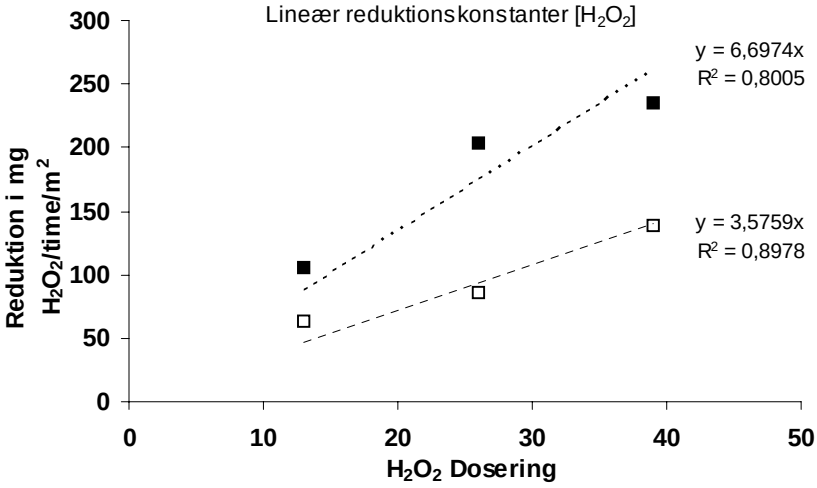




Figur 29. Eksempel på betydning af doseringsmængde ved BI_5 = 5 mg O_2/l på halveringskonstanten T½.
Figur 30. Eksempel på betydning af BI_5, beregnet som [H_2O_2] 1 time efter dosering af 40 ppm brintoverilte (se Figur 24 for yderligere forklaring).

Lineært henfald

Til modelbrug er henfaldsforløbet af brintoverilte ligeledes estimeret over de første to timer ved lineær regression (t = ½ - 2 timer). Sammenhænge mellem dosering og initial omsætning (angivet som mg brintoverilte pr.m^2 pr.time) er vist i Figur 31. Sammenhængene er angivet for to niveauer af BI_5-indhold.



Figur 31. Sammenhæng 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.

Konklusion

- Brintoverilte omsættes hurtigt og spontant med et eksponentielt henfaldsforløb
- Ratekonstanten er positiv korreleret med mængden af organisk stof
- Omsætningshastigheden er svagt positiv korreleret med vandtemperaturen
- Iltudviklingen efter tilsætning er korr. med BI_5 og doseringsmængden
- Ratekonstanten er signifikant korreleret med doseringsmængden; den eksponentielle ratekonstant K (procentuel ændring) aftager med stigende startdosering, mens initialomsætningshastigheden (lineær konstant, i $mg \cdot m^{-2} \cdot time^{-1}$) øges med stigende dosering.

2.7. Oxidation af formaldehyd

Baggrund

Industrispildevand, som ofte indeholder en række miljøbelastende organiske stoffer, kan behandles med en række oxidationsmidler. F.eks. kan formaldehyd oxideres af brintoverilte til myresyre eller CO_2 efter følgende reaktion:

(1) $HCOH + H_2O_2 \rightarrow HCOOH + H_2O$

(2) $HCOOH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + CO_2$ (pH < 2)

eller

(3) $2HCHO + 2NaOH + H_2O_2 \rightarrow HCOONa + H_2O + H_2$ (pH ~ 10)

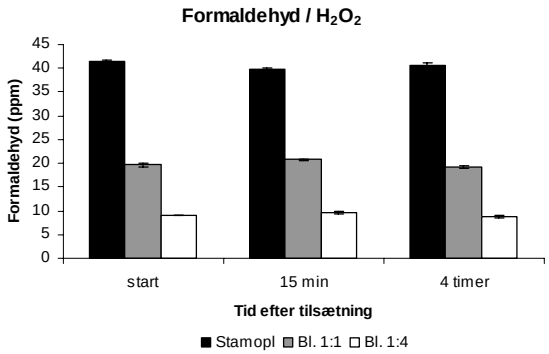
I forbindelse med brugen af formaldehyd på dambrug (vandbehandling og desinfektion) kunne det være interessant at undersøge omfanget af ovenstående reaktioner ved almindelige betingelser.

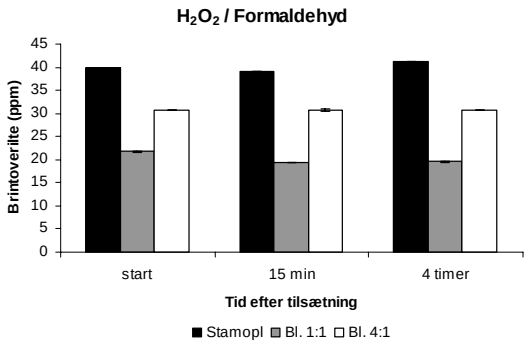
Metode

Der fremstilles 2 stamopløsninger med 40 ppm formaldehyd og 40 ppm brintoverilte. Fra disse stamopløsninger laves fortyndinger i 1:1 (Blanding 1) og 1:4 (blanding 2) af hhv. formaldehyd og brintoverilte. Alle opløsninger måles til tiden t=0, 1 og 4 timer. Vandtemperatur er 22-23 ^{o} C; pH fra 7,69 – 7,96 i brintoverilte stamopløsning og blanding 1 & 2, mens pH i formaldehyd stamopløsning er 5,23.

Resultater

De målte koncentrationer i opløsningerne stemmer overens med de teoretiske værdier, hvor der er tale om fortyndinger ($[F]_{Bl.1}$= 20 ppm; $[F]_{Bl.2}$= 8 ppm). Koncentrationerne ændrer sig ikke målbart over tid (Figur 32 og 33).



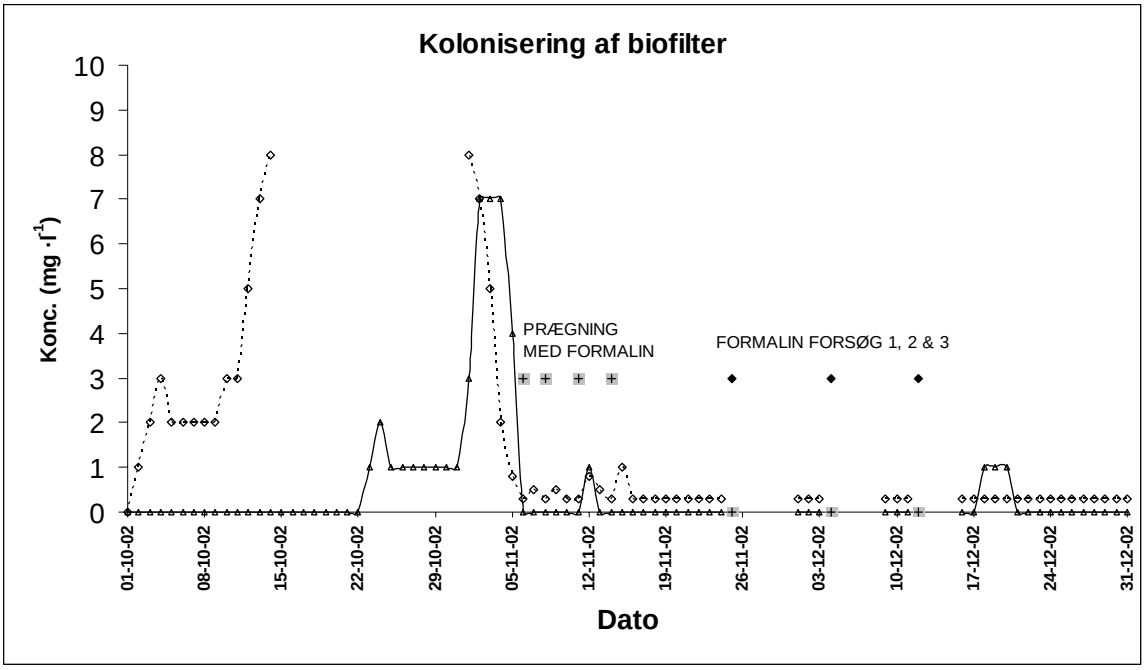


Figur 32. Koncentration af formaldehyd i mg/l (middel ± sd.afv), ved 3 tidsmæssigt forskudte målinger af hhv. stamopløsning og formaldehyd/brintoverilte blandinger (1:1) og (1:4) af 40 ppm. stamopløsninger i demineraliseret vand. Figur 33: Korresponderende målinger af brintoverilte i mg/l (middel ± sd.afv).

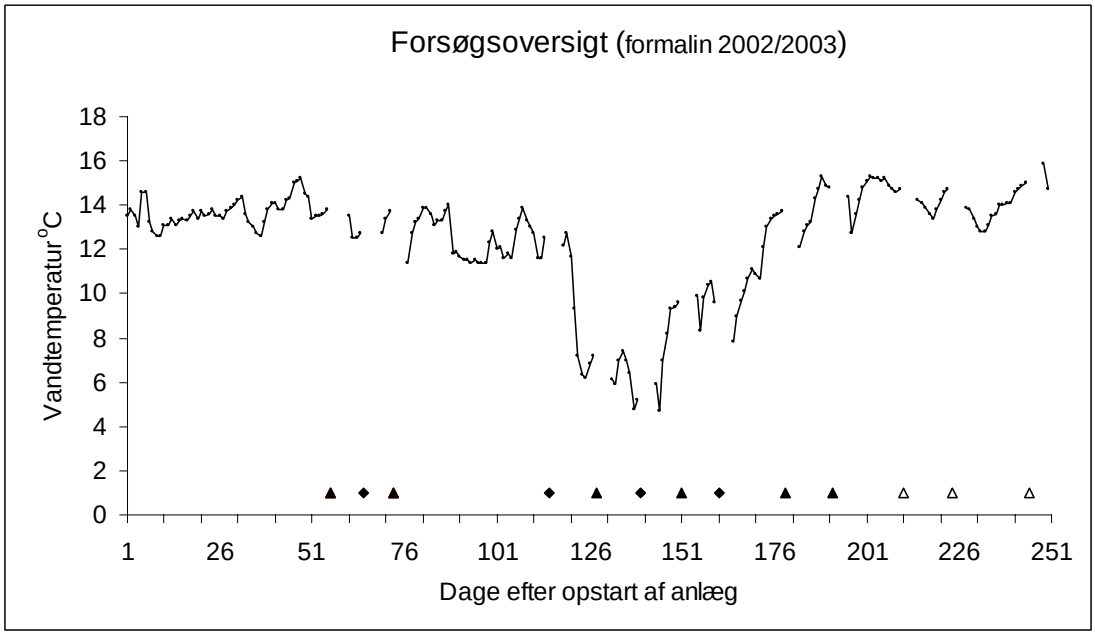
Konklusion

Forsøgene viser, at der inden for en 4 timers periode ikke sker en oxidation af formaldehyd ved de givne betingelser. Tilsætning af brintoverilte til formalinholdigt vand er således ikke umiddelbart et egnet alternativ til kemisk nedbringelse af formaldehydkoncentrationen. Det bemærkes, at stamopløsningerne er lavet med demineraliseret vand, som indeholder ringe mængder Fe^{2+} ioner, der katalyserer brintoverilte.

2.8. Kolonisering af biofilteranlæg



Figur 32. Kolonisering af forsøgsopstilling 1. Den 30. september blev der fordelt 75 kilo ørreder i 6 kar, og samme dag blev der brugt foder (1,6 kilo) i anlægget for første gang. I ovenstående periode er der dagligt målt [NH3/NH4+] (◊) og [NO2-] (Δ) i systemvandet. Efter kolonisering blev der tilsat formaldehyd i stigende koncentration, (( ) hhv. 10, 20 , 30 og 40 ppm den 6/11, 8/11, 11/11 og den 14/11 2002). * Angiver startdato for forsøg med formaldehyd omsætning i bio- og rislefilter (se i øvrigt Tabel 2.2).



Figur 33. Forsøgsoversigt og systemtemperatur i forsøgsopstilling 1. Der blev sat fisk på anlægget den 30. september, som efterfølgende blev fodret dagligt mellem hvert forsøg. ▲ angiver forsøg med biofilter (intakt); Δ er forsøg udført med 60 % reduceret biofilter, mens ♦ indikerer forsøg i rislefilter. Se Tabel 1 for yderligere oplysninger.

ANNEKS 3.

Tilbageholdelse af kobber og kloramin-T i mekanisk filter

Af Lars-Flemming Pedersen & Per Bovbjerg Pedersen (DFU, Hirtshals)

3.1. Materialer og metoder

Mikrosigter

Mikrosigter eller tromlefiltre renser vandet for partikulært materiale ved filtrering. Mekaniske filtre, som benyttes til akvakultur, har typisk maskevidder fra 20 til 200 µm, og findes i en række forskellige udformninger. De mekaniske filtre, benyttet til disse forsøg, bestod af mikrosigter med tre forskellige typer plankton-dug. Mikrosigterne blev lavet af 12 cm lange 110 mm (Ø) PVC rør med pålimet, tætsluttende plankton-dug i den ene ende. Maskestørrelse af plankton dugene var hhv. 200 µm, 60 µm og 38 µm. Dette gav således fire fraktioner: 1] ufiltreret, 2] < 200µm,] 3< 60 µm og 4] < 38 µm.

Anlægsvand

Der blev udtaget to typer anlægsvand fra forsøgsopstilling 2; vand med henholdsvis lavt og højt BI_5. Anlægsvandet blev udtaget i to 10 liters plastbeholdere, og efterfølgende benyttet til BI_5-bestemmelse og filtreringsforsøg.

I forsøget med kobbersulfat blev der bestemt modificeret BI_5 på de 4 fraktioner, som blev filtreret umiddelbart efter udtagning. I forsøget med kloramin-T blev der udelukkende målt BI5 på den ikke filtrerede fraktion. For anlægsvand med højt BI_5 (begge forsøg) blev der målt BI_5 på ufortyndede og 1:2 dele fortyndede fraktioner.

Forsøgsprotokol

Den udtagne 10 liters vandprøve blev omrystet hvorefter 2x 4,0 l deraf blev overført til 5-liters glaskolber. Kolberne blev tilsat en forudbestemt mængde hjælpestof (se nedenfor) og placeret på magnetomrører i 15 min. Af denne prøve blev der udtaget 1000 ml vand, som i vilkårlig rækkefølge blev filtreret gennem en af mikrosigterne. Fra de enkelte fraktioner blev der herefter udtaget prøve til analyse.

Kobberprøver blev udtaget i 10,0 ml og overført til plastreagensrør med 100 µl koncentreret salpetersyre, mens kloramin-T prøver blev udtaget i 100 ml polypropylen flasker og anbragt på isbad. Sidstnævnte blev sendt på køl til DMU og analyseret inden for 1 døgn.

Kobberforsøgene blev udført i duplika for begge typer anlægsvand, og i triplika for kloramin-T. Som kontrol blev der lavet standardopløsninger for det pågældende hjælpestof i *milli*-Q vand.

Doseringsmængde

"Blåsten"/ kobbersulfat (anhydrat)

Der blev lavet en stamopløsning på 1,1506 g $CuSO_4$ ad 1000,0 ml Q vand, svarende til 0,09 mg blåsten/liter. Af denne stamopløsning blev der udtaget 200 µl og overført til 4,0 liter anlægsvand, med en beregnet ligevægtskoncentration på 22,9 µg kobber/liter.

Kloramin-T
Der blev lavet en stamopløsning på 9,899 g kloramin-T (trihydrat) ad 1000,0 ml, svarende til en [kl-T] på 8000 ppm. Af denne stamopløsning blev der udtaget 10,0 ml og overført til 4,0 liter anlægsvand, med en beregnet ligevægtskoncentration på 20,0 mg kloramin-T/liter.

3.2. Resultater kloramin-T

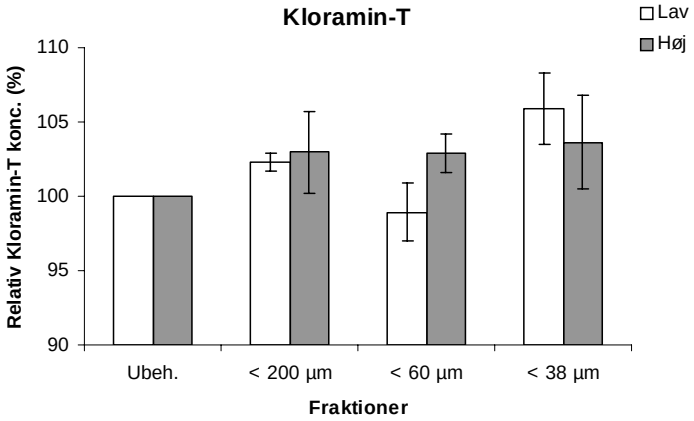
Koncentrationen af kloramin-T blev ikke reduceret ved filtrering gennem mikrosigter. I anlægsvand med lavt BI_5-indhold var middelkoncentrationen lavest i den fraktion, der var filtreret gennem en 60 µm mikrosigte (Tabel 2.1).

I anlægsvand med højt BI_5-indhold (10,7 mg O_2/l) var middelkoncentrationen lavest i den ubehandlede fraktion med en middelværdi på 16,86 ppm kloramin-T. I disse forsøgsserier med organisk belastet vand er de målte værdier generelt lavere, hvilket tilskrives henfald fra prøveudtagning til analyse.

Vandprøve	Serie	Ufilt.	< 200 µm	< 60 µm	< 38 µm
Lav BI_5 (3,8 mg O_2/l)	1	20,65	21,22	20,30	22,29
	2	20,23	20,55	19,70	20,90
	3	20,14	20,65	20,36	21,44
Høj BI_5 (10,7 mg O_2/l)	1	16,22	16,50	16,78	16,22
	2	17,26	17,45	17,51	18,21
	3	17,07	18,11	17,73	17,99

Tabel 1. Koncentration af kloramin-T i mg/l, målt i vandprøver tilsat 20 ppm kloramin-T. Vandprøvernes fraktioner består af ubehandlet vand, samt vand filtreret gennem mikrosigter med maskestørrelserne 200, 60 og 38 µm. Standardprøver med Q-vand målt til 20,49 ppm kloramin-T.

Figur 2.1 viser to forskellige vandtypers kloramin-T indhold som funktion af maskestørrelse. Her bemærkes det, at variationen inden for en given fraktion (mellem serierne) overskygger variationen mellem fraktionerne. For vandprøverne med højt BI_5-indhold er det målte kloramin-T indhold øget ved filtrering (< 5 %), hvilket sandsynligvis er en indirekte følgevirkning af filtrationens reduktion af organisk materiale.

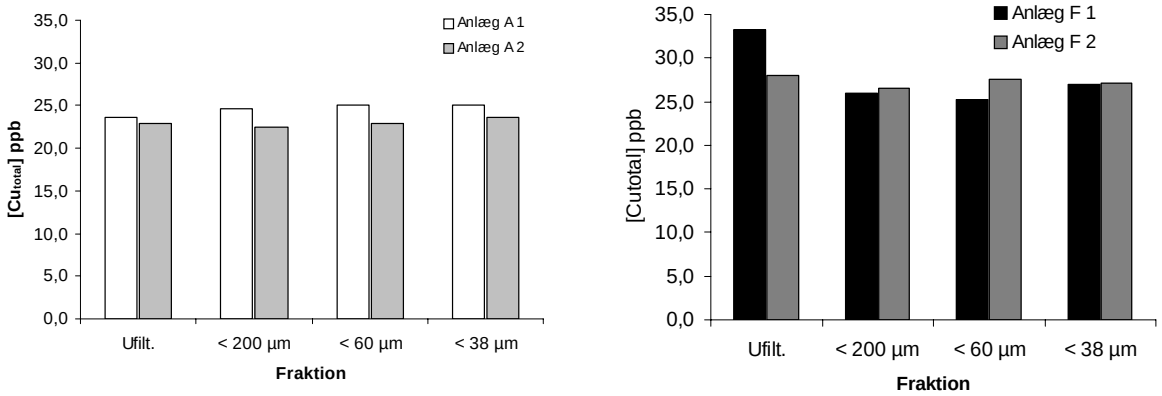


Figur 1. Kloramin-T koncentration normaliseret ud fra de målte værdier i de ikke filtrerede vandprøver. Lav og høj angiver indhold af organisk materiale målt som BI_5-indhold; hhv. 3,8 og 10,7 mg O_2/l.

Konklusion
Ud fra ovenstående resultater kan der ikke angives reduktionsfaktorer for kloramin-T tilbageholdelse gennem mekaniske filtre. Det skyldes, at der ikke findes en nævneværdig reduktion, endsige et 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.

3.3. Resultater kobber

Koncentrationen af total-kobber [Cu_{total}] i anlægsvand med lavt BI_5 (ca. 4 mg O_2/l) var upåvirket af filtration (Figur 2.2A). I forsøgene er [Cu_{total}] i det ufiltrerede vand fra 23,8-24,5 µg kobber/l, mens det i de øvrige tre fraktioner ligger mellem 22.5 og 25,1 µg kobber/l.



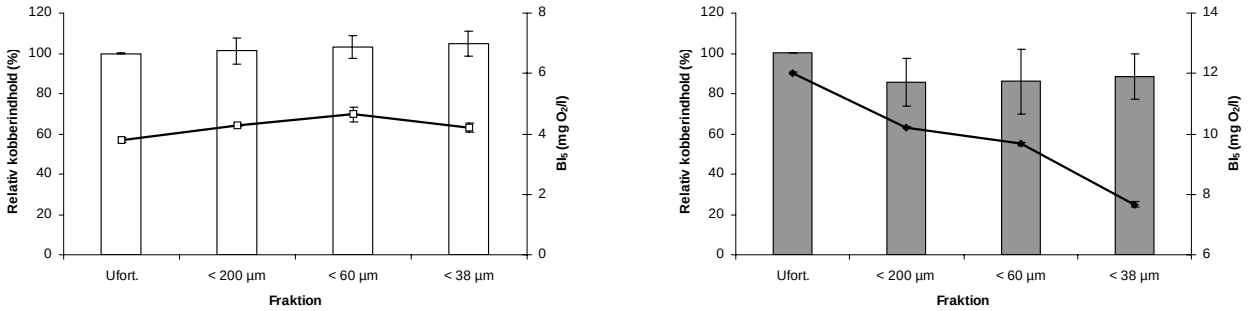
Figur 2. Kobberkoncentration i vandprøver med lavt (tv.) og højt (th.) organisk indhold. Ufilt. angiver ikke filtrerede prøver; øvrige x-værdier angiver maskestørrelse i mekanisk sigte.

I det andet forsøg med organisk belastet anlægsvand (BI_5 ca.10 mg O_2/l) måltes højere [Cu_{total}] i det ikke filtrerede vand (27,6-33,4 µg kobber/l) i forhold til de øvrige fraktioner. I de tre filtrerede fraktioner er [Cu] reduceret med 2-6 ppb, omend disse reduktioner ikke er knyttet til maskevidden (Figur 2.2B).

Figur 2.3 viser sammenhæng mellem filtreringsfraktionerne, BI_5 og vandprøvernes kobberindhold. Sidstnævnte er normaliseret og er angivet i forhold til de ufiltrerede vandprøvers kobberindhold.

Figur 2.3B viser, at BI_5 reduceres markant som følge at filtrering. Der er imidlertid stor variation inden for de enkelte forsøgsserier mht. [Cu], hvorved korrelation mellem denne og BI_5 ikke er entydig (Figur 2.2B).

Den gennemsnitlige kobberreduktion ved filtrering af organisk belastet vand er 4,04 µg kobber/l, svarende til 13,2%af C_0. Der er ingen korrelation mellem grad af tilbageholdelse og maskestørrelse. I Figur 2A er BI_5 stort set ens i alle fraktioner, og der erkendes ingen tilbageholdelse af kobber ved filtrering.



Figur 3. Kobberkoncentration i vandprøver med lavt (søjler; tv.) og højt (søjler; th.) organisk indhold. De indtegnede kurver viser fraktionernes BI_5-indhold.

Konklusion

Der sker ingen målelig tilbageholdelse af kobber, når vand med lavt organisk stofindhold filtreres gennem mikrosigter. Når kobberholdigt vand, som indeholder organisk materiale svarende til BI_5 på 10 mg O_2/l, tilbageholder mikrosigterne kobber ved mekanisk filtrering. Tilbageholdelsen er ikke korreleret med massestørrelsen i forsøget. I gennemsnit tilbageholdes ca. 4,0 µg kobber/l, svarende til 13%af C_0 ved filtrering i mikrosigter med maskevidde fra 38 til 200 µm.

ANNEKS 4.

Dambrugsmodel – modeludvikling og verifikation ved feltforsøg

Af Ole Sortkjær (DMU)

4.1. Modeludvikling

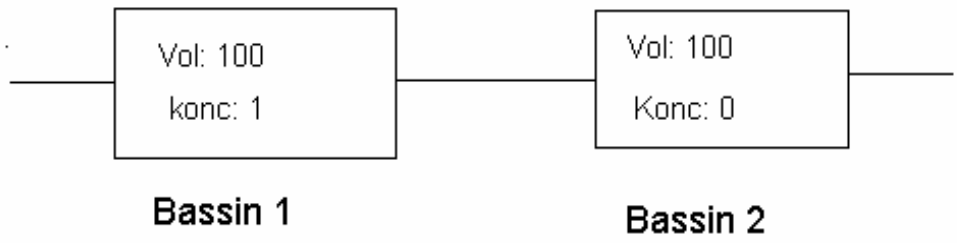
I Medicin og hjælpestof projektets fase 1 blev der opstillet regnearksmodeller, der kunne estimere koncentratationsforholdene i de enkelte damme og kanaler. Det er forholdsvis simpelt at ændre betingelser for koncentrationer og flow, men betydeligt arbejdskrævende at indsætte yderligere damme og kanaler, eller at opstille en model for et andet dambrug i regneark. Derfor blev det besluttet at gå fra regneark til et edb-program, hvor det skulle være let at modellere et dambrug. Kravet var, at programmet beregnede data på samme måde som i regneark, således at estimater fra programmet og regnearket kunne sammenlignes. I fase 1 var der kun tale om en simpel fortyndingsmodel. Programmet fik navnet PoolSim, og det blev udviklet af KLS-Software.

I fase 2 er programmet blev udvidet med flere funktioner, således at det også kan modellere stofomsætning eller stofdannelse for stoffer undervejs i dambruget.

PoolSim
PoolSim er et simuleringsprogram, der kan beregne koncentrationer i et dambrugs damme og kanaler, når en eller flere damme bliver doseret. Det er blevet udviklet som et stand alone program og udbygget med flere faciliteter under fase 2.

Programmet udregner fortyndingen i damme og kanaler efterhånden som vandet strømmer igennem dambruget. I den nyeste udgave (version 3a) kan det doserede stof ikke blot fjernes ved fortynding, men også hvis det udfældes eller omsættes biologisk undervejs (Figur 1).

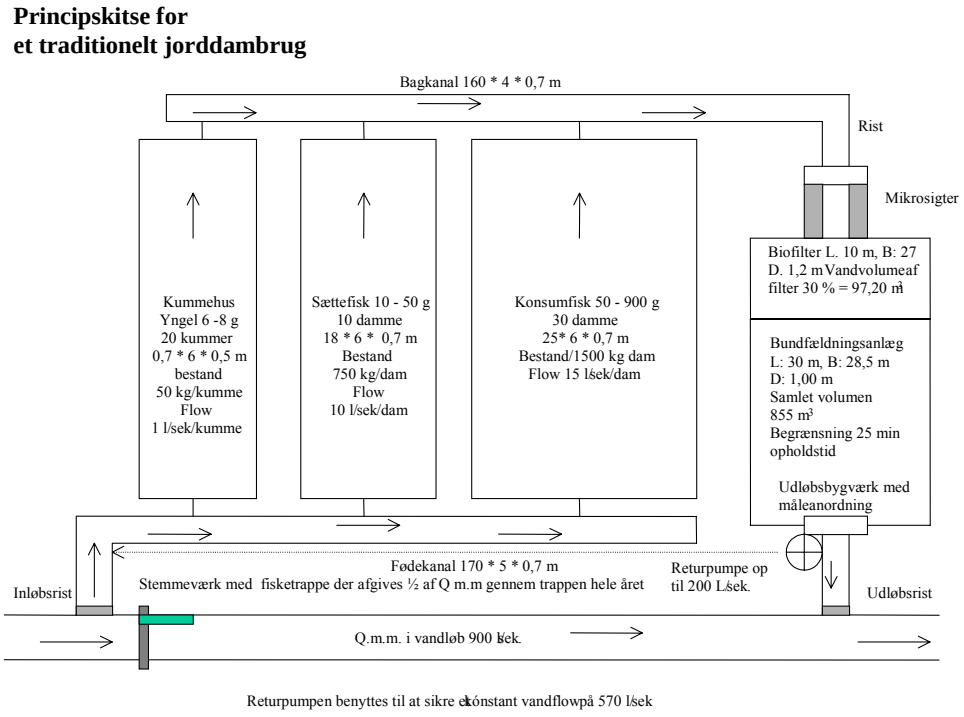
Programmet kræver, at der til hvert bassin defineres et volumen og en vandstrøm ind og ud af bassinet. Samtidig angives det, hvad startkoncentration skal være. Derefter kan programmet beregne koncentrationsforløbet over tid.



Figur 1. Simplificeret model hvor 2 bassiner med et volumen på 100 får vand ført fra bassin 1 med en koncentration på 1 til et bassin med en koncentration på 0.

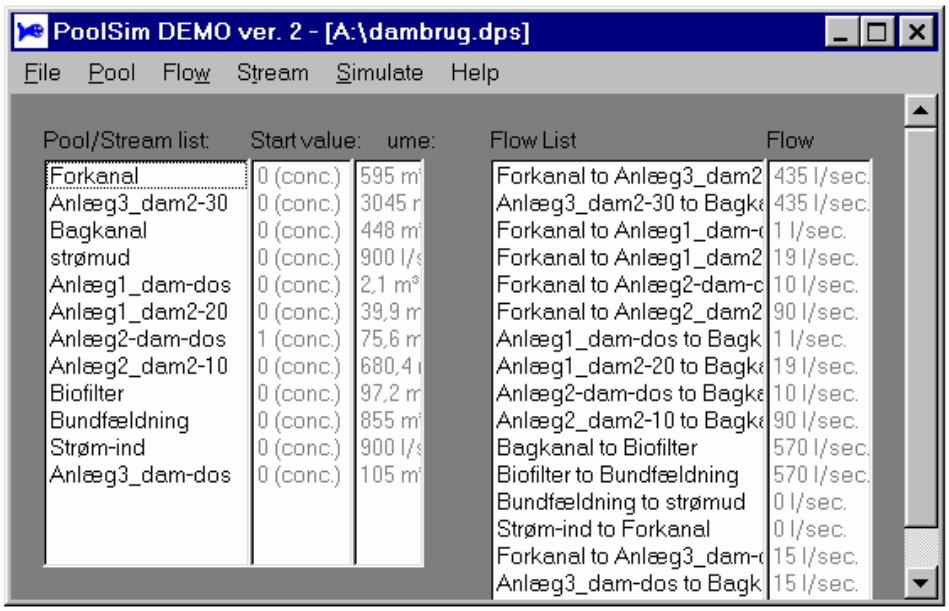
Da et dambrug består af mange damme og kanaler, skal hver af dem defineres, og det skal angives, hvor vandet skal løbe hen, f.eks. at vandet fra forkanalen skal løbe til dam nr. 1, og fra dam nr. 1 skal det løbe videre til bagkanalen. Fra bagkanalen skal det løbe videre til et fældningsbassinet og derfra til vandløbet. Er der tale om et recirkulerings-anlæg, skal der angives en vandstrøm fra fældningsbassinet til en forkanal. Et bassin kan sagtens have flere tilførsler, som det ofte vil være tilfældet med en bagkanel, eller flere fraførsler, som tilfældet er med en forkanal.

For at holde styr på damme og kanaler, samt vandstrømmen ind og ud af disse, anbefales det at udarbejde en detaljeret skitse over dambruget, hvor alle oplysninger, som volumen og vandstrøm, er angivet (Figur 2).



Figur 2. Skitse af et traditionelt jorddambrug med forskellige damme og bassiner samt rensningsforanstaltninger.

Set fra brugeren består programmet af et skærmbillede, med en todelt tabel. På tabellens venstre side indsættes oplysningerne om bassinerne, og på den højre side alle oplysninger om vandstrømmene.



Figur 3. Interfacet til PoolSim, hvor damme og bassiner bliver defineret med volumen og koncentration. Til højre defineres flowet mellem damme og bassiner.

Simulering

Simuleringen eller beregningerne vises grafisk i et plot med tidsaksen som x-akse og koncentration eller masse som y-akse. Samtidig gemmes dataene i en flad asci-fil, som kan importeres af et regneark. Med en Options-funktion kan grafens tidsakse redigeres, ligesom intervallet mellem beregningerne kan defineres. Derudover kan den fil, hvor data ønskes gemt i, navngives.

Den første udgave af programmet havde nogle mangler såvel funktionelt som programmæssigt. Disse er nu forbedret.

Programmæssige forbedringer i version 3a

Integreringen er mere præcis, hvorved fejlen ved koncentrationsberegningen af serielle forbundne damme er gjort mindre. Det kan beskrives som renters rente af fejlen. At det ikke skete i den første udgave skyldtes, at PoolSim skulle integrere på samme måde som forlægget, der var en regnearksmodel.

Funktionsforbedringer

Programmet kan nu håndtere:

a) Dosering over tid
   - Medicin i foder der frigives med en hvis 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.

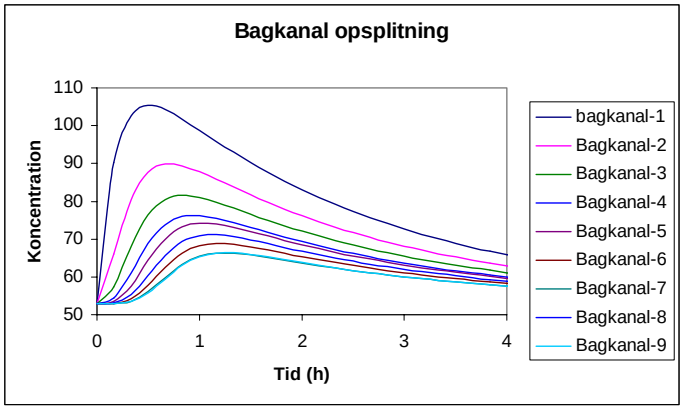
c) Stofomsætning under gennemløbet
Stofferne opfører sig ikke konservativt, men kan kompleksbindes, sedimentere eller direkte omsættes. Dette kan indlægges i PoolSim:
- Globalt (uanset hvor stofferne er i systemet omsættes de med samme hastighed).
- Lokalt (omsætning i biofiltre, bundfældningsbassiner).

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

Modelopbygning
Før PoolSim kan stimulere et stofforløb, skal der indlægges en model, som vist i Figur 3. Det mest simple ville være at tage en tegning over et dambrug og lægge data fra dette ind i programmet, dam for dam osv. og derefter forbinde dem med et flow mellem de enkelte enheder, indsætte en startkoncentration i en dam, og så trykke på stimulatortasten for, efter et par sekunder, at få en graf ud med resultaterne. Det ville i mange tilfælde være tilstrækkeligt for at få et overblik over koncentrationsforholdene fra dam til vandløbet nedstrøms dambruget.

I fase 2 skal opløsningen i rum og tid være bedre, for mere detaljeret at kunne følge koncentrationer eller stofmassen, og samtidig skal de omsætningsrater, der er fundet for medicin og hjælpestoffer i laboratoriet, kunne indsættes i PoolSim. Det kan illustreres med et hjælpestof, der løber ud til bagkanalen fra en dam, der ligger længst væk fra bagkanalens udløb. Er bagkanalen 90 m lang, kan det tage op til 30 minutter før stoffet når bagkanalens udløb. Men en simpel fortyndingsmodel vil kalkulere med at stoffet til hver en tid er total opblandet med bagkanalens fulde vandvolumen, og at stoffet løber ud fra bagkanelen i samme sekund, som det blev tilført fra dammen.

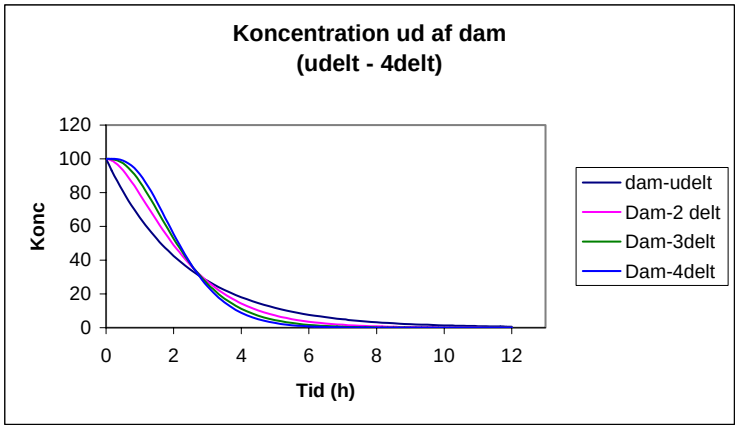
En tidsmæssig forsinkelse kan ske ved at opsplitte bagkanalen i mindre del-bagkanaler, hvorefter programmet vil kalkulere med at det er der først bliver tilført stof til den første del-bagkanal, beregne koncentrationen, og sende det fortyndede stof videre til den næste del-bagkanal osv. Resultatet fra et saltforsøg er vist i Figur 4, hvor bagkanalen var opsplittet i 9 del-bagkanaler. Den maksimale koncentration i de enkelte del-bagkanaler faldt gennem bagkanelen og tidsforskydes. Den faldende koncentration skyldtes at der til hver del-bagkanal også blev tilført vand fra 2 damme.



Figur 4. Et modelleret koncentrationsforløb i en opsplittet bagkanal. En bagkanal er opsplittet i 9 del-bagkanaler, hvor der til hver del-bagkanal bliver tilført vand fra 2 damme.

I damme eller et fældningsbassin kan det ligeledes være hensigtsmæssig at underopdele dem i mindre delvolumener.

Figur 5 viser udledningskoncentrationen til bagkanalen, når dammen er udelt, delt i 2, 3 og 4 deldamme, og vandet ind i dammen bliver ført til den første del, og udløbet er fra den sidste del fjernest tilløbet. Startkoncentrationen var sat til 100 i alle delafsnittene, og resultatet viste, at jo flere dele dammen deles op i, jo længere tid tog det for dammen, inden koncentrationen begyndte at falde. Tilgengæld er koncentrationsfaldet større, når den kom i gang, og dammen blev samlet set tømt hurtigere ud.

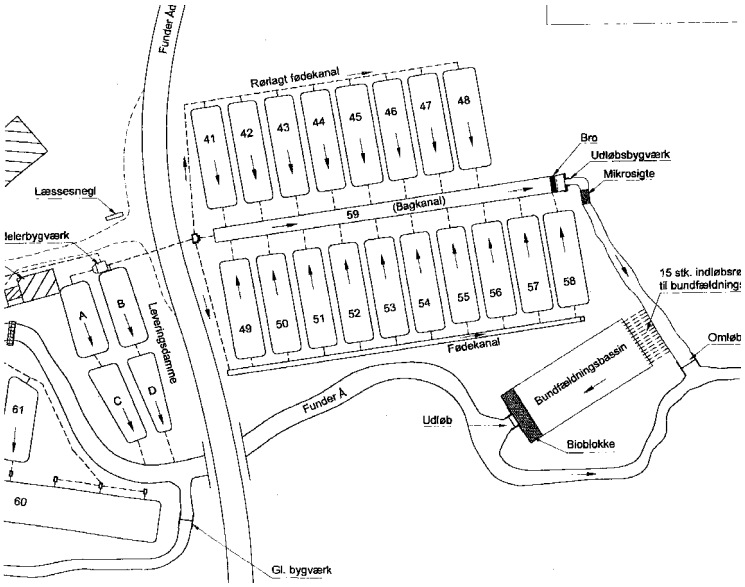


Figur 5. Et modelleret koncentrationsforløb for stof der løber ud af dammen. Den samme dam er udelt, eller opsplittet i flere afsnit. Der er kun beregnet koncentrationen for det delafsnit der er tættest på udløbet.

Ofte vil der være en stofgradient i en dam, der i den ene ende bliver tilført rent vand, og ved opsplitning i mindre damafsnit kan man indlægge en gradient i modellen. Det er således muligt i PoolSim at tilpasse sin model til virkelighedens dambrug.

4.2. Verifikation af den konservative fortyndingsmodel

Indtil videre var der udarbejdet en matematisk fortyndingsmodel baseret på transport af et konservativt stof, hvilket betød, at det ikke kan omsættes undervejs i dambruget. Til verifikationen var valgt kogesalt, NaCl, der netop skulle have disse konservative egenskaber. Hvis saltkoncentrationen fulgte fortyndingsmodellen, betød det, at vandet transporteredes gennem dambruget efter simple hydrologiske principper. Til verifikationen var valgt Funder Dambrug, hvor der opstilledes en model for stoftilsætning i dam 41, den dam der er længst væk fra bagkanalens udløb, og fra dam 48, der er tættest på udløbet (Figur 6).



Figur 6. Sektionen af Funder Dambrug brugt til verifikation af dambrugsmodellen.

Modelbetingelser

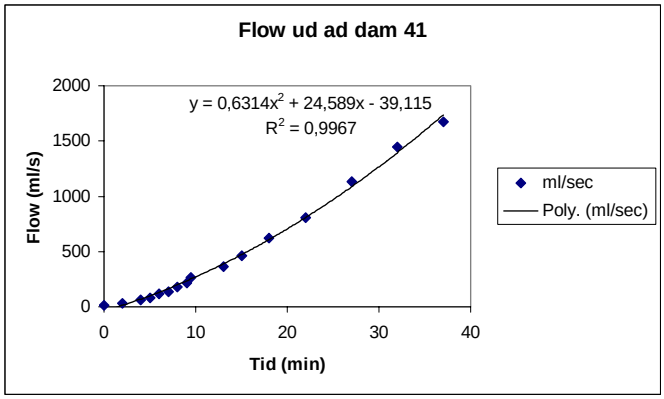
Da der er tale om en fortyndingsmodel, skal de enkelte volumener og flow være beregnet eller målt for de damme og bassiner, der indgår i modellen.

Volumen beregning

Dam 41 og 48, samt bagkanal, forbindelseskanal og fældningsbassin, er blevet opmålt ud fra fikspunkter således, at når den aktuelle vandstand måltes og blev indlagt i et regnearksprogram, kunne volumen estimeres. For hver 5-7,5 meters længde var tværsnittet (bredden) opmålt med en opløsning på 1 m. Med en trapezberegning blev hver sektions volumen estimeret, hvor der også var taget højde for sidernes hældningsgrad.

Flowmåling

Flowet ind i dammen var først beregnet efter hydrauliske formler, men senere blev der målt med et induktionsflowmeter. Da der blev suget for meget luft med ind i vandet, blev konstruktionen ændret til at måle på udløbsvandet fra dammen. Det krævede til gengæld, at der var balance mellem ind- og udløb, eller at vandstanden var stabil. I det sidste kobberforsøg i maj 2004 blev flowet målt som tiden, det tog at fylde en 123 l stor plastiktønde. På denne måde kunne flowet ind i dammen også måles.



Figur 7. Flow ud af dammen fulgt over 35 min. fra det øjeblik vandet begyndte at løbe ud efter at dammen havde været sænket til halv volumen.

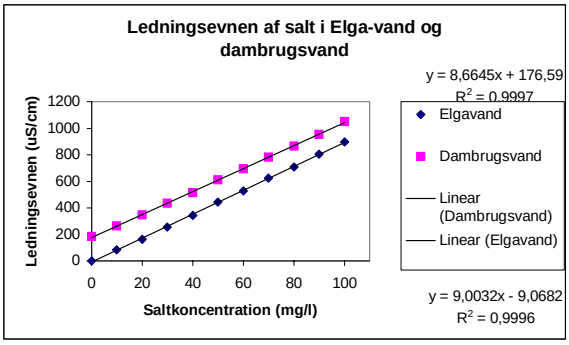
Modellen forudsætter, at der til tiden 0, hvor forsøget startede, var et konstant flow og volumen. Denne betingelse var ikke opfyldt i saltforsøgene i dam 41 og 48. Efter at saltet var tilsat ved halv dam, blev udløbsrøret rejst op til samme niveau som før vandstandssænkningen. Flowet ind i dammen var uændret under forløbet. Når vandstanden nåede op til udløbsrøret, begyndte det at løbe ud ganske langsomt. Et eksempel er vist i dam 41, hvor flowet var knap 5 l/s, hvilket var lavt (Figur 7). Det fremgår at flowet beskrives fint med et polynomium og løstes denne ligning for et flow på 5 l/s, ville det tage ca. 75 min, før denne tilstand var opnået. Samtidig med at flowet øgedes, steg vandstanden i dammen og endte med at være hævet 5 cm. Disse 5 cm betød en volumenforøgelse på 8,75 m^3. Med et flow på 5 l/s ville det tage 29 min. alene med at fylde volumenforøgelsen. De fleste forsøg var udført med et flow på 6 l/s, og det ville tage en times tid, før flowet var stabilt.

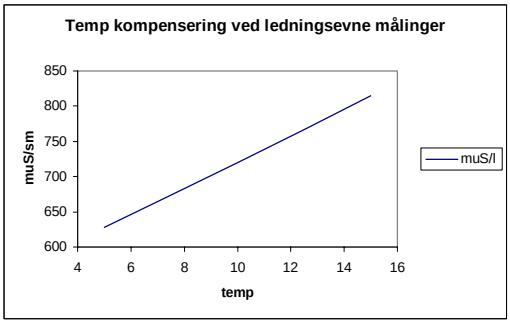
I fremtidige forsøg kan problemet med ændret flow og volumen løses ved at måle vandstanden, før dammen bliver trukket, og så først lade vandet løbe ud, når denne vandstand igen er nået ved at dreje udløbsrøret tilbage til den oprindelige position. Dette er forsøgt i kobberforsøget i dam 48.

I forbindelseskanalen mellem bagkanal og bundfældningsbassin blev der etableret en 2 m lang strømrende, der var velegnet til vingeflowmåling. Flowet nedstrøms vandindtaget til dambruget blev målt under vejbro, og havde et veldefineret tværsnit. Det blev forsøgt flere steder nedstrøms dambruget at finde et passende tværsnit, men flowmålingerne var for usikre, og derfor var vandløbets vandføring målt som summen af flowet i forbindelseskanalen og i vandløbet under broen.

Salt og ledningsevne måling

Saltkoncentrationen blev fulgt igennem dambruget. I starten af forsøgene blev der analyseret for klorid, men senere i undersøgelserne blev klorid målingerne erstattet med ledningsevne målinger, der var væsentlig hurtigere at måle. Der blev anvendt Buch og Holm 4200 ledningsevnemåler, som viste linearitet i det fulde saltkoncentrationsområde både i super rent laboratorievand og dambrugsvand (Figur 8). Dambrugsvandet havde en ledningsevne på 184 µS/l, og hældnings-koefficienterne for Elga vand og dambrugsvand divergerede. Ledningsevnen er stærk temperaturafhængig, og en temperaturkompensering er fremstillet for temperaturintervallet 5-15 ^{0}C (Figur 9).





Figur 8 (tv). Standardkurver for ledningsevne i superrent vand og dambrugsvand. Regressionsligningerne er indlagt.

Figur 9 (th). Temperaturkompenseringskurve for ledningsevnemålingerne for intervallet 5-15 ^{0}C.

Saltforsøg i Dam 41

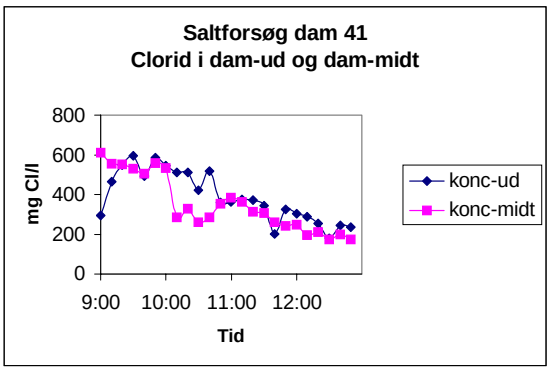
Model

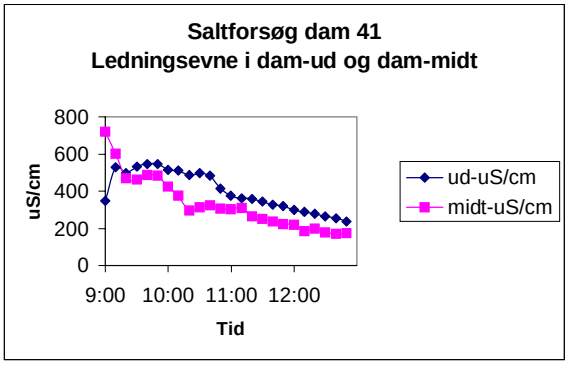
Dam 41 var uopdelt, bagkanalen var opdelt i 9 delafsnit og bundfældningsbassinet var opdelt i 5 delafsnit.

Der blev opsat 5 automatiske prøvetagere (ISCO), én midt i dam 41, én ved udløbet af dam 41, én ved udløb af bagkanalen, én efter tromlesigten i forbindelseskanalen og endelig én ved udløbet fra fældningsbassinet.

Saltfordeling i en dam

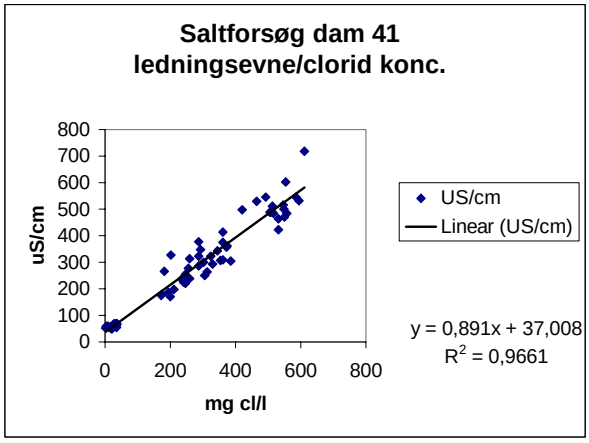
Der blev tilsat 44 kg salt i en halvtrukken dam 41, og saltet blev målt som klorid. Koncentrationen var fulgt i udløbet fra dammen og i midten af dam. Koncentrationen midt i dammen faldt til knapt 300 mg Cl/l mod en forventet gennemsnitskoncentration på 347 mg Cl/l (Figur 10 og 11). kl. 10:30 var dammen fuld, og vandet begyndte at løbe ud i bagkanalen. Koncentrationsfaldet var det samme midt i dammen som ved udløbet, men koncentrationen ved udløbet lå højere end midt i dammen; der var således opbygget en saltgradient.





Figur 10 (tv). Koncentrationsforløbet midt i dam 41og i udløbet målt som klorid
Figur 11 (th). Koncentrationsforløbet midt i dam 41og i udløbet målt som ledningsevne.
Det er de samme prøver målt som klorid og ledningsevne.

De samme prøver blev også målt for ledningsevne, og udsvingene blev mindre. I Figur 12 blev der opstillet en korelation mellem ledningsevne og kloridkoncentrationen med en regressionskoefficient på 0,97, der viste en proportionalitet mellem ledningsevne og kloridkoncentration. De øvrige saltmålinger i forsøget blev udført som ledningsevnemålinger.

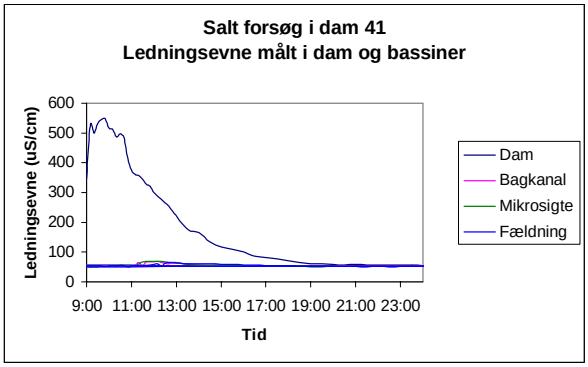


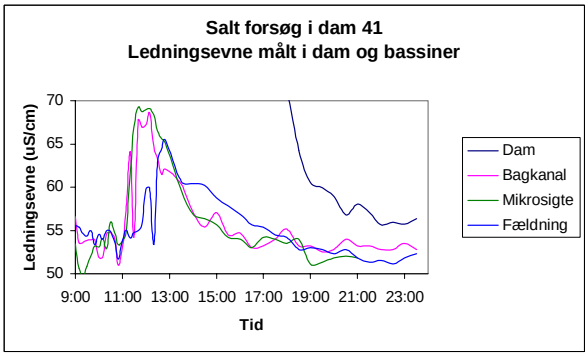
Figur 12. Relationen mellem kloridkoncentrationen og ledningsevnen. Samtlige målinger fra dam 41 indgår. Regressionsligningen er indsat i grafen.

Resultater af saltforsøg i dam 41

Der blev tilsat salt kl. 9:00, og 1,5 time senere begyndte vandet at løbe ud af dammen til bagkanalen. På dette tidspunkt var ledningsevnen på 500 µs/cm og indløbsvandet på 55 µs/cm. Under forsøgsperioden faldt det til 52 µs/cm. Koncentrationsforløbet i dammens udløb aftog kraftigt eksponentielt og kan beskrives med $y = 8516{,}8e^{-6{,}7122x}$ (R2 = 0,99) og en regressionskoefficient nær 1 fra kl. 10:30 til kl. 17:00 (Figur 12). Efter 10 timer kunne det tilsatte salt ikke længere erkendes.

I bagkanalen og efter mikrosigten opnåedes en top på ca. 68 µs/cm efter 1 time og 40 minutter (Figur 14). Vandet, der løb ud fra dam 41, kunne estimeres til at have en hastighed på 30 cm/min., og den ville øges ned gennem bagkanalen til 3,5 m/min. Efter 40 min. når saltet bagkanalens udløb (Figur 14).
I udløbet af fældningsbassinet kom der en top 2,5 time efter, at vandet begyndte at løbe ud af dammen, og saltet kan ikke erkendes i dammen efter yderligere 5 timer (kl. 18:00).





Figur 13 (tv). Saltkoncentrationsudviklingen i dam, bagkanal mikrosigte og fældningsbassin. Y-aksen fra 0-600 µS/cm. Vandet startede med at løbe ud kl. 10:30. Der er målt hver 10. minut i 4 timer, derefter hver 30. min. **Figur 14 (th).** Det samme men med en y-akse fra 50-70 µS/cm.

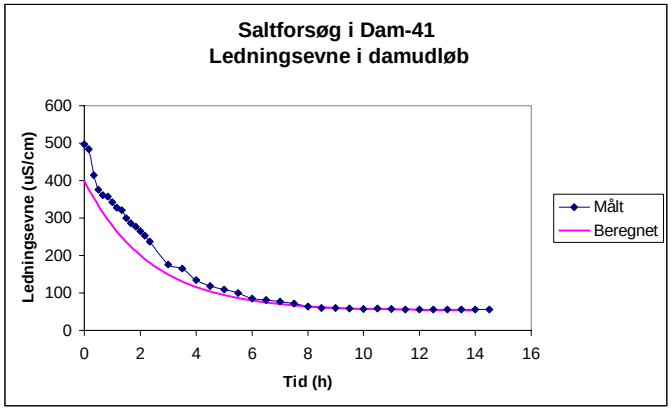
Modelleringen

Dam 41 var beregnet til 76 m^3 og et flow på 9 l/s. Der var tilsat 44 kg NaCl, og det gav en saltkoncentration på 594,6 mg/l, der svarede til 357 mg Cl/l, der igen, omsat til ledningsevne, var på 355 µS/cm. Dertil skulle lægges en baggrunds ledningsevne på 55 µS/cm. Den gennemsnitlige ledningsevne i starten ville da være 410 µS/cm, hvilket var et stykke fra forsøgets startværdi på 620 µS/cm. Der var opsat en model, hvor bagkanalen var opdelt i 9 afsnit, hvoraf de 8 var på hver 31,9 m^3 og fik tilført vand fra de damme, de lå ud for. Det 9. afsnit på 10 m^3 udgjorde en blandingszone. Bundfældningsbassinet var opdelt i 5 lige store afsnit på 138 m^3. Dam 41 var uopdelt. De øvrige flow og volumener er angivet i Tabel 1.

Tabel 1. Volumen og flow under saltforsøg i dam 41.

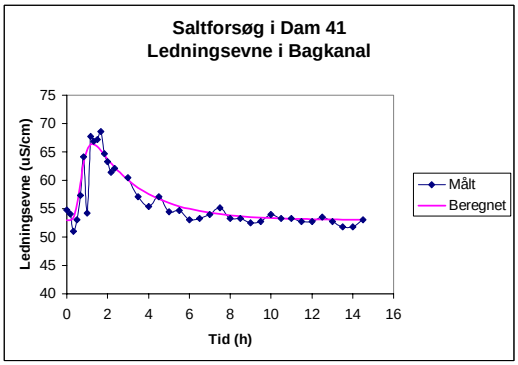
Dam/bassin	Volumen (m^3)	Flow (l/s)
Dam 41	76	9
Bagkanal efter dam	8*31,9+10,6=265,8	18-174
Mikrosigte	20	174
Forbindelseskanal	87,7	174
Fældningsbassin	5*138=690	174
Vandløb opstrøms		ca 900 (skønnet)
Vandløb nedstrøms		ca 726

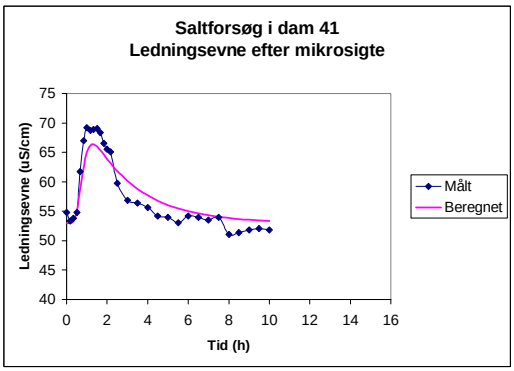
I modellen er koncentrationen sat til 400 µS/cm, der var gennemsnitskoncentrationen for dam 41 på det tidspunkt dammen var fuld. Det viste sig, at vandstanden steg med 5 cm, fra vandet begyndte at løbe ud, til det ca. en time senere igen var i balance med ind- og udløb. For dam 41 betød det en volumenforøgelse på 7,5 m^3, så i virkeligheden var den gennemsnitlige startkoncentration på ca. 450 µS/cm.



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

Den modellerede kurve for dam 41's udløb var eksponentiel aftagende og måtte nødvendigvis ligge under den målte, når den fra start var 100 µS/cm mindre end udgangspunktet for de målte værdier (Figur 15). Der var sammenfald fra 5. time og fremefter for de målte og beregnede værdier. Hvis udgangspunktet i modellen var 450 µS/cm, ville der være et stort sammenfald mellem de målte og beregnede værdier, også i begyndelsen af kurveforløbet.





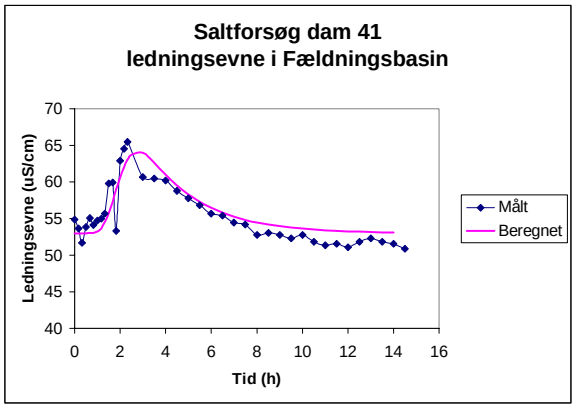
Figur 16. Målt og beregnet saltkoncentration i bagkanal fulgt over 15 timer efter tilsætning af salt 44 kg salt i dam 41.
Figur 17. Målt og beregnet saltkoncentration efter mikrosigten fulgt over 15 timer efter tilsætning af salt 44 kg salt i dam 41.

I bagkanalen var der sammenfald mellem toppen og tidspunktet for denne for de målte og de modellerede værdier (Figur 16). For prøverne, taget efter mikrosigten, var den målte top på 69 µS/cm og den beregnede på 66 µS/cm. Den målte top aftog hurtigere end den beregnede top (Figur 17). I udløbet af fældningsbassinet var der igen sammenfald mellem de målte og modellerede værdier (Figur 18).

Den simple fortyndingsmodel, hvor en udelt dam tømmes ud i en 9-delt bagkanal og et 5-delt fældningsbassin, beskrev et konservativt stof som salt ganske præcist, hvad angik

tidspunktet for toppen i bagkanal, mikrosigte og bundfældningsbassin. Hvad angik den maksimale koncentration var der blot en divergens på 2 µS/cm i den maksimale værdi for mikrosigten, og det skal ses på baggrund af en startkoncentration på mellem 400-500 µS/cm i dam 41.

Det kan derfor konstateres, at vandet igennem dambruget følger de hydrauliske fortyndingsprincipper, og at modellen ganske nøje beskrev koncentrationsforløbet fra bagkanal til udløb i vandløbet.



Figur 18. Målt og beregnet saltkoncentration i udløbet fra fældningsbassinet fulgt over 15 timer efter tilsætning af salt 44 kg salt i dam 41.

Saltforsøg i dam 48 i Funder Dambrug

Model: Dam 4 delt med og uden gradient, bagkanal er 2 delt og fældningsbassin 5 delt.

Der blev opsat 4 automatiske prøvetagere (ISCO), én ved udløb af dam 48, én ved udløb af bagkanalen, én efter tromlesigten i forbindelseskanalen og endelig én ved udløbet fra fældningsbassinet.

Dam 48, som er dammen tættest på bagkanalens udløb, blev anvendt til forsøget. Flow ind og ud af dammen blev målt, efter at vandstanden var stabiliseret. (Flow ud ad dammen blev målt med induktionsmåler og flow i forbindelseskanal og Funder Å opstrøms blev målt med vingemåler). Vandstanden i dam 48 var sænket til det halve kl. 8:00. Prøvetagerne blev indstillet til at tage den første prøve kl. 10:00 med et tidsinterval på 10 min de første 4 timer, hvorefter tidsintervallet blev sat til 30 min. Lige før vandet igen løb ud af dammen, blev der taget 9 manuelle prøver fordelt i dammen for at finde ud af, hvordan saltet fordelte sig i dammen. Dette blev gentaget 1 time efter med 10 prøver og 3 timer efter start med 24 prøver. Ca. hver time de første 4 timer blev der taget en prøve af indløbsvandet.

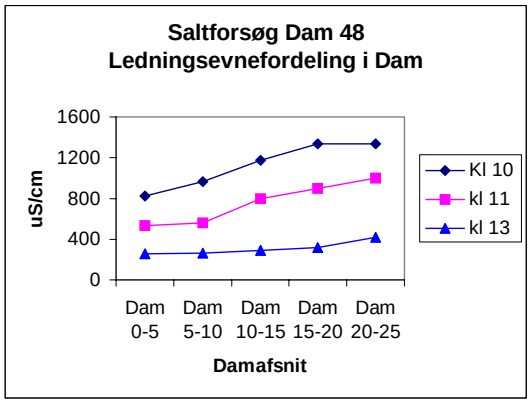
Stoftilsætning
49 kg salt blev opløst og fordelt i 50 spande. Spandene blev fordelt langs dambrugets sider og inden for 5 minutter blev indholdet smidt i for at fordele stoffet bedst muligt. Stoffet blev tilsat kl. 9:15, og kl. 10:00 begyndte vandet at løbe ud sammen med første prøvetagning. Volumen og flow under forsøget er beskrevet i Tabel 2.

Tabel 2. Volumen og flow.

Dam/bassin	Volumen (m3)	Flow (l/s)
Dam 48	116 (4 * 29)	8
Bagkanal efter dam	62,3 (51,7 +10,6)	0
Mikrosigte	20	137
Forbinddelseskanal	87,7	137
Fældningsbassin	691,7 (5 * 138)	137
Vandløb opstrøms		ca. 887
Vandløb nedstrøms		ca. 750 (skønnet)

Saltfordelingen i dammen

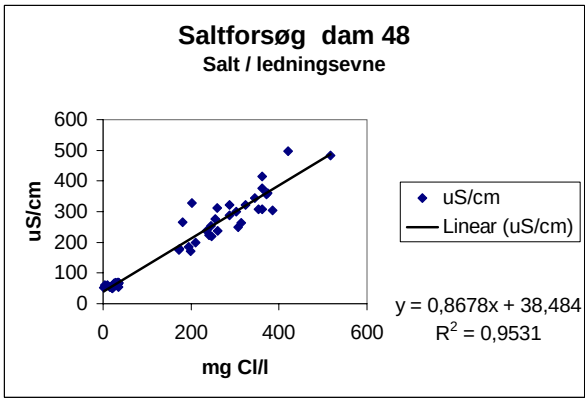
Inden vandet begyndte at løbe ud kl. 10:00, var der tilledt ferskvand til den ene ende af dammen i 1 time, og det havde opbygget en gradient fra 800-1450 µS/cm i udløbsenden. Der var ikke korrigeret for den aktuel temperatur i ledningsevnemåleren, der var kalibreret til 25 ^{0}C. En time efter, at vandet var begyndt at løbe ud, var gradienten bibeholdt, og 3 timer efter starten var der fortsat en svagere gradient (Figur 19).



Figur 19. Saltkoncentrationen målt som ledningsevne i 5 delafsnit i dam 48. Afstanden er målt fra indløbet i dammen. Der blev målt kl. 10, 11 og 13. kl. 10 begyndte vandet at løbe ud i bagkanalen.

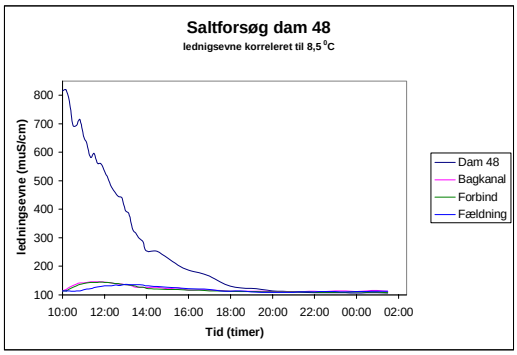
Resultater fra saltforsøg i dam 48

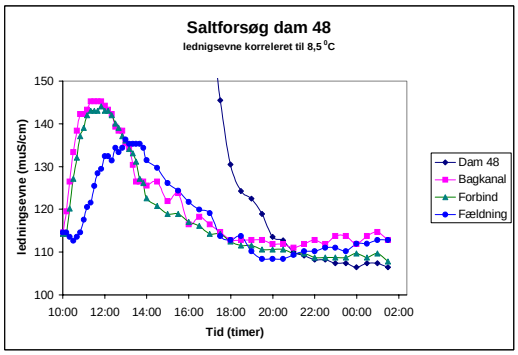
For dam 48 var der målt klorid og ledningsevne ved dammens aktuel temperatur på 8,5 ^{0}C (Figur 20). Den forholdsvise store spredning omkring regressionsligningen udtrykt ved R^2 =0,95 skyldtes usikkerhed i kloridmålingerne, for relateredes NaCl til ledningsevnemålingerne var regressionskoefficienten på 0,999 (Figur 20). For de øvrige damme er der kun målt ledningsevne.



Figur 20. Relationen mellem kloridkoncentrationen og ledningsevnen. Samtlige målinger fra dam 48 indgår. Regressionsligningen er indsat i grafen.

Koncentrationsforløbet i dam 48 startede ved 8, og efter yderligere 2 timer var dammen nede på et basisniveau for ledningsevnen på 110 µS/cm (Figur 21). For bagkanalen og fældningsbassinet steg ledningsevnen til henholdsvis 147 og 143 µS/cm efter 80 min., og fældningsbassinets udløb til 148 µS/cm efter 2 timer (Figur 22). Efter toppen faldt koncentrationen tilnærmelsesvis eksponentielt frem til kl. 18:00.





Figur 21 (tv). Saltkoncentrationsudviklingen i dam, bagkanal mikrosigte og fældningsbassin. Y-aksen fra 0- 850 µS/cm. Vandet startede med at løbe ud kl. 10. Der er målt hver 10. minut i 4 timer, derefter hver 30. min.
Figur 22 (th). Som Figur 21 men med en y-akse fra 100-150 µS/cm.

Modellering

Dam 48 var beregnet til 116 m^3 og et flow på 8 l/s. Der var tilsat 49 kg NaCl, og det gav en saltkoncentration på 422,4 mg/l, der omsat til ledningsevne var på 462,3 µS/cm. Dertil skulle lægges en baggrunds ledningsevne på 114 µS/cm. Den gennemsnitlige ledningsevne i starten ville da være 577,3 µS/cm, hvilket var et stykke fra forsøgets startværdi på 820 µS/cm. Der blev opstillet 2 modelleringer, hvor dammen var opdelt i 4 lige store deldamme. I den ene model fordelte koncentrationerne sig efter en gradient, og hvor gennemsnittet var ca. 577,3 µS/cm (Tabel 3). I den anden model havde de enkelte deldamme gennemsnitskoncentrationen. De øvrige flow og volumener var angivet i Tabel 1.

Tabel 3. Koncentrationsgradient i dam 48 indlagt i modelleringen.

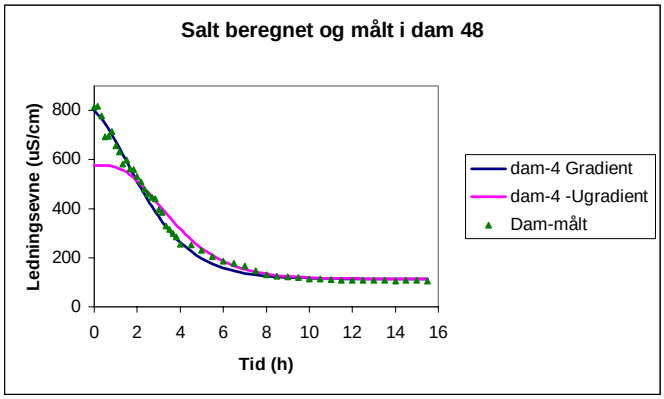
Damafsnit	µS/cm
Dam 48 -4	800
Dam 48 -3	719
Dam 48 -2	520
Dam 48 -1	270
Gennemsnit	577,3

Blandingszonen i bagkanalen var skarp. Således blev der målt en ledningsevne på 136 µS/cm 10 cm opstrøms for dam 48's udløb lige ud for udløbet af dam 56. Lige efter udløbet var den på 159 µS/cm. Den skarpe front blev skabt af flowet i bagkanalen, der lige før udløbet af dam 48 var på 138 l/s og forhindrede et tilbageflow. Nedstrøms alle udløb til bagkanalen var der med vingemåler konstateret et ensartet flow i hele profilen undtagen ved udløbet af dam 58, der lå lige op ad målebroen. Lige før udløbet fra bagkanalen opstod der stor turbulens, der var med til at opblande det udledte salt fra dam 48.

Vandets hastighed ud for dam 48 kunne beregnes til at være 3,5 m/min, og det ville derfor tage ca. 5 min., før vandet løb ud af bagkanalen.

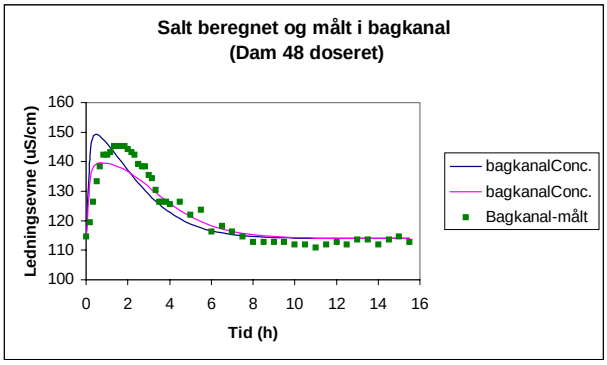
Resultater fra saltforsøg i dam 48

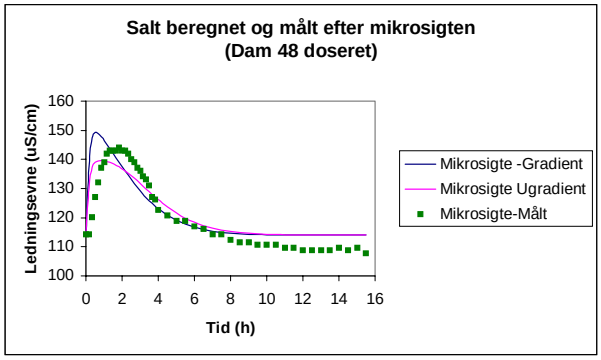
Modellen med saltgradient gav et kurveforløb, som passede med de målte værdier. De målte værdier lå en anelse over de beregnede 4,5 til 7 timer efter start, og efter 10 timer lidt under (Figur 23). Det sidste skyldtes, at ledningsevnen i indløbsvandet varierede, og i modellen var ledningsevnen sat til 114 µS/cm, men i den virkelige verden var den under forsøget faldet til 110 µS/cm i dammen. Modellen uden saltgradient startede naturligvis lavere, men efter 2 timer fulgte den kurveforløbet for de målte værdier, og passede bedre til de målte værdier i perioden 4,5 til 7 timer end modellen med saltgradienten.



Figur 23. Målt og beregnet saltkoncentration i dam 41 fulgt over 15 timer efter tilsætning af 49 kg salt til dam 48. Til modellering var dam 48 delt i 4 lige store delafsnit. I dam 4 Gradient var der modelleret med en gradient fra 240-800 µS/cm. I Dam-4-gradient var hver delafsnit sat til gennemsnitsværdien for hele dammen, 577,3 µS/cm.

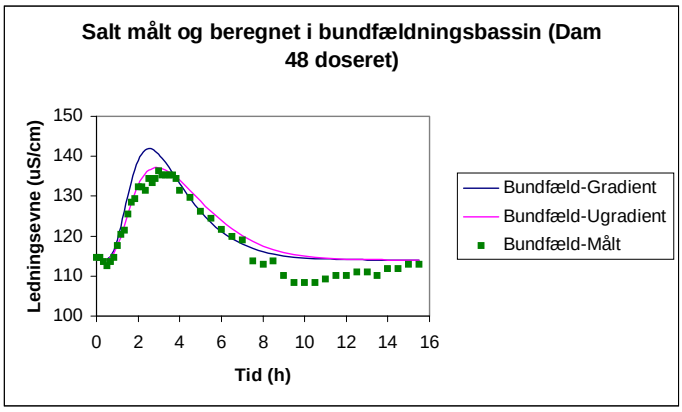
I bagkanalen og mikrosigten var kurveforløbene ens (Figur 24 og 25). De modellerede toppe kom efter 30 min. og den målte top efter 80 minutter. Den maksimale koncentration i de modellerede kurver blev 5 µS/cm for høj med saltgradientmodellen og 4,5 µS/cm for lav med modellen uden gradient. Baggrundsledningsevnen havde ændret sig til 110 µS/cm under forsøget. Hvis modellen blev ændret til, at bagkanalen blev opdelt i flere delafsnit, ville tidspunktet for toppen forskydes til senere, uden at koncentrationen blev nævneværdigt mindre. Det skyldtes bagkanalens lille volumen i forhold til dammens.





Figur 24 (tv). Saltkoncentrationen målt og beregnet i bagkanalen over 15 timer efter tilsætning af 49 kg salt til dam 48. Der er modeleret saltkoncentrationer med og uden en saltgradient i dam 48.
Figur 25 (th). Saltkoncentrationen målt og beregnet efter mikrosigten over 15 timer efter tilsætning af 49 kg salt til dam 48. Der er modeleret saltkoncentrationer med og uden en saltgradient i dam 48.

For fældningsbassinet passede modellen uden saltgradient med de målte værdier, hvad angik den maksimale værdi og den tidsmæssige opløsning (Figur 26). Modellen med saltgradienten havde en maksimal koncentration, der var 5,6 µS for høj og kom 30 minutter for tidlig i forhold til de målte værdier.



Figur 26. Saltkoncentrationen målt og beregnet i udløbet fra fældningsbassinet over 15 timer efter tilsætning af 49 kg salt til dam 48. Der er modeleret saltkoncentrationer med og uden en saltgradient i dam 48.

Det var lykkedes at modellere saltkoncentrationsforløbet med det faktiske forløb, målt som ledningsevne i dammen. Det krævede, at koncentrationsfordelingen kendtes i dammen fra starttidspunktet, og at denne anvendtes ved fastsættelse af de enkelte deldammes startkoncentration. Summen af de enkelte damafsnits masse skulle være lig den tilsatte mængde stof til dammen. Hvis koncentrationsforløbet modelleres, matcher de

målte værdier i fældningsbassinets udløb bedst med en model, hvor alle 4 deldamme havde gennemsnitskoncentrationen for hele dammen.

Hændelsesforløbet i dam 48 opfyldte ikke kriterierne for modelanvendelse, idet den krævede at flowet i alle damafsnit ikke ændredes under forløbet, og her ændredes det netop i damudløbet, hvor det tog mindst 1 time at bygge et flow op fra 0 til 8 l/s. Derudover krævede modellen også, at volumen var konstant, og for dam 48 ændredes den med 8,5 m^3 fra vandet begyndte at løbe, til fuldt flow var opnået. Modellen forventede ligeledes, at baggrundsværdien var konstant i forløbet, og i dette tilfælde ændredes ledningsevnen sig fra 114 til ca. 110 µS/cm.

Spørgsmålet var så, hvordan det var muligt at opstille en model, der skulle arbejde mod sine egne forudsætninger for at passe til virkeligheden. Under flowopbygningen transporteredes der for lidt masse ud af dammen samtidig med, at den fortyndedes med vandstandsstigningen i dammen. Modellen ville derfor udlede for stor masse den første time, da den opererede med det fulde flow på 8 l/s fra start.
Efter 4-5 timer ville de modellerede koncentrationer ligge under de målte, fordi der ikke var kommet den masse ud fra dammen, som var forventet tidligere. Modelmæssigt kunne det gøres ved at indsætte endnu en del-dam tættest ved udløbet med en koncentration på nul. Da skulle der først bygges en koncentration op i denne samtidig med, at den tømte ud i bagkanalen. I saltforsøget var der i modellen indsat en saltgradient, der var stejlere end i virkeligheden, og det bevirkede, at startkoncentrationen i damafsnittet nærmest udløbet hurtigere tog af.

Anvendtes modellen med gennemsnitskoncentrationen i de 4 deldamme, kom der mindre masse ud i starten i forhold til modellen med saltgradienten, og det gav udtryk i en lavere koncentration, men den samme lavere koncentration kom ud i længere tid, indtil den blev fortyndet bagfra, og ville derefter følge de målte værdier.

Set i forhold til koncentrationsforløbet i udløbet af bundfældningsbassinet var der reel kun få procents forskel på modeller og virkelighed. Når det passede så godt sammen, skyldtes det, at flow og damme var opmålt tilstrækkeligt godt, og at stoffet vandrede igennem dambruget efter simple hydrauliske fortyndingsprincipper.

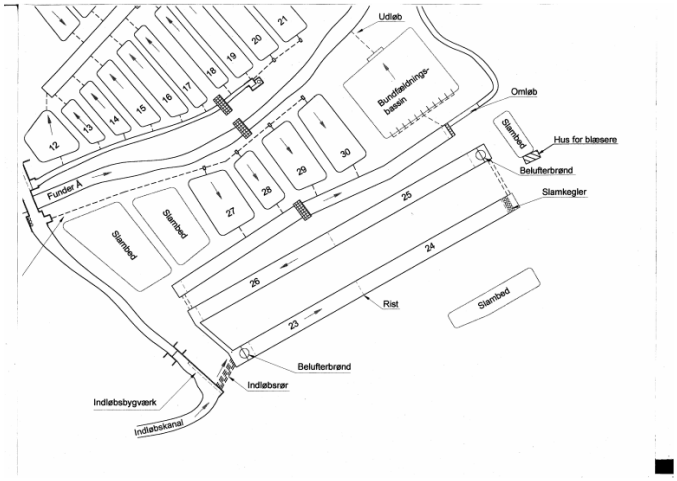
Den nemme løsning ville være at tilpasse virkeligheden til modelbetingelserne, hvilket i virkeligheden er let. Stoffet tilsættes som beskrevet, og vandstandsrøret stilles lodret, indtil vandstanden var den samme som før, dammen blev trukket; derefter stilles røret i samme position som før sænkningen, og vandet ville fosse med samme flow, som det løb ind med. Dette var forsøgt i modelforsøget med kobber, og da blev de aktuelle koncentrationer i de 4 damafsnit indsat, hvad enten de var ens eller fulgte en gradient. Kravet var dog, at der i dammen var check på massen af stoffet.

Det var muligt at modellere et hændelsesforløb i dammen, der passede til de målte værdier til trods for at det var i mod modelleringens forudsætninger. Modellen med gennemsnitskoncentrationen i de enkelte afsnit gav et perfekt match mellem de målte og beregnede værdier i fældningsbassinet. I bagkanalen og mikrosigten kom toppen en halv time for tidlig i forhold til den målte, og den maksimale modellerede værdi lå lidt under. Modellen kunne forbedres ved, at bagkanalen blev opdelt i flere underafsnit, men ikke mindst ved at forsøgsbetingelserne opfyldte kravet til, at flow og volumen i dam-

men var konstant under forsøget. Vandet fulgte de simple hydrauliske fortyndingsprincipper i et traditionelt dambrug som Funder Dambrug.

Modellering af et kanaldambrug (raceways)

Banbjerg Dambrug i Funder, nedstrøms Funder Dambrug, har 2 parallelle kanaler på ca. 100 m længde, der er forbundet med 2 tværkanaler i hver sin ende, således at der kan recirkuleres op til 100 % (Figur 27). Vandet kan føres fra den ene kanal videre til en bagkanal, der også får tilført vand fra nogle damme. Derfra løber det til et fældningsbassin og videre ud i Funder Å.



Figur 27. Banbjerg Dambrug med raceways, bagkanal og bundfældningsbassin

Volumenberegning

Kanal 1 og 2, tværkanaler, bagkanal, forbindelseskanal og fældningsbassin var blevet opmålt ud fra fikspunkter således, at når den aktuelle vandstand måles og lægges ind i et regnearksprogram, kunne volumen estimeres. For hver 5-7,5 m længde var tværsnittet (bredden) opmålt med en opløsning på 1 m. Med en trapezberegning var hver sektions volumen blevet estimeret, og der var også taget højde for sidernes hældningsgrad. For fældningsbassinets vedkommende var der væsentlig større usikkerhed på volumenberegningen på grund af dens meget varierede form og dybder, end for de øvrige kanaler, der var meget regulære i form.

Flowmåling

Flowet ind i Kanal 1 fra Funder Å, og fra bagkanal til fældningsbassinet, var beregnet efter hydrauliske formler ligesom for de små rørtilførsler direkte til bagkanalen. Samtidig blev der målt med vingemåler i kanalerne, hvorved recirkuleringsgraden kunne bestemmes, såvel som den samlede tilførsel fra damme til bagkanalen. Flowet opstrøms og nedstrøms dambruget var ligeledes målt med vingemåler. Volumen og flow under forsøget er vist i Tabel 4.

Tabel 4. Volumen og flow under saltforsøg i et kanaldambrug.

Kanal/bassin	Volumen (m^3)	Flow (l/s)
Indløb til Kanal 1		143
Kanal 1	460	228
Kanal 2	497	228
Tværkanaler	23	85
Bagkanal	255	143-201
Fældningsbassin	553	201
Vandløb opstrøms		894
Vandløb nedstrøms		726

Saltforsøg i kanal 1 og 2

Model

Kanal 1 og 2 var delt i hver 20 delafsnit. Bagkanalen var opdelt i 6 delafsnit, hvor inddelingen blev bestemt af indflow fra damme, hvorfor disse var af forskellig størrelse. Bundfældningsbassinet var ikke opdelt.

Der blev opsat 4 automatiske prøvetagere (ISCO), én i hver ende af kanalerne, én ved udløb af bagkanalen og endelig én ved udløbet fra fældningsbassinet.

Saltfordeling i en kanal

Ud fra flowmålinger før forsøget blev det kalkuleret på baggrund af den hydrauliske opholdstid, at hvis der i hver ende af kanalerne blev hældt 1 kg opløst salt i vandet pr. minut i 20 minutter, ville der være den samme koncentration overalt i de 2 kanaler. Derfor blev der opstillet 20 spande med 1 kg opløst salt i hver ende af kanalerne, og på tid blev spandende en efter en langsom udtømt. Under stoftilsætningen, og en time efter, skulle der være 100 % recirkulering for at sikre en total opblanding.

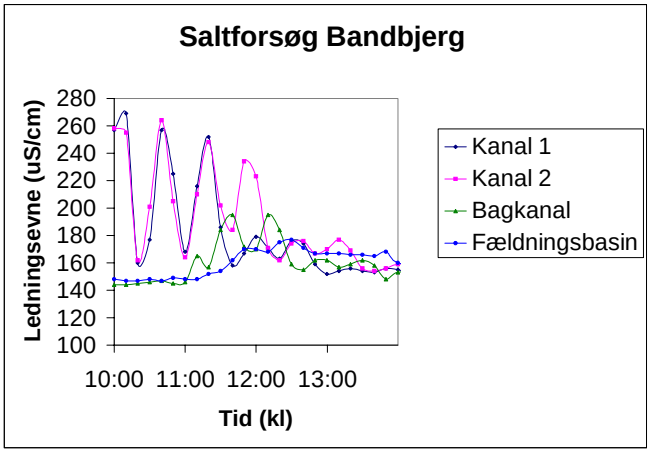
Denne stoftilsætningsstrategi blev fulgt på prøvedagen. Saltet blev tilført fra kl. 9:20 til kl. 9:40, og den første prøve blev taget kl. 10:00. Recirkuleringen blev ændret kl. 10:50, til, at 143 l/s løb til bagkanal, og 85 l/s løb tilbage til kanal 1. Imidlertid var flowet i kanal 1 og 2 blevet ændret i forhold til det forventede fra en hydraulisk opholdstid på 20 min. til 34-36 min. Det betød, at der kun kom salt i 12/20 af kanalernes volumen. Saltet havde da en koncentration på henholdsvis 72,5 og 67,1 mg/l, hvor det var doseret, og 0 mg/l der imellem. Det kunne således forventes, at der kørte en puls rundt med salt med en frekvens på ca. 34 min., som efterhånden ville blive blandet op med det ikke saltholdige vand. Der blev taget en prøve de første 4 timer hver 10. min. og derefter hver 30 min. i 12 timer.

I forsøget var der kun målt for ledningsevne, og som baggrundsværdi blev der fundet en ledningsevne på 144 µS/cm (25 ^{0}C), og for de maksimale saltkoncentrationer en ledningsevne på henholdsvis 282,5og 272,3 µS/cm for kanal 1 og 2.

Resultater af saltforsøg

For kanal 1 og 2 var der en tydelig amplitude, der viste, at saltet transporteredes rundt som en prop, der langsomt aftog i koncentration, mens vandet mellem toppene fik en stigende koncentration (Figur 28). Nu vil koncentrationsforløbet være identisk i de 2 kanaler, da det var det samme vand, der blev taget prøver af, men tidsforskudt. Startkoncentrationerne var ikke målt, da de første prøver blev taget 40 min. senere, kl. 10:00. Den 100 % recirkulering ophørte kl. 10:50, og da begyndte der at løbe vand fra kanal 2

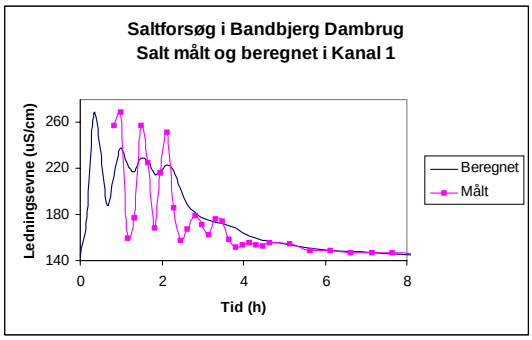
over i bagkanalen, og det førte til synlige toppe i bagkanalen de følgende 3 timer. I fældningsbassinet registreredes den første top ca. kl. 12:00, og en ny top sås 30 min. senere, hvorefter det ikke længere var muligt at se toppe. Den amplitude, der blev skabt ufrivilligt under doseringen i kanalerne, holdt sig flere timer efter, at vandet igen blev ledt ud fra kanal 2.

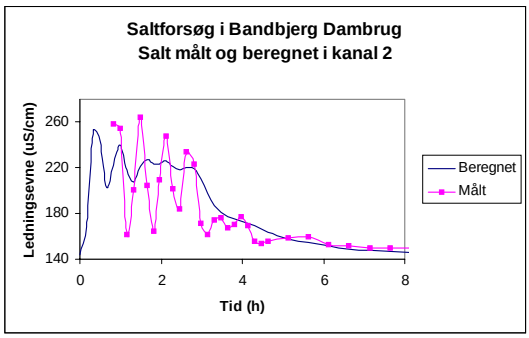


Figur 28. Saltkoncentrationen fulgt i 4 timer i kanal 1, kanal 2, bagkanal og fældningsbassin efter til sætning af 20 kg salt i kanal 1 og 2. Der er udtaget prøver hver 10. min.

Modellering

De modellerede koncentrationsforløb i kanal 1 og 2 havde den samme amplitude som for de målte værdier, men efter 4 amplituder var koncentrationen næsten konstant på 220 µS/cm, hvorimod de målte værdier fortsat gav store amplituder (Figur 29 og 30). Startkoncentrationen for salt kunne beregnes ved at lade en linie gå gennem toppene og krydse y-aksen. For kanal 1 ville det ske ved 285 µS/cm og for kanal 2 ved 300 µS/cm, hvilket var tæt på det forventede på henholdsvis 282,5 og 272,3 µS/cm, som viste, at vandets hastighed i kanalerne lod sig beregne efter den hydrauliske opholdstid.

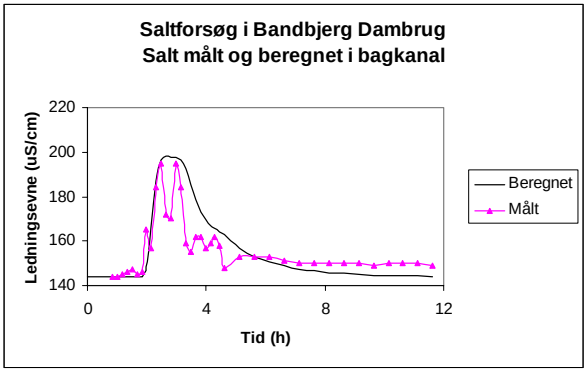


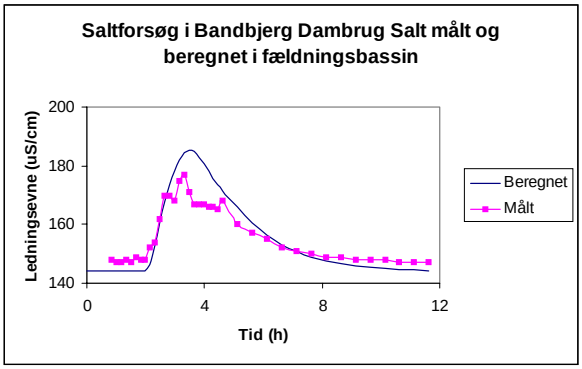


Figur 29. Målte og beregnede saltkoncentrationer målt som ledningsevne i kanal 1 efter tilsætning af 20 kg salt over 20 min.
Figur 30. Målte og beregnede saltkoncentrationer målt som ledningsevne i kanal 1 efter tilsætning af 20 kg salt over 20 min.

Under den 100 % recirkulerende situation får fortyndingsmodellen problemer, idet der kun kan flyttes stof ved fortynding fra den ene kanal til den anden, og dette er bestemt af flowet. I virkeligheden løftede belufteren i hver ende af kanalen vandet op, og gav det energi til at løbe rundt med sin saltprop. Fortyndingen skete ved diffusion og ved turbu-

lens, skabt af kanalens overflade og belufterne, og den var ikke større, end at der ville gå ca. 4-5 timer, før amplituden var væk, hvis vandet havde fået lov til at recirkulere100 %. Modellen gav en total opblanding efter godt 2 timer.





Figur 31. Målte og beregnede saltkoncentrationer målt som ledningsevne i bagkanalens udløb efter tilsætning af 20 kg salt over 20 min. i kanal 1 og 2.

Figur 32. Målte og beregnede saltkoncentrationer målt som ledningsevne i fældningsbassin efter tilsætning af 20 kg salt over 20 min. til kanal 1 og 2.

Igennem bagkanalen skete der en fortynding, og her modellerede PoolSim en kurve, der matchede både tidspunktet for toppen og den maksimale koncentration på ca. 200 µS/cm, men den kan ikke simulere amplituderne, da modellen på det tidspunkt vandet begyndte at løbe over i bagkanalen, allerede havde simuleret en ensartet koncentration på 220 µS/cm (Figur 31). I fældningsbassinet var der god overensstemmelse med tidspunktet for toppen, hvorimod den maksimale koncentrationen var simuleret 8 µS/cm for højt, men det skal ses på baggrund af en startkoncentration i kanalerne på 280 µS/cm (Figur 32). Det kunne skyldes, at det var vanskeligt at opmåle det meget uregelmæssige fældningsbassin og dermed beregne volumen.

Saltforsøget viste, at stoftransporten fulgte de simple hydrauliske fortyndingsprincipper i et kanaldambrug. PoolSim er opbygget efter de samme principper, men kommer til kort i kanalerne, hvis der er 100 % recirkulering. PoolSim kan kun arbejde, hvor der sker en fortynding som følge af et vandflow og ikke blot ved diffusion og turbulens. Modellen kan forudsige frekvensen af toppene, men ikke amplitudens størrelse. Det betød dog ikke mere, end at der var meget fin overensstemmelse mellem de efterfølgende målte og beregnede værdier for bagkanalen og fældningsbassinet. Kanalerne var opdelt i 20 delafsnit, og det var tilstrækkeligt til at få den rigtige tidsopløsning af koncentrationerne.

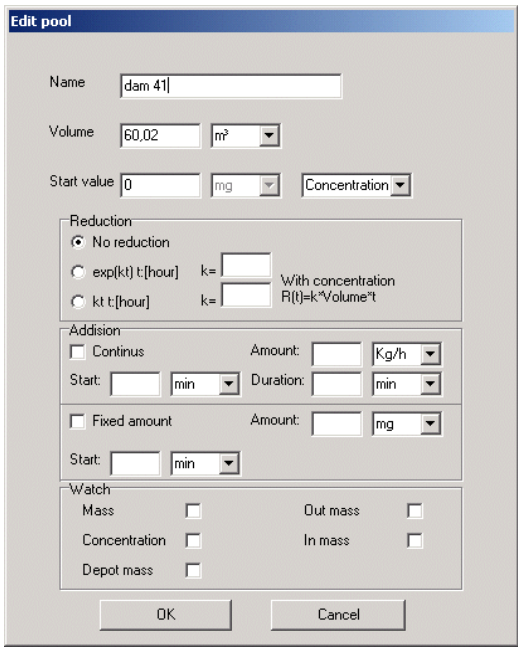
Hvis koncentrationerne kendes på det tidspunkt, hvor vandet begynder at løbe til bagkanalen, vil PoolSim med stor præcision kunne simulere koncentrationsforløbet, hvad enten stoffet bliver tilsat i en dam eller i en kanal i et kanaldambrug.

4.3. Stofomsætning for ikke konservative stoffer

De fleste stoffer, der anvendes i dambrugsdriften, omsættes, udfældes, fordamper eller bindes. Den nye version af PoolSim (version 3a) gør det muligt at modellere med stofændringer under dets passage gennem dambruget. Det kræver dog, at man kan beskrive ændringen og udtrykke den matematisk.

Den simple fortyndingsmodel for konservative stoffer, som f.eks. salt, hvor der i en dam er en startkoncentration og et lige stort flow ind og ud af dammen, bliver fortyndet efter et eksponentielt udtryk ($y=a*e^{-kx}$). Det betyder, at hvis stoffet omsættes undervejs, skal denne omsætningsrate lægges oven i den eksponentielle fortynding.

I PoolSim er det muligt at indlægge to matematiske udtryk enten en lineær reduktionsrate y = -a*x, hvor raten udtrykkes som stof pr. time eller eksponentielt, hvor eksponenten er udtrykt i kg stof pr. time (Figur 33).

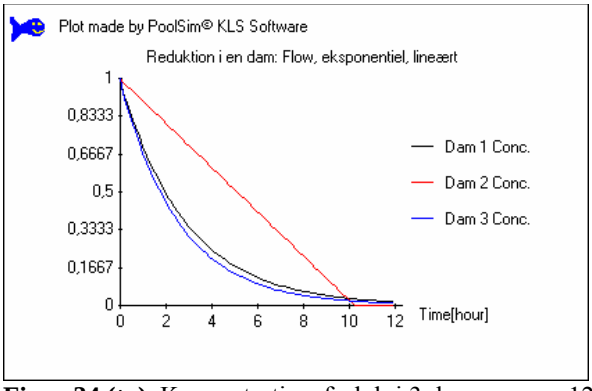


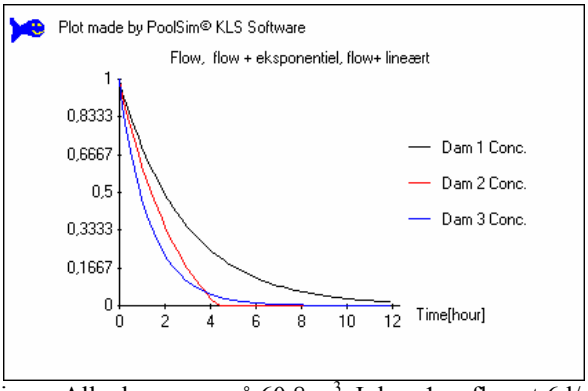
Figur 33. Indtastningsside i PoolSim version 3.a til redigering af en dam, hvor det nu er muligt at indsætte lineære og eksponentielle udtryk i feltet "Reduction".

Disse udtryk er valgt, fordi omsætningen er konstant pr. tid. Derfor er de logaritmiske udtryk og potensfunktionen ikke medtaget, da omsætningen pr. tid hele tiden ændres og man nødvendigvis ikke ved, hvornår processen startede.

I Figur 34 er processerne illustreret ved, at 3 lige store damme på 60,8 m3 har den samme startkoncentration på 1. I dam 1 er der et flow på 6 l/s, i dam 2 og 3 er der ingen flow, men derimod en lineær reduktion på 0,1/t i dam 2, der betyder, at det vil tage 10 timer at omsætte stoffet. I dam 3 er der en eksponentiel reduktion på 0,4/h. Den eksponentielle reduktion er næsten af samme størrelsesordenen som den, fortyndingen giver.

Hvis der samtidig med reduktionerne er et flow, forsvinder stoffet meget hurtigt. Det er vist i Figur 35, hvor de samme damme fra før indgår, men hvor dam 2 og 3 samtidig har et flow på 6 l/s som i dam 1. Med den lineære reduktion er stoffet væk efter 4 timer, og med den eksponentielle er den væk efter godt 6 timer mod henholdsvis 10 og 12 timer uden flow.





Figur 34 (tv). Koncentrationsforløb i 3 damme over 12 timer. Alle damme er på 60,8 m^3. I dam 1 er flowet 6 l/s. I dam 2 er flowet 0 l/s men med en lineær reduktion på 0,1 pr time. I dam 3 er flowet 0 l/s med en eksponentiel reduktion på 0,4 pr. time.
Figur 35 (th). Koncentrationsforløb i 3 damme over 12 timer. Alle damme er på 60,8 m^3. I dam 1 er flowet 6 l/s. I dam 2 er flowet 6 l/s men med en lineær reduktion på 0,1 pr time. I dam 3 er flowet 6 l/s med en eksponentiel reduktion på 0,4 pr. time.

Fra laboratorieforsøg til dambrugsmodel

Problemet er at omsætte reduktionsrater, fundet i litteraturen eller eksperimentelt i laboratoriet til anvendelige størrelser i modelsammenhæng. Hvis en omsætning er proportional med sedimentets areal, vil processen forløbe lineært, men hvis den samtidig er afhængig af diffusion ned i sedimentet, vil den forløbe eksponentielt. I de følgende kapitler er der gjort rede for, hvordan omsætningen af kloramin-T, formalin, kobber og brintoverilte, fundet i laboratoriet, kan implementeres i dambrugsmodellen. Der skal ret store omsætningsrater til for at hamle op med fortyndingen. Sker der samtidig et flow som i dam 1, reduceres stoffet meget hurtigt.

4.4. Formalinforsøg i Funder Dambrug

Der blev opsat 4 automatiske prøvetagere (ISCO) ved udløb af dam 41, ved udløb af bagkanalen, efter tromlesigten i forbindelseskanalen og endelig ved udløbet fra fældningsbassinet.

Dam 41, som er dammen tættest på bagkanalen indløb, blev anvendt til forsøget. Flow ind og ud af dam blev målt, efter at vandstanden var stabiliseret ca. kl. 13:00. (Flow ud ad dammen blev målt med induktionsmåler, og flow i forbindelseskanal og Funder Å opstrøms blev målt med vingemåler).

Vandstanden i dam 41 var sænket til det halve kl. 9:00. Prøvetagerne blev indstillet til at tage den første prøve kl. 10:30 med et tidsinterval på 10 min. de første 4 timer, hvorefter tidsintervallet blev sat til 30 min. de følgende 12 timer.

Lige før vandet igen løber ud af dammen, blev der taget 8 manuelle prøver fordelt i dammen for at fastslå, hvad startkoncentrationen er. Ca. hver time de første 4 timer blev der taget en prøve af indløbsvandet.

Stoftilsætning

10 liter 37 % formalin, der svarer til 4014,5 g formalin, blev fortyndet og fordelt i 50 spande. Spandene blev fordelt langs dambrugets sider og inden for 5 minutter blev indholdet smidt i for at fordele stoffet bedst muligt. Stoffet blev tilsat lige efter den første prøvetagning kl. 9:31, hvorved denne prøve er med til at beskrive baggrundsniveauet i dam 41.

Tabel 5. Flow og volumen under formalin forsøget

Dam/bassin	Volumen (m^3)	Flow (l/s)
Dam 41	60,02	5,35
Bagkanal før dam	258,8	0
Mikrosigte	20	187,3
Forbinddelseskanal	87,7	187,3
Fældningsbassin	691,7	187,3
Vandløb opstrøms		818,9
Vandløb nedstrøms		631,6

Volumenberegning af dam 41

Dam 41 er opmålt, og vandstanden er målt i forhold til et fikspunkt kl. 13:00, hvor flowet var stabilt ind og ud af dammen. På baggrund af denne højdeforskel kan dammens volumen beregnes til 60,0 m^3. Når vandstanden hæves igen, efter at den har været sænket, vil vandet, når det når vandstandsbrættet, først begynde at løbe langsomt. Derefter øges flowet eksponentielt de næste 1,5 time, før flowet ind og ud af dammen igen er i balance. Samtidig øges vandstanden i dammen med ca. 5 cm. For dam 41 betyder det en forøgelse på ca. 10 m^3. Flow og volumen er angivet i Tabel 5.

For koncentrationsberegningerne betyder dette, at koncentrationen vil være lidt højere end ved fuld vandstand og at den mængde stof, der bliver ført ud ad dammen pr. min., er tilnærmelsesvis eksponentiel stigende over 1,5 time. Modelberegningen forudsætter, at flowet er konstant gennem hele forsøget, hvorved modellen overestimere fjernelse af stof i begyndelsen i forhold til virkeligheden. I praksis kunne dette være forhindret ved at vandet først fik lov til at løbe ved fuld vandstand, og da med et flow, der svarede til flow ind i dammen.

Baggrundsværdier for formaldehyd

De 4 automatiske prøvetagere var startet samtidig kl. 10:30, og da dammen først begyndte at løbe igen kl. 10:55, repræsenterer de 5 første prøver baggrundsværdier (Tabel 6). Fra dammens indløb er der taget en manuel prøve ca. hver time. Den gennemsnitlige koncentration i indløbsvandet er på 0,01 mg/l, og den genfindes efter tromlen og fældningsbassinet. Der er således ikke konstateret formaldehyd i dambruget før stoftilledning.

Tabel 6. Baggrundsværdier (mg/l) for formaldehyd i dambruget.

Manuelle prøver	Tid	Indløb dam	Bagkanal	Efter tromle	Fældning
-0,02 (10:30)	10:30	-0,02		0,01	-0,02
-0,02 (11:30	10:40			-0,01	0,00
-0,01 (12:30)	10:50		-0,01	0,01	0,00
-0,01 (13:30)	11:00		0,00	-0,01	-0,01
-0,01 (14:30)	11:10		-0,01	0,01	0,00
	11:20		0,00	0,01	0,01
	11:30		0,03	0,01	0,00
-0,01	Gennemsnit	-0,02	0,01	0,01	0,01

De sidste 5 timers måleresultater viser, at dammen ikke er tømt ud endnu, og at bagkanalen, mikrosigte og fældningsbassin er tæt på 0 mg/l (Tabel 7). Det må konstateres, at der gennem forsøget sandsynligvis ikke er dannet formalin undervejs, men også, at der efter 10 timer fortsat kommer meget små mængder formalin ud.

Tabel 7. Formalinkoncentrationer (mg/l) de sidste 5 timer af forsøget.

	Indløb dam	Bagkanal	Efter tromle	Fældning
Gennemsnit	0,46	0,01	0,04	0,04
STD	0,35	0,02	0,01	0,01

Start koncentrationen i dam 41

Der blev tilsat 4014,5 g brintoverilte til ca. 50 m^3. Det giver ved total opblanding en koncentration på 80,28 mg/l lige før, vandet begynder at løbe ud. Dammens volumen steg derefter til 60,02 m^3, hvilket ville give en koncentration på 66,9 mg/l. Umiddelbart før vandet løb ud igen, blev der taget 8 prøver fordelt i dammen (Tabel 8).

Tabel 8. Formalinkoncentrationer (mg/l) i dam 41 ved forsøgsstart.

Afstand fra Udløb (m)	Venstre	Højre
3	52,03	51,18
9	62,03	60,34
15	66,67	65,97
21	59,35	63,01

De viste, at formalinen er ujævnt fordelt i dammen med et gennemsnit på 60,07 mg /l og en standarddeviation på 5,8. Samtidig med, at formalinen vil fordele sig, bliver den mere fortyndet i indløbsenden. Den eneste omrøring skyldes fiskene. Prøverne, taget 0,5 m fra udløbet med den automatiske prøvetager, viser udviklingen i koncentrationen, der går fra 40,9-56,11 mg/l, hvilket er lidt mindre end for gennemsnittet af de manuelle startprøver (Tabel 9). I det øjeblik, vandet får lov at løbe ud af dammen, er der en gradient med faldene koncentration mod indløbet.

Formalin må omsættes eller fordampe i dammen, for koncentrationen er 25 % lavere end forventet fra det tidspunkt, det tilsættes, til det begynder at løbe ud igen.

Tabel 9. Formalin koncentration i dam 0,5m før udløb.

Tid (kl.)	koncentration (mg/l)
10:40	40,90
10:50	55,83
11:00	56,11

Modelbetingelser

Dammen er opdelt i 4 sektioner hvor koncentrationen er sat til 59,6 µg /l i de 4 afsnit. Volumen var 60,02 m^3. Alle modelleringer er foretaget med PoolSim (version 3a).

Flow ud ad dammen var målt til 5,35 l/s. Der tages ikke hensyn til, at det tager 1,5 time at bygge flowet op fra nul til 5,35 l/s. Næste morgen blev flowet målt til 5,76 l/s. Da dambrugsmodellen ikke accepterer, at flowet ændres under beregningen er modelkørslen baseret på 5,35 l/s.

pH var 7 og temperaturen godt 11 ^{0}C kl. 12:30 (Tabel 10). Derfor er der i modelberegningen anvendt de reduktionsfaktorer, der blev fundet ved kajakrørforsøgene for formalin ved 10 ^{0}C for *in situ* 1. dag . De viste en reduktionsfaktor for 2-24 timer på -0,0155/time for den eksponentielle regression. En meget lille reduktion der kun vil reducer en startkoncentration på 60,07 til 59, 6 på en halv time.

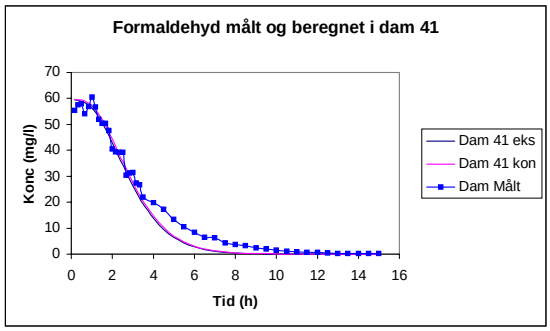
Tabel 10. pH og temperatur i dambruget kl. 12:30.

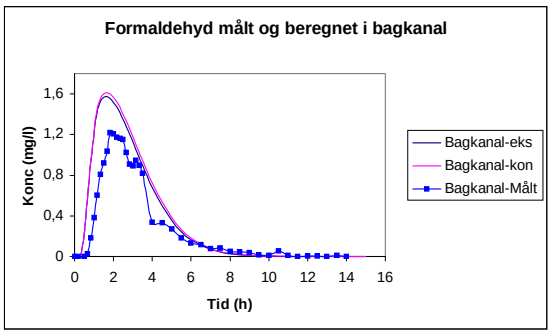
Dam/bassin	Temp	pH
Vand ind	10,8	7,1
Dam udløb	12,2	6,8
EfterMikrosigte	11,3	6,7
Efter fældningsbassin	11,3	6,6

Resultater

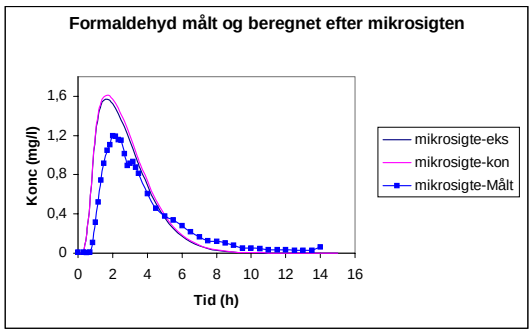
Den kalkulerede startkoncentration på 59,6 mg /l er i god overensstemmelse med de målte værdier efter forsøgets start (Tabel 8). Koncentrationsforløbet for de målte værdier i dam 41viser en lille ændring den første time, hvor der også kun tømmes en lille masse ud på grund af, at flowet først skal opbygges (Figur 36). Derefter sker der en hurtig eksponentiel aftagende koncentration, $y = 98{,}662e^{-0{,}4343x}$ ($R^2 = 0{,}99$) for de næste 14 timer. De beregnede kurver viser, at en eksponentiel reduktion på 0,0155/time dårligt nok kan ses i forhold til den konservative model. De beregnede kurver giver fra 3,5 time en for lav koncentration i forhold til det målte. Det skyldes, at modellen nødvendigvis regner med et konstant flow. Den mængde formalin, der tømmes langsommere ud i starten i forhold til modellen, må nødvendigvis tømmes ud senere, og det bliver synligt i kurvernes nedre forløb.

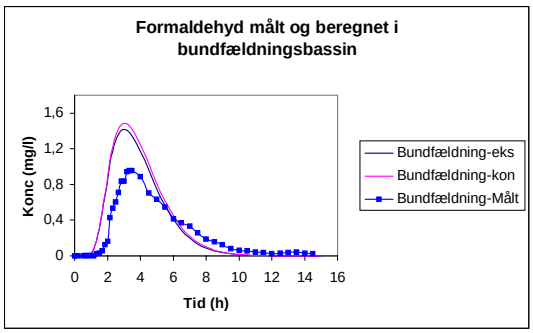
For bagkanalen giver kurveforløbet for de målte værdier en top efter 2 timer med en maksimal koncentration på 1,25 mg/l (Figur 37). Toppen klinger af de følgende timer. Den målte top ligger under de beregnede med et fælles kurveforløb, dog er den maksimale koncentration her 1,6 mg/l.





Figur 36 (tv). Koncentrationen målt og beregnet i dam 41 efter tilsætning af formaldehyd til dammen. Der er modelleret uden reduktion (konservativ) og med eksponentiel reduktionsrate.
Figur 37 (th). Koncentrationen målt og beregnet i bagkanalen efter tilsætning af formaldehyd til dam 41. Der er modelleret uden reduktion (konservativ) og med en eksponentiel reduktionsrate.





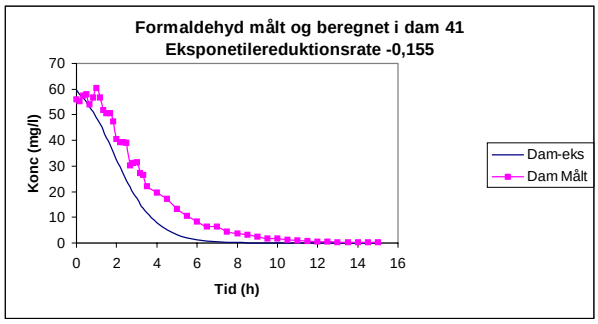
Figur 38 (tv). Koncentrationen målt og beregnet efter mikrosigten efter tilsætning af formaldehyd til dammen. Der er modelleret uden reduktion (konservativ) og med eksponentiel reduktionsrate.
Figur 39 (th). Koncentrationen målt og beregnet i bundfældningsbassinet efter tilsætning af formaldehyd til dam 41. Der er modelleret uden reduktion (konservativ) og med en eksponentiel reduktionsrate.

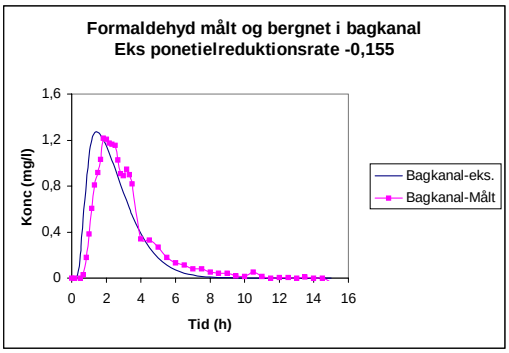
Det samme forhold gør sig gældende for målingerne efter mikrosigten (Figur 38). Der er intet der tyder på at mikrosigten kan ændre ved formalinindholdet. I forhold til bagkanalen er der kun tale om en mindre fortynding, som skyldes mikrosigtens volumen på 20 m^3.

I fældningsbassinet stiger de målte værdier efter 2 timer med et maksimum efter 4 timer på 0,96 mg/l, hvorefter de klinger eksponentielt af de følgende 6 timer (Figur 39). De beregnede kurver har ligeledes et maksimum efter ca. 4 timer med en maksimal værdi på 1,5 mg/l. Forløbet startede lidt tidligere og klinger hurtigere af end for de målte.

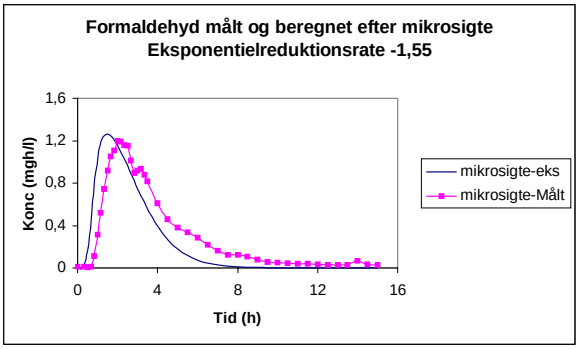
Generelt giver de modellerede kurver for høje værdier i for hold til de målte, hvilket kunne tyde på, at der fandt en omsætning sted, som ikke er forudset i forhold til kajakrørforsøgene. Beregnes arealet under kurverne for bagkanal, mikrosigte og fældningsbassin fås ca. det samme forhold mellem arealet 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.

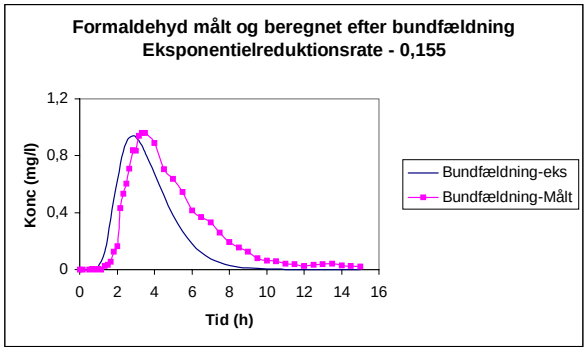
Der blev udført en ny modellering, hvor den eksponentiel reduktionsfaktor blev sat til 0,155, og det gav følgende kurveforløb for dammen (Figur 40). Den beregnede kurve starter hurtigere end for den målte, da der nu også er en større eksponentiel omsætning. Men hældningsforløbene er ret identiske mellem de to kurver.





Figur 40 (tv). Koncentrationen målt og beregnet i dam 41 efter tilsætning af formaldehyd til dammen. Der er modelleret med en eksponentiel reduktionsrate på – 0,155.
Figur 41 (th). Koncentrationen målt og beregnet i bagkanalen efter tilsætning af formaldehyd til dam 41. Der er modelleret med en eksponentiel reduktionsrate på – 0,155.





Figur 42 (tv). Koncentrationen målt og beregnet efter mikrosigten efter tilsætning af formaldehyd til dammen. Der er modelleret med en eksponentiel reduktionsrate på – 0,155.
Figur 43 (th). Koncentrationen målt og beregnet i bundfældningsbassinet efter tilsætning af formaldehyd til dam 41. Der er modelleret med en eksponentiel reduktionsrate på – 0,155.

For bagkanalen og mikrosigten fås et ensartet forløb mellem de beregnede og målte kurver; dog vil de beregnede være tidsmæssigt forskudt, som det var tilfældet i dammen (Figur 41 og 42). 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 43). De målte værdier er tidsmæssigt forsinket med ca. 20 min. i forhold til de modellerede. I vandløbet bliver udløbsvandet fra bundfældningsbassinet fortyndet yderligere 3,7 gange.

Omsætningen af formalin kan ikke forklares ud fra de reduktioner, der er fundet i kajkrørforsøgene eller i biofiltrene. Omsætningen er betydelig og kan beskrives med en eksponentiel reduktion på $e^{-0,155}$ gennem hele dambruget, hvor der er overensstemmelse mellem koncentrationer og masser mellem de modellerede og målte værdier.

Modellen kan ikke give nogen forklaring for omsætningen af formalin, der også er knyttet til abiotiske processer som fordampning, der skulle kunne fjerne op til 10-11 % den

første dag. Ellers kendes der store omsætninger fra litteraturen, hvis der samtidig er tilsat et organisk letomsætteligt stof som glucose. Det kan ikke udelukkes, at vandplanterne, eller deres epifytter i Funder Å, under fotosyntesen udleder lavmolekylære kulhydrater, der så kan fremme omsætningen. Ellers finder der store mikrobielle omsætninger sted under anaerobe forhold, hvilket ikke er særlig sandsynligt i dambrugsvandet ved dette forsøg.

4.5. Kloramin-T forsøg i Funder Dambrug

Kloramin-T forsøget i Funder Dambrug blev kørt flere gange med dosering i dammen og senere i bagkanalen. Et 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 for meget, 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).

Der blev opsat 4 automatiske prøvetagere (ISCO) ved udløb af dam 41, ved udløb af bagkanalen, efter tromlesigten i forbindelseskanalen og endelig ved udløbet fra fældningsbassinet.

Dam 41, som er dammen tættest på bagkanalen indløb, blev anvendt til forsøget den 6. august 2003. Flow ind og ud af dam blev målt, efter at vandstanden var stabiliseret. (Flow ud ad dammen blev målt med induktionsmåler, og flow i forbindelseskanal og Funder Å opstrøms blev målt med vingemåler).

Vandstanden i dam 41 var sænket til det halve kl. 7:00. Prøvetagerne blev indstillet til at tage den første prøve kl. 8:10 med et tidsinterval på 10 min. de første 4 timer, hvorefter tidsintervallet blev sat til 30 min. de følgende 12 timer. Lige før vandet igen løber ud af dammen, blev der taget 8 manuelle prøver fordelt i dammen for at fastslå, hvad startkoncentrationen er. Der blev taget 2 prøver af indløbsvandet kl. 8:00 og kl. 8:10.

Den 2. september 2004 blev den nederste del af bagkanalen anvendt. Denne sektion blev opmålt til at være 3,3 m^3. Der blev ikke målt i bagkanalen, men efter mikrosigten og i fældningsbassinet. Første prøve blev taget 1 min. før doseringen i hele bagkanalens bredde for at få en baggrundsværdi. Der blev taget prøver hvert min. fra kl. 9:40 og 24 min. frem. I fældningsbassinet blev der taget prøver fra kl. 9:40 hver 10. min., og efter 4 timer hver 30. min. i 12 timer.

Stoftilsætning
Til forsøgene blev der anvendt en teknisk kvalitet af kloramin-T. Kloramin-T indeholder 3 hydratvand, hvorfor det reelle kloramin-T indhold er på 80,8 %.

Til dam 41 blev der tilsat 800 g kloramin-T kemikalium, der svarer til 646,4 g kloramin-T. Det blev fortyndet og fordelt i 50 spande, som blev fordelt langs dambrugets sider, og inden for 5 min. blev indholdet smidt i for at fordele stoffet bedst muligt. Stoffet blev tilsat lige efter den første prøvetagning, hvorved denne prøve er med til at beskrive baggrundsniveauet i dam 41.

Til bagkanalen blev der tilsat 8000 g kloramin-T kemikalium, der svarer til 6464 g kloramin-T. Det blev opløst i 2 baljer, og indholdet blev hældt ud i hele bagkanalens bredde. Flow og volumen er angivet i Tabel 11.

Tabel 11. Flow og volumen under Kloramin-T forsøget.

Dato	6 aug. 2004		2 sept. 2004	
Dam/bassin	Vol (m^3)	Flow (l/s)	Vol (m^3)	Flow (l/s)
Dam 41	61,5	4,65		
Bagkanal	258,8	129,6	3,3	161,2
Mikrosigte	20	129,6	20	161,2
Forbindelseskanal	87,7	129,6	87,7	161,2
Fældningsbassin	691,7	129,6	691,7	161,2
Vandløb opstrøms		829,5		
Vandløb nedstrøms		699,9		

Volumeberegning af dam 41

Dam 41 var opmålt og vandstanden målt i forhold til et fikspunkt, når flowet var stabilt ind og ud af dammen. På baggrund af højdeforskellen mellem vandoverflade og fikspunkt kan dammens volumen beregnes til 61,5 m^3. Når vandstanden hæves igen, efter at den har været sænket, vil vandet, når det når vandstandsbrættet, først begynde at løbe langsomt, derefter øges flowet eksponentielt de næste 1,5 time, før flowet ind og ud af dammen igen er i balance. Samtidig øges vandstanden i dammen med ca. 5 cm. For dam 41 betyder det en forøgelse på ca. 10 m^3.

For koncentrationsberegningerne betyder dette, at koncentrationen vil være lidt højere end ved fuld vandstand, og at den mængde stof, der bliver ført ud af dammen pr. min. er tilnærmelsesvis eksponentiel stigende over 1,5 time. Modelberegningen forudsætter, at flowet er konstant gennem hele forsøget, hvorved modellen overestimere fjernelse af stof i begyndelsen i forhold til virkeligheden. I praksis kunne dette være forhindret ved, at vandet først fik lov til at løbe ved fuld vandstand, og da med et flow, der svarede til flow ind i dammen.

Baggrundsværdier for kloramin-T

Kloramin-T henfalder til ca. det halve over 2 døgn. Det er i modsætning til litteraturoplysninger, der hævder, at vandige opløsninger er holdbare i mørke over længere tid. Derfor er der i prøveserierne indlagt standarder, opløst i dambrugsvand og super rent vand, for at kunne kompensere for dette tab.

Start koncentrationen i dam 41

Der blev tilsat 646,4 g kloramin-T til ca. 52 m^3. Det giver ved total opblanding en koncentration på 12,4 mg/l, lige før vandet begynder at løbe ud. Dammens volumen steg derefter til 61,5 m^3, hvilket ville give en koncentration på 10,5 mg/l. Umiddelbart før vandet løb ud igen blev der taget 8 prøver fordelt i dammen. De viste, at kloramin-T er jævnt fordelt i dammen med et gennemsnit på 11,09 mg /l og en standarddeviation på 1,11 (Tabel 12). Samtidig med at Kloramin-T vil fordele sig, bliver den mere fortyndet med øgningen i volumen. Den eneste omrøring skyldes fiskene. Prøverne, taget 0,5 m fra udløbet i dammen med den automatiske prøvetager, viser udviklingen i koncentrationen, der går fra 9,2-10-8 mg/l, lidt mindre end for gennemsnittet af de manuelle startprøver. I det øjeblik, vandet får lov at løbe ud af dammen, er der en gradient med faldene koncentration mod indløbet.

Tabel 12. Kloramin-T koncentrationer (mg/l) i dam 41 ved forsøgsstart.

Afstand fra Udløb	Venstre	Højre
3	-	11,84
9	12,14	10,58
15	9,87	12,51
21	9,67	11,04

Kloramin-T koncentrationen i dammen er 15 % lavere end forventet fra det tidspunkt, det tilsættes, til det begynder at løbe ud igen. Det har vist sig, at der med det anvendte kloramin-T kemikalium er et henfaldstab på ca. 5 % fra om formiddagen til om eftermiddagen, hvor prøverne blev analyseret. I følge kajakrørforsøgene er der en eksponentiel aftagende koncentration på 0,019/time. Disse forhold kan forklare halvdelen af differensen på 1,9 mg/l. Om der er en yderligere omsætning end den eksponentielle vides ikke, men da koncentrationen i dammen holder sig på ca. 10 mg /l i 1,5 time, kunne der også være tale om en mangelfuld opblanding i dammen.

Tabel 13. Kloramin-T koncentration i dam før udløb.

Tid	Koncentration (mg/l)
10:40	9,24
10:50	10,66
11:00	10,65
11:10	10,89

Startkoncentration i bagkanalens nedre sektion

For forsøget i bagkanalen er det ikke muligt at opstille en kalkule for koncentrationsforholdene. Fra indledende forsøg ved vi at en tilsætning i den bageste sektion af bagkanalen er væk på 10 minutter, der vil være al for stor usikkerhed ved en prøvetagning hvor den hydrauliske opholdstid er på 38 sekunder.

Modelbetingelser

For dammen

Dammen er opdelt i 4 sektioner, hvor koncentrationen er sat til 10,53 mg /l i de 4 afsnit. Volumen var 61,5 m^3. Flow ud ad dammen var målt til 4,65 l/s. Der tages ikke hensyn til, at det tager over 1 time at bygge flowet op fra nul til 4,65 l/s. Da dambrugsmodellen ikke accepterer, at flowet ændres under beregningen, er modelkørslen baseret på 4,65 l/s.

pH var 6,9 og temperaturen godt 11 ^{0}C kl. 11:20 (Tabel 14). Derfor er der i modelberegningen anvendt de reduktionsfaktorer, der blev fundet ved Kajakrørforsøgene for formalin ved 10 ^{0}C for *in situ* 1. dag . De viste en reduktionsfaktor for 2-24 timer på -0,019/time for den eksponentielle regression, en meget lille reduktion, der kun vil reducere startkoncentrationen med 0,12 mg/l på en halv time.

For bagkanalen

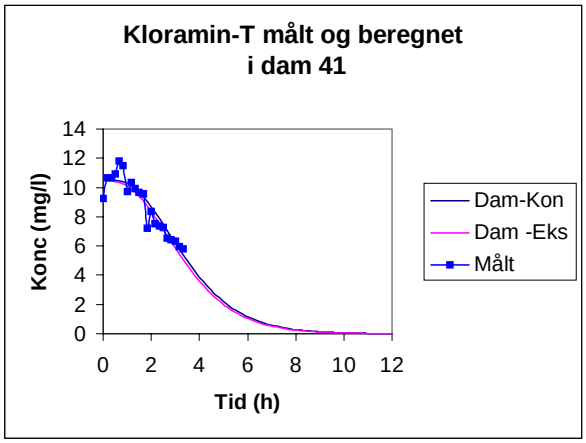
Flow i bagkanalen var på 161,2 l/s og volumen opmålt til 3,3 m^3.
Bagkanalen havde en temperatur på 7,8 ^{0}C kl. 10:15 og i dette tilfælde er der anvendt en reduktionsfaktor på 0,03, hvilket er gennemsnittet for 5 og 10 ^{0}C.

Tabel 14. pH og temperatur i dambruget.

	6 aug. 2004		2. sep. 2004	
Vand ind	Temp	pH	Temp	pH
Vand ind	10,0	7,4		
Dam udløb	11,9	6,9		
Efter Mikrosigte	11,1	6,9	7.8	
Efter fældningsbassin	10,9	7,4		
Efter fældningsbassin		7,4		

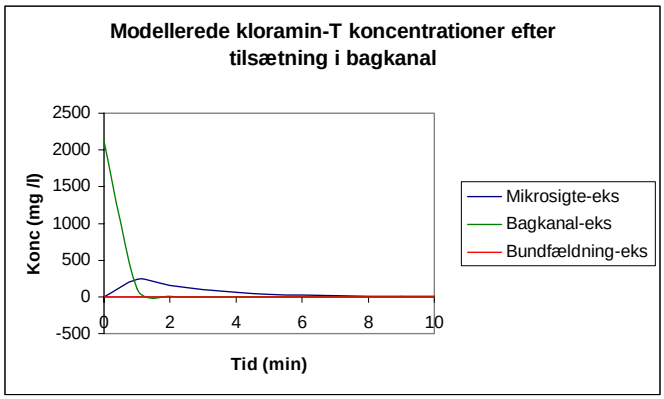
Resultater

Alle modelleringer er foretaget med PoolSim (version 3a). Koncentrationsforløbet i dammen er fulgt de første 3,5 time. De målte værdier viser en lille ændring den første time, hvor der også kun tømmes en lille masse ud på grund af, at flowet først skal opbygges (Figur 44). Derefter sker der en hurtig eksponentiel aftagende koncentration. De modellerede kurver viser, at en eksponentiel reduktion på 0,019/time 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 44. Kloramin-T målt og beregnet i dam 41 efter tilsætning i dammen. Der er modelleret uden reduktion (konservativ) og med en eksponentiel reduktionsrate.

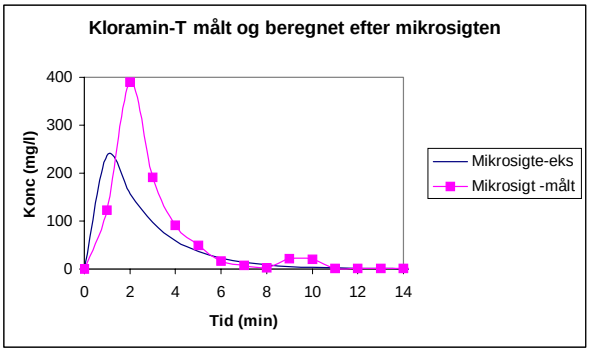
For bagkanalen bliver den teoretiske startkoncentration 2120 mg/l. Af modelberegningerne fremgår det, at bagkanalen er udtømt efter et par minutter og at den maksimale koncentration opnås i mikrosigten umiddelbart efter stoftilsætningen. I forbindelseskanalen opnås den maksimale koncentration 5 min. efter stoftilsætningen (Figur 45). Det betyder, at der er meget kort tid til at tage prøver i mikrosigten, og den hurtigste prøvetagningsfrekvens, de automatiske prøvetagere kan klare, er 1 min.

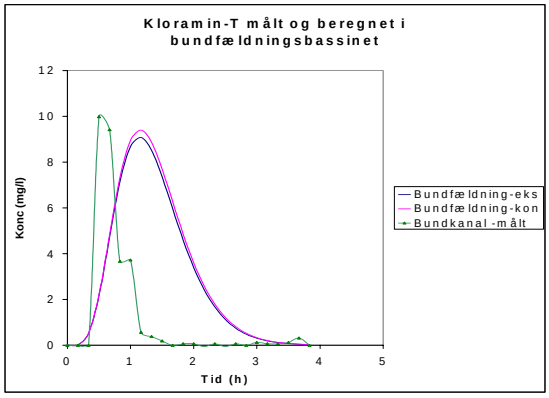


Figur 45. Modellerede koncentrationsforløb i bagkanalen, mikrosigten og bundfældningsbassinet. Der er indlagt en eksponentiel reduktionsrate på – 0,019/time.

De målte prøver i mikrosigten viser en maksimalkoncentration på ca. 400 mg/l efter 2 min. i modsætning til den modellerede på 250 mg/l efter 1 min. (Figur 46). Det indikerer, at kloramin-T ikke blev opblandet ordentlig 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, med mindre stoffet blev dannet eller tilført undervejs, og det er der intet belæg for i dette forsøg. I et indledende forsøg blev det forsøgt at øge opblandingen ved omrøring med pagajer, men det viste sig at tage for lang tid i forhold til vandets opholdstid i den bageste del af bagkanalen.

I følge modelberegningerne skulle maksimum i bundfældningsbassinet indtræffe efter 70 min., hvorfor prøvetagningshyppigheden blev sat op til 10 min. (Figur 45).





Figur 46 (tv). Kloramin-T målt og beregnet efter mikrosigten efter tilsætning i det bageste af bagkanalen. Der er modelleret med en eksponentiel reduktionsrate på –0,019/time.

Figur 47 (th). Kloramin-T målt og beregnet i udløbet fra fældningsbassinet efter tilsætning i det bageste af bagkanalen. Der er modelleret uden reduktion (konservativ) og med en eksponentiel reduktionsrate på –0,019/time.

I bundfældningsbassinet når de målte værdier en maksimal værdi på knapt 10 mg/l efter 30 min., hvorimod de beregnede værdier topper med 8,7 mg/l efter 70 min. (Figur 47). Der observeredes kun kloramin-T i perioden 20-90 min., hvorimod det ifølge beregningerne skulle være til stede i ca. 3 timer. 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, når det er i en dam, der tømmer ud over 12 timer.

Forskellen mellem de målte og modellerede værdier i bundfældningsbassinet er en konsekvens af forløbet i mikrosigten, der igen afspejler opblandingsforholdene i bagkanalen. Derfor er der udført en simpel integration under kurverne i bagkanalen for at beregne massen. For de målte værdier giver kurveintegrationen 6216 g Kloramin-T, som skal ses i forhold til de 6464 g, der blev tilsat bagkanalen. De manglende 248 g ligger både i halen af kurven som vi ikke kan redegøre for på grund af en relativ stor detektionsgrænse og på den eksponentielle reduktionen på 0,019/time, der svarer til 123 g kloramin-T.

I vandløbet bliver udløbsvandet fra bundfældningsbassinet fortyndet yderligere 4,4 gange. Kloramin-T omsættes kun ganske lidt gennem dambruget, og den omsætningsrate, der er fundet i kajakrørene, kan kun have marginal betydning.

4.6. Kobberforsøg i Funder Dambrug

Der blev udført et nyt kobberforsøg for at få en bedre kobberbestemmelse af prøverne taget med den automatiske prøvetager (ISCO). Det viste sig, at prøverne i det tidligere forsøg fra 2. juni 2003 sandsynligvis har komplexbundet mere kobber efter prøvetagningen og frem til det tidspunkt, hvor prøverne blev fikseret i laboratoriet. For at forhindre dette, blev kobberprøven fikseret med det samme med salpetersyre, idet der var tilsat salpetersyre til prøveflaskerne. På denne måde analyseres der for total kobber og ikke, som tidligere, for opløst kobber, hvor prøverne først blev filtreret gennem et GFC filter (1,2 μm), før de blev fikseret.

Lige før vandet igen løber ud af dammen, blev der taget 8 prøver fordelt i dammen for at fastslå, hvad startkoncentrationen er. Startprøverne er taget med en prøvetagningsstang, hvor en halv liter vand er taget fra 3 dybder og blandet i en spand. 100 ml blev hældt direkte i en flaske med syre, hvorimod andre 100 ml først blev filtreret, før det blev hældt i en flaske med salpetersyre. Der er således taget 8 dobbelt prøver som total og opløst kobber.

Dammene 41-48 er blevet renoveret i Funder Dambrug gennem vinteren 2003/04, hvor de er blevet uddybet og opsat palisader langs siderne. Derfor blev dammen opmålt på ny den 2. april 2004 i forbindelse med et medicinforsøg. Volumen blev ikke ændret nævneværdigt ved renoveringen. Dammene 49-58 er omlagt til 2 kanaler (raceways) på længde med bagkanalen. Vandet fra raceways løber ind i bagkanalen ved dets indløb.

Stoftilsætning
12 g kobbersulfat og 5 hydratvand blev opløst og fordelt i 50 spande. Spandene blev fordelt langs dambrugets sider og indholdet smidt i for at fordele stoffet bedst muligt.

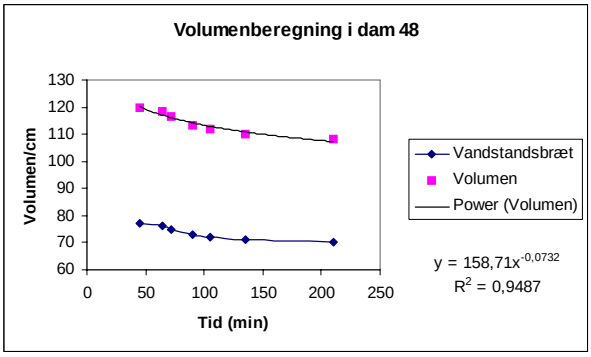
Tabel 15. Volumen og flow i dambruget.

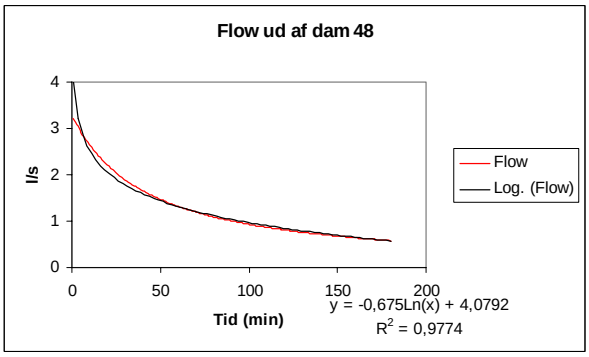
Dam/bassin	Volumen (m3)	Flow (l/s)
Dam 48	120 til 110	12,5 (15, 5 til 12,5)
Bagkanal	42,5	132,6
Mikrosigte	20	145,1
Forbindelseskanal	87,7	145,1
Fældningsbassin	691,7	140
Vandløb opstrøms		948,9
Vandløb nedstrøms		803,8

Dam 48, som er dammen tættest på bagkanalens udløb, blev anvendt til forsøget (Tabel 15). Flow ind og ud af dammen blev målt, efter at vandstanden var stabiliseret kl. 13:00 med fyldt volumen/tid. Flow i forbindelseskanal og Funder Å nedstrøms blev målt med vingemåler.

Volumenberegning af dam 48

Dagen før forsøget blev vandoverfladen målt i forhold til et fikspunkt og et vandstandsbræt sat op ved dammens udløb. Det viste 74,9 cm, der omregnet til volumen er 116,5 m^3. Dammen blev om morgenen på forsøgsdagen trukket til 59 cm, der svarer til en volumen på 103 m^3, hvorefter kobber blev tilsat. Det var hensigten, at der først skulle åbnes for dammen, når vandstanden var oppe på samme niveau som dagen før. På denne måde vil der løbe fuldt flow fra samme sekund, vandet løb ud ad dammen, hvilket er den situation, som dambrugsmodellen beregner efter. I de tidligere forsøg begyndte vandet at løbe langsomt ud, når vandstanden nåede niveauet for udløbsbrættet. Det kunne tage op til 1,5 time, før flowet ind og ud af dammen var i balance. 45 min. efter stoftilsætningen blev der åbnet for udløbet, og da var vandstanden 77 cm, der svarer til 120 m^3. Det var således ikke muligt at ramme de 74,9 cm, som ønsket. Vandstanden blev fulgt de næste par timer, og en regression blev udført, der viste bedste tilpasning til en potensfunktion (Figur 48).



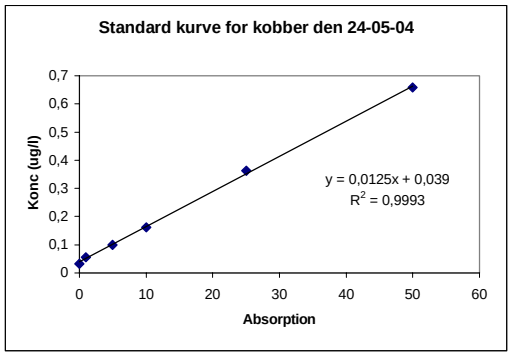


Figur 48 (tv). Vandvolumen i dam 48 (m3) og vandstanden (cm) under forsøget. Regressionsligningen for volumen er indlagt.
Figur 49 (th). Flow (l/s) ud af dam 48 i starten af forsøget. Regressionsligning for flow er indlagt.

På baggrund af dette blev volumen beregnet for hvert minut, og volumenændringen pr. min. blev omregnet til flow (l/s), der viser, at volumenændringen giver anledning til et ekstra flow på 3,2 l/s fra det øjeblik, vandet begynder at løbe og efter godt 2 timer at nærme sig 0 (Figur 49). Da modellen kræver et fast flow (12,5 l/s) for at kunne beregne koncentrationerne, betyder det ekstra flow, at modellen vil underestimere kobbertabet i dammen. Det ekstra flow kan beskrives med en logaritmisk funktion (Figur 49).

Baggrundsværdier for kobber

Standardkurver kan typisk beskrives med en lineær regression (Figur 50) y = 0,0125x+0,039 (R^2 = 0,999), hvor absorptioner mindre end f.eks. 0,039 fører til negative kobberkoncentrationer (Figur 50). Hvor det forekommer, udgår målingen. Det sker med målinger tæt på detektionsgrænsen.



Figur 50. Standardkurve for kobberanalyser. Regressionsligning indlagt.

De 4 automatiske prøvetagere var startet samtidig kl. 9:30, og da dammen først begyndte at løbe igen kl. 11:15, repræsenterer de 5 første prøver baggrundsværdier. Fra dammens indløb er der taget en manuel prøve ca. hver time. Den gennemsnitlige koncentration i indløbsvandet er på 0,4 µg/l, og næsten 3 µg/l efter tromlen; generelt er der en stor standarddeviation (Tabel 16). Det kunne se ud som om, der var en forhøjet baggrundsværdi for kobber i forbindelseskanalen efter tromlesigten, hvilket jo vil have betydning for modellens forudsætninger.

Tabel 16. Baggrundsværdier for kobber i dambruget.

Tid	Manuelle prøver	Indløb dam	Bagkanal	Efter tromle	Fældning
09:30		3,1	2,38	2,46	0,79
09:40	0,03		1,05	Udgået	0,12
09:50	Udgået		0,65	2,18	1,78
10:00	0,29		0,13	1,71	1,93
10:10	0,78		0,12	4,73	Udgået
Gennemsnit	0,37		0,87	2,77	1,15
STD	0,38		0,93	1,34	0,86

Prøvetagerne har taget prøver i 16 timer, og prøverne for de sidste 5 timer viser, at dammen endnu har et forhøjet indhold af kobber, og at niveauet for forbindelseskanal og fældningsbassin er lavere end før start (Tabel 17). Det kan ikke udelukkes, at det højere kobberindhold efter tromlesigten er reelt.

Tabel 17. Kobberkoncentrationer de sidste 5 timer af forsøget.

Tid	Indløb dam	Bagkanal	Efter tromle	Fældning
Gennemsnit	1,91	1,00	0,44	0,74
STD	1,84	0,69	0,46	0,54

Start koncentrationen i dam 48
Der blev tilsat 2,9365 g kobber til 120 m^3, som ved totalopblanding giver en koncentration på 24, 5 µg/l. Da kobberet blev tilsat, var der 103 m^3 vand i dammen, og det giver en koncentration på 28, 5 µg/l. Umiddelbart før vandet løb ud igen, blev der taget 8 prøver fordelt i dammen (Tabel 18).

Tabel 18. Kobberkoncentrationer i dam 48 ved forsøgsstart.

Afstand fra udløb	Venstre	Højre
3	42,5	39,0
9	22,8	19,6
15	24,9	19,6
21	22,8	22,5

De viste, at koncentrationen er næsten dobbelt så høj i den fjerdedel af dammen, der er nærmest udløbet, end for resten af dammen. Det skyldes mangelfuld opblanding i dammen. Prøverne, taget 0,5 m fra udløbet med den automatiske prøvetager (Tabel 19), viser inhomogeniteten i vandet, der går fra 26 til 41 µg/l, det samme som i de manuelle prøver nærmest udløbet. I det øjeblik, vandet får lov at løbe ud, er der en gradient med faldene koncentration mod indløbet.

Tabel 19. Kobberkoncentrationen i dam 0,5 m fra udløb.

Tid	Koncentration (µg/l)
09:30	3,1
09:40	25,8
09:50	30,9
10:00	41,0
10:10	36,1

Modelbetingelser
Dammen er opdelt i 4 sektioner, hvor koncentrationen er sat til 22 µg /l i de 3 første afsnit set fra indløbet. I det fjerde nærmest udløbet er koncentrationen sat til 31,9 µg/l. Volumen var 120 m^3 .

Flow ind i dammen var målt til 12,5 l/s, men på grund af den forhøjede vandstand ved udløbsstart er der kalkuleret med yderligere 2,2 l/s, så udløbet var på 14,7 l/s, hvilket er gennemsnittet for den første time. Efter 1 time blev ekstra flowet nedsat til 1 l/s, og efter 2 timer blev flowet ind og ud af dammen sat til 12,5 l og volumen til 110 m^3.

Da dambrugsmodellen ikke accepterer, at flowet ændres under beregningen, er der udført 3 modelberegninger, én for den første time, én for den anden time og én for resten af beregningsperioden. De beregnede koncentrationer efter 1 time for alle bassiner og subbassiner overføres som startbetingelser i den efterfølgende kørsel osv. Efterfølgende er resultaterne sat sammen for at vise hele perioden.

pH var 7 og temperaturen 9 ^{0}C fra kl. 11:00 (Tabel 20), men stiger lidt op ad dagen. Derfor er der i modelberegningen anvendt de reduktionsfaktorer, der blev fundet for kobber ved 10 ^{0}C. De viste en reduktionsfaktor for de første 4 timer på 10 procent point for den lineære reduktion og - 0,11 for den eksponentielle.

Tabel 20. pH og temperatur i dambruget kl. 10:50.

Vand ind	Temp	pH
Vand ind	9,0 (9,2 kl. 13)	7,4 (7,1 kl. 13)
Dam udløb	8,9	6,9
Bagkanal	8.9	6,9
Efter Mikrosigte	8,9	6,9
Efter fældningsbassin	8,8	6,8
Luft temperatur	13, 8	

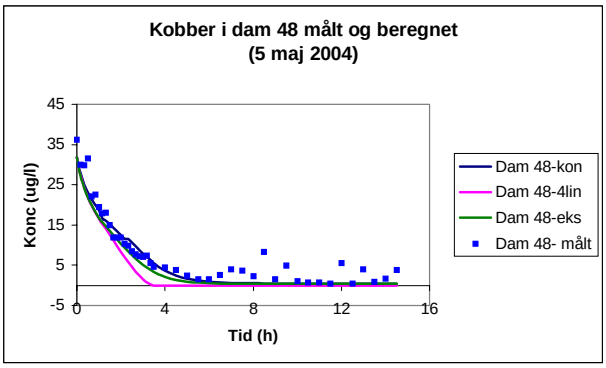
Koncentrationsforløb igennem dambruget

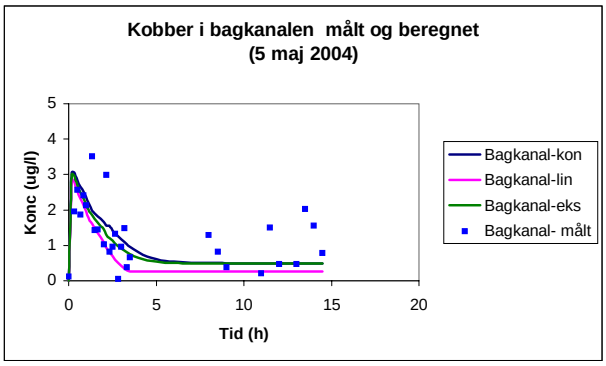
I dam 48

Der er udført beregninger for den konservative (ingen reduktion), den lineære og den eksponentielle reduktion, sammenholdt med den målte. Trækkes der en linie mellem de målte værdier for de første 5 timer, følger de et eksponentielt udtryk (Tabel 21). Efter 5 timer kommer der en top på 3, 9 µg/l, der klinger af efter 9 timer. Efter 8 timer er der enkelte målinger omkring 5 µg/l, og en enkelt på 8, der afviger fra det generelle.

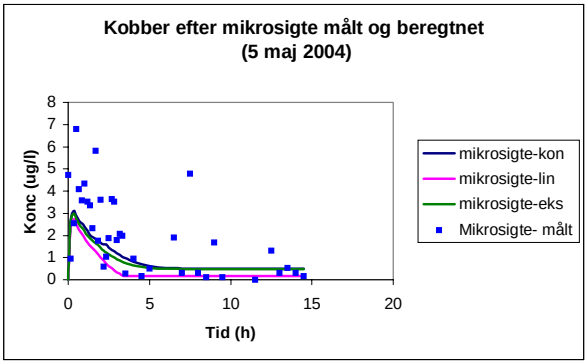
Den konservative beregning passer bedst med en meget lille forskel i eksponenten på 0,004, hvorimod den eksponentielle har en forskel på 0,1451. Det ser direkte ud til, at den eksponentielle reduktionsfaktor på 0,11 for kobber er årsag til den forskel, der er mellem regressionsligningen for de målte værdier og den eksponentielle. Det fremgår klart af Figur 51, at den lineære kurve distancerer sig fra de målte værdier i tidsrummet 2-5 timer efter start. Det samme bekræftes af gennemsnittet for den mindste afstands kvadrat, Dif^2/n (Tabel 21)

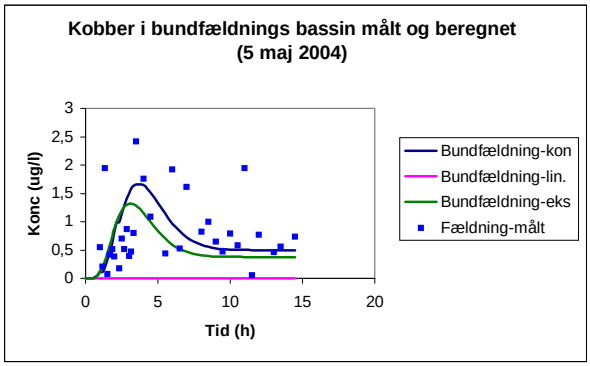
Den lille top efter 7 timer kan ikke forklares ud fra en fortyndingsmodel, og det er vanskeligt at forestille sig, at der i dammen skulle være en lomme med forhøjet koncentration efter 5-6 timers fortynding, der efterfølgende skulle løbe ud over 2 timer. Den sidste prøve fra indløbsvandet er taget ca. 4 timer efter start med en værdi på 0,78 µg/l det dobbelte af de øvrige. Det kan derfor ikke udelukkes, at der er blevet tilført kobber til dam 48 med indløbsvandet.





Figur 51 (tv). Koncentrationen målt og beregnet i dam 41 efter tilsætning af kobber til dammen. Der er modelleret uden reduktion (konservativ) og med eksponentiel og lineær reduktionsrate.
Figur 52 (th). Koncentrationen målt og beregnet i bagkanalen efter tilsætning af kobber til dam 48. Der er modelleret uden reduktion (konservativ) og med eksponentiel og lineær reduktionsrate.





Figur 53 (tv). Koncentrationen målt og beregnet efter mikrosigten efter tilsætning af kobber til dammen. Der er modelleret uden reduktion (konservativ) og med eksponentiel og lineær reduktionsrate.
Figur 54 (th). Koncentrationen målt og beregnet i udløbet af bundfældningsbassinet efter tilsætning af kobber til dam 48. Der er modelleret uden reduktion (konservativ) og med eksponentiel og lineær reduktionsrate.

Tabel 21. Regressionsligninger for målte og beregnede værdier i dam 48.

Beregning	Eksponentiel regression	R^2	Dif^2/n
Målte	$33{,}665e^{-0{,}5251x}$	0,98	
konservative	$33{,}448e^{-0{,}5291x}$	0,97	7,3
Eksponentielle	$34{,}687e^{-0{,}6702x}$	0,98	9,4
Lineær	$34{,}5e^{-0{,}7366x}$	0,98	15,6

I bagkanal og mikrosigte

Dambruget er lagt om, siden saltforsøgene blev udført, til at verificere opblandingen. I dag kommer der ca. 50 l/s ind for enden af bagkanalen hvorefter der kommer ca. 12 l/s (skønnet) fra 8 damme, der løber ud til den samme side. Vandet fra dammene blander sig midt ude i bagkanalen, hvor også flowet er størst. Det samme er tilfældet for dam 48, selv om den løber ud tæt ved bagkanalens udløb. Den automatiske prøvetager suger vand op midt over udløbsrampen i bagkanalen.

De målte værdier i bagkanalen viser et maksimum efter 20 minuttet på godt 3 µg/l og aftager eksponentielt de følgende 4 timer (Figur 52). Der er to outliers på henholdsvis 12 og 15 µg/l efter 1 og 2 timer, der ikke er vist på grafen. De beregnede værdier følger i store træk de målte de første 5 timer. Der er rimelig god overensstemmelse med de målte og beregnede værdier i bagkanalen.

Almindeligvis vil de beregnede værdier efter mikrosigten være af samme størrelsesorden som i bagkanalen med mindre, der finder en binding eller omsætning sted her. I dette tilfælde viser det sig, at de målte værdier ligger dobbelt så højt på ca. 5-6 µg/l som de beregnede de første 4 timer. Det kan kun lade sig gøre, hvis vandet fra dam 48 kun bliver opblandet med en mindre del af bagkanalens vand i mikrosigten og det er der ingen indicier på.

I fældningsbassinet når de højeste målte værdier op på 2-2,5 µg/l og de beregnede op på 1,6 for den konservative og 1,3 for den eksponentielle, men disse er jo også baseret på at koncentrationen efter mikrosigten var maks. 3 og ikke 5-6 µg/l. De beregnede værdier ser ud til at komme en time for tidligt og med bedste tilpasning til den konservative beregning.

Omsætningsrater og modelberegninger for kobber.
I kajakrørforsøgene blev der fundet flere bindingsprocesser for kobber. Der var en umiddelbar binding på ca. 30 % i *in situ* rørene, hvis de var over 25 µg/l. Den gennemsnitlige koncentration var på 24,5 µg/l, og efter dette skulle der være en 100 % genfinding i dammen.

I dammen blev de 8 manuelle prøver lige før start analyseret for både totalkobber, men også for opløst kobber, idet vand fra prøverne blev filtreret gennem et 1,2 µm GFC filter (Tabel 22). Den partikulære fraktion udgør mellem 7,4-25,6 % af det totale kobber. Variationen mellem prøverne kan skyldes forskelle i indholdet af partikulært materiale forskellige steder i dammens vandfase (ikke undersøgt). Partiklerne er åbenbart for små til at fælde ud, og de bliver transporteret gennem dambruget og målt med i de enkelte bassiner.

Tabel 22. Opløst og total kobber (µg/l) ved forsøgets start.

Prøve	Ufiltreret	Filtreret	Dif	Dif %
1	42,6	37,7	4,9	11,5
2	22,9	20,5	2,4	10,4
3	24,9	21,0	3,9	15,6
4	22,8	21,1	1,7	7,4
5	22,5	16,7	5,8	25,6
6	19,6	16,1	3,5	17,9
7	19,0	15,4	3,7	19,3
8	39,3	30,0	9,3	23,6
Gennemsnit	26,7	22,3	4,4	16,4
STD	9,0	7,7	2,4	6,4

I kajakrørene omrøres vandet uden at forstyrre, og bindingsraterne er baseret på, hvad der sker over 24 timer, mens vandet i dammen udskiftes i gennemsnit på 2,5 time. Deraf har vel den nederste cm af vandfasen kontakt med sedimentet, men vi ved ikke, hvad kobberkoncentrationen er i dette grænselag. Sandsynligvis er den meget lille, siden der ikke sker nogen binding. Til gengæld er der kontakt mellem vandfase og sediment i forbindelseskanalen efter tromlesigten, hvorimod det vil være begrænset i det dybe fældningsbassin, hvor vandet løber laminart. Sedimentets potentiale for binding af kobber bliver ikke udnyttet gennem dammene. Den doserede koncentration er dog også kun

en tiendedel af, hvad der er normal dosis. I vandløbet bliver udløbsvandet fra bundfældningsbassinet fortyndet yderligere 5,5 gange.
Bindingen af kobber i kajakrørforsøgene er betydelig med en eksponentiel omsætning på $e^{-0,11}$/h. Derudover er der en øjeblikkelig binding til partikulært materiale på ca. 16 %, der dog ikke når at fælde ud. I dammen, bagkanalen og fældningsbassinet er de målte værdier for totalkobber bedst i overensstemmelse med den konservative omsætning. Der er dog en del målte værdier, der ligger over den konservative modellering, og det gælder især for mikrosigten. Det kan ikke lade sig gøre, med mindre der er tilført kobber fra andre kilder, eller at der kunne komme noget fra mikrosigten. De modellerede koncentrationer gennem dammen bliver bedst beskrevet med den konservative model, og det giver en maksimal koncentration i udløbet af fældningsbassin, der er 0,5 µg/l for lav.

4.7. Brintoverilteforsøg i Funder Dambrug

Der blev opsat 4 automatiske prøvetagere (ISCO), én ved udløb af dam 41, én ved udløb af bagkanalen, én efter tromlesigten i forbindelseskanalen og endelig én ved udløbet fra fældningsbassinet.

Dam 41, som er dammen tættest på bagkanalens indløb, blev anvendt til forsøget. Flow ind og ud af dammen blev målt, efter at vandstanden var stabiliseret kl. 13:00. (Flow ud ad dammen blev målt med induktionsmåler,og flow i forbindelseskanal og Funder Å opstrøms blev målt med vingemåler).

Vandstanden i dam 41 var sænket til det halve kl. 9:00. Prøvetagerne blev indstillet til at tage den første prøve kl. 9:30 med et tidsinterval på 10 min. de første 4 timer, hvorefter tidsintervallet sættes til 30 min. Lige før vandet igen løber ud af dammen, blev der taget 8 manuelle prøver fordelt i dammen for at fastslå, hvad startkoncentrationen er. Ca. hver time de første 4 timer blev der taget en prøve af indløbsvandet.

Stoftilsætning
4,5 l 35% + 1,5 l 10 % brintoverilte, der svarer til 1657 g brintoverilte blev fortyndet og fordelt i 50 spande. Spandene blev fordelt langs dambrugets sider og inden for 5 min. blev indholdet smidt i for at fordele stoffet bedst muligt. Stoffet blev tilsat lige efter den første prøvetagning kl. 9:40, hvorved denne prøve er med til at beskrive baggrundsniveauet i dam 41.

Tabel 23. Volumen og flow.

Dam/bassin	Volumen (m3)	Flow (l/s)
Dam 41	62,03	5,94 /528
Bagkanal før dam	258,8	0
Mikrosigte	20	145,9
Forbindelseskanal	87,7	145,9
Fældningsbassin	691,7	145,9
Vandløb opstrøms		873,1
Vandløb nedstrøms		873,1 -145,9 = 727,2

Volumenberegning af dam 41
Dam 41 er opmålt og vandstanden målt i forhold til et fikspunkt kl. 13.00, hvor flowet var stabilt ind og ud ad dammen. På baggrund af denne højdeforskel kan dammens volumen beregnes til 62,0 m^3. Når vandstanden hæves igen, efter at den har været sænket, vil vandet begynde at løbe langsomt, når det når vandstandsbrættet. Derefter øges flowet, og det kan tage op til 1,5 time, før flowet ind og ud af dammen igen er i balance. Samtidig øges vandstanden i dammen med ca. 5 cm. For dam 41 betyder det en forøgelse på 10 m^3. Volumen og flow er angivet i Tabel 23.

For koncentrationsberegningerne betyder dette, at koncentrationen vil være lidt højere end ved fuld vandstand, og at den mængde stof, der bliver ført ud ad dammen pr. min., er tilnærmelsesvis eksponentiel stigende over 1,5 time. Modelberegningen forudsætter, at flowet er konstant gennem hele forsøget, hvorved modellen overestimere fjernelse af stof i forhold til virkeligheden. I praksis kunne dette være forhindret ved at vandet først fik lov til at løbe ved fuld vandstand, og da med et flow, der svarede til flow ind i dammen.

Baggrundsværdier for brintoverilte
De 4 automatiske prøvetagere var startet samtidig kl. 9:30, og da dammen først begyndte at løbe igen kl. 10:40, repræsenterer de 5 første prøver baggrundsværdier. Fra dammens indløb er der taget en manuel prøve ca. hver time. Den gennemsnitlige koncentration i indløbsvandet er på 0,34 mg/l, og mellem 0,31 og 0,39 med en lille standarddeviation for bagkanal, efter tromlen og efter fældningsbassinet (Tabel 24).
I vandet er der et gulligt farvestof, som influerer på brintoveriltemålingerne, og det er dette, der giver anledning til disse H_2O_2-ekvivalenter. De egentlige brintoveriltemålinger er fratrukket denne "falske" baggrundsværdi (se afsnittet 1.5, A1)

Tabel 24. Baggrundsværdier (mg/l) for brintoverilte i dambruget.

Manuelle prøver	Tid	Indløb dam	Bagkanal	Efter tromle	Fældning
0,34 (9:45)	09:30	0,43	0,38	0,36	0,31
0,34 (10:45)	09:40		0,40	0,38	0,31
0,32 (11:55)	09:50		0,38		
0,34 (13:45)	10:00		0,40	0,36	0,32
	10:10		0,38		
	10:20		0,39	0,38	
	10:30		0,42	0,43	
0,34	Gen	0,43	0,39	0,38	0,31
0,01	STD		0,01	0,03	0,01

De sidste 5 timers resultater viser det samme niveau som i indledningen af forsøget (Tabel 25). Det må konstateres, at der gennem forsøget sandsynligvis ikke er dannet brintoverilte undervejs, men også at det tilsatte brintoverilte er ude af dambruget igen.

Tabel 25. Brintoveriltekoncentrationer de sidste 5 timer af forsøget.

Tid	Indløb dam	Bagkanal	Efter tromle	Fældning
Gennemsnit	0,43	0,38	0,40	0,36
STD	0,00	0,01	0,01	0,01

Start koncentrationen i dam 41
Der blev tilsat 1657 g brintoverilte til 52 m^3. Det giver ved totalopblanding en koncentration på 34,0 mg/l, lige før vandet begynder at løbe ud. Dammens volumen steg derefter til 62,03 m3, hvilket ville give en koncentration på 31,2 mg/l. Umiddelbart før vandet løb ud igen, blev der taget 8 prøver fordelt i dammen (Tabel 26).

Tabel 26. Kobberkoncentrationer (mg/l) i dam 41 ved forsøgsstart.

Afstand fra Udløb	Venstre	Højre
3	26,19	20,63
9	41,45	28,26
15	45,81	39,38
21	38,37	30,14

De viste, at brintoverilten er ujævnt fordelt i dammen med et gennemsnit på 33,86 mg /l og en standarddeviation på 8,71. Samtidig med at brintoverilten vil fordele sig, bliver den mere fortyndet i i indløbsenden. Den eneste omrøring skyldes fiskene. Prøverne, taget 0,5 m fra udløbet med den automatiske prøvetager, viser udviklingen i koncentrationen, der går fra 22,3 til 27,4 mg/l, hvilket er det samme som i de manuelle prøver nærmest udløbet (Tabel 27). Koncentrationen er dog 4,4 mg/l lavere end den beregnede værdi.

Tabel 27. Brintoveriltekoncentrationen i dam 41 før udløb.

Tid	Konc (mg/l)
09:30	0
09:40	22,31
09:50	23,51
10:00	25,69
10:10	26,78
10:20	26,78
10:30	27,38

Modelbetingelser
Dammen er opdelt i 4 sektioner, hvor koncentrationen er sat til 31,2 µg /l i de 4 afsnit set fra indløbet. Volumen var 62 m^3.

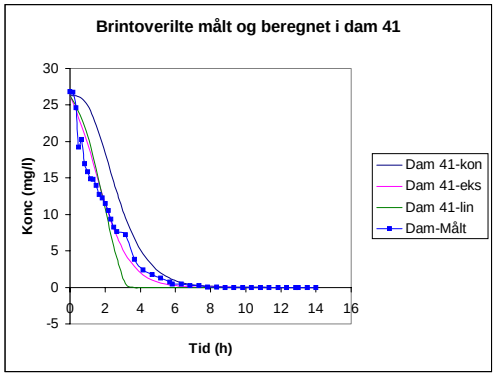
Flow ud ad dammen var målt til 5,94 l/s. Der tages ikke hensyn til, at det tager 1,5 time at bygge flowet op fra nul til 5,9 l/s. Næste morgen blev flowet målt til 5,28 l/s. Da dambrugsmodellen ikke accepterer, at flowet ændres under beregningen, er modelkørslen baseret på 5,9 l/s.

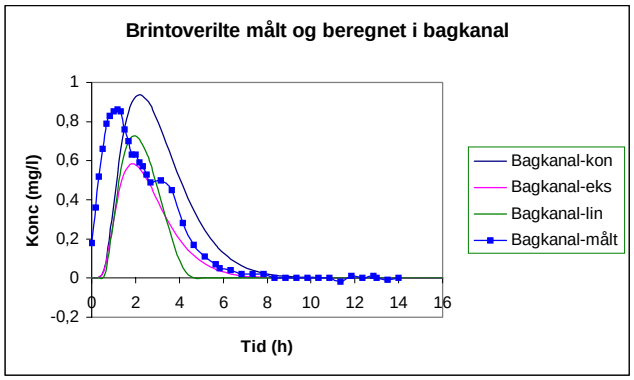
pH var 7 og temperaturen godt 10 ^{0}C kl. 13:40 (Tabel 28). Derfor er der i modelberegningen anvendt de reduktionsfaktorer, der blev fundet ved kajakrørforsøgene for brintoverilte ved 10 ^{0}C for *in situ* 1. dag . De viste en reduktionsfaktor for de første 8 timer på 16 procent point for den lineære reduktion og - 0,24 for den eksponentielle. Den lineære reduktion er gennemført på basis af en konservativ beregning for de enkelte damafsnit. Derefter er der udført en ny beregning, hvor den lineære reduktion er beregnet

som 16 % af den maksimale koncentration, modellereret med PoolSim i de enkelte afsnit.

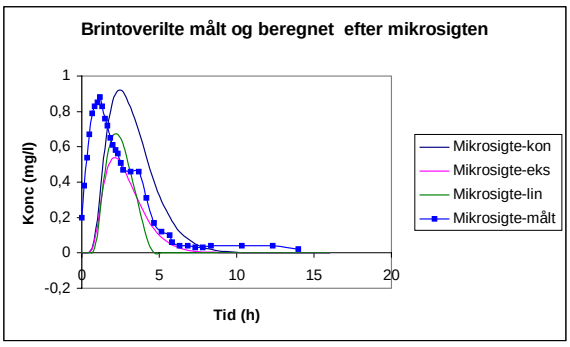
Tabel 28. pH og temperatur i dambruget kl. 13:40.

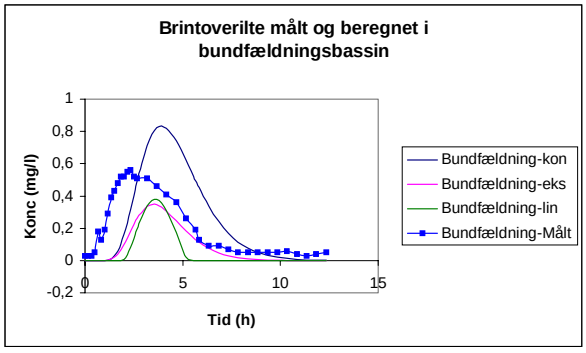
Dam/bassin	Temp.	pH
Vand ind	9,9	7,2
Dam udløb	11,5	6,9
Bagkanal	10,3	7,0
Efter Mikrosigte	10,7	6,9
Efter fældningsbassin	10,2	6,8





Figur 55 (tv). Koncentrationen målt og beregnet i dam 41 efter tilsætning af brintoverilte til dammen. Der er modelleret uden reduktion (konservativ) og med en lineær og eksponentielreduktionsrate.
Figur 56 (th). Koncentrationen målt og beregnet i bagkanalen efter tilsætning af brintoverilte til dam 41 Der er modelleret uden reduktion (konservativ) og med en lineær og eksponentielreduktionsrate.





Figur 57 (tv). Koncentrationen målt og beregnet i mikrosigten efter tilsætning af brintoverilte til dam 41. Der er modelleret uden reduktion (konservativ) og med en lineær og eksponentielreduktionsrate.
Figur 58 (th). Koncentrationen målt og beregnet i bagkanalen efter tilsætning af brintoverilte til dam 41 Der er modelleret uden reduktion (Konservativ) og med en lineær og eksponentielreduktionsrate.

Resultater

Den teoretiske koncentration i dammen er på 31,2 mg /l, men brintoverilten har da været eksponeret en time med en eksponentiel reduktionsrate på 0,24. Anvendes denne på dammen uden flow, fås en start koncentration for modellen på 26,3 mg/l, hvilket også er i overensstemmelse med de målte værdier lige før udløb (Tabel 27).

Koncentrationsforløbet for de målte værdier i dam 41viser en hurtig eksponentiel aftagende koncentration, $y = 26{,}3e^{-0{,}5176x}$ ($R^2 = 0{,}96$) for de første 5 timer, hvor dammen er tømt for brintoverilte på 6 timer (Figur 55). Alle beregninger er udført med PoolSim (version 3a). Den bedste matematiske tilpasning giver det eksponentielle udtryk, hvorimod det lineære udtryk tømmer dammen på den halve tid. Det konservative udtryk ligger langt over og vil give en fordobling i koncentrationen i forhold til den målte.

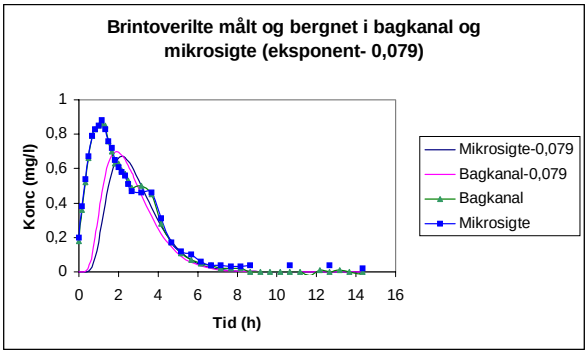
Brintoveriltekoncentrationerne er efter en halv time langt lavere, end hvad der normalt opnås i dam 41, hvor det tager op til 1,5 time at nå et stabilt flow igen. I dette forsøg skyldes det meget store eksponentielle tab, at brintoverilten omsættes meget hurtigt, og at dammen har været dårligt opblandet med en koncentration, der er ca. 40 % lavere i den fjerdedel af dammen, der er nærmest udløbet. Den mængde brintoverilte, der er løbet ud af dammen de første 10-20 min., har været så stor, at det har kunnet måles i bagkanalen allerede efter 10 min. Det kan skyldes, at vandstandsrøret gik løs, og der gik lidt tid med at sætte det på plads igen. Der vil i så fald løbe ca. 20 l/s med maksimal koncentration.

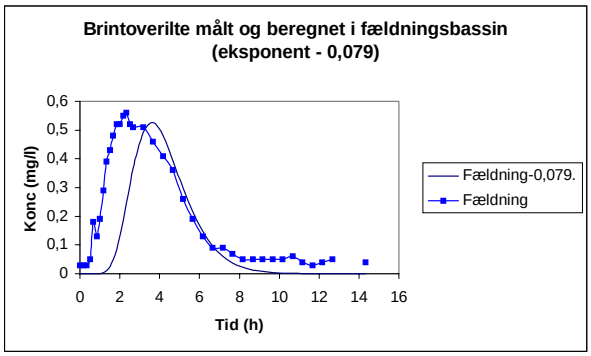
For bagkanalen giver kurveforløbet for de målte værdier en top efter 1 time med en maksimal koncentration på 0,85 mg/l. Toppen klinger af de følgende 5 timer. Det er overraskende at bagkanalen i sin udløbsende på tidspunktet 0 har en værdi på 0,2, men det kan forklares af ovennævnte uheld (Figur 56). Fra 6 timer og fremefter ses, at analysemetoden fint beskriver nultilstanden, så det er vanskeligt at pege på analyseusikkerhed. De beregnede værdier giver en top efter 2 timer, og det eksponentielle udtryk giver en for lav maksimal værdi på ca. 0,26 mg/l (Figur56).

Det samme forhold gør sig gældende for målingerne efter mikrosigten (Figur 57). Der er intet der tyder på, at mikrosigten kan ændre ved brintoverilte indholdet. I forhold til bagkanalen er der kun tale om en mindre fortynding, som skyldes mikrosigtens volumen på 20 m^3. Måleresultaterne fra dammen viser, at brintoverilten tømmes hurtigere ud de første 2 timer end i det eksponentielt beregnede kurveforløb, og denne for tidlige mængde kommer så til udtryk i de senere forløb gennem bagkanal, mikrosigte og fældningsbassin ved at give en tidligere stigning, end hvad der opnås med modellen. Ligesom i dammen matcher koncentrationsfaldet med det eksponentielle forløb i bagkanal og mikrosigte.

I bundfældningsbassinet gentages kurveforløbet for de målte og den eksponentielt beregnede værdi (Figur 58). De maksimal målte koncentrationer er på 0,55 mg/l, og den beregnede er på 0,35. Underestimeringen kan skyldes at reduktionen er for høj for brintoverilten under transporten i vandet, og at denne måske skal sættes til 1/3, som blev fundet for omsætningen af brintoverilte i dambrugsvand fra kajakrørforsøgene.

Derfor er der udført en ny beregning, hvor reduktionen i dammen følger den samme reduktion som før med en eksponent på 0,24, og hvor eksponenten i de øvrige bassiner er sat til 0,079, der er omsætningsraten i dambrugsvand. Igen kommer de målte værdier før de modellerede og er 0,2 mg/l større end for den eksponentielle beregning. Kurveforløbet i bagkanal og mikrosigte (Figur 59 og 60) er efter toppen ens for såvel den målte som for den eksponentielt beregnede.





Figur 59 (tv). Brintoverilte målt og beregnet i bagkanal og mikrosigte. I den beregnede er den eksponentielle reduktionsrate sat til 0,24 (omsætningsrate for sediment/vand) for dammen og 0,079 (omsætningsrate for dambrugsvand) for de øvrige kanaler og bassiner

Figur 60 (th). Brintoverilte målt og beregnet i fældningsbassin. I den beregnede er den eksponentielle reduktionsrate sat til 0,24 (omsætningsrate for sediment/vand) for dammen og 0,079 (omsætningsrate for dambrugsvand) for de øvrige kanaler og bassiner.

For fældningsbassinet ses et tilsvarende forløb med den forskel, at den maksimale koncentration er af samme størrelse for den beregnede og den målte. Arealet under kurverne repræsenterer masserne, og de viser, at den eksponentielle reduktion er for stor da arealet under denne er ca. 55 % af det tilsvarende areal for de målte værdier. Det betyder at reduktionsraten på $e^{-0,79*time}$ har været for høj uden for dammen, og at den måske skulle have været mindre end den reduktionsfaktor, der blev fundet for dambrugsvand i kajakrørforsøgene. Sættes reduktionsfaktoren ned, vil den maksimale værdi og arealet under kurven øges.

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 for 10 ^{0}C. For de øvrige bassiner er reduktionen mindre end den, der er fundet for vandfasen i dambrugsvand.

4.8. Dambrugsmodellens egnethed

For stofferne formalin, kobber, kloramin-T og brintoverilte er der udført modelberegninger med PoolSim, og disse er sammenlignet med målte værdier i dambrugets forskellige bassiner. Modellen er en fortyndingsmodel der oprindelig var udviklet til regneark og beskrevet i fase 1. Den er verificeret med salt som konservativt stof. Siden er den programmeret i C og findes nu som et stand-alone program, PoolSim. PoolSim er efterfølgende blevet udviklet til at håndtere lineære eller eksponentielle omsætninger mellem dammene(version 3a). Til modelleringerne i Funder Dambrug er den nye version anvendt.

Omsætningen af formaldehyd kan ikke forklares ud fra de reduktioner, der er fundet i kajakrørforsøgene (eller i bioanlægget i Hirtshals). Omsætningen er betydelig og kan beskrives med en eksponentiel reduktion på $e^{-0,155}$ i gennem hele dambruget, hvor der er overensstemmelse mellem koncentrationer og masser mellem den modellerede og de

målte værdier. Modellens beregninger ligger tidsmæssigt 20 min. før de målte værdier. Modellen kan ikke give nogen forklaring på, hvad omsætningen af formalinen skyldes.

Bindingen af kobber i kajakrørforsøgene er betydelig med en eksponentiel omsætning på $e^{-0,11*time}$. Derudover er der en øjeblikkelig binding til partikulært materiale på ca. 16 %, der dog ikke når at fælde ud. I dammen, bagkanalen og fældningsbassinet er de målte værdier for totalkobber bedst i overensstemmelse med den konservative omsætning. Der er dog en del målte værdier, der ligger over den konservative modellering, og det gælder især for mikrosigten. Det kan ikke lade sig gøre, med mindre der er tilført kobber fra andre kilder, og det er der ikke noget der tyder på. De modellerede koncentrationer gennem dammen bliver bedst beskrevet med den konservative model og giver en maksimal koncentration i udløbet af fældningsbassin, der er 0,5 µg/l for lav.

Kloramin-T omsættes kun ganske lidt gennem dambruget og omsætningsraten på $e^{-0,019*time}$, der er fundet i kajakrørene, kan kun have marginal betydning for koncentrationen. Det var kun muligt at følge koncentrationen i dammen efter tilsætningen i denne og i mikrosigten, samt fældningsbassinet efter tilsætning i den bageste del af bagkanalen. Der var god overensstemmelse mellem modellerede kurver for dammen og de målte værdier. For fældningsbassinet kom den målte top en halv time før den beregnede, og koncentrationen var ca. 10 mg/l, hvilket er 1 mg/l højere end for de beregnede værdier. Det skyldtes formodentligt, at kloramin-T ikke var helt opblandet i bagkanalen.

For brintoverilte er der en meget stor omsætningsrate i dammen, der fører til, at den er tømt for stof efter 6 timer. Den bedste overensstemmelse mellem de målte værdier og de beregnede opnås, når dammen bliver beregnet efter den eksponentielle reduktion på $e^{-0,24*time}$, der er fundet for sediment /vandfasen i kajakrørforsøgene for 10 ^{0}C. For de øvrige bassiner er reduktionen mindre end den rate på 1/3, der er fundet for vandfasen i dambrugsvand. Den maksimale koncentration der modelleres er på 0,53 og den målte var på 0,56 mg/l , dog underestimeres massen ved modelleringen.

Differensen mellem de målte og de beregnede maksimale koncentrationer er størst for kobber på 29 % af den målte værdi. Her har problemet været at bestemme, hvad der er den maksimale målte værdi, og for Kloramin-T var differencen på 16 % (Tabel 29). For brintoverilte ligger differensen på 5,4 % og for formalin på 2,1 % af den målte værdi. Ses differencen i forhold til startkoncentrationen, er afvigelsen i procent af denne på 0,1-2,2 %. Da modellen opererer fra tilsætningstidspunktet i dammen, hvor usikkerheder i måling af flow og volumen gennem dambruget også spiller en rolle for koncentrationsberegningerne, må det konkluderes, at dambrugsmodellen er i stand til at forudsige koncentrationsudvikling med høj sikkerhed.

Tabel 29. Differensen mellem målte og modellerede værdier i procent af de målte og startkoncetrationen.

Stof	Maksimal målt værdi	Maksimal beregnet værdi	Afvigelse i procent af målt	Afvigelse i procent af startkoncentrationen
Formalin	0,96 mg/l	0,94 mg/l	2,1 %	0,3 %
Kobber	2,4 µg/l	1,7 µg/l	29,2 %	2,2 %
Kloramin-T	10,0 mg/l	8,4 mg/l	16%	0,1 %
Brintoverilte	0,56 mg/l	0,53 mg/l	5,4	1,1 %

Reduktionsfaktorerne, fundet gennem kajakrørforsøgene, slår derimod ikke til. For kobber blev der fundet store reduktionsrater, men i dambruget opførte det sig som et konservativt stof. For kloramin-T var der en meget svag reduktion i kajakrørene og stoffet opførte sig så godt som konservativt gennem dambruget. Det samme burde være tilfældet for formalin, men her sker der en væsentlig reduktion i hele dambruget, som ikke blev forudset ved laboratorieforsøg. For brintoverilte sker den væsentligste reduktion i dammen efter den fundne reduktionsfaktor fra kajakrørene med sediment /vand.

Den udviklede dambrugsmodel med mulighed for at indsætte reduktionsfaktorer, kan anvendes til at bestemme reduktionsraterne for stoffer tilsat et dambrug. Den kan derimod ikke sige noget om årsagen til denne.

ANNEKS 5.

Undersøgelse af kobberindhold i sediment fra havbrug

Af Ole Sortkjær (DMU)

5.1. Formål og baggrund

Projektet skulle undersøge udviklingen af kobber i sedimentet under et havbrug. Dertil blev valgt Samsø havbrug, hvor Århus Amt i forvejen har nogle moniteringsstationer, og hvor strømforholdene er godt undersøgt.

Generelt kan man forvente, at der sker en sedimentation på 1 mm pr. år i Kattegat, men formodentlig mindre på stærkstrømmende områder. Den øverste cm skulle således repræsentere de sidste 10-15 års sedimentation, hvis sedimentet forbliver uberørt. Samsø havbrug har været placeret på den nuværende position siden 2000 og repræsenterer således kun 2 år af denne periode.

Kobber kilder

Havbruget får tilført kobber fra flere kilder. Nettene, der anvendes, er imprægneret med et kobberprodukt for at forhindre tilgroning, der ellers vil kunne begrænse vandskiftet i netburene betragteligt. Kobberet kan langsomt gå i opløsning, eller småflager kan falde af nettet. I dag anvendes en blød imprægnering, der ikke knækker af, og samtidig er nettykkelsen sat ned, så overfladen mindskes og dermed forbruget af kobber. Derudover kan der fra skibe blive slået maling af, enten fra dambrugets hjælpebåde eller fra forbipasserende.

Havfisk indeholder en del kobber, og når disse fisk indgår i foderet, bliver der tilført kobber med foderspild eller med fækalier fra havbrugets fisk. Det må ikke glemmes, at havvand i sig selv indeholder kobber 0,5-1,5 µg/l, og at kobber er et essentielt stof for alle levende organismer. I Århusbugten er der målt et kobberindhold på 25-50 mg/kg tørvægt i sedimentet.

Stationsplacering

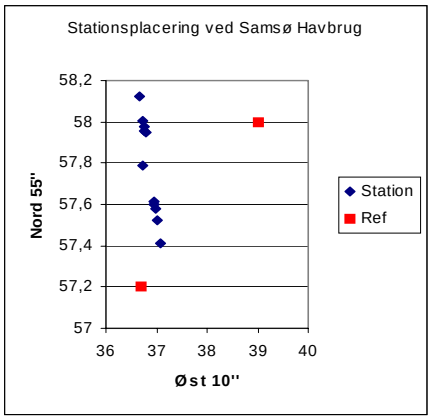
Havbruget er placeret i Nordby bugt og dækker et område på maksimalt 650*560 m. Hver netpose i havbruget er 25 m i diameter, og holdes på plads af en ankerklods med en wire på ca. 75 m, således at den kan dreje rundt i forhold til strømretningen.

Der blev udlagt sedimentstationer fra havbrugets centrum med øget afstand i en gradient nord - og syd for havbruget, hvilket er de fremherskende strømretninger, som er bestemt af, om lufttrykket er stigende eller faldene (Tabel 1).
Stationerne er udlagt med GPS, og koordinater er angivet i Tabel 1. Station Ref. A og B er referencestationer, som også bruges af Århus Amt. Stationernes indbyrdes placering ses på Figur 1.

Prøvetagning

Dambrugets dykkere tog fra hver station 3 kajakrør med sediment/vand den 26. marts 2002, dagen før der skulle sættes netbure og fisk ud, og en ny sæson skulle begynde. Med kajakrørene kunne sedimentet blive bragt uforstyrret ombord. Efterfølgende blev sedimentet i laboratoriet skåret op i 2 skiver i den øverste centimeter (0-1 cm) og den

efterfølgende på 5 cm (1-6 cm), og disse sedimentprøver blev analyseret for tørstof og kobber.



Figur 1. Stationsplacering omkring Samsø havbrug (blå) og referencestationer (rød).

Tabel 1. Havstationernes koordinater.

Station	Nord	Øst	Afstand fra centrum (m)
N4	55 58,126	1036,678	525
N3	55 58,006	10 36,742	425
N2	55 57,979	10 36,765	375
N1	55 57,959	10 36,777	350
N0	55 57,946	10 36,787	325
Centrum	55 57,789	10 36,746	0
S0	55 57,613	10 36,944	325
S1	55 57,597	10 36,959	350
S2	55 57,578	10 36,974	375
S3	55 57,521	10 37,018	425
S4	55 57,410	10 37,092	525
Ref A	55 57,20	10 36,70	
Ref B	55 58,00	10 39,00	

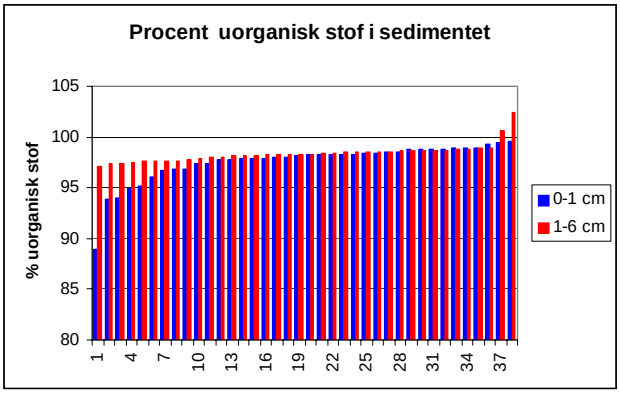
Tabel 2. Procent org. indhold i sedimentlag.

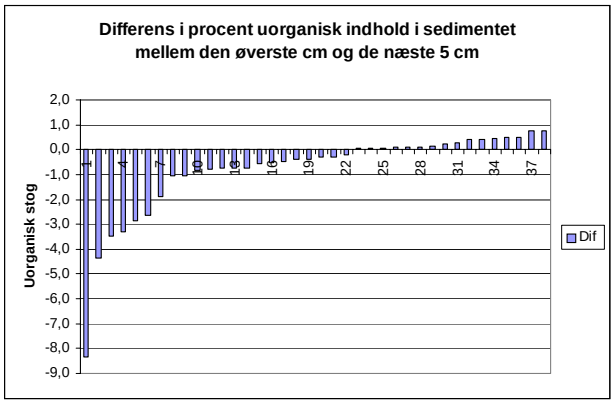
Station	0-1 cm	1-6 cm
N4	2,6	2,2
N3	2,8	2,4
N2	2,2	2,2
N1	1,7	1,6
N0	2,1	1,3
CC	3,0	1,9
S0	3,6	1,9
S1	2,9	1,4
S2	3,2	1,6
S3	1,3	1,5
S4	1,4	1,5
REF-A	1,5	1,5
REF-B	1,9	1,8

5.2. Resultater

Sedimentkarakterisering

I alt er der taget 39 sedimentsøjler fra 13 stationer. Prøverne blev analyseret for organisk indhold (% glødetab), og de havde i gennemsnit et uorganisk indhold på 97,6 % for den øverste cm og 98,4 % for de følgende 5 cm. Der er således 8 g kulstof mere i den øverste cm pr. kg sediment end i de følgende 5 cm, hvilket sikkert skyldes sedimentation af blandt andet alger på overfladen. Nogle sedimentprøver havde relativ store mængder organisk materiale 3-10 % (Figur 2), og det var altid i den øverste cm. I Figur 3 er sammenlignet forskellen i uorganisk indhold i de 2 lag fra samme søjle, og det viste, at 2/3 af alle søjler havde et lavere indhold af uorganisk stof, eller udtrykt omvendt et højere indhold af organisk stof i den øverste cm, sammenlignet med de følgende 5 cm. Da kobber let kompleksbindes til organisk stof, kan fordelingen af dette have betydning for, hvor kobberet findes.



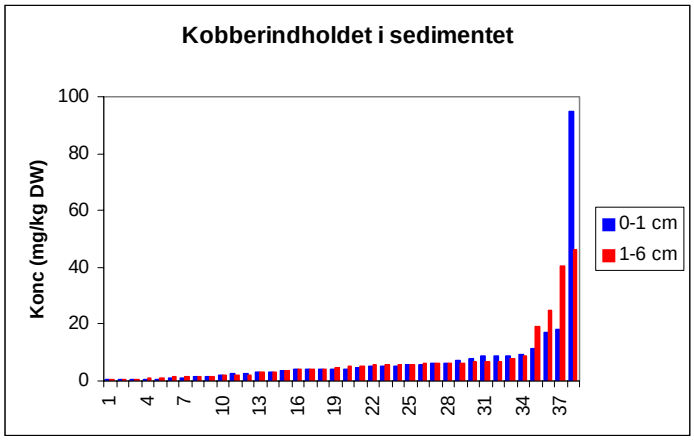


Figur 2 (tv). Sedimentprøverne (0-1 cm) og (1-6 cm) er sorteret efter indholdet af procent uorganisk stof.
Figur 3 (th). Forskellen i indholdet af det øvre sediment lag (0-1 cm) og det nedre (1-6 cm) for samme sedimentsøjle fordelt efter differensens størrelse. Negative værdier angiver at indholdet af uorganisk materiale i det øvre lag (0-1 cm) er mindre end i det nedre (1-6 cm). Det uorganiske indhold er bestemt som procent tørvægt.

Det organiske indhold, udtrykt som procent af sedimentets tørvægt, viste sig at være størst i centrum af havbruget og mod nord i det øverste sediment, hvorimod stationerne mod syd havde et indhold der svarede til referencestationerne. For det nedre sedimentet (1-6 cm) var der et forhøjet niveau på de nordlige stationer. Det kunne tyde på, at organisk materiale fra overfladen under dambruget bliver ført nordpå, og denne mængde kan registreres 4-5 måneder efter, at netburene er taget ind for vinteren.

Kobberindholdet i sedimentet

Kobberindholdet i sedimentet varierede enormt fra 0,3 – 95 mg/kg dw (tørvægt) (Figur 4), dog ligger 90 % af prøverne under 9 mg/kg dw, og 70 % af prøverne ligger under 6,4 mg/kg dw. I alt er der 8 sedimentprøver, der havde højere værdier end 10 mg/kg dw, og de var fordelt ligeligt mellem det øvre og nedre sediment (Tabel 3).



Figur 4. Kobberindholdet i sedimentet under havbruget. Sedimentlagene er opdelt i et øvre lag (0-1 cm) og et nedre (1-6 cm) og sorteret efter kobberindholdet i mg/kg dw.

Det var karakteristisk, at disse høje værdier kun fandtes i det ene af søjlens lag, aldrig i dem begge. Det kunne tyde på, at der var tale om isolerede kobberspåner, der var faldet ned i sedimentet. De er alle fundet på især de centrale stationer og kunne være forårsaget af skader på skibenes kobberbundmaling under opsætningen. I det følgende betragtes disse som outsiders (ikke som outliers, da kobberanalyserne er korrekte), der ikke medregnes i den øvrige statistiske behandling.

Tabel 3. Kobberkoncentrationen for outsiders i sedimentet.

Station	0-1 cm	1-6 cm
N2	**18,0**	6,9
S0	**11,4**	5,8
S2	**95,0**	4,4
C	**17,1**	4,5
N1	3,6	**24,9**
S0	5,1	**19,4**
S2	3,1	**40,2**
C	5,7	**46,1**

Tabel 4. Kobberindhold i sedimentprøver fra referencestationerne.

Reference station	0-1 cm	1-6 cm
AA	0,7	1,5
AB	1,6	0,8
AC	3,9	2,1
BA	3,3	2,1
BB	2,4	5,2
BC	4,9	6,4
Gennemsnit	2,8	3,0
STD	1,5	2,2

Kobberindholdet i sedimentet på referencestationerne er relativt ens i det øvre og nedre lag (Tabel 4). For station A er gennemsnittet på 2,1 og for station B på 3,5 mg/kg dw. i den øverste cm. For hele søjlen ligger kobberindholdet på 2,8-3,0 mg/kg dw, med relativt store standardafvigelse.

For hver station var gennemsnittet af kobberindholdet beregnet for de to sedimentlag. Kobberindholdet var lidt større i den øverste cm end for de følgende 5 cm (Tabel5).

Tabel 5. Gennemsnitlige kobberkoncentrationer i sedimentet i havbrugsstationerne.

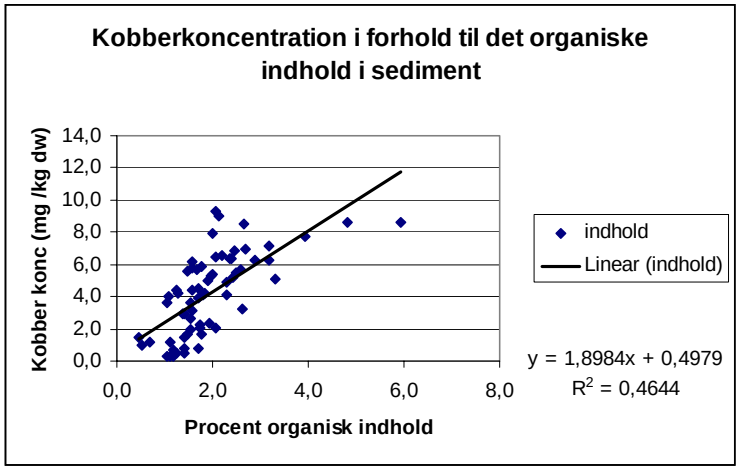
Station	0-1 cm	1-6 cm
N4	1,2	1,4
N3	6,5	6,1
N2	7,1	6,9
N1	4,6	6,7
N0	6,6	5,3
Centrum	7,2	5,6
S0	8,4	7,2
S1	4,4	3,2
S2	6	4,3
S3	1,8	3
S4	0,4	0,4
Ref A	2,1	1,5
Ref B	3,5	4,6

Der var en klar tendens til, at det højeste kobberniveau fandtes i centrum og i retning mod nord for havbruget, og det var uanset om det var i den øverste cm af sedimentet, eller det var i de følgende 5 cm nede i sedimentet.

Stationerne længst væk fra centrum havde det lavest fundne niveau, også lavere end referenceværdierne. 8 stationer havde et højere kobber niveau end den højeste af referencestationerne for sedimentets øverste cm, og for de følgende 5 cm var det 6 stationer. At der ikke er større forskel mellem de to lag, kan skyldes bioturbulens, hvor orme, muslinger osv. kan trække stoffer ned i de dybere lag af sedimentet.

Kobberets binding til det organiske materiale

Alle sedimentprøver fra de 2 sedimentlag indgik i analysen undtagen de 8 kobber-outsiders og 2 prøver, der viste, at de havde et indhold af uorganisk materiale højere end 100 %. Sammenholdes det organiske indhold med kobberkoncentrationerne, fremkommer der en positiv relation mellem det organiske indhold og kobber i sedimentet udtrykt med y= 1,8984x + 0,4979, men med en mere beskeden regressionskoefficient på 0,46.



Figur 5. Kobberkoncentrationen (mg/kg dw) i sedimentet i forhold til det organiske indhold målt som procent glødetab. I grafen er indsat regressionsligningen for kobber /organisk indhold.

Sammenstilling

Sedimentprøverne var taget 4-5 måneder efter at netburene var nedtaget, og der kunne spores et forhøjet niveau af organisk stof i det øverste sedimentlag under burene og nord for havbruget. For det nedre sedimentlag var der kun et forhøjet niveau på de nordlige stationer. For kobber var der det højeste niveau under det centrale anlæg og et forhøjet niveau op til 100 meter nord og syd for havbruget. De laveste kobberværdier i sedimentet blev fundet på stationerne længst væk fra centrum, og de var væsentlig under referencestationerne. Resultaterne indikerer et forhøjet niveau af organisk stof og kobber under havbruget, men hvad niveauet er i havområdet i Nordby bugt kræver flere referencestationer end de 2, der var til rådighed i dette projekt.

Det var projektets intention at følge kobberkilderne og deres skæbne efter en sæson, men det lod sig desværre ikke praktisere.

ANNEKS 6.

Antibiotika og resistens i dambrug

Af Morten Sichlau Bruun & Inger Dalsgaard (DFU)

6.1. Metoder og materialer

Resistente dyrkbare bakterier i dambrug

Alle prøver blev i laboratoriet fortyndet som ti-folds fortyndingsrækker. Vandprøverne blev fortyndet til 10^{-3}og sedimentprøverne til 10^{-5}. Herefter blev der foretaget plade-spredninger på blodagar-plader (BA) samt på "modificerede fortyndede Müller-Hinton agar-plader" (MDMH), som er et vækstmedium, der understøtter vækst af bakterier fra prøverne, for at finde det samlede antal dyrkbare bakterier. Generelt forekommer der en blanding af mange forskellige bakteriearter i både ferskvand/havvand og bundsediment, som vil vokse frem som små kolonier på vækstmediet, og disse kan så efterfølgende tælles. Samtidig blev fortyndingsrækkerne udpladet på tilsvarende vækstmedie med indhold af henholdsvis sulfadiazin/trimethoprim (50/10 µg/ml, S/T) og oxolinsyre (4 µg/ml, OA).

Efter inkubation ved 15°C i 4 døgn blev alle de fremvoksede bakteriekolonier (CFU) talt, og nu kunne resistensniveauet i en prøve beregnes ved at sammenholde antallet af resistente bakterier med det samlede antal bakterier.

Resistens i specifikke bakterier, dambrug

Efter endt CFU-tælling blev samtlige plader gået igennem for relevante bakterie-stammer. Fokus var her især på:

1. Gule *Flavobacterium psychrophilum*-lignende kolonier på MDMH, S/T og OA-pladerne.
2. Grålige *Yersinia ruckeri*-lignende cytochrome-oxidase-negative kolonier på alle plader.
3. Grålige hæmolytiske *Aeromonas*-lignende cytochrome-oxidase-positive kolonier på BA-pladerne.

Disse kolonier blev efterfølgende rendyrket og bakterierne nedfrosset ved –80°C og efterfølgende identificeret vha. biokemiske tests, serologi og species-specifik PCR. En-delig blev deres resistensmønster undersøgt med agar diffusions metoden, som giver graden af resistens udtrykt som en hæmningszone-diameter. Her blev foruden S/T og OA ligeledes benyttet florfenicol og oxytetracyklin.

De isolerede bakterier fra bakteriologiske undersøgelser af syge fisk indgik ligeledes i resistensundersøgelsen.

Kvantificering af antibiotika i dambrug

Antibiotika er blevet kvantificeret løbende i de prøver, som er udtaget til bestemmelse af resistente bakterier. I forbindelse med prøveudtagningerne til resistensundersøgelser blev både sediment- og vandprøverne delt og anvendt henholdsvis til undersøgelser af resistente bakterier og nedfrosset i polypropylen-flasker og senere analyseret for indhold af antibiotika..

Analysemetoden (LC-MS/MS) medtager alle fire antibiotika – nemlig oxolinsyre, sul-fadiazin, trimethoprim og florfenicol. Metoden er specifik og medtager ikke metabolit-ter. Metoden bestemmer det totale indhold af stofferne og ikke den biologiske aktivitet.

Altså vil stoffet indgå i bestemmelsen, selvom det ikke er biologisk aktivt – f.eks. som følge af kompleks-binding eller sorption til organisk materiale. Der foreligger data for indholdet af alle fire stoffer i alle prøverne. Metoden er i overensstemmelse med EU's retningslinier for analyse af antibiotika.
Detektionsgrænsen i dambrugsvand er 0,002 µg/l for oxolinsyre og 0,001 µg/l for de resterende tre stoffer.
Detektionsgrænserne for antibiotika i sedimentprøverne (LC-APCI-MS) er væsentlig højere: 25 µg/kg for sulfadiazin, 5 µg/kg for trimethoprim og 2,0 µg/kg for oxolinsyre.

Metode (LC-MS/MS) til kvantificering af antibiotika i vand:
Den relative reproducerbarhedsstandardafvigelse (RSDR) for bestemmelse af trimethoprim, sulfadiazin, florfenicol samt oxolinsyre i dambrugsvand er bestemt til 11% på niveau 10 ng/liter henh. 6% på niveau 10 µg/liter.

Den gennemsnitlige genfindelse er bestemt til følgende på niveau 10 ng/liter:
Trimethoprim: 82 %
Sulfadiazin : 81%
Florfenicol: 93%
Oxolinsyre 78%

På niveau 10 µg/liter er genfindelsen 2%-enheder højere.

På foderprøverne er RSDR ca. 5 % og genfindelsen bedre end 90 %.

Kvantificering af antibiotika i sediment er oplyst til følgende:

	Detektionsgrænse, µg/kg	Genfindelse, %
Sulfadiazin	25	69,2±4,1
Trimethoprim	5,0	78,2±5,3
Oxolinsyre	2,0	±

Protokol for prøveudtagning ved behandling med henholdsvis sulfadiazin/trimethoprim, oxolinsyre og florfenicol:
Igennem behandlingsperioden blev vandprøver udtaget i 500 ml polypropylen-flasker ca. 10 cm under vandoverfladen. Hver enkelt prøvebeholder blev mærket med dato, tidspunkt samt udtagningssted. Der blev ikke udtaget sedimentprøver.
Nulprøve blev udtaget ved indløb (altså før selve dambruget) samt i en behandlet dam og ved udløb (ublandet udløbsvand efter selve dambruget) umiddelbart før første udfodring. På første og sidste behandlingsdag blev prøver udtaget på timebasis, mens der de mellemliggende dage blev udtaget daglige prøver én time efter udfodring. Prøver blev også udtaget 24 og 48 timer efter ophør af behandling.
Prøveudtagningerne foregik ved indløb, i en behandlet dam samt i udløb (i nogle tilfælde er der tillige udtaget vandprøver i sedimenteringsbassinet samt 100 meter nede af åløbet).

I løbet af behandlingsperioden blev der desuden udtaget en foderprøve til analyse for indhold af det anvendte antibiotikum. Prøverne opbevaredes på køl eller frys indtil prøveudtagningen var tilendebragt, hvorefter (udvalgte) prøver blev sendt til Steins Laboratorium A/S for analyse. pH og vandtemperatur blev målt hver dag.

6.2. Resultater af resistensundersøgelsen i dambrug

Resistente dyrkbare bakterier i dambrug (miljøbakterier + patogener)

Tabel 1. Data for resistens-niveau samt koncentrationer af antibiotika

		Dambrug A 020531		31-05-02			
		MDMH		µg/kg			
		S/T	OXA	S	T	FLO	OXA
Indløb	Vand	2,8%	11,5%	0,64	0,22	<0,001	0,002
	Sed. 1 cm	-	-	<25	<5		42,2
	Sed. 5 cm	-	-	<25	<5		22
Dam	Vand	5,0%	13,0%	2	0,28	<0,001	0,002
	Sed. 1 cm	3,0%	2,0%	<25	<5		30,6
	Sed. 5 cm	-	-	<25	<5		42,2
Sedim.-bassin	Vand	3,7%	11,0%	4	0,89	<0,001	0,003
	Sed. 1 cm	3,7%	2,3%	<25	<5		19,1
	Sed. 5 cm	3,2%	1,1%	<25	<5		<2,0
Udløb	Vand	2,1%	15,7%	2,6	0,65	<0,001	0,002
	Sed. 1 cm	2,0%	6,1%	<25	<5		56,6
	Sed. 5 cm	-	-	<25	<5		71
Udløb 100 m	Vand	1,5%	18,9%	1,5	0,49	<0,001	0,003
	Sed. 1 cm	-	-	<25	<5		71
	Sed. 5 cm	-	-	<25	<5		76,7

		Dambrug B 020531		31-05-02			
		MDMH		µ/kg			
		S/T	OXA	S	T	FLO	OXA
Indløb	Vand	4,1%	27,8%	2,2	0,51	<0,001	0,002
	Sed. 1 cm	13,8%	30,3%	<25	<5		13,3
	Sed. 5 cm	-	-	<25	<5		45,1
Dam	Vand	7,4%	17,1%	14	2,8	<0,001	0,004
	Sed. 1 cm	15,2%	4,2%	<25	<5		22
	Sed. 5 cm	-	-				
Sedim.-bassin	Vand	6,1%	51,8%	11	3,7	<0,001	0,002
	Sed. 1 cm	1,0%	0,9%	<25	<5		30,6
	Sed. 5 cm	-	-	<25	<5		<2,0
Udløb	Vand	12,1%	89,6%	18	4,1	<0,001	0,003
	Sed. 1 cm	-	-	31,1	5,8		<2,0
	Sed. 5 cm	-	-	85,6	17,7		<2,0
Udløb 100 m	Vand	2,8%	29,1%	-	-	-	
	Sed. 1 cm	-	-	79,3	17,3		<2,0
	Sed. 5 cm	-	-	52,1	13,8		<2,0

		Dambrug A 020806		06-08-02			
		MDMH		µ/kg			
		S/T	OXA	S	T	FLO	OXA
Indløb	Vand	2,9%	12,7%	0,002	0,002	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	3,2%	6,4%	81,4	15,5		33,5
	Sed. 5 cm	9,2%	17,2%	89,8	16		16,2
Dam	Vand	8,9%	22,2%	0,002	0,004	<0,001	0,004
	Sed. 1 cm	0,9%	0,9%	43,7	9,2		7,6
	Sed. 5 cm	4,8%	7,0%	77,3	15,5		7,6
Sedim.-bassin	Vand	9,9%	9,3%	0,002	0,005	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	7,1%	9,3%	<25	<5		7,6
	Sed. 5 cm	1,8%	2,1%	<25	<5		1,8
Udløb	Vand	4,6%	13,8%	-	-	-	-
	Sed. 1 cm	12,8%	11,0%	60,5	11,5		30,6
	Sed. 5 cm	18,4%	24,6%	<25	<5		99,6
Udløb 100 m	Vand	7,1%	26,2%	<0,001	0,003	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	3,2%	4,4%	31,1	5,8		<2,0
	Sed. 5 cm	19,0%	19,0%	60,5	13,8		134,5

		Dambrug B 020806		06-08-02			
		MDMH		µ/kg			
		S/T	OXA	S	T	FLO	OXA
Indløb	Vand	5,6%	14,4%	0,002	0,004	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	4,1%	5,1%	<25	<5		22
	Sed. 5 cm	6,7%	11,8%	<25	<5		22
Dam	Vand	12,5%	21,0%	0,004	0,011	<0,001	0,003
	Sed. 1 cm	12,3%	8,7%	<25	<5		36,4
	Sed. 5 cm						
Sedim.-bassin	Vand	30,1%	18,7%	0,008	0,018	<0,001	0,014
	Sed. 1 cm	20,2%	9,1%	-	-		50,8
	Sed. 5 cm	0,8%	2,3%	<25	<5		<2,0
Udløb	Vand	17,1%	10,0%	0,008	0,015	<0,001	0,019
	Sed. 1 cm	10,9%	2,8%	<25	<5		85,4
	Sed. 5 cm	0,7%	2,1%	<25	<5		10,4
Udløb 100 m	Vand	11,3%	26,5%	0,003	0,004	<0,001	0,003
	Sed. 1 cm	4,8%	4,3%	<25	<5		13,3
	Sed. 5 cm	1,9%	8,2%	<25	<5		45,1

		Dambrug A 020903		02-09-02			
		MDMH		µ/kg			
		S/T	OXA	S	T	FLO	OXA
Indløb	Vand	1,6%	5,0%	0,004	0,008	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	13,8%	6,9%	<25	<5		0,9
	Sed. 5 cm	3,5%	7,9%	<25	<5		36,4
Dam	Vand	1,8%	7,4%	0,053	0,081	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	1,5%	1,0%	<25	<5		13,3
	Sed. 5 cm	0,6%	13,3%	<25	<5		22
Sedim.-bassin	Vand	7,2%	8,8%	0,15	0,098	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	0,9%	2,4%	207,2	39,7		22
	Sed. 5 cm	6,5%	4,6%	<25	<5		7,6
Udløb	Vand	7,3%	16,1%	0,12	0,091	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	4,5%	1,9%	<25	<5		22
	Sed. 5 cm	12,3%	13,9%	<25	<5		134,5
Udløb 100 m	Vand	4,5%	13,1%	0,065	0,036	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	1,8%	8,7%	<25	<5		7,6
	Sed. 5 cm	1,9%	2,4%	<25	<5		30,6

		Dambrug B 020903		02-09-02			
		MDMH		µ/kg			
		S/T	OXA	S	T	FLO	OXA
Indløb	Vand	2,4%	9,4%	0,064	0,039	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	1,8%	3,0%	<25	<5		<2,0
	Sed. 5 cm	3,4%	2,1%	<25	<5		<2,0
Dam	Vand	7,2%	27,9%	0,075	0,045	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	9,7%	4,2%	<25	<5		<2,0
	Sed. 5 cm	tv	tv	<25	<5		<2,0
Sedim.-bassin	Vand	10,1%	11,4%	0,34	0,074	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	2,2%	0,9%	<25	<5		36,4
	Sed. 5 cm	1,1%	2,1%	<25	<5		<2,0
Udløb	Vand	3,3%	4,8%	0,075	0,056	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	8,2%	3,5%	<25	<5		13,3
	Sed. 5 cm	8,5%	10,4%	<25	<5		<2,0
Udløb 100 m	Vand	6,4%	13,7%	0,07	0,037	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	3,2%	1,4%	<25	<5		<2,0
	Sed. 5 cm	2,1%	0,8%	-	-		<2,0

		Dambrug A 021126		26-11-02			
		MDMH		µ/kg			
		S/T	OXA	S	T	FLO	OXA
Indløb	Vand	1,0%	1,8%	0,001	0,001	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	1,2%	3,1%	<25	<5		
	Sed. 5 cm	3,2%	4,1%	<25	<5		
Dam	Vand	2,2%	7,4%	0,001	0,003	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	1,9%	1,8%	<25	<5		
	Sed. 5 cm	0,5%	1,5%	<25	<5		
Sedim.-bassin	Vand	3,1%	6,0%	0,001	0,002	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	4,2%	4,2%	<25	<5		
	Sed. 5 cm	7,7%	3,3%	<25	<5		
Udløb	Vand	2,1%	2,4%	0,001	0,002	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	1,8%	1,6%	<25	<5		
	Sed. 5 cm	1,4%	4,1%	<25	<5		
Udløb 100 m	Vand	2,3%	6,1%	<0,001	0,001	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	1,7%	1,1%	<25	<5		
	Sed. 5 cm	5,6%	4,4%	<25	<5		

		Dambrug B 021126		26-11-02			
		MDMH		µ/kg			
		S/T	OXA	S	T	FLO	OXA
Indløb	Vand	3,6%	12,4%	0,001	0,001	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	10,9%	3,6%	<25	<5		
	Sed. 5 cm	1,9%	2,6%	<25	<5		
Dam	Vand	3,9%	9,6%	0,001	0,002	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	2,0%	1,6%	<25	<5		
	Sed. 5 cm			mangler	mangler		
Sedim.-bassin	Vand	5,9%	13,0%	0,001	0,003	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	5,7%	4,4%	<25	<5		
	Sed. 5 cm	4,4%	2,0%	<25	<5		
Udløb	Vand	4,6%	9,2%	0,001	0,003	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	4,3%	3,9%	<25	<5		
	Sed. 5 cm	1,1%	1,6%	<25	<5		
Udløb 100 m	Vand	4,3%	17,4%	0,001	0,002	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	1,8%	1,0%	<25	<5		
	Sed. 5 cm	1,7%	1,2%	<25	<5		

		Dambrug A 030514		14-05-03			
		MDMH		µ/kg			
		S/T	OXA	S	T	FLO	OXA
Indløb	Vand	1,7%	2,3%	0,016	0,007	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	1,3%	2,4%	<25	<5		14,1
	Sed. 5 cm	1,5%	4,2%	<25	<5		18,1
Dam	Vand	6,7%	5,0%	0,019	0,008	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	5,3%	2,0%	<25	<5		30,3
	Sed. 5 cm	3,6%	1,0%	<25	<5		30,3
Sedim.-bassin	Vand	4,7%	7,7%	0,021	0,008	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	1,4%	0,3%	<25	<5		18,1
	Sed. 5 cm	2,1%	1,3%	<25	<5		<2,0
Udløb	Vand	3,2%	3,6%	0,018	0,008	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	4,7%	4,9%	<25	<5		30,3
	Sed. 5 cm	1,5%	4,8%	<25	<5		62,8
Udløb 100 m	Vand	2,1%	3,4%	0,017	0,008	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	1,5%	0,6%	<25	<5		<2,0
	Sed. 5 cm	1,7%	1,0%	<25	<5		<2,0

		Dambrug B 030514		14-05-03			
		MDMH		µ/kg			
		S/T	OXA	S	T	FLO	OXA
Indløb	Vand	7,3%	10,3%	0,018	0,008	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	2,9%	1,4%	<25	<5		-
	Sed. 5 cm	13,7%	18,4%	<25	<5		144
Dam	Vand	7,1%	10,6%	0,023	0,008	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	5,8%	5,8%	144,3	<5		6
	Sed. 5 cm	tv	tv	<25	<5		14,1
Sedim.-bassin	Vand	4,3%	1,4%	0,022	0,01	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	1,5%	1,3%	<25	<5		22,2
	Sed. 5 cm	0,4%	0,3%	<25	<5		18,1
Udløb	Vand	4,2%	2,0%	0,021	0,009	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	1,3%	1,1%	<25	<5		-
	Sed. 5 cm	0,5%	1,8%	<25	<5		6
Udløb 100 m	Vand	3,6%	3,8%	0,015	0,008	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	1,1%	1,8%	39,5	<5		6
	Sed. 5 cm	0,4%	3,8%	<25	<5		6

		Dambrug A 030530		30-05-03			
		MDMH		µ/kg			
		S/T	OXA	S	T	FLO	OXA
Indløb	Vand	1,3%	3,2%	1,3	0,64	<0,001	0,14
	Sed. 1 cm	1,6%	1,9%	<25	<5		<2,0
	Sed. 5 cm	8,2%	13,7%	<25	<5		<2,0
Dam	Vand	1,6%	4,1%	0,81	0,49	<0,001	11
	Sed. 1 cm	0,2%	0,1%	<25	<5		<2,0
	Sed. 5 cm	2,4%	6,6%	<25	<5		<2,0
Sedim.-bassin	Vand	2,3%	3,8%	0,82	0,49	<0,001	0,47
	Sed. 1 cm	1,5%	3,3%	<25	<5		<2,0
	Sed. 5 cm	0,3%	0,8%	<25	<5		<2,0
Udløb	Vand	1,8%	4,2%	0,87	0,51	<0,001	0,52
	Sed. 1 cm	1,3%	4,8%	<25	<5		<2,0
	Sed. 5 cm	3,7%	2,8%	<25	<5		<2,0
Udløb 100 m	Vand	1,5%	5,0%	0,98	0,57	<0,001	0,42
	Sed. 1 cm	0,8%	1,3%	<25	<5		21,9
	Sed. 5 cm	10,8%	2,7%	<25	<5		<2,0

		Dambrug B 030530		30-05-03			
		MDMH		µ/kg			
		S/T	OXA	S	T	FLO	OXA
Indløb	Vand	0,5%	3,0%	0,82	0,54	<0,001	0,31
	Sed. 1 cm	0,7%	2,4%	<25	<5		<2,0
	Sed. 5 cm	9,0%	0,8%	<25	<5		<2,0
Dam	Vand	1,0%	6,3%	0,77	0,47	<0,001	2,7
	Sed. 1 cm	tv	tv	<25	<5		1,8
	Sed. 5 cm			mangler			
Sedim.-bassin	Vand	0,9%	9,0%	0,98	0,33	<0,001	4,8
	Sed. 1 cm	0,6%	0,9%	<25	<5		226,8
	Sed. 5 cm	0,2%	0,4%	<25	<5		7,6
Udløb	Vand	2,8%	6,3%	0,99	0,4	<0,001	5,1
	Sed. 1 cm	0,6%	1,8%	<25	<5		<2,0
	Sed. 5 cm	0,5%	2,5%	<25	<5		<2,0
Udløb 100 m	Vand	1,5%	11,3%	0,95	0,47	<0,001	1,5
	Sed. 1 cm	2,0%	4,5%	<25	<5		<2,0
	Sed. 5 cm	1,0%	7,6%	<25	<5		<2,0

		Dambrug A 030702		02-07-03			
		MDMH		µ/kg			
		S/T	OXA	S	T	FLO	OXA
Indløb	Vand	0,9%	24,2%	0,026	0,098	0,01	<0,002
	Sed. 1 cm	4,3%	10,3%	<25	<5		42,2
	Sed. 5 cm	7,4%	5,1%	<25	<5		<2,0
Dam	Vand	1,4%	26,5%	0,024	0,077	0,009	0,16
	Sed. 1 cm	7,3%	5,3%	<25	<5		7303,8
	Sed. 5 cm	1,3%	7,1%	<25	<5		99,9
Sedim.-bassin	Vand	2,6%	10,8%	0,022	0,088	0,007	0,024
	Sed. 1 cm	0,9%	3,7%	<25	<5		1766,2
	Sed. 5 cm	1,0%	2,6%	<25	<5		7,6
Udløb	Vand	0,8%	10,0%	0,021	0,087	0,011	0,016
	Sed. 1 cm	1,9%	3,4%	<25	<5		134,5
	Sed. 5 cm	1,5%	4,0%	<25	<5		4,7
Udløb 100 m	Vand	1,7%	33,6%	0,018	0,079	0,008	0,007
	Sed. 1 cm	2,8%	7,1%	<25	<5		1,8
	Sed. 5 cm	2,4%	0,7%	<25	<5		1,1

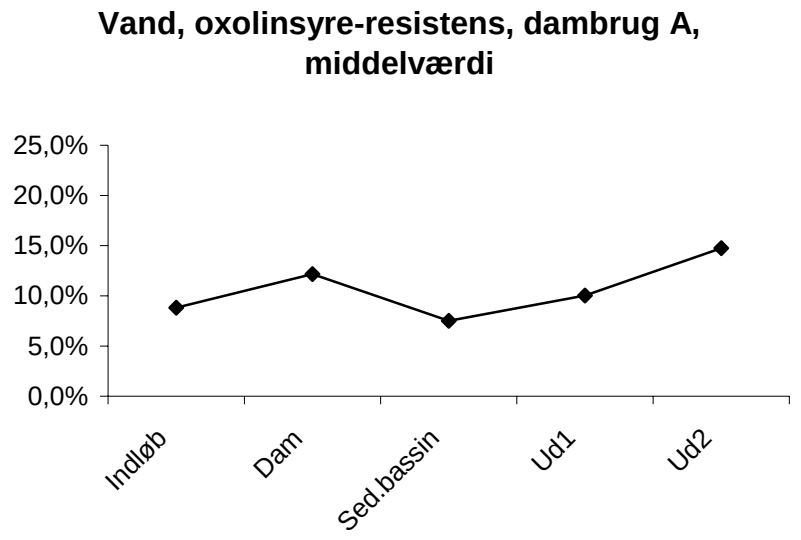
		Dambrug B 030702		02-07-03			
		MDMH		µ/kg			
		S/T	OXA	S	T	FLO	OXA
Indløb	Vand	2,1%	28,2%	0,02	0,074	0,009	0,011
	Sed. 1 cm	3,6%	6,8%	<25	<5		105,6
	Sed. 5 cm	7,3%	4,0%	<25	<5		<2,0
Dam	Vand	1,1%	24,5%	0,017	0,073	0,009	0,019
	Sed. 1 cm	1,1%	1,6%	<25	<5		232,5
	Sed. 5 cm	tv	tv	<25	<5		313,3
Sedim.-bassin	Vand	3,2%	8,0%	0,015	0,058	0,007	0,035
	Sed. 1 cm	1,0%	1,5%	<25	<5		1171,6
	Sed. 5 cm	2,0%	2,7%	<25	<5		7,6
Udløb	Vand	1,6%	3,0%	0,02	0,069	0,008	0,029
	Sed. 1 cm	0,5%	1,2%	<25	<5		1056,2
	Sed. 5 cm	1,0%	3,9%	<25	<5		1,1
Udløb 100 m	Vand	0,9%	20,6%	0,016	0,071	0,01	0,021
	Sed. 1 cm	2,6%	5,1%	<25	<5		88,3
	Sed. 5 cm	9,4%	13,3%	<25	<5		30,6

		Dambrug A 030827		27-08-03			
		MDMH		µ/kg			
		S/T	OXA	S	T	FLO	OXA
Indløb	Vand	2,0%	8,0%	0,25	0,23	0,064	0,1
	Sed. 1 cm	1,0%	8,7%	<25	<5		4,7
	Sed. 5 cm	11,8%	20,7%	<25	<5		<2,0
Dam	Vand	5,4%	19,2%	0,47	0,25	0,09	0,1
	Sed. 1 cm	5,8%	9,1%	<25	<5		422,9
	Sed. 5 cm	0,7%	23,2%	<25	<5		21,9
Sedim.-bassin	Vand	4,0%	3,4%	0,51	0,25	0,089	0,091
	Sed. 1 cm	2,9%	3,4%	<25	<5		13,3
	Sed. 5 cm	0,9%	12,5%	<25	<5		1,8
Udløb	Vand	6,2%	14,1%	0,35	0,26	0,086	0,09
	Sed. 1 cm	3,2%	6,0%	<25	<5		105,6
	Sed. 5 cm	3,5%	3,7%	<25	<5		7,6
Udløb 100 m	Vand	5,0%	22,8%	0,4	0,23	0,078	0,1
	Sed. 1 cm	3,0%	2,1%	<25	<5		<2,0
	Sed. 5 cm	2,8%	3,5%	<25	<5		7,6

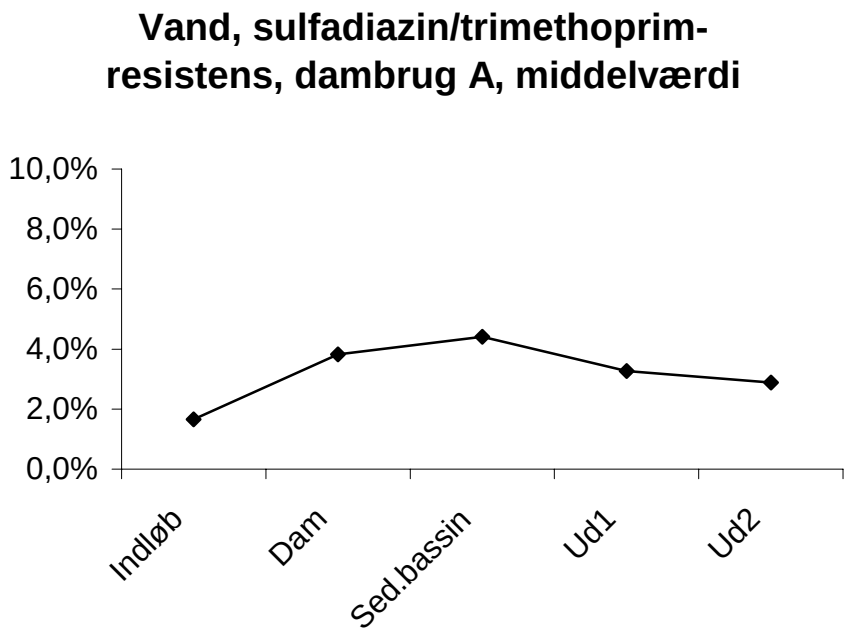
		Dambrug B 030827		27-08-03			
		MDMH		µ/kg			
		S/T	OXA	S	T	FLO	OXA
Indløb	Vand	4,8%	17,0%	0,49	0,19	0,074	0,081
	Sed. 1 cm	2,3%	3,7%	<25	<5		27,8
	Sed. 5 cm	10,6%	1,9%	<25	<5		<2,0
Dam	Vand	6,3%	39,5%	0,35	0,23	0,08	0,077
	Sed. 1 cm	4,2%	2,5%	<25	<5		71
	Sed. 5 cm	tv	tv	<25	<5		99,9
Sedim.-bassin	Vand	2,0%	15,6%	0,32	0,24	0,085	0,076
	Sed. 1 cm	1,5%	0,6%	<25	<5		<2,0
	Sed. 5 cm	2,2%	10,4%	<25	<5		<2,0
Udløb	Vand	6,9%	33,1%	0,46	0,2	0,066	0,063
	Sed. 1 cm	4,6%	2,3%	<25	<5		701,5
	Sed. 5 cm	1,5%	1,9%	<25	<5		7,6
Udløb 100 m	Vand	4,0%	12,0%	0,3	0,23	0,086	0,067
	Sed. 1 cm	7,5%	4,5%	<25	<5		30,6
	Sed. 5 cm	34,2%	15,8%	<25	<5		<2,0

		Dambrug A 031030		30-10-03			
		MDMH		µ/kg			
		S/T	OXA	S	T	FLO	OXA
Indløb	Vand	0,7%	10,7%	0,001	0,001	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	0,1%	0,3%	<25	<5		<2,0
	Sed. 5 cm	1,1%	2,0%	<25	<5		65,2
Dam	Vand	1,4%	4,6%	0,001	0,002	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	1,7%	2,2%	<25	<5		10,4
	Sed. 5 cm	4,0%	3,6%	<25	<5		7,6
Sedim.-bassin	Vand	2,2%	6,8%	0,001	0,004	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	2,8%	6,8%	<25	<5		30,6
	Sed. 5 cm	1,5%	2,5%	<25	<5		<2,0
Udløb	Vand	1,3%	10,5%	0,002	0,004	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	1,2%	4,4%	<25	<5		7,6
	Sed. 5 cm	6,8%	5,7%	<25	<5		<2,0
Udløb 100 m	Vand	0,3%	3,7%	0,001	0,002	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	4,7%	3,2%	<25	<5		<2,0
	Sed. 5 cm	1,3%	0,7%	<25	<5		<2,0

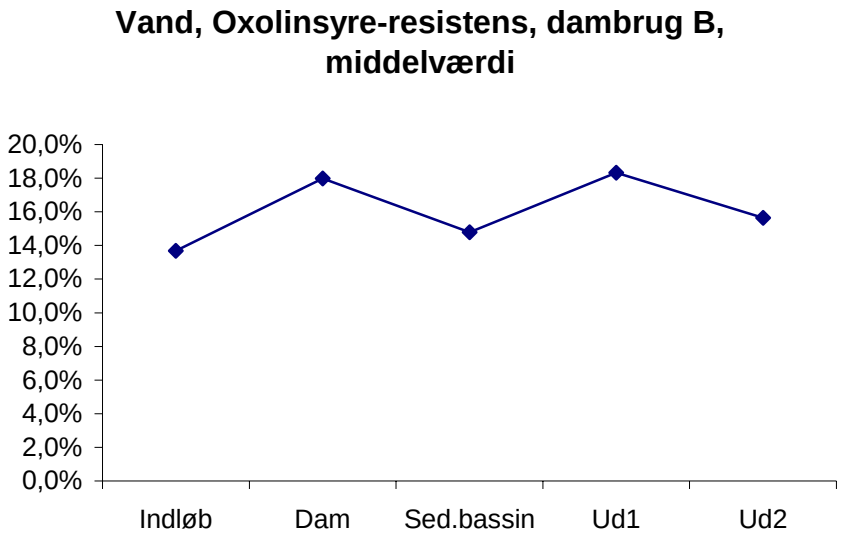
		Dambrug B 031030		30-10-03			
		MDMH		µ/kg			
		S/T	OXA	S	T	FLO	OXA
Indløb	Vand	0,4%	0,7%	0,001	0,002	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	0,6%	2,3%	<25	<5		16,2
	Sed. 5 cm	9,0%	11,5%	<25	<5		<2,0
Dam	Vand	0,3%	5,4%	0,002	0,003	<0,001	0,003
	Sed. 1 cm	1,4%	1,6%	<25	<5		2094,5
	Sed. 5 cm			<25	<5		
Sedim.-bassin	Vand	1,2%	4,2%	0,002	0,003	<0,001	0,004
	Sed. 1 cm	0,4%	0,4%	<25	<5		<2,0
	Sed. 5 cm	1,0%	3,8%	<25	<5		<2,0
Udløb	Vand	0,9%	7,0%	0,001	0,003	<0,001	0,005
	Sed. 1 cm	1,0%	1,9%	<25	<5		172,7
	Sed. 5 cm	0,5%	1,3%	<25	<5		<2,0
Udløb 100 m	Vand	0,4%	6,3%	0,001	0,001	<0,001	<0,002
	Sed. 1 cm	7,6%	3,4%	<25	<5		<2,0
	Sed. 5 cm	7,2%	14,4%	<25	<5		<2,0



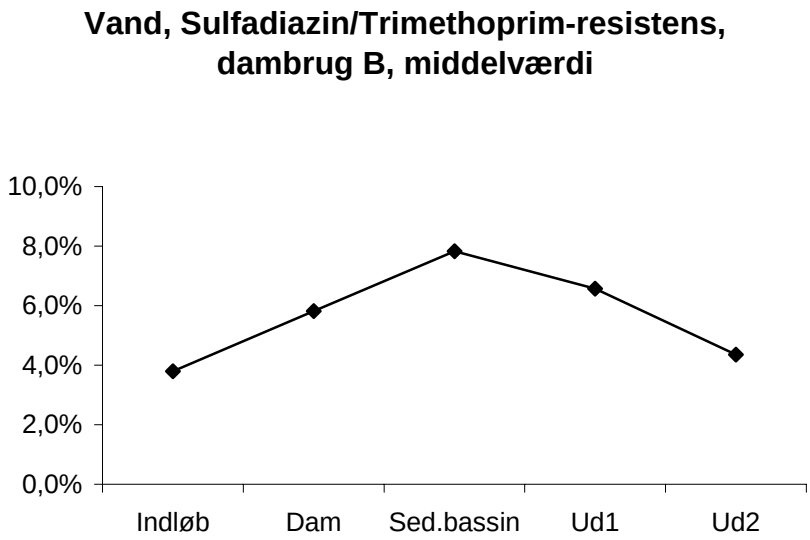
Figur 1. Resistensniveau overfor oxolinsyre ved de forskellige lokaliteter på dambrug A.



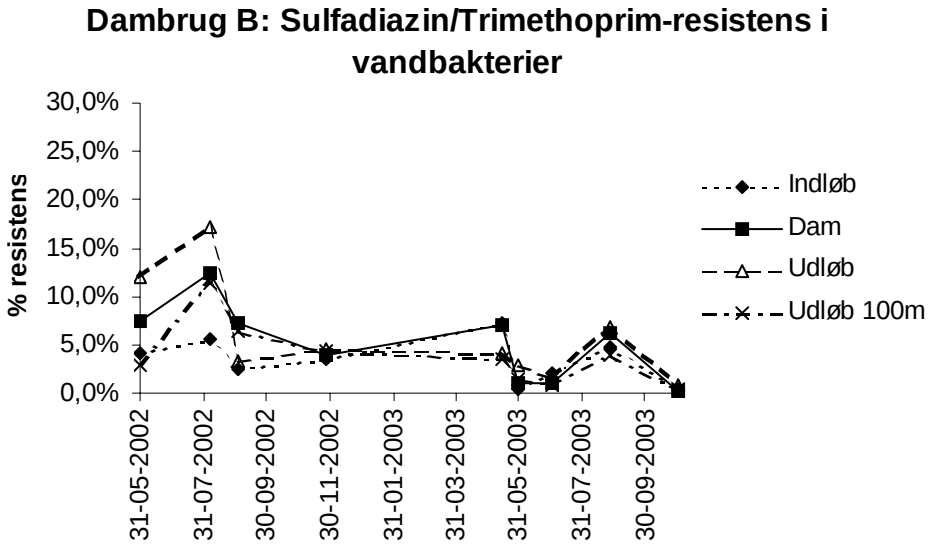
Figur 2. Resistensniveau overfor sulfadiazin/trimethoprim ved de forskellige lokaliteter på dambrug A.



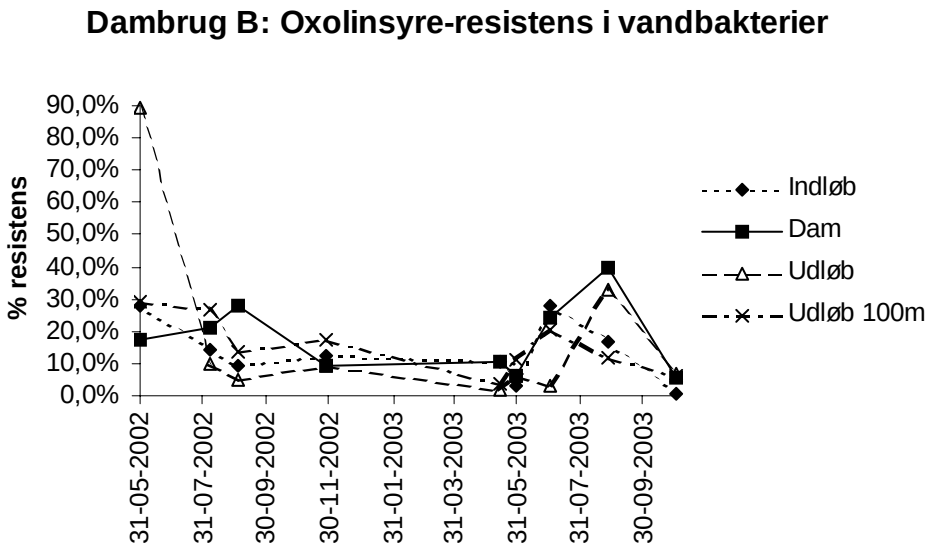
Figur 3. Oxolinsyre-resistens-niveauet ved de forskellige lokaliteter ved dambrug B.



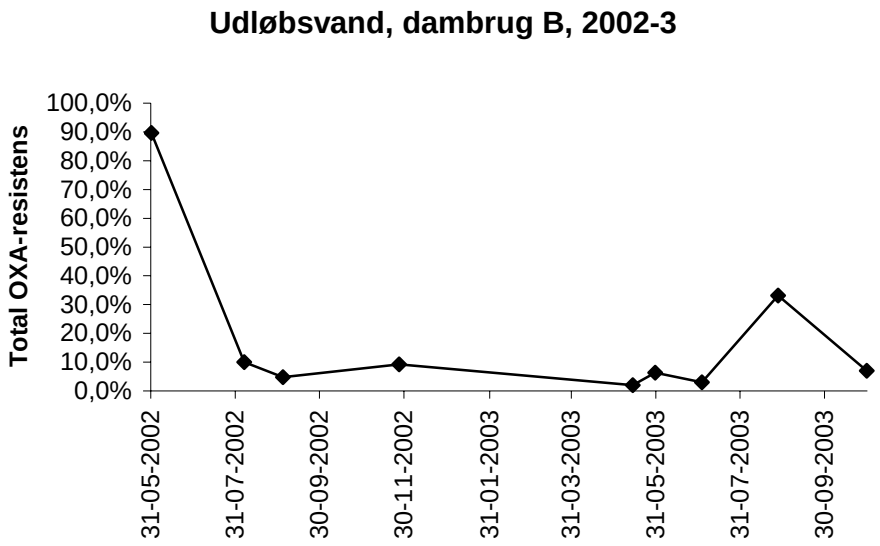
Figur 4. Resistens-niveauet overfor sulfadiazin/trimethoprim ved de forskellige lokaliteter ved dambrug B.



Figur 5. Sulfadiazin/Trimethoprim-resistens i vandbakterier.

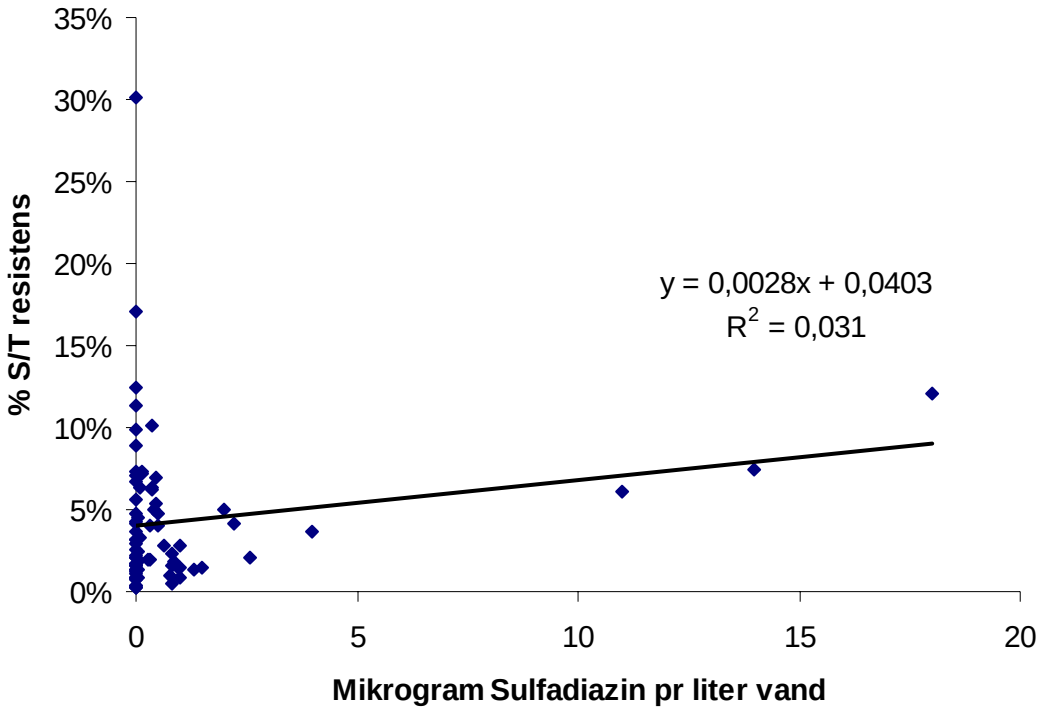


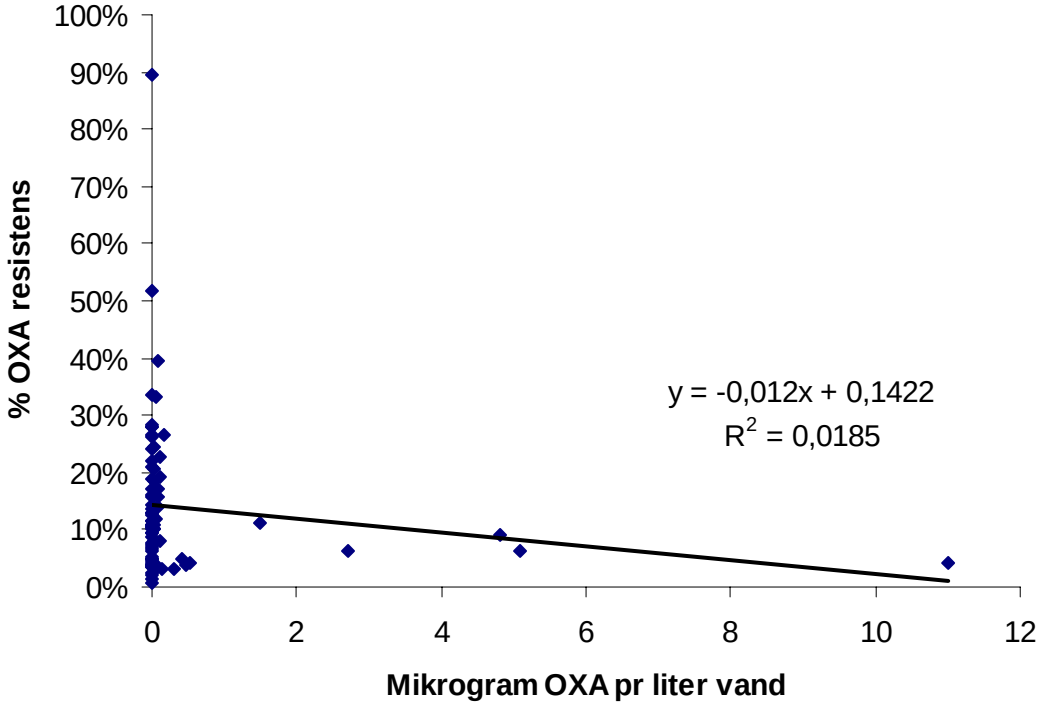
Figur 6. Oxolinsyre-resistens i vandbakterier.



Figur 7. Oxolinsyre-resistens i vandbakterier.

Der er ikke fundet nogen sammenhæng mellem indholdet af antibiotika og resistens-niveauet i bakterier fra dambrugsvand for hverken sulfadiazin/trimethoprim eller oxolinsyre.

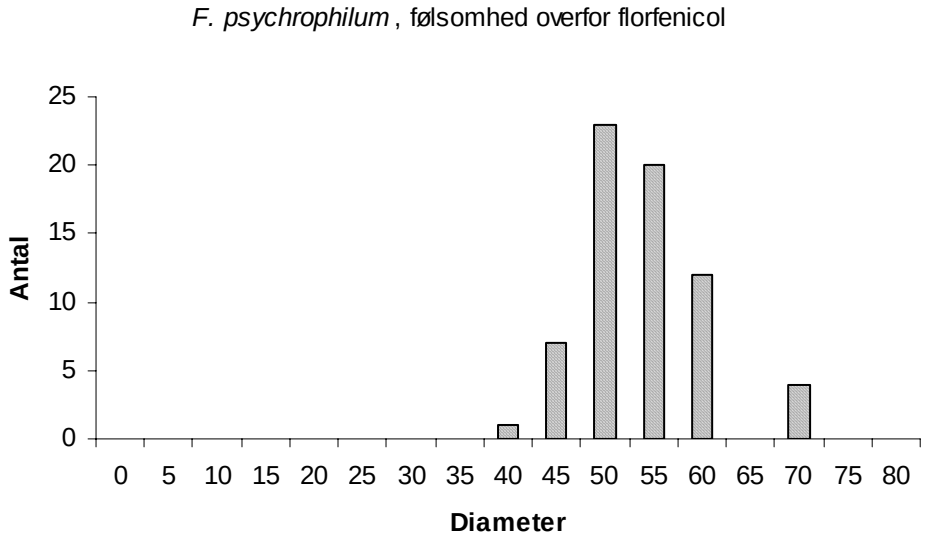




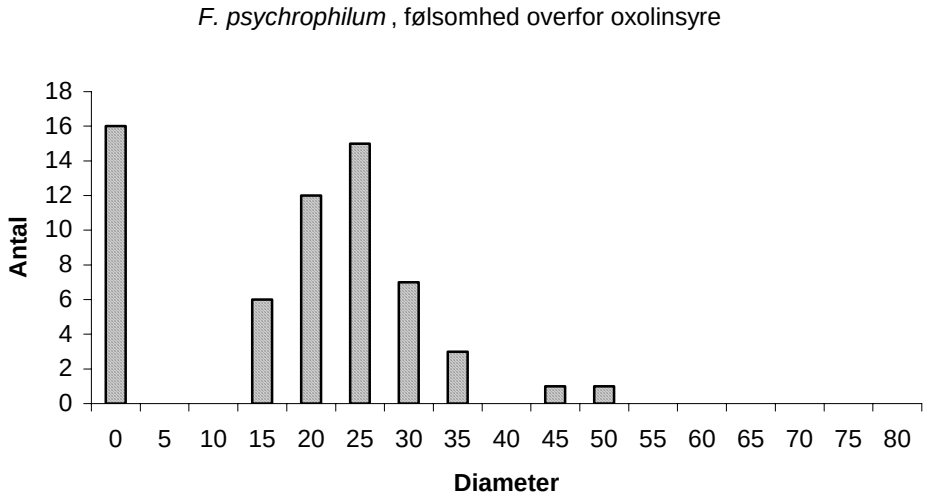
Figur 8 & 9. Resistensniveau og antibiotika koncentration i dambrugsvand; hhv. sulfadiazin/trimethoprim og oxolin-syre.

Resistens i specifikke bakterier, dambrug

Flavobacterium psychrophilum
Der er i undersøgelsesperioden isoleret og identificeret 79 *F. psychrophilum*-stammer, hovedsagligt fra dambrug B (56 isolater) og fra vandprøver (55 isolater). Kun 6 isolater er identificeret fra tilsyneladende raske fisk.
Resistens er undersøgt hos 67 af de identificerede bakterieisolater. *F. psychrophilum* er naturligt resistent overfor sulfadiazin, så dette er ikke testet. Ingen isolater blev fundet resistente overfor florfenicol (diameter > 40 mm), oxytetracyklin, eller amoxicillin. For de to sidstnævnte blev der fundet enkelte isolater, som ikke var fuldt følsom-me/intermediære (data ej vist). 51/67 = 76 % blev fundet resistente over for oxolinsyre (som retningslinie er anvendt - resistente: diameter # 30 mm), som i øvrigt ikke bruges til at behandle sygdom forårsaget af *F. psychrophilum*.

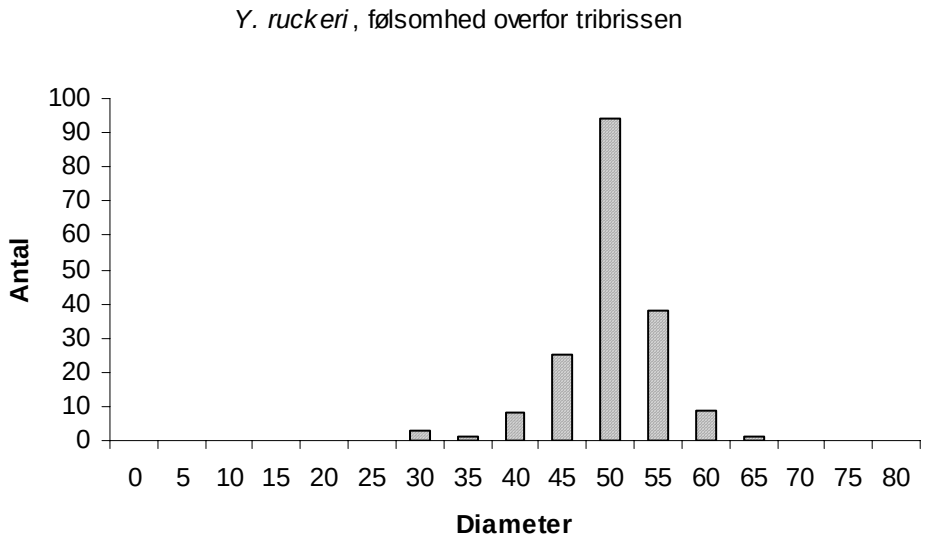


Figur 10. *Flavobacterium psychrophilum* følsomhed overfor florfenicol.

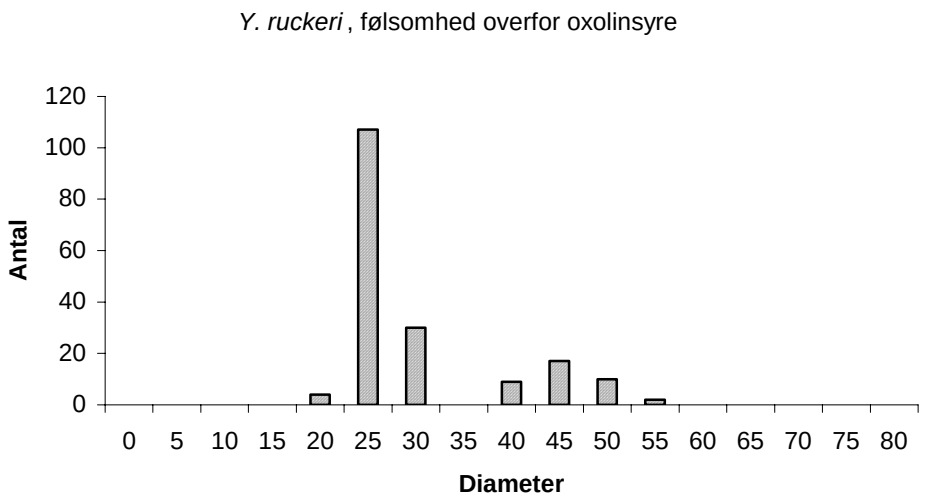


Figur 11. *Flavobacterium psychrophilum* følsomhed overfor oxolinsyre.

Yersinia ruckeri
Der er i undersøgelsesperioden isoleret og identificeret 179 *Y. ruckeri* -stammer, hovedsagligt fra syge fisk og kun ganske få fra dambrugsmiljøet – 6 fra vandprøver og én enkelt fra sedimentet.
Resistens: Ingen *Y. ruckeri* isolater blev fundet resistente overfor sulfadiazin/trimethoprim (resistente: diameter # 23 mm) eller oxolinsyre (resistente: diameter #16 mm).



Figur 12. *Yersinia ruckeri* følsomhed overfor tribissen.



Figur 13. *Yersinia ruckeri* følsomhed overfor oxolinsyre

6.3. Resultater af antibiotika kvantificering i dambrug

Kvantificering i dambrugsvand i forbindelse med behandlinger

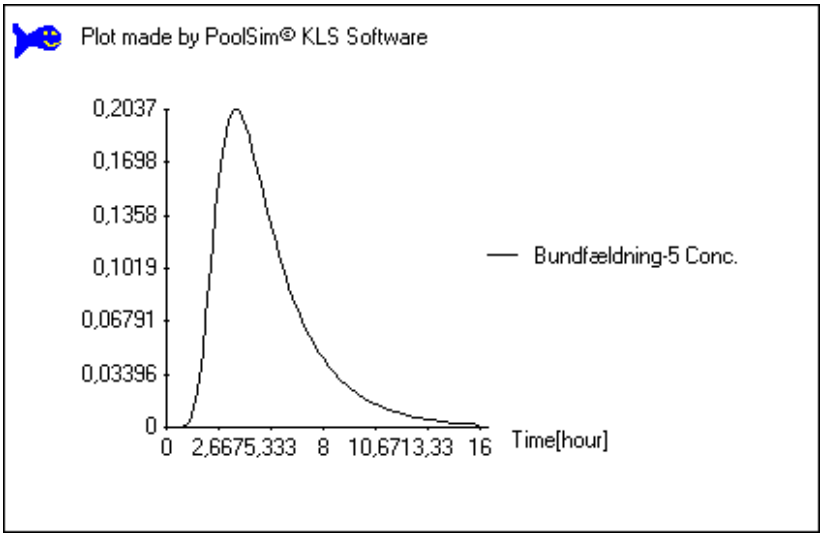
Sulfadiazin

Modellering

Tabel 2. Resultater fra 1. behandlingsdag, sulfadiazin µg/l vand. Bemærk baggrundsniveauer sandsynligvis som følge af behandling på ovenfor liggende dambrug.

	Indløb	Dam 50	Udløb
07:30	**0,18**	0,16	0,14
08:30		0,79	0,14
09:00		1,0	0,14
10:00		**1,2**	0,34
11:00		0,85	**0,48**
12:00		1,2	0,43
14:00		0,84	0,29
20:00		2,1	0,94

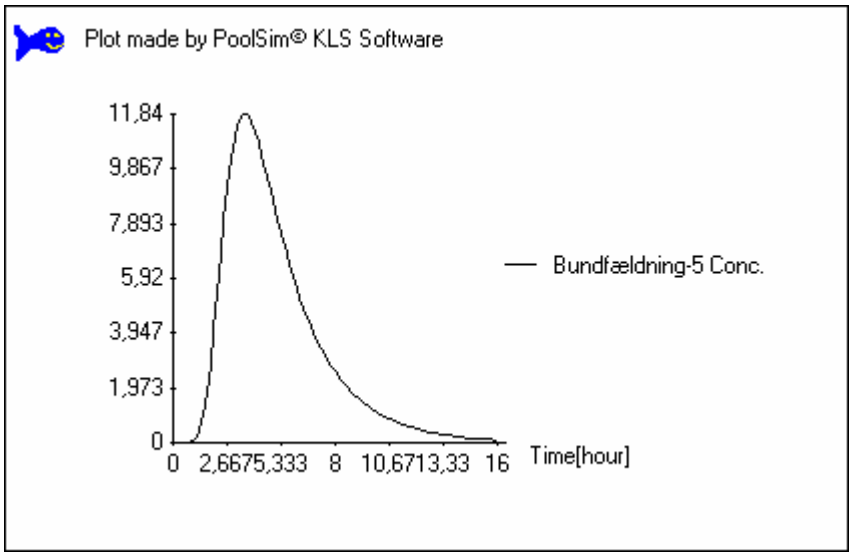
Når denne værdi på 7,2 µg/l (6 x 1,2) indsættes som koncentration i dammen i PoolSim, får man følgende koncentrationsforløb ved udløb:



Figur 14. PoolSim modelberegning af sulfadiazin før udledning til vandløb.

Denne modellering viser, at der skulle opnås en maksimal koncentration i udløbet efter 2-3 timer, og denne skulle være 0,2 µg/l. Den målte maksimum-værdi i udløbsvandet var derimod 0,48 µg/l. Som nævnt blev der i den samme periode behandlet med det samme stof ved opstrøms dambrug, hvilket også afspejler sig ved et vist niveau af sulfadiazin i indløbsvandet. Hvis man trækker denne baggrundskoncentration fra udløbsværdierne, nærmer vi os meget de modellerede værdier i udløbsvandet.
Hvis man derimod forestiller sig momentan opblanding (teoretisk maksimal udledning) af den tilførte mængde af sulfadiazin den første dag, nemlig 31,8 g (3,18 x 10^7 µg) i én dam med en vandmængde på 76 m^3, ville man forvente en startkoncentration på

418.4µg/l i dammen. Bruges denne værdi som startkoncentration i dammen i PoolSim, ses det, at koncentrationen i udløbet ville nå 11,8 µg/l.
Denne værdi skal så igen ganges op med det antal behandlede damme, og vi ender med en udløbskoncentration på 70,8 µg/l, som er væsentlig forskellig fra de 0,48µg/l, som blev målt i udløbet.



Figur 15. PoolSim beregning af sulfadiazin i bundfældningsbassin ved momentan opblanding i dam.

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

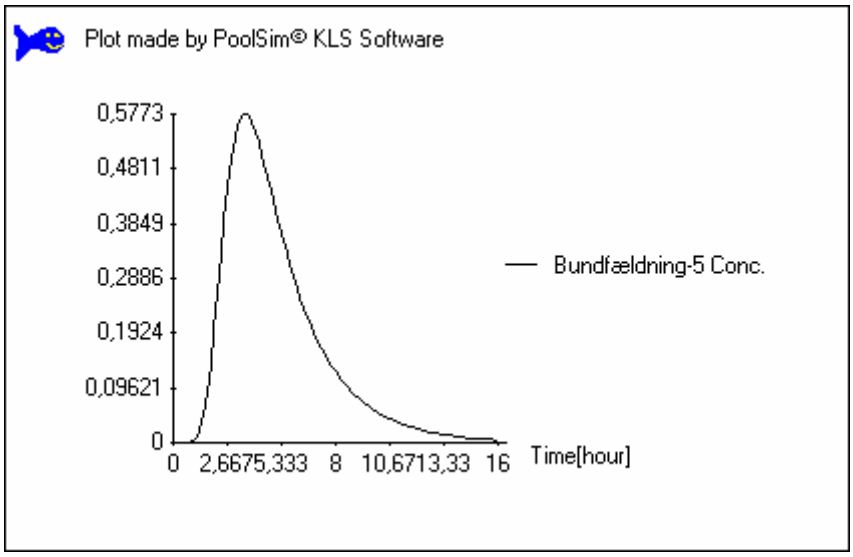
Trimethoprim

Modellering

Tabel 3. Resultater fra 1. behandlingsdag, trimethoprim µg/l vand. Bemærk baggrundsniveauer sandsynligvis som følge af behandling på ovenfor liggende dambrug.

	Indløb	Dam	Udløb
07:30	**0,18**	0,17	0,17
08:30		1,5	0,17
09:00		2,1	0,16
10:00		**3,4**	0,44
11:00		2,8	0,61
12:00		2,4	**0,62**
14:00		2,4	0,7
20:00		2,9	1,5

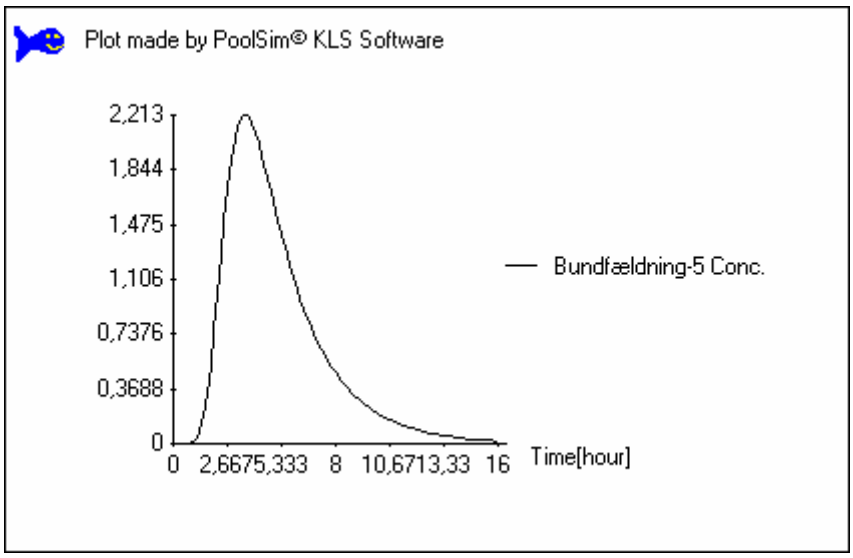
Når denne værdi på 20,4 µg/l (6 x 3,4) indsættes som koncentration i dammen i PoolSim, får man følgende koncentrationsforløb ved udløb:



Figur 16. PoolSim modelberegning af trimethoprim i bundfældning.

Denne modellering viser, at der skulle opnås en maksimal koncentration i udløbet efter 2-3 timer og denne skulle være 0,58 µg/l. Den målte maksimum-værdi i udløbsvandet var derimod 1,5 µg/l og blev først opnået efter 12(/9) timer, mens udløbs-koncentrationen efter 2 timer (kl. 12:00) var 0.62 µg/l. Som nævnt blev der i den samme periode behandlet med det samme stof ved opstrøms dambrug, hvilket også afspejler sig ved et vist niveau af trimethoprim i indløbsvandet. Hvis man trækker denne baggrunds-koncentration fra udløbsværdierne (efter 2 timer), opnår vi værdier en smule under de modellerede værdier i udløbsvandet, hvilket er foreneligt med en ret sparsom reduktion igennem dambruget.
Hvis man derimod forestiller sig momentan opblanding af den tilførte mængde af tri-methoprim den første dag, nemlig 5,94 x 10^6 µg i én dam med en vandmængde på 76 m^3, ville man forvente en startkoncentration på 78,2 µg/l i dammen.

Bruges denne værdi som startkoncentration i dammen i PoolSim, ses det, at koncentra-tionen i udløbet ville nå 2,2 µg/l. Denne værdi skal så igen ganges op med det antal be-handlede damme, og vi ender med en udløbskoncentration på 13,2 µg/l, der er > 20 gange højere end de 0,62 µg/l, som blev målt i udløbet.



Figur 17. PoolSim modelberegning af trimethoprim i bundfældning ved momentan opbl.

Det er altså ikke muligt at anvende momentan opblanding af hele den tilførte mængde antibiotikum 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.

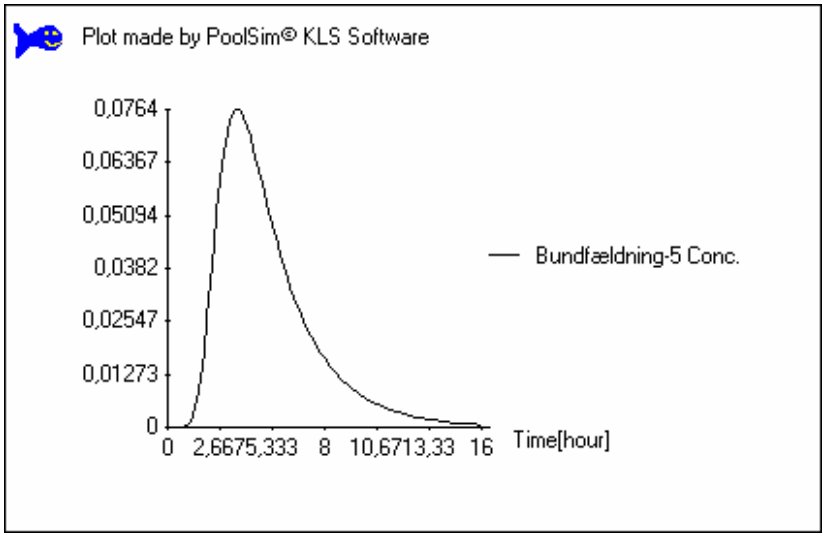
Oxolinsyre

Modellering

Tabel 4. Resultater fra 1. behandlingsdag, oxolinsyre µg/l vand.
Bemærk de meget lave baggrundsniveauer – kilde kendes ikke.

	Indløb	Dam	Sedimenterings-bassin	Udløb
09:00	0,004	0,002		0,005
09:30		**2,7**	0,01	0,019
10:00		2,4	0,074	0,01
11:00		1,9	0,19	0,10
12:00		1,3	0,14	**0,12**
15:00	0,002	0,5	0,082	0,068
21:00		1,2	0,094	0,09

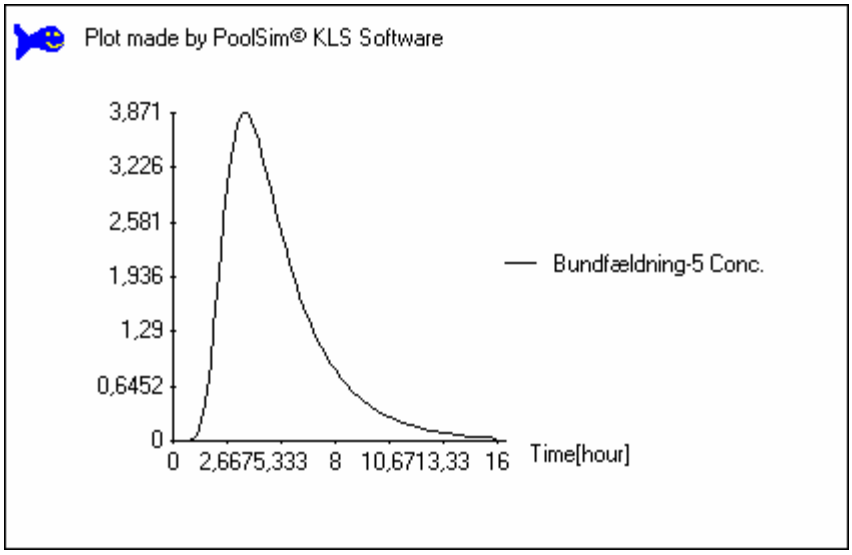
Når denne værdi på 2,7 µg/l indsættes som koncentration i dammen i PoolSim, får man følgende koncentrationsforløb ved udløb:



Figur 18. PoolSim modelberegning af oxolinsyre i bundfældningsbassin.

Denne modellering viser, at der skulle opnås en maksimal koncentration i udløbet efter 2-3 timer, og denne skulle være 0,076 µg/l. Den målte maksimum-værdi i udløbsvandet var derimod 0,12 µg/l. Men der er så ikke taget højde for, at der behandles to damme samtidig. Hvis man fordobler de modellerede udløbsværdier, nærmer vi os meget de målte værdier i udløbsvandet. Hvis man derimod forestiller sig momentan opblanding af den tilførte mængde af oxolinsyre den første dag, nemlig 1,04 x 10^7 µg i én dam med en vandmængde på 76 m^3, ville man forvente en startkoncentration på 136,8 µg/l i dammen. Bruges denne værdi som startkoncentration i dammen i PoolSim, ses det, at koncentrationen i udløbet ville nå 3,9 µg/l.

Denne værdi skal så igen fordobles, da der behandles to damme, og vi ender med en udløbskoncentration på 7,8 µg/l, som er meget forskellig fra de 0,12µg/l, som blev målt i udløbet.



Figur 19. PoolSim modelberegning af oxolinsyre i bundfældning ved momentan opblanding i dam.

Det er tydeligt, at ikke alt oxolinsyren opløses og omblandes momentant i dammen. Det kan derfor anslås, at kun i omegnen af 2 % lækker "momentant" fra foderet og opblandes i vandfasen, mens den resterende mængde oxolinsyre vil være at finde i to puljer: i fisken, hvor det skal udøve sin effekt ved at slå de sygdomsfremkaldende bakterier ihjel, samt i sedimentet i form af foderspild.
Det er ikke muligt for oxolinsyre at anvende momentan opblanding af hele den tilførte mængde antibiotikum i modellen.

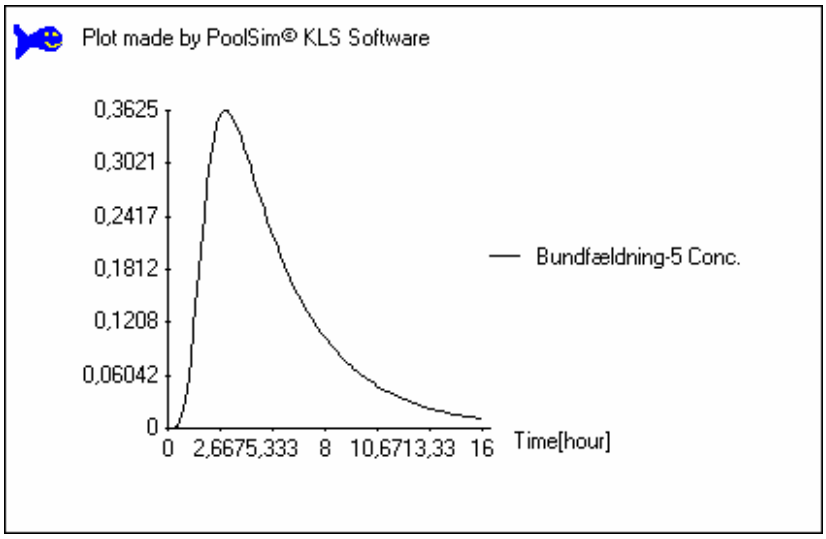
Florfenicol

Modellering

Tabel 5. Resultater fra 1. behandlingsdag, florfenicol µg/l vand.
Bemærk de meget lave baggrundsniveauer – kilde kendes ikke, analyseusikkerhed?

	Indløb	Dam	Udløb	Å
07:30	<0,001	<0,001	<0,001	
08:30	0,001	0,28	<0,001	<0,001
09:00	<0,001	4,4	0,005	
10:00	<0,001	**11**	0,23	
11:00	<0,001	11	**0,56**	0,081
14:00	<0,001	3,6	0,009	
20:00	<0,001	1,7	0,11	

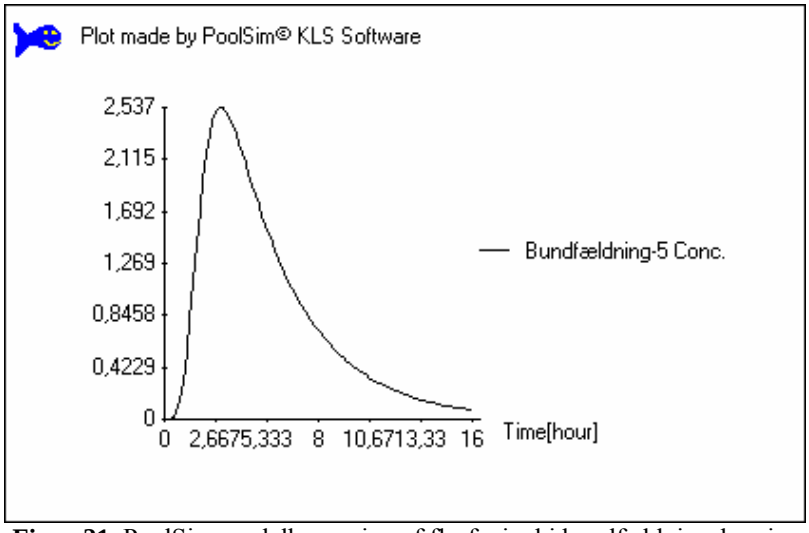
Når denne værdi på 11 µg/l indsættes som koncentration i dammen i PoolSim, får man følgende koncentrationsforløb ved udløb:



Figur 20. PoolSim modelberegning af florfenicol i bundfældningsbassin.

Denne modellering viser, at der skulle opnås en maksimal koncentration i udløbet efter 2-3 timer, og denne skulle være 0,36 µg/l. Den målte maksimum-værdi i udløbsvandet var 0,56 µg/l.

Hvis man derimod forestiller sig momentan opblanding af den tilførte mængde af florfenicol den første dag, nemlig 8,5 x 10^6 µg i én dam med en vandmængde på 110 m^3ville man forvente en startkoncentration på 77 µg/l i dammen. Bruges denne værdi som startkoncentration i dammen i PoolSim, ses det, at koncentrationen i udløbet ville nå 2,5 µg/l, i forhold til de 0,56µg/l, som blev målt i udløbet.



Figur 21. PoolSim modelberegning af florfenicol i bundfældningsbassi ved momentan opblanding i dam.

Det er tydeligt, at ikke alt florfenicol opløses og opblandes momentant i dammen. Det kan derfor anslås, at omkring 14 % lækker ”momentant” fra foderet og opblandes i vandfasen, mens den resterende mængde florfenicol vil være at finde i to puljer: i fisken, hvor det skal udøve sin effekt ved at slå de sygdomsfremkaldende bakterier ihjel, samt i sedimentet i form af foderspild. Det er altså ikke muligt for florfenicol at anvende momentan opblanding af hele den tilførte mængde antibiotikum i modellen.

Tabel 6-9 viser forskellige opgørelser over årligt antibiotikaforbrug på dambrug og havbrug.

Tabel 6. 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	1625
Oxytetracyklin, kg aktivt stof	0	0	0
Sulfadiazin/trimethoprim, kg aktivt stof	1963	1775	706
Florfenicol, kg aktivt stof	97	73	47,9

Tabel 7. Årligt forbrug af antibiotika på danske ferskvandsdambrug, baseret på indberetninger fra dambrugerne (efter Miljøstyrelsen, 2003).

Medicin, antibiotika	1998	1999	2000	2001	2002
Amoxicillin, kg aktivt stof	71,1	41,8	1,5	40	18,2
Oxolinsyre, kg aktivt stof	163	248	157	283	337
Oxytetracyklin, kg aktivt stof	1	7	4	28	6
Sulfadiazin, kg aktivt stof	3	135,9	324	344	800
Trimethoprim, kg aktivt stof			168	121	169
Florfenicol, kg aktivt stof	2	3,5	1	28	40,5
Foder med antibiotika, tribrissen, kg foder	28.353	1.440			
Foder med antibiotika, aquavet, kg foder	41.371	415			

Tabel 8. 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	1279
Oxytetracyklin, kg aktivt stof	0	0	0
Sulfadiazin/trimethoprim, kg aktivt stof	667	1180	128
Florfenicol, kg aktivt stof	0	3	0,1

Tabel 9. Årligt forbrug af antibiotika på danske havbrug, baseret på indberetninger fra havbrugerne (efter Miljøstyrelsen, 2003).

År	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Forbrug i kg	1428	1094	2749	841	2455	798	933	2039

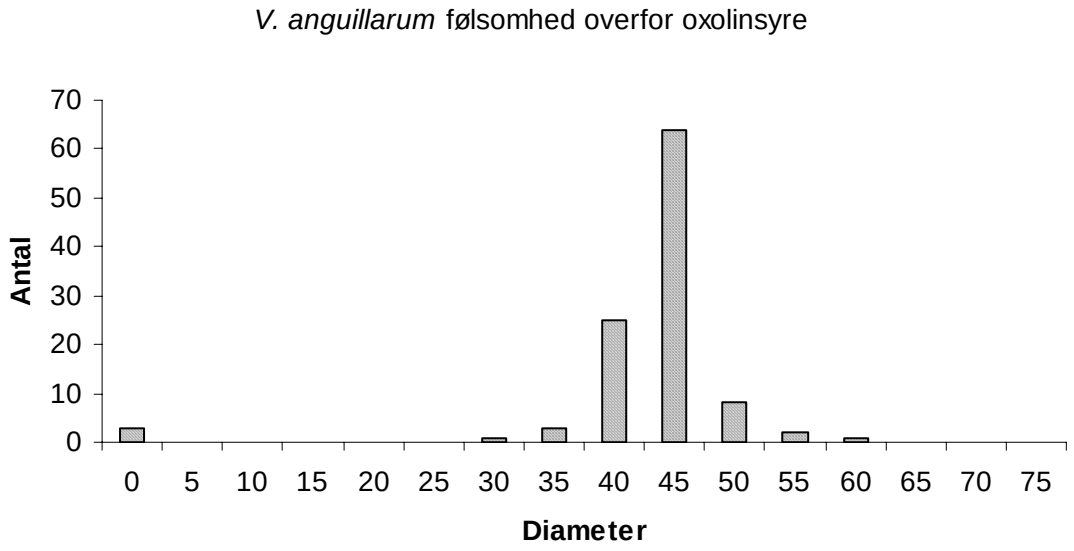
ANNEKS 7.

Antibiotika og resistens i havbrug

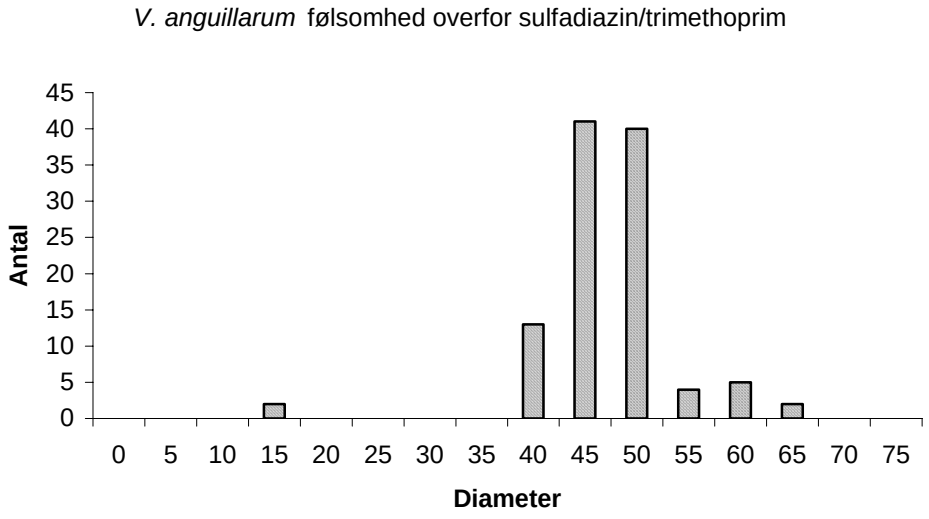
Af Morten Sichlau Bruun & Inger Dalsgaard (DFU)

7.1. Resultater, resistensundersøgelsen i havbrug

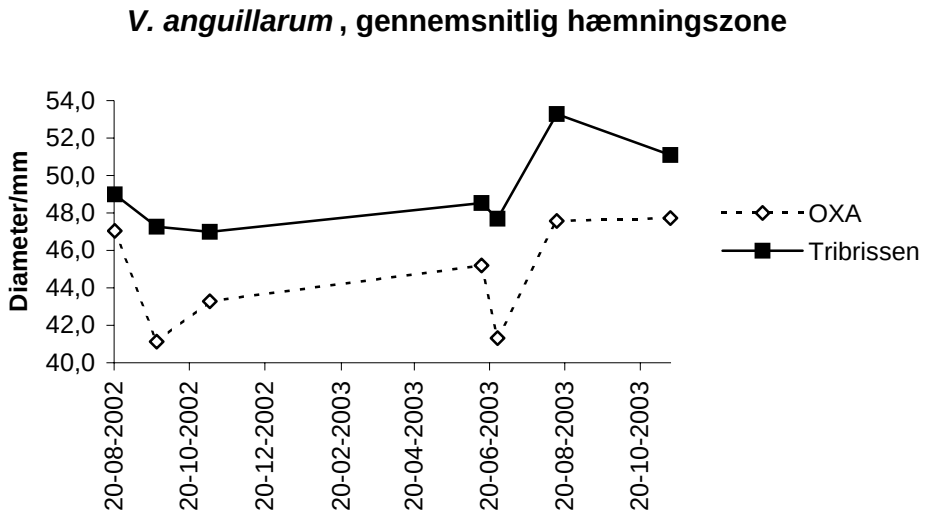
Resistens i specifikke bakterier, havbrug



Figur 1. Hæmningszonediameter ved *V. anguillarum* overfor oxolinsyre.



Figur 2. Hæmningszonediameter ved *V. anguillarum* overfor sulfadiazin/trimethoprim.



Figur 3. Middel hæmningszonediameter ved *V. anguillarum* overfor oxolinsyre (OXA) sulfadiazin/trimethoprim (Tribrissen).

7.2. Resultater af antibiotika kvantificering i havbrug

Tabel 1A-C. Antibiotika i vandprøver; A= sulfadiazin, B= Trimethoprim og C= Oxolinsyre

A) Sulfadiazin

		20-08-02	23-09-02	05-11-02	13-06-03	26-06-03	13-08-03	13-11-03
0 m	Vand, top	0,002	0,005	0,11	<0,001	0,003	0,1	0,079
	Vand, bund	0,003	0,02	0,21	<0,001	0,017	0,039	0,003
100 m	Vand, top	0,003	0,016	0,001	<0,001	mangler	0,039	0,009
	Vand, bund	0,001	0,23	0,002	<0,001	0,043	0,026	0,017
300 m	Vand, top	0,002	0,46	0,006	<0,001	0,022	0,025	0,028
	Vand, bund	0,001	1,4	0,0064	<0,001	0,046	mangler	0,016

B) Trimethoprim

		20-08-02	23-09-02	05-11-02	13-06-03	26-06-03	13-08-03	13-11-03
0 m	Vand, top	<0,001	0,002	0,004	<0,001	0,001	0,004	0,001
	Vand, bund	0,005	0,007	0,006	<0,001	0,002	0,009	0,001
100 m	Vand, top	0,001	0,002	<0,001	0,001	mangler	0,12	<0,001
	Vand, bund	0,001	0,004	<0,001	0,009	0,004	0,005	<0,001
300 m	Vand, top	0,002	0,011	0,001	<0,001	0,004	0,002	<0,001
	Vand, bund	0,001	0,028	0,002	<0,001	0,004	mangler	<0,001

C) Oxolinsyre

		20-08-02	23-09-02	05-11-02	13-06-03	26-06-03	13-08-03	13-11-03
0 m	Vand, top	<0,002	0,028	0,087	<0,002	<0,002	0,02	0,002
	Vand, bund	0,009	0,26	2,3	<0,002	<0,002	0,023	<0,002
100 m	Vand, top	<0,002	0,061	0,003	<0,002	mangler	0,024	<0,002
	Vand, bund	<0,002	0,74	0,006	<0,002	<0,002	0,016	<0,002
300 m	Vand, top	<0,002	1,1	0,017	<0,002	<0,002	0,015	<0,002
	Vand, bund	<0,002	5,7	1,4	0,005	<0,002	mangler	<0,002

Florfenicol er ikke fundet i nogle af de analyserede vandprøver.

Sediment

Sulfadiazin + trimethoprim

Eneste positive prøver blev udtaget den 5. november 2002, hvor der ikke findes sulfadiazin eller trimethoprim i sedimentprøverne under selve 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.

Tabel 2. Oxolinsyre-indhold i sediment.

		20-08-02	23-09-02	05-11-02	13-06-03	26-06-03	13-08-03	13-11-03
0 m	Sed., top	<2,0	<2,0	spor	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
	Sed., bund	<2,0	<2,0	spor	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
100 m	Sed., top	<2,0	spor	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
	Sed., bund	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
300 m	Sed., top	<2,0	53,7	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
	Sed., bund	<2,0	7,6	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0

Der ses enkelte prøver som viste spor af oxolinsyre samt positive prøver den 23. september 2002 på lokaliteten længst væk fra havbruget. Der er i projektperioden ikke anvendt oxolinsyre til behandling i det pågældende havbrug.

Der blev ikke analyseret for florfenicol i sediment.

ANNEKS 8.
Analysemetoder
Af Ole Sortkjær (DMU)

Bestemmelse af formaldehyd i vand

Metoden er baseret på spektofotometrisk testkit (Formaldehyd-test Merck 1.14678.0001 HCHO).

I en opløsning af svovlsyre danner formaldehyd med chromotrofisk syre en violet farve som kan måles fotometrisk. Der måles ved 585 nm i 10 cm kuvetter, analyseområdet er 0,3-3 mg/l.

Hvis prøverne indeholder mere end 3,0 mg/l HCHO, fortyndes med demineraliseret vand. Turbide prøver skal filtreres.

Der fremstilles en standardkurve fra 0 til 2,992 ud fra en formaldehyd stamopløsning på 0,374 g/l. Spektrofotometer-indstillinger: *sipping time* = 10,0 sec; *dwell time* = 4,0 sec; *purge time* = 0,0 sec.

Bestemmelse af kloramin-T i vand
Metoden tager udgangspunkt i Tomiyasu *et al*. 1996, med følgende procedure:

Stamopløsning
2,00 g Chl-T/l fortyndes først 100 gange, derefter fremstilles en standardkurve med følgende koncentration: 0 mg/l; 2,775 mg/l; 5,55 mg/l; 11,1 mg/l; 22,2 mg/l; 44,4 mg/l. Standardkurven er fremstillet i dambrugsvand og fosfatbuffer.

Reagenser
1M KBr
Tetrabase: 0,750g tetrabase opløses i 11,5 ml konc. eddikesyre og fortyndes op til 100 ml (holdbar i ca. 1 uge).
Buffer: 176 ml 0,20M eddikesyre blandes med 24 ml 0,20 M Natriumacetatopløsning.

Prøveforberedelse
Prøverne skal måles hurtigst muligt (inden for 2 døgn) da Chl-T henfalder hurtigt. Der laves målinger af henfaldsforløb efter prøveudtagning med korresponderende vandtyper.

Procedure
1 ml 1M KBr, 0,5 ml Buffer og 1 ml tetrabase blandes. Der tilsættes 5 ml prøve/ standard. Prøven/ standard måles på 1 cm flowkuvette ved 600 nm. Der printes resultat ud hver 5 sek., indtil absorbansen begynder at falde (det går hurtigt, så den kan ikke måles på 5 cm kuvette). Til beregninger benyttes den maksimale absorbans.

Bestemmelse af kobber i vand
Kobberindhold i vand er udført efter DS2210 med den modifikation, at prøverne er blevet filteret gennem GF/C filter (1,2 µm) i stedet for 0,45 µm.

Bestemmelse af kobber i sediment og net
Metoden afviger fra DS2210 især ved oplukningen af prøverne, idet metoden er baseret på en computerstyret mikrobølgeovn med infrarød- temperatursensor og trykovervågning. Metoden er beskrevet i: Anvendelse af multiwave mikrobølge prøvepræparationssystem version 1.0 fra DMU, Afdeling for Havmiljø.

Bestemmelse af brintoverilte i vand
Metoden tager udgangspunkt i Tanner & Wong (1998) Metoden er en modificeret OPDV metode.

10 ml vandprøve tilsættes 0,25 ml UV -reagens og ved indhold af H_2O_2 dannes et stabilt rød-orange kompleks (OPDV). Farvens intensitet måles spektrofotometrisk i en 1 cm kuvette ved 432 nm. Kurven er lineær fra 0,05 til 50 mg H_2O_2/l
UV reagenset: 4 A - er 4 x koncentrationen af vanadat-Na_2EDTA reagenset (Tanner & Wood, 1998) som tilsættes prøvebeholderen inden prøvens udtagning. Ved alm. vandprøver tilsættes 2,5 ml reagenspr.100 ml. prøve; ved vandprøver med højt organisk indhold tilsættes 10,0 ml reagens til 100 ml prøve.
Der korrigeres for prøvens egenfarve med reagens 4 A uden NH_4VO_3.

Metodebeskrivelse for kulstof og nitrogen i sediment
Prøverne er først blevet tørret ved 100 °C, derefter kunst og vejet af i tinkapsler, som så er kørt på TDC/MS.

Referencer
Tanner, P.A. & A.Y.S. Wong. 1998. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in rainwater. Analytica Chimica Acta, Vol. 370, pp 279-287.

Tomiyasu,T., Y. Taga, H. Sakamoto and N. Yonehara. 1996. Spectrophotometric determination of trace bromide by its catalytic effect on the tetrabase-chloraminie T reaction. Analytica Chemica Acta 319 pp 199-204.

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 (*Mytilus edulis* 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 (*Mytilus edulis* L.) i Lillebælt i 1995 (fiskerizone 40 - 44). Forekomster og fiskeri. Per Sand Kristensen

Nr. 102-02 Hesterejer (*Crangon crangon*) – 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 (*Cerastoderma edule*) 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 Mellergaard, Britta Pedersen, Valery Forbes, Bente Fabech, 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 Mellergaard, 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

Nr. 135a-04 Supplerende teknisk rapport (Anneks 1 – 8) til DFU-rapport 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 og Per Bovbjerg Pedersen.