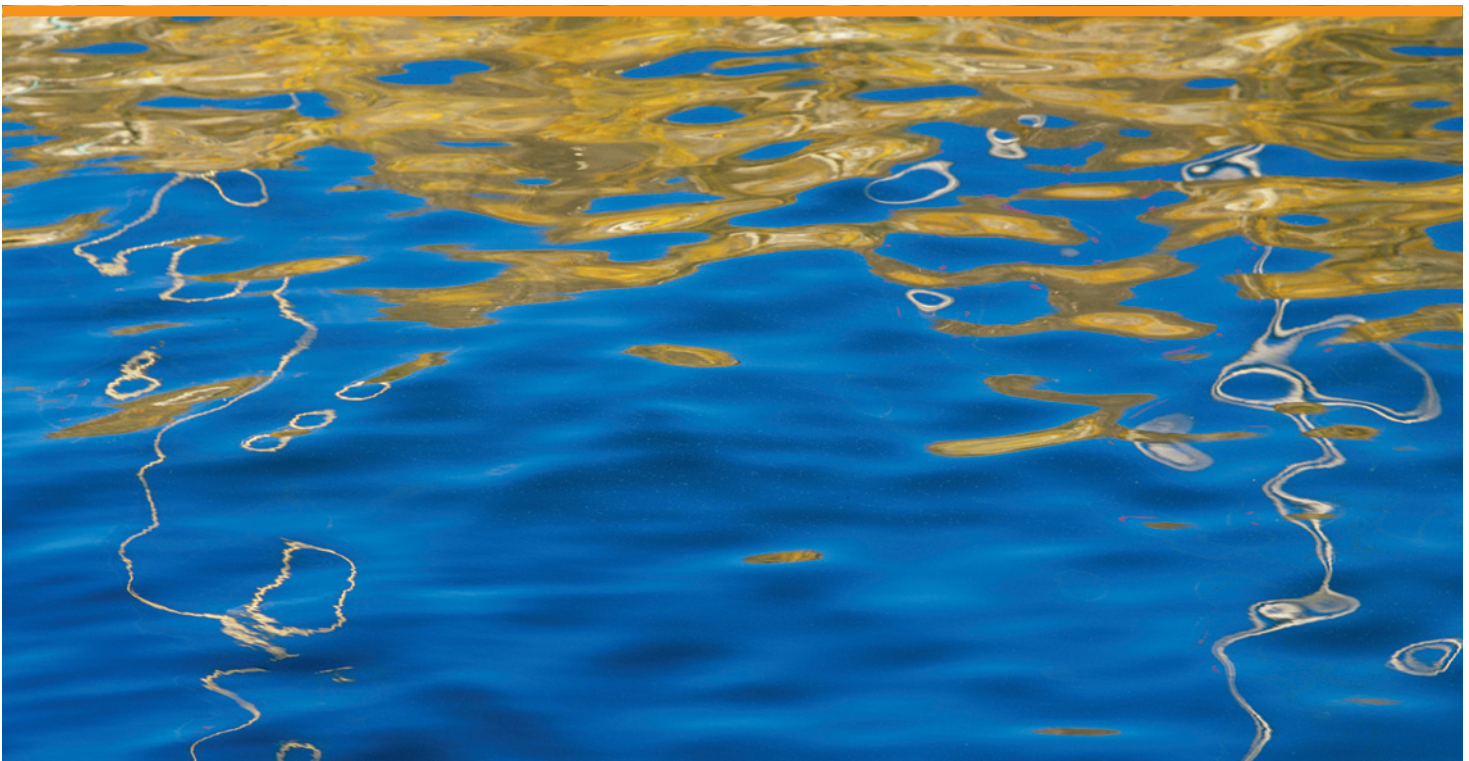


Drifts- og miljømæssig optimering af recirkulerede opdrætsanlæg



DTU Aqua-rapport nr. 264-2013
Af Lars-Flemming Pedersen, Karin Suhr,
Peter V. Skov og Per B. Pedersen

Drifts- og miljømæssig optimering af recirkulerede opdrætsanlæg

DTU Aqua-rapport nr. 264-2013

Af Lars-Flemming Pedersen, Karin Suhr, Peter V. Skov og Per B. Pedersen

Danmark og EU investerer i bæredygtig akvakultur.

Projektet er støttet af Fødevareministeriet og EU.

Ministeriet for Fødevarer,
Landbrug og Fiskeri



Den
Europæiske
Fiskerifond

Indholdsfortegnelse

| | |
|---|----|
| Sammenfatning | 4 |
| Summary | 7 |
| Baggrund | 7 |
| Projektets formål og indhold | 10 |
| | |
| 1. Nitrifikation | |
| 1.1. Baggrund for undersøgelse af biofilternitrifikation | 11 |
| 1.2. Undersøgelser af kvælstofomsætning på to model 3 dambrug | 14 |
| 1.3. Målinger på Modeldambrug N med dykket biofilter | 15 |
| 1.4. Målinger på Modeldambrug L med moving bed biofilter | 21 |
| 1.5. Nitrifikationsforsøg under kontrollerede betingelser | 25 |
| 1.6. Undersøgelse af returskylning: sammenligning af biofiltre | 28 |
| 1.7. Dynamisk respons ved akut øget belastning | 31 |
| 1.8. Måling af biofilteromsætning og betydning af lagdeling i dykkede biofiltre | 34 |
| 1.9. Undersøgelse af effekt af beluftningsgrad | 40 |
| 1.10. Referencer | 41 |
| | |
| 2. Denitrifikation | |
| 2.1. Baggrund | 42 |
| 2.2. Forsøgsplan og analysearbejde | 45 |
| 2.3. Resultater | 47 |
| 2.4. Diskussion | 59 |
| 2.5. Referencer | 61 |
| | |
| 3. Vandrensning og vandkvalitet | |
| 3.1. Indledning – vandkvalitet og behovet for vandbehandling | 62 |
| 3.2. Brintoverilte og brintoverilteprodukter | 65 |
| 3.3. Pereddikesyre (PES) | 73 |
| 3.4. Kaliumpermanganat | 80 |
| 3.5. Kloramin-T | 81 |
| 3.6. Andre former for vandbehandling | 83 |
| 3.7. Måling af biologisk vandkvalitet i et recirkuleret anlæg | 84 |
| 3.8. Referencer | 88 |
| | |
| 4. Gasovermætning | |
| 4.1 Baggrund | 92 |
| 4.2. Forsøgsopstilling | 94 |
| 4.3. Resultater | 96 |
| 4.4. Diskussion og konklusion | 99 |

Sammenfatning

Denne rapport indeholder resultater fra en række forsøg med det overordnede formål at undersøge muligheder for videre udvikling af opdræt i recirkulerede akvakultur anlæg.

Opdrætsmiljø og vandkvalitet har været de overordnede indsatsområder, i et samlet projekt der indeholdt fire separate arbejdspakker. Fælles for hver arbejdspakke har været en eksperimentel tilgang til belysning af praktiske problemstillinger og driftsmæssige udfordringer. Formålet har været at undersøge og eventuelt dokumentere årsagssammenhænge med henblik på øget proces forståelse og finde løsningsorienterede forslag til en endnu bedre driftspraksis.

Arbejdspakke 1 "Nitrifikation" omhandlede undersøgelser af kvælstoffjernelse i biofiltre, herunder sammenligning af bæremediets betydning for nitrit ophobning. Bevægelige og dykkede biofilterelementer blev sammenlignet ved en række forsøg udført under ensartede, kontrollede betingelser i et nyopført forsøgsanlæg.

Ammoniumomsætningsrater på hhv. 0,25 og 0,23 g TAN/m²/d blev fundet ved passage over hhv. dykkede og bevægelige biofiltre med samme fyldningsgrad og N-belastning. Tilsvarende viste nitritomsætningen sig at være 0,30 g nitrit-N /m²/d i dykkede biofiltre sammenlignet med 0,23 g nitrit-N /m²/d i moving bed filtre.

Forsøg med pludselig stigning i kvælstofbelastning medførte tilsvarende stigning i ammonium-koncentrationen og resulterede i længerevarende betydelige nitrit-ophobninger på op til 6 mg N/l.

Biofilterelementer overført til reaktorrør med ammonium og nitrittilsætning dokumenterede, at elementer fra dykkede biofiltre var væsentlig mere heterogene end bioelementer holdt i bevægelse. Elementer fra dykkede biofiltre omsatte ammonium og nitrit fra 0,05 g til 0,35 g N/m²/d afhængig af placeringen i filtret, til sammenligning med elementer fra moving bed filtre hvor omsætningsraterne var 0,17- 0,20 g N/m²/d.

Arbejdspakken indeholdt ligeledes undersøgelser af døgnvariationen på Modeldambrug, hvor ammonium, nitrit og nitrat baggrundskoncentrationer under normale driftsbetingelser blev målt. Undersøgelserne viste at der kan være stor forskel i ammoniumindhold fra anlæg til anlæg (fra < 1 mg N/L op til + 15 mg N/l), og at driftsændringer i form af øget beluftning og pH justering kan øge nitrifikationsraten og dermed reducere ammoniumindholdet på kort tid.

Arbejdspakke 2 "Denitrifikation" omhandlede undersøgelser af denitrifikations-potentialet i recirkulerede anlæg. Ved denitrifikation (DN) fjernes nitrat fra vandet. I forsøgene blev fiskenes fækalier/slam anvendt som energikilde til at drive denitrifikationen. DN-filtre af "slamtæppe-reaktor"-type blev etableret som et slutrensningstrin af (både C (slam) -og N (vand-)) udløbene fra recirkulerede 1700 l pilotanlæg.

Forsøgene viste, at nitratinholdet kunne reduceres med 73 – 99 % i det behandlede vand. Anlæggets fulde vandskifte blev dog ikke behandlet i DN-filteret, så den maksimale nitratreduktion beregnet for hele anlægget var derfor ca. 75 %. Den korresponderende COD-reduktion i DN-filtrene lå på 72 – 79 % i forsøgsperioderne.

Forsøg med driftsoptimering af DN-filtrene viste, at øget slamudtag, svarende til en halvering af slamalderen i filteret, bevirkede en stigning i den specifikke DN-hastighed fra 15-16 til 23 mg N/g TVS/ d.

En forbehandling af slammet inden tilførsel til DN-filteret i hydrolysetank med 5 dages opholdstid, gav over 300 % stigning i mængden af biologisk letomsætteligt stof målt som kortkædede C-forbindelser/flygtige syrer (824 ± 107 mg (dag 0) imod 3290 ± 341 mg (dag 5) flygtige syrer-COD/l).

Forsøgene viste, at øget kvælstoffjernelse ved denitrifikation relativt let kan opnås ved ændret behandling af udløbene fra recirkulerede anlæg. En forudsætning for ændret praksis er dog en nærmere undersøgelse af påvirkningen af øvrige næringsstoffers dynamik, samt de driftsøkonomiske konsekvenser af en sådan miljøforbedrende indsats.

Arbejdspakke 3 "Vandrensning" vedrørte forhold omkring kemisk vandrensning i recirkulerede anlæg, metoder til bedømmelse af biologisk vandkvalitet og sammenhænge mellem målte parametre og fiskenes tilstand.

Sammenhænge mellem ilt og pH udvikling ved natriumpercarbonat dosering i vand og biofiltre blev dokumenteret, og rensning af biofiltre med brintoverilte blev undersøgt. Forsøg med pereddikesyre viste sammenhænge mellem doseringsmængde og hæmning af nitrifikationen i moving bed biofiltre. Effekten af beluftning på pereddikesyre afdampningen blev fundet at være beskeden ved lav doseringsmængde.

Forsøg med kaliumpermanganat viste, at hjælpestoffet kan anvendes til vurdering af vandkvaliteten, dels indirekte som mål for organisk stofindhold men sandsynligvis også til vurdering af desinfektionsbehov f.eks. ved brug af pereddikesyre. Der mangler fortsat lette, pålidelige målemetoder til bestemmelse af pereddikesyre koncentrationer ved vandbehandling, hvor de nuværende metoder ikke er fundet velegnede.

Der er fundet en række klare sammenhænge mellem forskellige typer af målemetoder (varighed, pris, sværhedsgrad) til bestemmelse af biologisk vandkvalitet baseret på vandanalyser fra et intensivt recirkuleret forsøgsanlæg. I samme forsøg blev ændringer i vandkvaliteten sammenholdt med fiskedødelighed, og der blev fundet signifikant sammenhæng mellem dødelighed og biologisk vandkvalitet målt via Bactiquant®.

Undersøgelserne omfattede ligeledes dokumentation af omsætningsrater for pereddikesyre og brintoverilte i saltvand, ligesom omsætningen af kloramin-T i ferskvand blev målt.

Arbejdsopgave 4 ”Gasovermætning” indeholdt fordøjelighedsundersøgelser med kontrollerede niveauer af gasovermætning. ”Korttidseksponering (dage til uger) for overmætning med kvælstofgas i kombination med total gasovermætning påvirkede foderkonvertering og vækst negativt, formentlig som følge af en reduceret fedtfordøjelighed og dermed reduceret indtag af fordøjelig energi. Efter længere tids påvirkning begyndte fiskene at udvise nogen grad af tilpasning. Hvis fisk blev eksponeret i længere tid (uger til måneder) for overmætning med kvælstofgas uden totalgasovermætning begyndte der at vise sig tegn på negativ påvirkning af foderkonvertering og tilvækst, men dette bør undersøges nærmere. Totalgasovermætning på de niveauer der blev undersøgt her (103% TGP) var ikke forbundet med symptomer på gas bobbel traume eller patologiske forandringer, og fisk udviste ikke ændret adfærd eller reduceret foderindtag.”

Summary

This report includes results from a number of experiments with the common purpose to identify options and solutions to promote the ongoing development of recirculating aquaculture systems. Rearing conditions and water quality issues have been the central issues in the project comprising four separate work packages (WP). The experimental approaches for all four WPs have been practically oriented towards existing management issues and challenges. The aim was to investigate and document potential important process correlations to increase the knowledge level and identify practical solutions to accelerate better management practice.

WP1 “*Nitrification*” dealt with investigations on nitrogen removal in biofilters, in particular test and comparison of the effect of carrier medium composition on nitrite accumulation. Moving bed and fixed bed biofilter elements were compared in series of experiments conducted under similar predefined controlled conditions in a newly established RAS test facility.

Total ammonium/ammonia (TAN) removal rates at 0.25 and 0.23 TAN/m²/d were found in fixed and submerged biofilters respectively; both types of filters operated under identical conditions and with equal volume and available surface area. Corresponding nitrite removal rates of 0.30 g nitrite-N/m²/d was found in fixed, submerged biofilters compared to 0.23 g nitrite -N/m²/d I moving bed biofilters.

Experiments with sudden changes in N-loading caused proportional elevation in TAN levels and led to significant prolonged nitrite accumulation with concentrations up to 6 mg nitrite-N/L. Active biofilter elements were transferred to reactor-tubes and exposed to TAN or nitrite spiking, revealing that fixed bed bio-elements were more heterogeneous than moving bed bio-elements. Depending on the vertical positions of the bio-elements from the fixed biofilter, TAN and nitrite removal rates ranged from 0.05 to 0.35 g N/m²/d compared to moving bed elements with measured removal rates around 0.17 – 0.20 g N/m²/d.

This work package also included diurnal investigations on Model trout farms where TAN, nitrite and nitrate concentrations were measured. The studies showed a marked variation in TAN levels between systems ranging from less than 1 g TAN/l to more than 15 g TAN/l. The studies documented that corresponding actions in terms of increased aeration and alkalinity adjustment increased nitrification rates allowing rapid TAN concentration reduction in the particular RAS.

WP2 “Denitrification”. In this work package an end-of-pipe denitrification treatment unit treating the effluents from recirculating aquaculture systems (RAS) was examined. Nitrogen is removed by denitrification, which is the anoxic process of reducing soluble nitrate-N to inert nitrogen (N₂) that escapes from the water in the gas form.

The study of this work package was conducted in 1700 l pilot-scale RAS systems, and used the sludge discharged from the fish as carbon source to fuel the denitrification. The end-of-pipe denitrification was carried out in up-flow anaerobic sludge-blanket type (USB) reactors, and efficiency of nitrate removal as well as organic matter / COD removal was measured for extended periods.

The results showed a nitrate removal of 73 – 99 % in the treated water, and a correspondingly 72 – 79 % COD reduction. However, not all of the water discharged from the RAS was treated in the USB reactor, so the overall maximum nitrate reduction was calculated to about 75 % reduction. Furthermore, the experiments showed an increase in the specific denitrification rate from 15 – 16 to 23 mg N /g TVS /d, when reducing the sludge age by a factor 2 in the reactors. A pretreatment of the discharged sludge, by a five days hydrolysis step, increased the amount of readily bioavailable organic matter over 300 %; from 824 ± 107 mg (day 0) to 3290 ± 341 mg (day 5) volatile fatty acids-COD/l.

In conclusion, the work showed that significantly improved N-removal by denitrification is relatively easily obtained by treating the discharged waste streams more appropriately as e.g. in USB-reactors. However, the effects on the transformation of other nutrients as phosphate and sulfide, etc., as well as the costs of running end-of-pipe reactors, will have to be thoroughly examined before implementation.

WP3 “*Water treatment*” emphasised the conditions of chemical water treatment in recirculating aquaculture systems, methods to evaluate biological water quality and correlations between parameters measured and fish health.

The relationships between oxygen and pH development following addition of sodium-percarbonate I RAS water was documented and biofilter sanitation using hydrogen peroxide was tested. Experimental trials with peracetic acid showed strong relationship between dosage quantity and degree of inhibition of nitrification in bioelements from a moving bed biofilter. The effect of aeration on peracetic acid volatilisation was found to be modest at low dosages.

Experiments with potassium permanganate showed its potential to evaluate water quality as a measure of organic matter content and likely estimate disinfection demand for easy degradable agents like peracetic acid. At present, there are no easy, reliable measurements to document peracetic acid residuals and the test of existing kits were found to be not suitable.

A prolonged study found moderate to strong correlations between different types of measurements (duration, price, applicability) to quantify biological water quality in water samples from intensive RAS. In the study, changes in water quality were compared to fish health and significant correlations between fish mortality and water quality according to Bactiquant measures were found.

Studies documenting degradation rates of peracetic acid and hydrogen peroxide in saltwater were also made as well as documentation of Chloramine-T decay in freshwater samples.

WP4 “*Gas supersaturation*” included investigations on feed digestibility under different controlled levels of nitrogen gas supersaturation. Short term exposure (days to weeks) of trout to supersaturation with nitrogen combined with supersaturation in total gas pressure affected feed conversion and growth negatively. The effects were likely caused by reduced lipid digestibility and thereby reduced uptake of digestible energy. After prolonged exposure fish appeared to exhibit a certain degree of adaptation.

Fish exposed to nitrogen supersaturation without total gas supersaturation for longer periods (weeks to months) showed indications of negative effects on feed conversion and growth were observed. Total gas supersaturation at the levels investigated (103%TGP) were not associated with symptoms on gas bubble trauma or pathological changes and fish did not exhibit altered behavior or a reduced feed intake.

Baggrund

Dette projekt er støttet med midler fra Fødevareministeriet og EU gennem EFF-programmet – Den Europæiske Fiskerifond. Der takkes hermed for den tildelte støtte.

Denne rapport indeholder resultater fra nedenstående fire arbejdsplaner

| Afsnit | Arbejdsplan | Ansvarlig |
|--------|-----------------|------------------------|
| 1 | Nitrifikation | Lars-Flemming Pedersen |
| 2 | Denitrifikation | Karin I. Suhr |
| 3 | Vandrensning | Lars-Flemming Pedersen |
| 4 | Gasovermætning | Peter V. Skov |

Forsøgene i arbejdsplaner 1-4 er udført ved DTU Aqua, Sektion for Akvakultur, Hirtshals. Gunnar Vestergård takkes for konstruktion af forsøgsopstillinger, anlægsjusteringer m.m. ligesom Erik Poulsen, Ole M. Larsen og Rasmus F. Nielsen takkes for pasning af forsøgsdyr samt drift og vedligehold af recirkulerede anlæg. Ligeledes takkes laboranterne Ulla Spørgel, Dorte Frandsen og Brian Møller for analysearbejde i laboratoriet og i felten. Dele af arbejdsplaner 1 er udført på udvalgte modeldambrug. De involverede dambrugere takkes for at stille anlæg, faciliteter og tid til rådighed og for deltagelse og drøftelser undervejs.

Projektets formål og indhold

Formålet med dette projekt er at bidrage til en fortsat udvikling og optimering af Modeldambrug og recirkulationsteknologien med afsæt i de hidtidige praktiske erfaringer og forventninger til de kommende udfordringer erhvervet står over for.

Der foreligger et stort og veldokumenteret erfaringsgrundlag for de første års drift af Modeldambrug, hvoraf forhold som periodisk nitritophobning, variation i foderkonvertering, betydelig fiskedødelighed, gasovermætning samt behov for vandbehandling kan være vigtige produktionsmæssige udfordringer. I takt med indførelsen af den nye Dambrugsbekendtgørelse (Bekendtgørelse nr.130 af 8. februar 2012 om ferskvandsdambrug) hvor reguleringen af produktionen fremover vil foregå efter udledninger, er der ligeledes et stort behov for at optimere og dokumentere renseteknologier til fjernelse af især kvælstof.

Projektets overordnede indsatsområder vedrører således i) forbedring af opdrætsmiljø og ii) yderligere reduktion af miljøpåvirkninger. Projektet er delt op i fire separate arbejdsplaner, hvor hver arbejdsplan indeholder eksperimentelle forsøg. Formålet med disse forsøg er at undersøge og dokumentere betydende årsagssammenhænge under kontrollerede betingelser. Dels for at forstå betydende faktorer og dels for at kunne identificere relevante modværgen foranstaltninger.

De specifikke formål er nærmere beskrevet indenfor de enkelte arbejdsplaner.

1. Nitrifikation – feltundersøgelser og kontrollerede forsøg

1.1. Baggrund for undersøgelse af biofilternitrifikation

Foreløbige erfaringer kunne indikere, at typen af bæremediet kan være en del af forklaringen på, at der hyppigere opstår forhøjede nitrit koncentrationer i moving bed biofiltre sammenlignet med dykkede biofiltre (tabel 1.1.1) Det er dog ikke eftervist i akvakultur biofiltre, og der findes ingen undersøgelser der har kunnet isolere de øvrige influerende parametre. Turbulens og flowhastighed i biofiltret er fysiske forhold der styrer grænse-lagets tykkelse omkring biofilmen og dermed påvirker transporten af næringsalte fra vandfasen ind gennem biofilmen. Denne diffusion kan styre nitrifikationsprocessens hastighed og i sidste ende afgøre de resulterende kvælstofniveauer.

Tabel 1.1.1. Oversigt og sammenligning af karaktertræk ved et dykket fixed bed biofilter og et moving bed biofilter.

| Karaktertræk | Dykket biofilter | Moving bed biofilter | Bemærkninger |
|---|------------------|----------------------|--|
| Størrelse / fodaftryk | ÷ | + | Moving bed elementer har ofte et større areal/volumen forhold – kræver mindre plads |
| Returskylning | ÷ | + | Ophobning af organisk materiale i dykket biofilter (kontakt filter) |
| Afgasning / beluftning | ÷ | +? | Større risiko for utilstrækkelig beluftning i dykkede filtre. Øvre grænse for beluftningsgrad i moving bed (ophobning af nitrit)? |
| Opblandning / hydraulik | ÷ | + | Forbedret opblanding og homogenitet i moving bed; grænselaget reduceret og nedsat risiko for døde, anaerobe zoner i moving bed |
| Energi forbrug | + | ÷ | Moving bed biofilter oftest mere energikrævende |
| Vand kvalitet (udløb) | + | ÷ | Betydelig tilbageholdelse af partikulært materiale i dykkede biofiltre |
| TAN fjernelse | + | + | General god omsætning af ammonium i begge filter typer |
| Nitrit fjernelse | + | +? | Generel god omsætning af nitrit i begge filter typer – er moving bed mere skrøbelige? |
| Fleksibilitet, mikrobiel diversitet, robusthed, alsidighed og resiliens | ? | ? | Afhængig af ydre påvirkninger (returskyl, vandbehandling med hjælpestoffer, øget indfodring)? Er dykkede biofiltre mere alsidige og heterogene? |

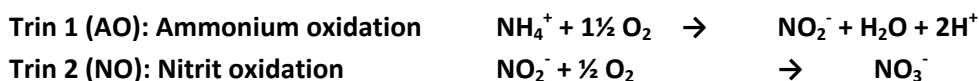
Ammonium og nitrit-koncentrationerne kan variere betydeligt mellem forskellige akvakultur-anlæg og indenfor anlæg af samme type. Niveauerne og udsvingene af ammonium og nitrit afspejler biofiltrets effektivitet under de givne driftsbetingelser, hvor vandskifte, indfodring, stabilitet og vandkvalitet blot er nogle af de faktorer der har betydning (tabel 1.1.2).

Test kit til måling af ammonium og nitrit kan give et hurtigt øjebliksbillede af niveauerne, men målesikkerheden (sammenlignet med kemisk analyse) og et ofte begrænset antal målingen gør det vanskeligt at vurdere faktorernes betydning og finde årsagssammenhænge. Fælles for anlæggene er, at ammonium og især nitrit periodisk kan ophobes og volde problemer for driften.

Der er flere gode grunde til at holde ammoniak-koncentrationen lav, da forhøjet ammoniak kan nedsætte fiskenes ædelyst og give akutte symptomer på giftvirkning overfor fiskene ved $\text{NH}_3 > 0,025 \text{ mg N/l}$ (Ortega m.fl., 2005 – Kolarevic m.fl. 2013).

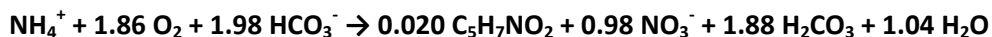
Ammonium/ammoniak fjernes kun i begrænset omfang i plantelagunen og kan derved sætte begrænsning for produktionens størrelse jf. den ny bekendtgørelse (Bekendtgørelse nr.130 af 8. februar 2012 om ferskvandsdambrug). Tilsvarende gælder det om at holde nitrit koncentrationen lav, da nitrit ophobning kan være u hensigtsmæssigt for fiskene (brunblods-syge), medføre nedsat ædelyst og behov for salttilsætning. Nitritmængder, der ikke tilbageholdes i plantelagunen, øger ligeledes kvælstofbidraget til recipienten.

Den mikrobielle iltning af ammonium til nitrat via nitrit – nitrifikationsprocessen - styres af nitrificerende bakterier i biofilm på bio-elementernes overflade.



De nitrificerende bakterier er kendetegnet ved en langsom vækstrate sammenlignet med heterotrofe bakterier, som følge af det relativ lave energiudbytte processerne giver. Begge processer får således energien fra kvælstof forbindelserne i modsætning til heterotrofe processer, der bruger mere energiholdige kulstof forbindelser.

De nitrificerende bakterier bruger bikarbonat som uorganisk kulstofkilde der blandt andet indgår i opbygningen af biomasse. Den samlede nitrifikationsproces med opbygning af biomasse er således (Henze m.fl. 2000):



Processen afhænger af tre substrater – ammonium, ilt og bikarbonat hvor kun den første proces (ammonium oxidationen) forbruger alkalinitet.

Dette kapitel indeholder resultater fra arbejdsplanen 1 om biologisk filtrering. Her indgår feltundersøgelser med måling af døgnsvingninger og måling af kvælstofbalancer over biofiltre fra to forskellige anlæg. Der indgår ligeledes resultater fra kontrollerede forsøg udført i pilotanlæg. Her blev kvælstofomsætningen undersøgt to typer biofiltre – fast og bevægeligt – under forhold hvor flow, hydraulisk kvælstofbelastning, alkalinitet, vandskifte og indfodringsmængde var kontrolleret.

Tabel 1.1.2. Faktorer der påvirker den mikrobielle omsætning af ammonium og nitrit

| Parameter | Ammonium oxidation | Nitrit oxidation | Bemærkninger |
|---|--|--|---|
| Turbulens / Hydraulisk filmdiffusion | Høj grad af turbulens fremmer AO | Uden betydning – høj grad af turbulens måske endda hæmmende | Øget vand-hastighed nedsætter grænselaget og nedsætter diffusionsmodstand fra vand til biofilm |
| Alkalinitet | AO forbruger alkalinitet og begrænses ved lav alkalinitet (< 2 mækv/l) | NO reducerer ikke vandets alkalinitet og begrænses mindre ved lavere alkalinitet | Uorganisk kulstof indgår i større omfang i ammonium oxidationen; lav alkalinitet kan føre til lav, hæmmende pH i biofilmen |
| pH | Optimal pH fra 7,5-9 | Optimal pH fra 7,5-9 | pH falder yderligere ind gennem biofilmen |
| Iltkoncentration | Begrænsende ved lavt iltindhold | Begrænsende ved lavt iltindhold | Kan være begrænsende parameter; 4 mg O ₂ /l ofte nævnt som nedre værdi ud af biofiltret |
| Organisk stoffbelastning | Stigende mængder hæmmer AOB | Stigende mængder hæmmer NOB | Organisk materiale kan favorisere heterotrofe og udkonkurrere nitrifikanter |
| Ammonium koncentration | Begrænser omsætningen ved lave NH ₃ /NH ₄ ⁺ konc. | Ingen direkte effekt | Ammonium kan blive den begrænsende parameter; ligeledes hæmme ved meget høj konc. |
| Temperatur | Stigende temp. har en svag positiv effekt | Stigende temp. har en svag positiv effekt | Mikrobiel aktivitet er reguleret af temperaturen (op til +30°C). |
| Salinitet | Stigende salinitet kan hæmme AO | Stigende salinitet kan hæmme AO | Få studier af hhv. korttids- og langtidseffekter. |
| Returskylning | Kan både fremme og hæmme AO | Kan både fremme og hæmme NO | Fjernelse af organisk materiale samt bedre vandfordeling er positivt; biofilmen kan tage skade |
| Vandfordeling/ opblanding | God opblanding øger AO | God opblanding øger NO | Udnytter hele biofiltret og nedsætter risiko for anaerobe lommer |
| Hjælpestoffer | Desinfektionsmidler kan hæmme AO base-justering kan øge AO | Desinfektionsmidler kan hæmme NO | Desinfektionsmidler kan hæmme især nitrit omsætningen, mens eks. kalk og soda (alkalinitets tilførsel) kan øge AO aktiviteten |
| Fodertype | Kan hæmme AO | Kan hæmme NO | Dynamisk respons på ændret N-belastning og N-sammensætning |
| Fodrings- mængde | Øget fodring øger ammonium kortvarigt | Øget fodring kan øge nitrit i længere tid | Dynamisk respons på ændret N-belastning |

1.2. Undersøgelser af kvælstofomsætning på to model 3 dambrug

Janning m.fl. konkluderede i en rapport fra 201, at "... vi i dag ved meget lidt om dynamikken i produktionsvandkvaliteten i anlægget og sammenhængen med biofiltrenes drift og effektivitet" og at det anbefales at "få afdækket døgnsvingningerne i vandkvaliteten med den måde anlæggene drives på". I dette projekt blev der lavet døgnmålinger på to forskellige Modeldambrug. Undersøgelserne på dambrug N blev udført sommer/efterår i 2011 og på dambrug L i sommeren 2012.

Tabel 1.2. Drifts oplysninger for 2 Modeldambrug type III

| Driftsoplysninger | Dambrug N | Dambrug L |
|---|---|--|
| Anlægstype | Raceway kanaler med airlift, slamkegler og mikrosigte | Runde tanke med central partikel-fjernelse (mikrosigte) og beluftning |
| Biofiltertype | Fastmedie m og uden beluftning i 6 kumme-sektioner hver på ca. 20 m ³ | Bevægeligt med konstant beluftning i rund 200 m ³ tank |
| Biofiltermedium | RK plast heavy | RK Plast neutral |
| Biofilterdimension (overflade og volumen) | Ca. 6*14= 84 m ³ 63.000 m ² | Ca. 86 m ³ 64.500 m ² |
| Belastningsgrad (vandskift i m³/kg foder) | Ca. 1:1 ~475 m ³ vand/d til 450 kg foder/d | Ca. 1.4:1 ~475 m ³ vand/d til 340 kg foder/d |
| Undersøgelser | Døgnmåling (vandtemp. 12.5-15 °C) | Døgnmåling (vandtemp. 10-12 °C) |
| Forhold | Stabile produktionsbetingelser, effekt af basejustering samt returskylning | Stabile produktionsbetingelser (måling af nitrifikation i anlæg efter desinfektion ikke afrapporteret) |
| Ammonium niveau | Fra ca. 1 mg/l til > 15 mg N/l | < 1.5 mg N/l |
| Nitrit niveau | < 1 mg N/l. Minimal forekomst og omsætning som følge af reduceret ammonium oxidation | Anlæg 1 < 0,5 mg N/l |
| Begrænsende forhold for nitrifikationen | Ineffektiv partikel fjernelse, manglende beluftning af biofiltre, lav alkalinitet og uudnyttede dele af biofilter sektionerne | Tilsyneladende hverken ilt- eller alkalinitets-begrænset |

1.3. Målinger på Modeldambrug N med dykkede biofilter elementer

Formålet med forsøgene var at undersøge:

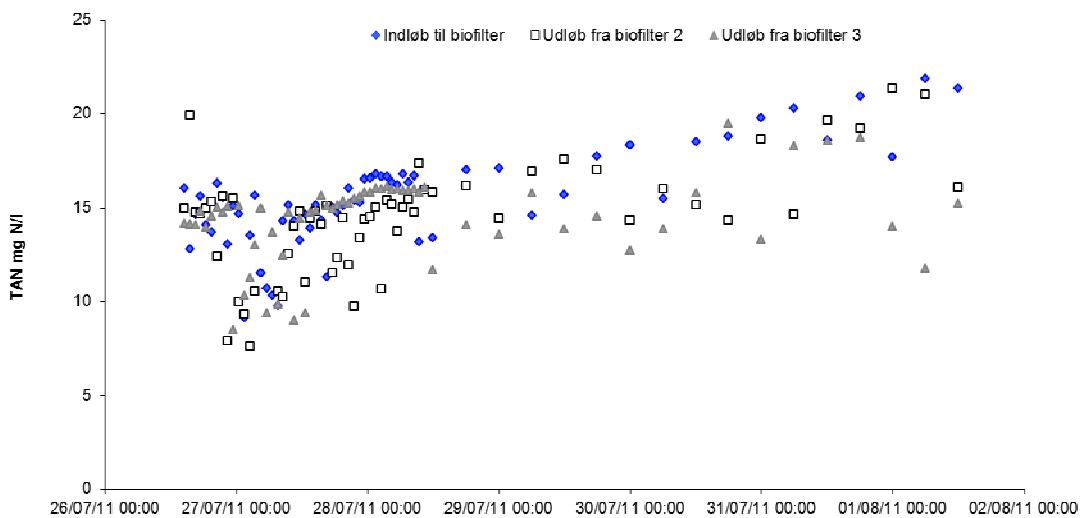
1. Døgnsvingninger i ammonium-, nitrit- og nitrat-koncentrationerne
2. Kvælstofomsætning i biofiltre
3. Effekter af returskylning

Der blev målt og udtaget vandprøver ved indløb til biofiltersektionen og ved bundudløbet fra 2 udvalgte biofiltersektioner (Fig. 1.3.1.). Her blev der med faste intervaller opsamlet vandprøver (opbevaret ved 5 °C til analyse) og registreret ilt, pH og temperatur ved brug af Hach Lange udstyr og ISCO autosamlere.



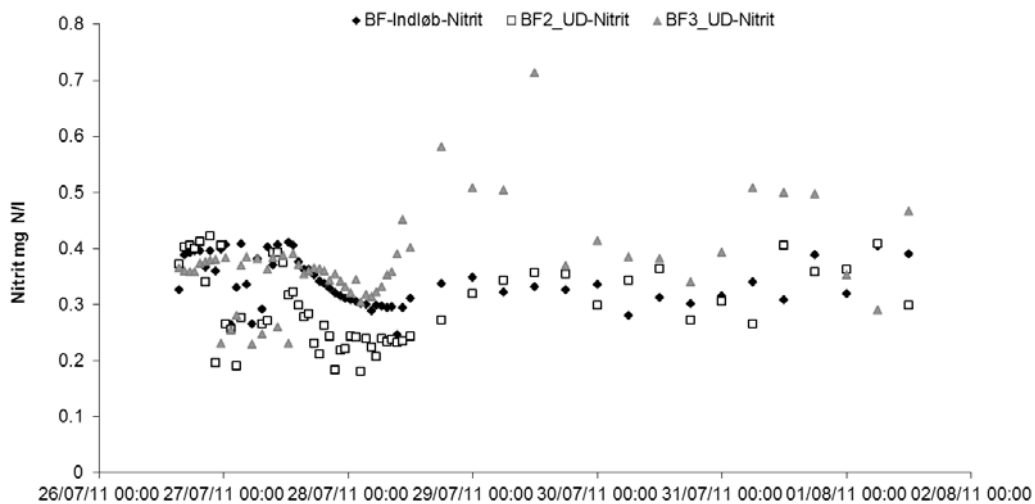
Figur 1.3.1. Anlæg 1 på Dambrug N. Prøvetagere opstillet ved indløb til biofiltre og ved udløb fra to af anlæggets 6 biofiltersektioner.

På figur 1.3.2 ses ammonium-koncentrationen i vandprøver udtaget i første måleperiode. De høje ammonium koncentrationer viser, at kvælstofomsætningen i biofiltret er beskedent. Den ineffektive nitrifikation skyldes, at biofilter sektionerne i praksis fungerede som mekaniske filtre med uhensigtsmæssig vandfordeling gennem biofiltrene kombineret med manglende beluftning og lav alkalinitet (~ 1,2 mækv/l), altså hhv ilt og alkalinitets begrænset. Biofilter 2 og 3 blev returskyllet hhv. den 27 og 28/7 med en forbigående øget ammonium fjernelse per passage til følge (Figur 1.3.2.).



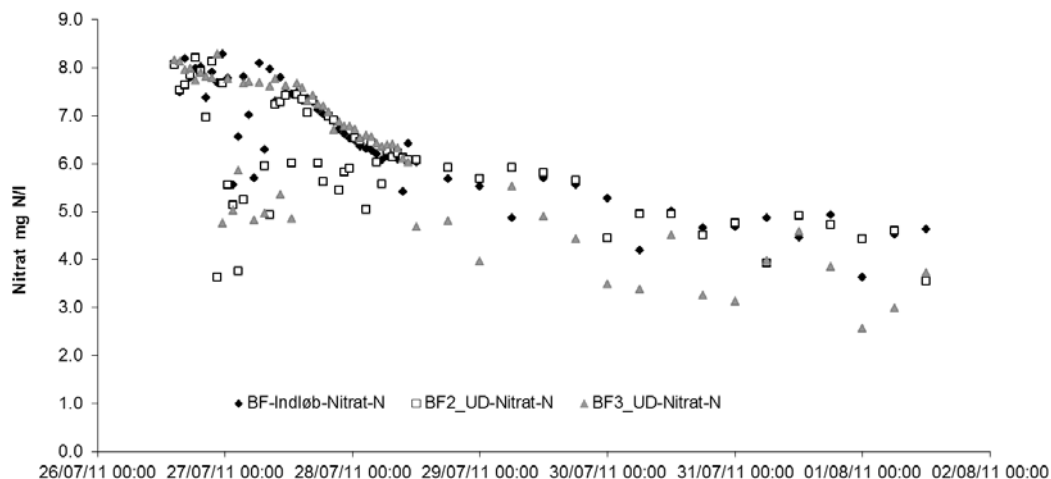
Figur 1.3.2. Total ammonium/ammoniak (NH_4^+ / $\text{NH}_3\text{-N}$) koncentration i produktionsvandet før og efter passage gennem biofilter.

På figur 1.3.3 ses de tilhørende nitrit-værdier i mg N/l, som ligger fra 0,2 til 0,7 mg Nitrit-N/l som følge af en beskedne nitritdannelse (minimal ammonium oxidation). For biofilter 3 sker der en øget nitritdannelse efter returskylningen den 28/7.



Figur 1.3.3. Nitrit koncentrationer i vandløb fra produktionsenheden (BF indløb) og efter passage gennem biofilteret.

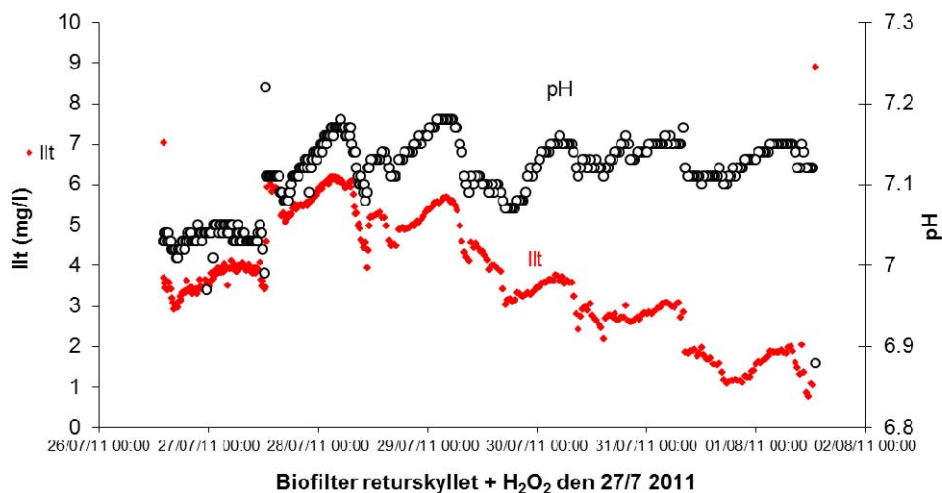
Der ses et generelt fald i nitrat-koncentrationen hen over biofiltersektionerne (Figur 1.3.4) hvilket tyder på iltfri nitratomsætning (denitrifikation). Det bemærkes endvidere, at nitrat-koncentrationen er under det halve af ammoniumkoncentrationen.



Figur 1.3.4. Nitrat (NO_3^-)-N koncentration i produktionsvandet før og efter passage gennem biofilter.

Iltkoncentrationen i udløbet fra biofiltrene viste, at også iltten kan være begrænsende for ammoniumomsætningen. De målte iltværdier var maksimalt 6 mg/l O_2 i vandfasen umiddelbart efter returskyllningen, hvorefter disse værdier faldt ned til under 2 mg/l O_2 (Figur 1.3.5).

Disse iltkoncentrationer er endog målt i vandet, mens den faktiske iltkoncentration ind gennem biofilmen er væsentligt lavere og begrænser nitrifikationsprocessen.

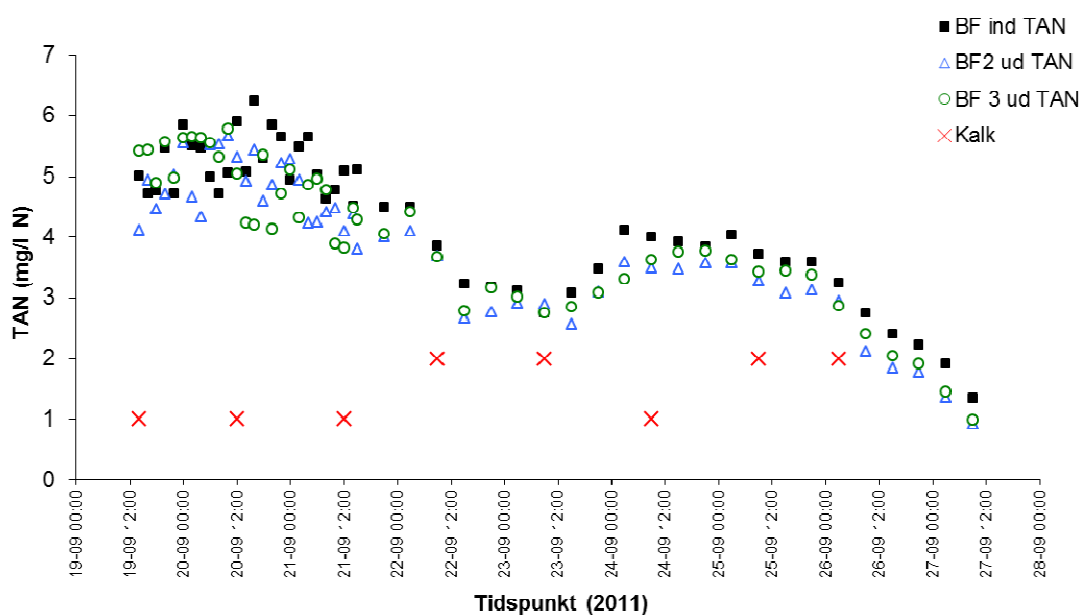


Figur 1.3.5. Ilt og pH data fra kontinuerlig logning ved udløbet af biofilter 2. Den 27. juli returskylles biofiltersektionen med supplerende brug af 25 liter 35 % H_2O_2 .

Målinger af vandprøver fra indløb og udløb fra hele måleperioden viste, at alkaliniteten generelt var lav (1,1 til 1,3 mækv./l), og at der ikke var noget nævneværdigt forbrug af alkalinitet ved passage gennem biofiltret.

Opfølgende undersøgelse på Model Dambrug N.

Denne undersøgelse blev udført med henblik på at dokumentere effekten af driftstiltag der kunne øge omsætningen af ammonium og nitrit. Konkret bestod driftsændringerne i at belufte biofilter sektionerne (påbegyndt den 20/9 kl. 11), forbedre den daværende partikelfjernelse (udbedre mikrosigten) skabe en øget intern vandcirkulation og øge alkaliniteten ved at tilsætte mere kalk. Figur 1.3.6 viser ammoniumindholdet i vandprøverne fra en ny måleperiode.



Figur 1.3.6. Ammonium ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$)-N koncentration i produktionsvandet før og efter passage gennem biofilter. De røde kryds markerer tilsætning af kalk – hhv. en eller to sække a' 25 kg pr. dag.



Foto 1.3. Kalkdosering til biofilter

Ved måleperiodens begyndelse var der et væsentlig lavere ammoniumindhold sammen-

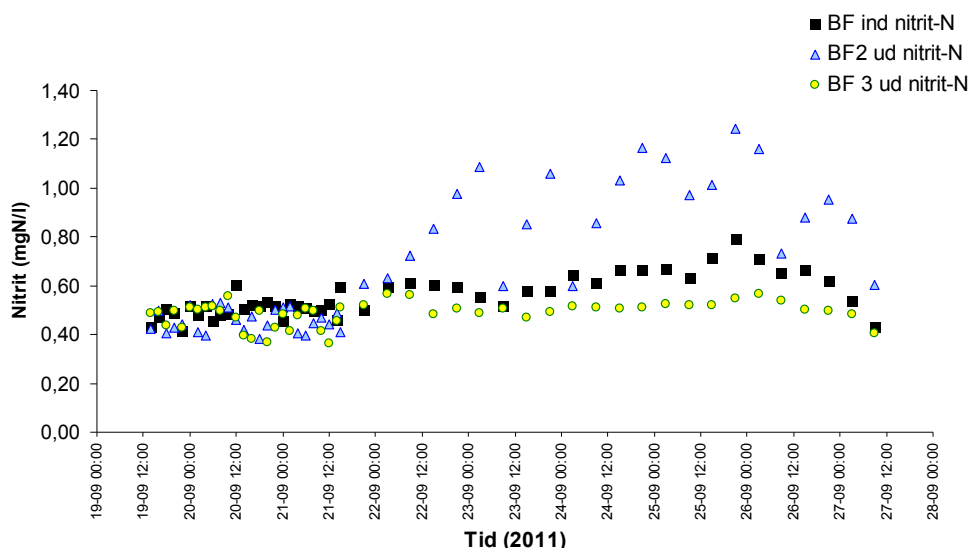
lignet med den foregående måleperiode hvor ammonium var $> 15 \text{ mg N/l}$ (Fig. 1.3.2).

Fra den 20/9. hvor der kom beluftning på biofiltret, lå ammonium koncentrationerne i produktionsenheden fra $4,5\text{-}6 \text{ mg N/l}$, hvorefter øget kalkdosering (fra 1 til 2 sække af 25 kg/dag) fremmer nitrifikationen med et tilhørende fald i ammonium koncentrationen.

Den generelt lavere ammonium koncentration (med uændret vandskifte og indfodring) skyldtes en øget intern vandcirkulation i forhold til den første måleperiode. Den i måleperioden forøgede kvælstoffjernelse var yderligere et resultat af beluftning i filterne og en øget kalkning. Indfodringen var på samme niveau og vandtemperaturen var faldet et par grader fra 15-16 °C til 13-14 °C. Alkalinitetsmålinger (> 20 analyser over de tre første døgn) viste med værdier fra 0,4 – 0,7 mækv./l (~ 20-35 mg CaCO₃/l), at alkaliniteten stadig var den begrænsende faktor for yderligere ammonium-omsætning.

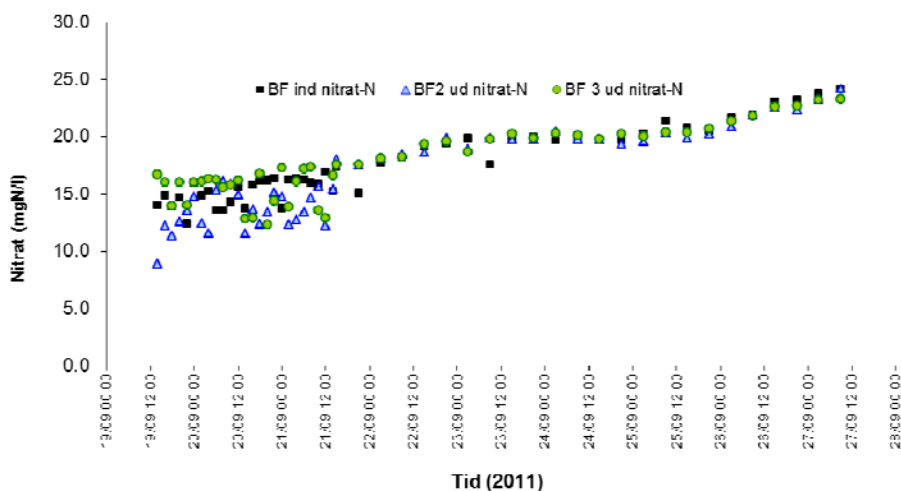
Den faldende vandtemperatur og dermed et øget iltindhold var ligeledes med til at sikre bedre betingelser for kvælstofomsætning i biofilterne.

De tilhørende nitrit-værdier (NO₂⁻-N) ses på Figur 1.3.7. Som følge af en øget ammonium-omsætning i biofilter sektion 2 (hvor hovedstrømmen fra kalkdoseringen havner) dannes der mere nitrit. Nitritværdier ligger jævnt omkring 0,5 mg N/l frem til den 22/9, hvor bidraget fra biofilter 2 når op på 1 mg/l N over en længere periode. Der ses i øvrigt en svag stigende nitritudvikling frem til den 27/9, hvorefter nitrit i anlægget aftager.



Figur 1.3.7. Nitrit koncentrationer i tilløb fra produktionsenheden (BF indløb) og efter passage gennem biofilteret. Biofilter 2 returskyllet den 20/9.

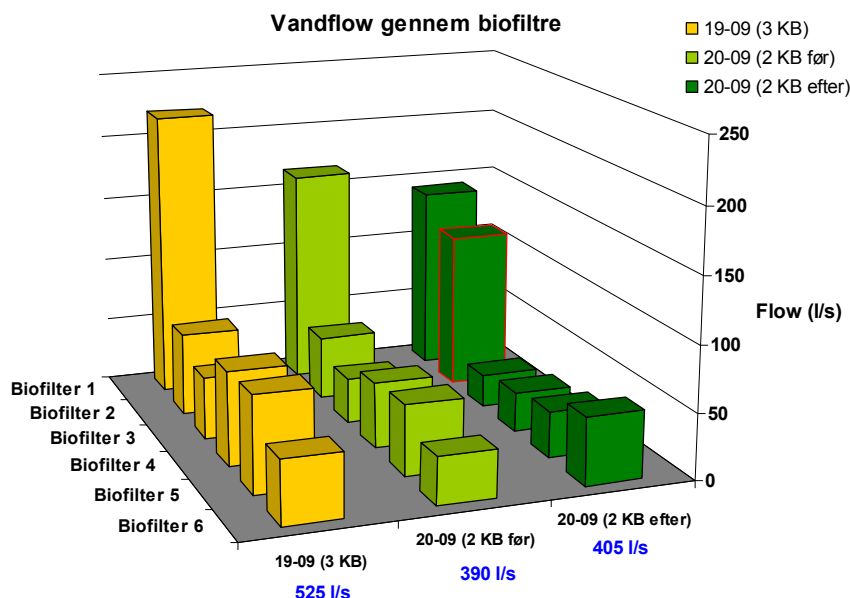
Nitratværdierne var væsentlig højere sammenlignet med tidligere målinger, pga. en mere komplet kvælstofomsætning i biofilterne. En mindre del af kvælstofpuljen blev omsat ved denitrifikation og summen af ammonium, nitrit og nitrat ved nævnte indfodring og vandskifte var teoretisk i størrelsesordenen 26-30 mg N/L.



Figur 1.3.8. Nitrat (NO₃)-N koncentration før og efter passage gennem biofilter.

Vandskifte – flow og fjernelse af organisk materiale

Der var tydelige mængder partikulært organisk materiale på biofiltrene, der uden beluftning virkede som kontaktfiltre. Der var en stor forskel i vandfordelingen over de 6 filter sektioner, dels mængden af biofilter-elementer og dels vandgennemstrømnings. Enkelte sektioner havde mange tørre biofilterelementer, mens andre manglede bioelementer og lettere blev gennemstrømmet. Måling af vandflow over filtrene viste en stor variation; biofilter sektion 1 blev gennemstrømmet med mere end 40% af det samlede vandflow. Returskyllningen af biofilter 2 havde en tydelig effekt, hvor nu 75% af vandflowet blev fordelt over to sektioner (Figur 1.3.9). Det ses også, at de øvrige 4 biofilter sektioner afspejler et flow der er omvendt proportional med tiden fra seneste retur skyllning.



Figur 1.3.9. Fordeling af vand gennem biofilter sektionerne i anlæg 1. Den 19/9 benyttes 3 kapselblæsere (KB); den 20/9 reduceres det til 2. Der blev målt før og efter returskyllning af biofiltersektion 2 (markeret med røde streger) den 20/9.

1.4. Målinger på Modeldambrug L med moving bed biofilter

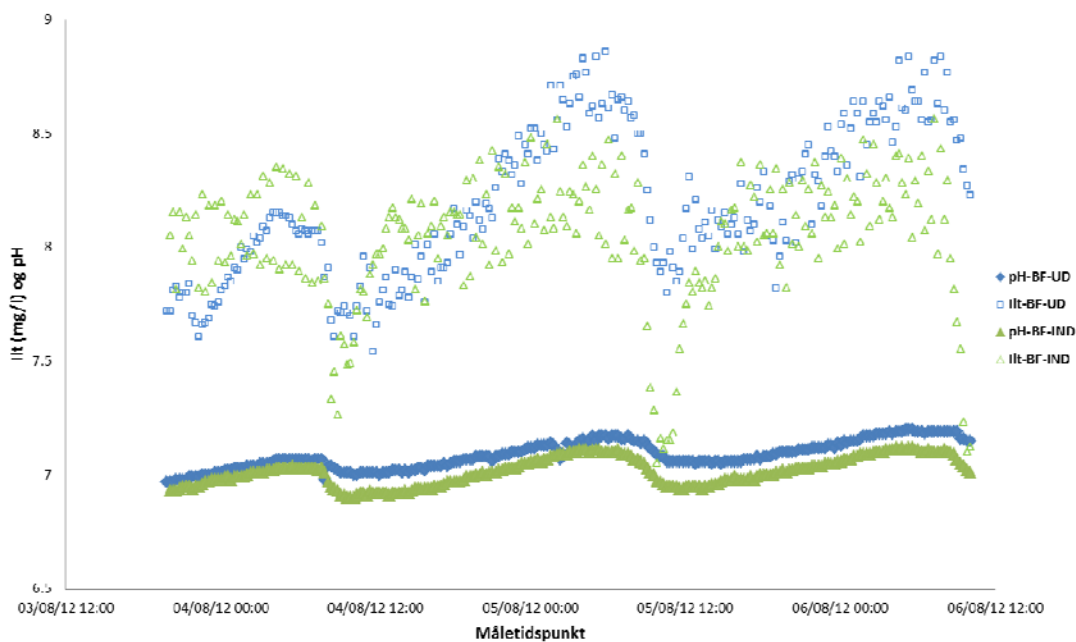
I august 2012 blev kvælstofomsætningen målt i et stabilt recirkuleret anlæg med et moving bed biofilter (se tabel 1.2.). Der blev anvendt prøvetagere før og efter biofiltret, og der blev logget ilt, pH og temperatur over 4 dage (Figur 1.4.1.).



Figur 1.4.1 Produktionsenhed på Dambrug L. Vandprøver og målinger blev udtaget ved indløb til og udløb fra biofiltret.

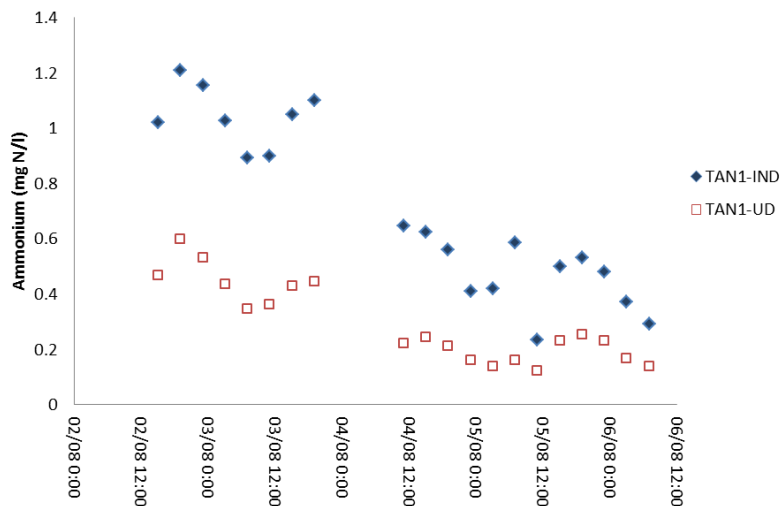
Resultater for anlæg 4

Figur 1.4.2 viser ilt og pH forholdene i anlægget i måleperioden, hvor både ilt og pH er relativt stabile og antager værdier, der ikke umiddelbart er begrænsende for kvælstofomsætningen. Det bemærkes, at der om formiddagen i forbindelse med fodring er et mindre fald i iltindhold fra produktionsenheden. Som følge af ammoniumomsætningen i biofiltret opstår der et fald i pH; denne effekt ophæves dog af beluftningen i biofiltret, hvor afgang af CO_2 fører til en netto pH stigning (pH ind måles lavere end pH ud).

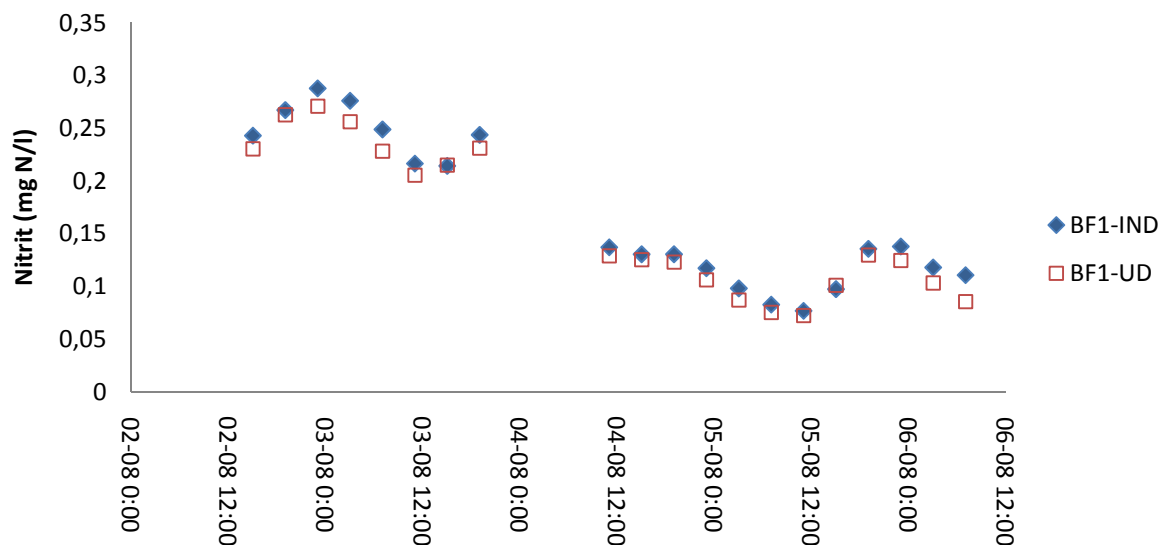


Figur 1.4.2. Ilt og pH målinger ved ind- og udløb til biofiltret (BF); vandtemp. var 10.7-11.8 °C.

Tilhørende målinger af ammonium og nitrit ses på Figur 1.4.3. og 1.4.4. Begge processer forløber planmæssigt og der er relativt lave baggrundsværdier. Ammonium værdierne ind til biofiltret, som følge af recirkuleringen og bidrag fra fiskene, er højere end værdierne ud af biofiltret, hvilket også registreres ved et mindre fald i alkalinitet (Figur 1.4.6). Udsving i ammonium-koncentrationen er et resultat af fodringen og efterfølgende udskillelse og den samtidige, kontinuerlig fjernelse over biofiltret.

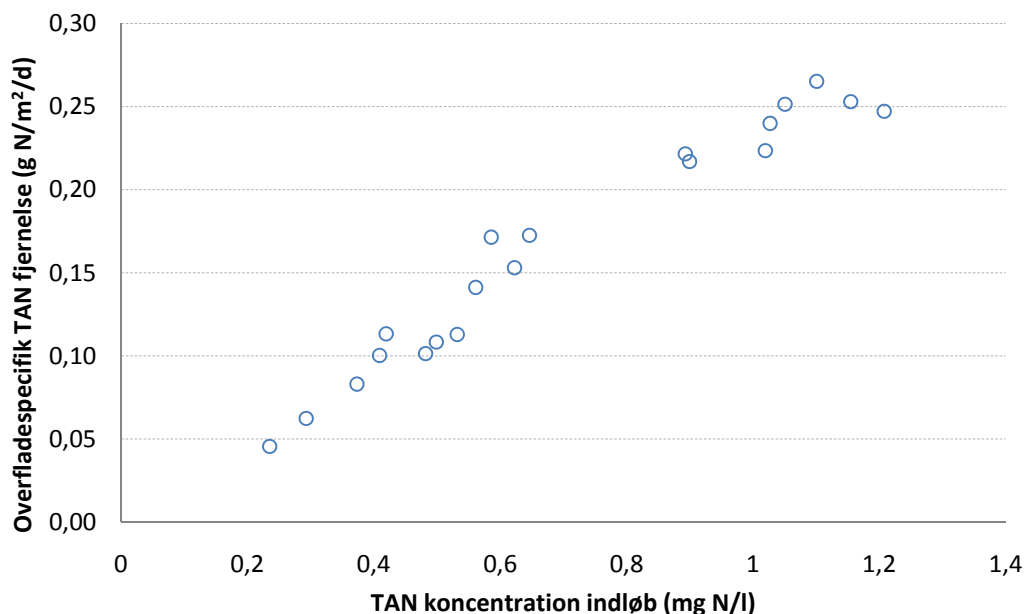


Figur 1.4.3. Ammonium målinger fra model dambrug L, biofilter i anlæg 4. Ammonium aftager generelt den 4/8 som følge af reduceret indfodring; enkelte vandprøver mistet den 4/8 som følge af strømsvigt. Nitratværdierne i perioden faldt fra indledningsvis 10,9 mg nitrat-N/l til 6,2 mg nitrat-N/l. Vandtemperatur ca. 11 °C.



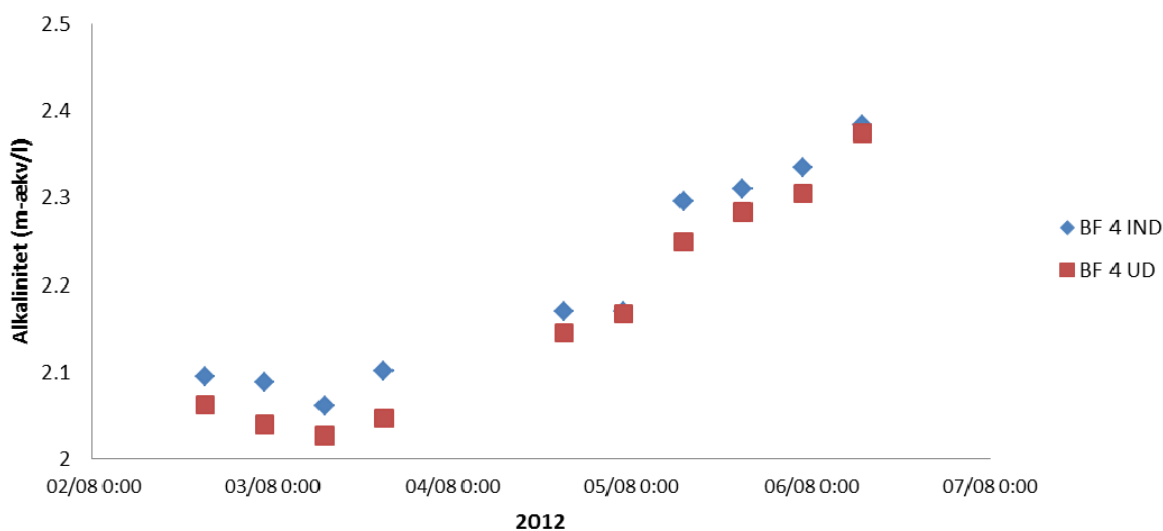
Figur 1.4.4. Nitrit målinger fra Model dambrug L, anlæg 4.

Figur 1.4.5 viser sammenhæng mellem omsætningsrater for ammonium og forskellige ammonium-koncentrationer gennem måleperioden. Raterne antager værdier fra 0,05 g N/m²/dag op til 0,25 – og den absolute omsætning af ammonium er, som det fremgår, styret af ammoniumkoncentrationen op til ca. 1 mg/l.



Figur 1.4.5. Overfladespecifik ammonium omsætning baseret på målinger fra Modeldambrug L, anlæg 4. Vandtemperatur 10,5-11,5 °C i måleperiode fra den 2-6. august, 2012. Vandets indhold af organisk materiale målt som COD blev fundet til 16 mg O₂/l ved udløb fra fisketank og 11 mg/O₂ ud fra biofiltret. TAN = summen af ammonium og ammoniak omregnet til kvælstof N.

Figur 1.4.6 viser vandets bufferkapacitet målt som alkalinitet. Generelt tilrådes det at ligge på en værdi over 2 milli-ækvivalenter/l (svarende til 100 mg CaCO₃/l) for at sikre god ammonium-omsætning. Der ses et fald i bufferstyrken over biofiltret som følge af kvælstof-omsætningen, der er en alkalinitetsforbrugende proces. Faldet er størst i begyndelsen af måleperioden, hvor ammonium-koncentrationen er størst og derved også omsætning per passage. Det gennemsnitlige alkalinitetsforbrug i perioden var ca. 0,03 m-ækv/l, (0,02 til 0,055 m-ækv/l.) Nitratværdierne blev målt indledningsvis til 10,9 mg nitrat-N/l men faldt efterfølgende til 6,2 mg N/l, mens der i perioden blev dannet fra 0,02 til 0,12 mg nitrat-N/l per passage gennem biofiltret.



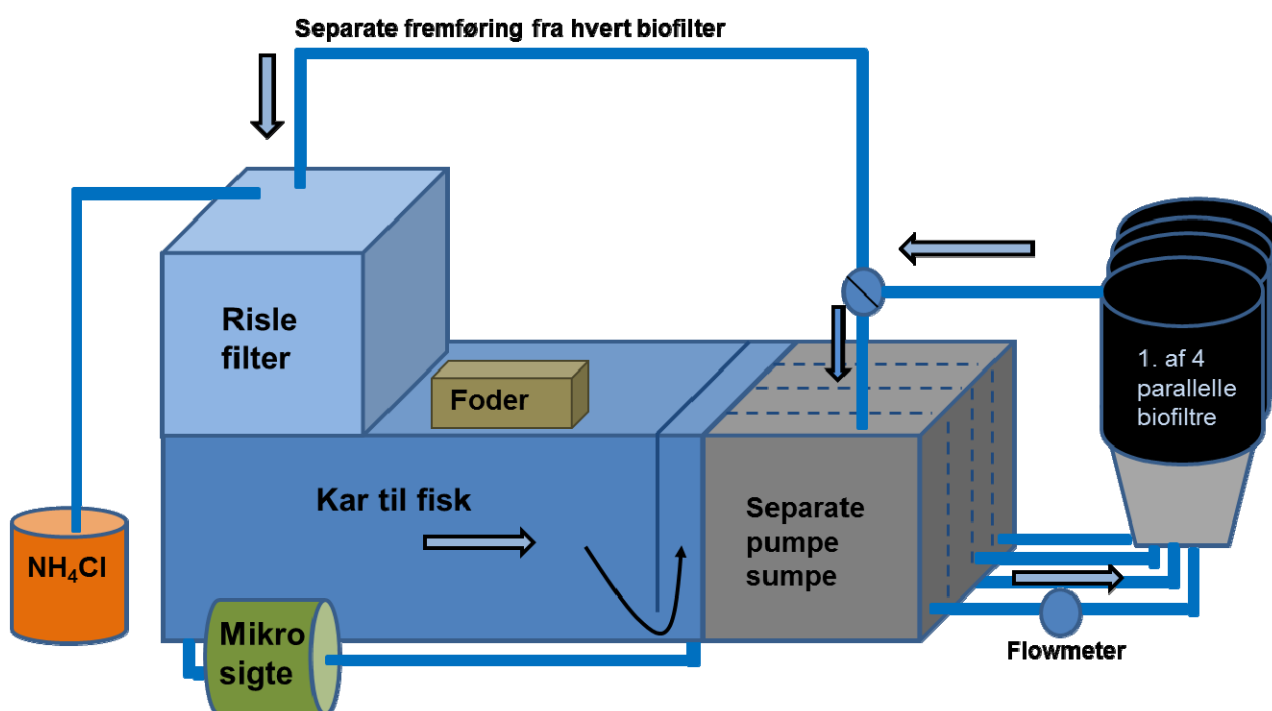
Figur 1.4.6. Måling af bufferkapaciteten i anlæg 4 før (ind) og efter (ud) biofiltret.

Måling af anlæggets vandkemi gav ikke anledning til væsentlige anbefalinger. Det vurderes, at ammonium-koncentrationen kan reduceres en anelse ved at tilsætte base og derved øge alkaliniteten, hvilket dog ikke synes påkrævet aktuelt med de fundne lave værdier for såvel ammonium som nitrit. Der blev i indeværende undersøgelse ikke målt CO₂ indhold, hvilket forventes udført på et senere tidspunkt ved lignende type målinger.

1.5. Nitrifikationsforsøg under kontrollerede betingelser - sammenligning af bevægelige og dykkede biofilterelementer

Formål og introduktion

En række forsøg blev etableret og udført ved DTU Aqua, Sektion for Akvakultur, Hirtshals. Formålet med forsøgene var at sammenligne kvælstofomsætningen i biofiltre med faste og bevægelige biofilterelementer. Til formålet blev der benyttet et 8,5 m³ recirkuleret anlæg med fire ens adskilte biofiltre (Figur 1.5.1). Biofiltrene blev påfyldt med to forskellige slags bæremedie fra RK Plast, hhv. *neutral* og *heavy* (Figur 1.5.2). Opstillingen gjorde det muligt at teste elementer med samme fysiske udformning, overflade: volumen forhold, fyldningsgrad og ens hydraulisk kvælstofbelastning og derved vurdere eventuelle forskelle i ammonium- og nitrit omsætning og undersøge forhold omkring nitrit ophobning.

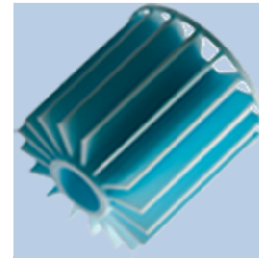


Figur 1.5.1 Forsøgsopstilling med fiskekar (5,5 m³) og 4 parallelle biofiltre (hver 0,4 m³ med 200 l elementer) forbundet med separat pumpereservoir (ca. 0,4 m³). To biofiltre blev fyldt med neutrale bioelementer (RK Plast neutral) og holdt i bevægelse med beluftning (40 l/min), mens de to øvrige indeholdt tunge elementer (RK Plast heavy) og fungerede som et dykket biofilter. Rislefiltret bestod af vandret placerede Exponet rør (Bioblok® 150). NH₄Cl blev kontinuerlig doseret og fiskene (~ 150 kg portionsørreder) fodret dagligt via båndautomat. Mikrosigten (HydroTech model.40 µm) blev anvendt i dele af forsøget. Iltning foregik ved beluftning via diffusorer placeret i fiskekarret og alkaliniteten blev justeret med NaHCO₃ eller automatisk med brug af NaOH ved set punkt pH på 7,8.



RK Plast Neutral
bioelementer
(1.00 g/cm³)
750 m²/m³

RK Plast Heavy
bioelementer
(1.20 g/cm³)
750 m²/m³



Figur 1.5.2. To typer RK Plast biofilter-elementer blev anvendt til forsøget. I hvert af de fire biofiltre var der 200 L biofilterelementer svarende til et samlet biofilter overflade på (4*140) 600 m².

Forsøgene med de to typer bioelementer omfattede undersøgelser af ammonium- og nitrit-omsætningsrater i forbindelse med

- effekt af returskyllning [afsnit 1.6]
- dynamisk respons ved akut øget belastning [afsnit 1.7]

Biofilterelementer blev ligeledes sammenlignet i *bench scale* rør-forsøg, hvor blandt andet -
- elementer udtaget i forskellige dybder (lagdeling i dykkede biofiltre) [afsnit 1.8] og
- betydning af turbulens [afsnit 1.9], blev undersøgt.

Forsøg med vandkvalitet og effekt af hjælpestof-eksponering er beskrevet i kapitel 3.

Metode

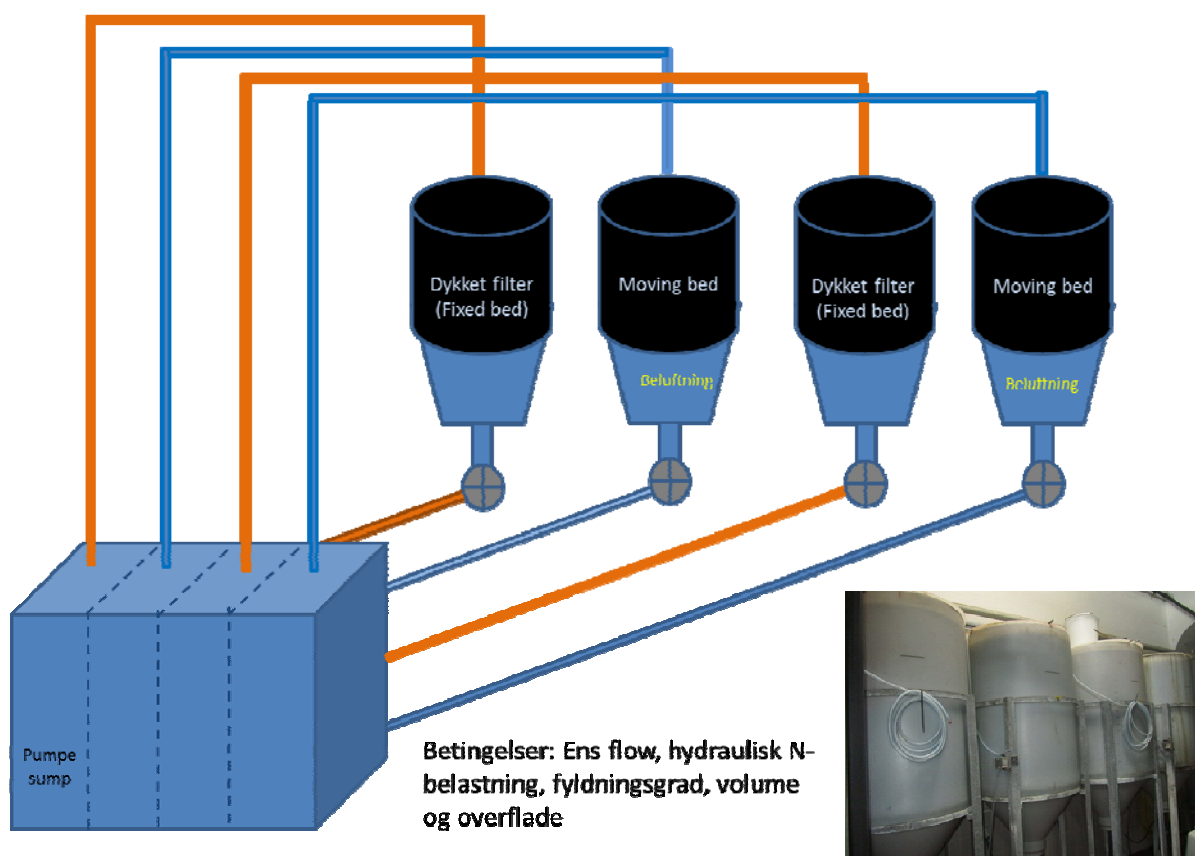
Betingelserne i anlægget blev tilrettelagt så vandkvaliteten afspejlede virkelige produktionsbetingelser med hensyn til vandets indhold af organisk materiale og indhold af ammonium og nitrit. I forsøgsperioden blev der dagligt tildelt en fast mængde foder med et foderbånd i perioden fra kl. 8 til 14. Endvidere blev der kontinuerlig doseret en fast mængde opløst ammoniumklorid (NH₄Cl) til forsøgsanlægget. Vandskiftet var ca. 1.4 m³/dag svarende til en gennemsnitlig opholdstid på ca. 6 døgn. I anlægget blev hvert filter forsynet med 1,95-2,0 l/s svarende til et samlet internt flow på knap 30 m³ i timen.

Vandets bufferindhold blev indledningsvis justeret med soda (NaHCO₃) og efterfølgende med NaOH reguleret en pH sensor med set punkt på pH= 7,8.

Opstart af anlæg og driftsbetingelser (se afsnit 1.6 & 1.7).

Anlægget blev igangsat med fisk og vand i slutningen af juli 2011 – med en bevidst lang koloniseringsperiode med stigende infodring op til 1000 g foder/dag). Efter 7 uger blev der (dag 50) tilsat ammoniumklorid med en doseringspumpe svarende til 100 gram $\text{NH}_4\text{CH}/\text{døgn}$. Denne mængde blev yderligere hævet 250 g $\text{NH}_4\text{CH}/\text{døgn}$ fra dag 55, svarende til TAN udskillelsen fra ca. to kilo foder/dag. Disse betingelser er fastholdt gennem en længere periode, hvor nedenstående forsøg er udført. Vandskiftet var 0,95-1,0 L/min, svarende til en udskiftning på ca 1,4 m³ vand/dag. COD, alkalinitet, SS, nitrat er målt to gange ugentlig / hver anden dag gennem forsøgsperioden.

NH_4Cl doseringen blev i efterfølgende forsøg yderligere øget til 500 g/dag (tabel 1.7.1).



Figur 1.5.3. Skitse af forsøgsopstillingen med 4 parallelle biofiltre.

1.6. Undersøgelse af returskylning: sammenligning af moving bed og dykkede biofiltre (forsøg afviklet dag 80-95)

Det ca. 8.5 m³ store recirkulerede anlæg med 4 parallelle biofiltre blev benyttet, hvor filtrene modtog samme type og mængde af systemvand og dermed en ens og veldefineret hydraulisk N-belastning.

Indledende forsøg i opstartsfasen viste en betydelig forskel i de to biofildertypers evne til at omsætte nitrit: i det dykkede filter forløb omsætningen af nitrit til nitrat væsentlig hurtigere sammenlignet med omsætningen i moving bed biofiltre. Samtidig viste forsøgene vist at ammoniumomsætningen i de to filtertyper forløb stort set identisk.

Tabel 1.6.1 viser forsøgsdesignet benyttet til bestemmelse af ammonium og nitrit.

Respons variablerne er TAN & Nitrit omsætningsrater (0° & 1° omsætningsrater) målt i fuldskala forsøg med tilsætning af kendte mængder ammonium eller nitrit. Dag -1 er dagen før returskylning og Dag 1, 8 og 15 er den efterfølgende dag samt en og 2 uger efter returskylning.

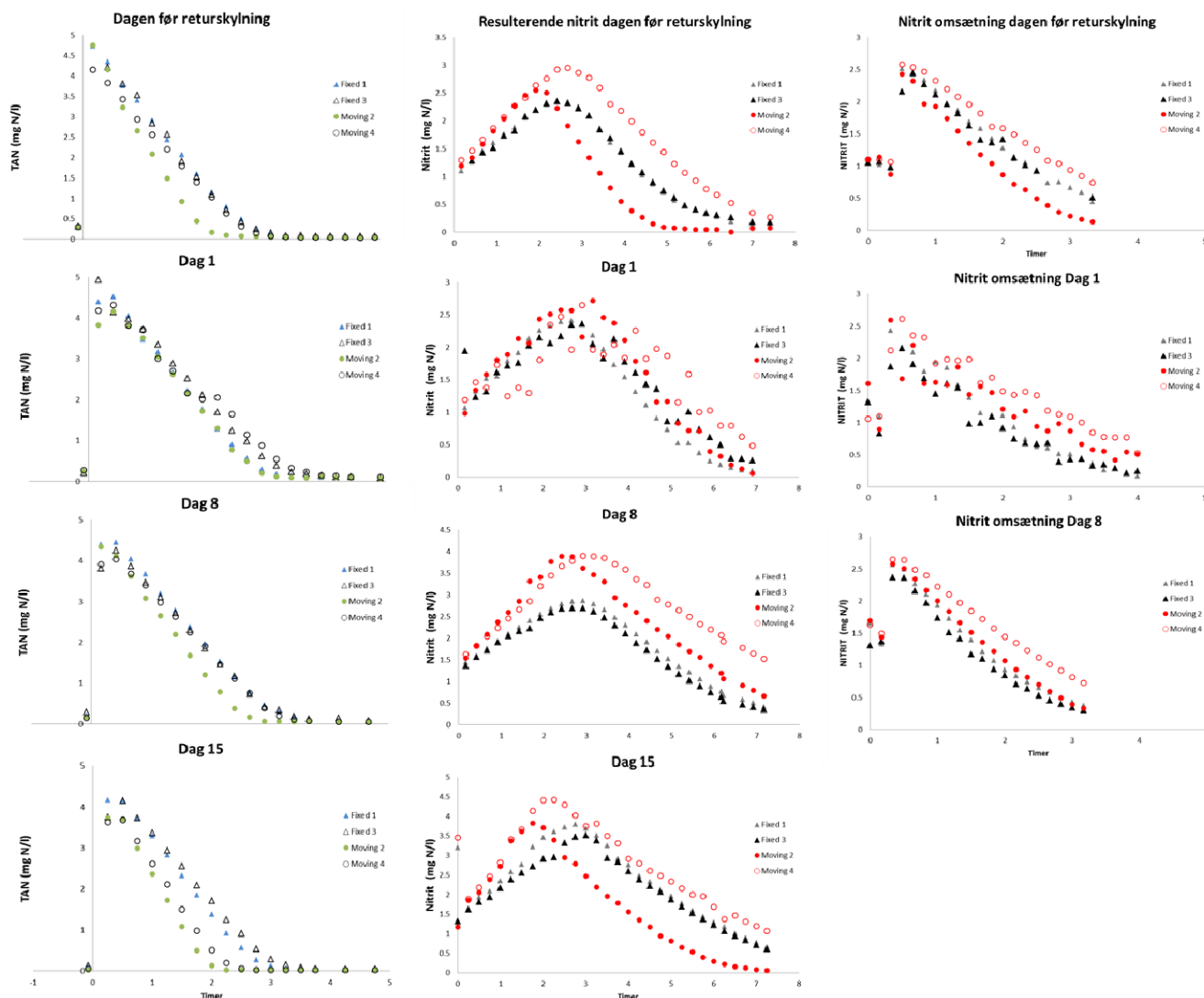
Tabel 1.6.1. Forsøgsdesign til bestemmelse af returskylningseffekt (N=16)

| Faktor | Dag -1 | Dag 1 | Dag 8 | Dag 15 |
|---------------------------|---------|--------|--------|---------|
| Moving (RK Plast Neutral) | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Dykket (RK Plast Heavy) | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | (31/10) | (2/11) | (8/11) | (16/11) |

Selve returskylningen foregik ved at lukke vandtilførslen til filtrene og påføre dem kraftig beluftning i 3 minutter efterfulgt af 3 minutters bundfældning, hvorefter 75 liter vand blev tappet fra bunden af filtrene.

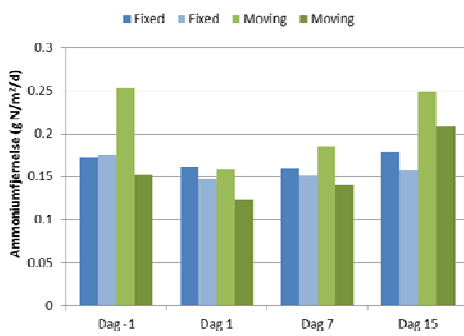
De 4 biofiltre blev på forsøgsdagene isoleret og frakoblet fisketanken hvorefter ammoniumklorid blev tilsat svarende til ammonium koncentrationer på ca. 5 mg N/l. Omsætningen af ammonium og nitrit opbygning blev herefter undersøgt, og efterfølgende blev biofiltrene på tilsvarende vis tilsat kendte mængder natriumnitrit til bestemmelse af rene nitrit omsætningsrater.

Resultater af NH_4Cl og NaNO_2 tilsætning til lukkede biofiltre før og efter returskylning ses på figurerne nedenfor.



Figur 1.6.1. Ammonium omsætning (t.v.) med resulterende nitrit opbygning (midt) ved tilsætningsforsøg i 4 isolerede biofilter sektioner ($0,4 \text{ m}^3$); Δ = data fra dykkede biofiltre, \circ = data fra moving bed biofiltre. Spike forsøg med nitrit omsætning blev foretaget i samme biofiltre med ammoniumfrit anlægsvand.

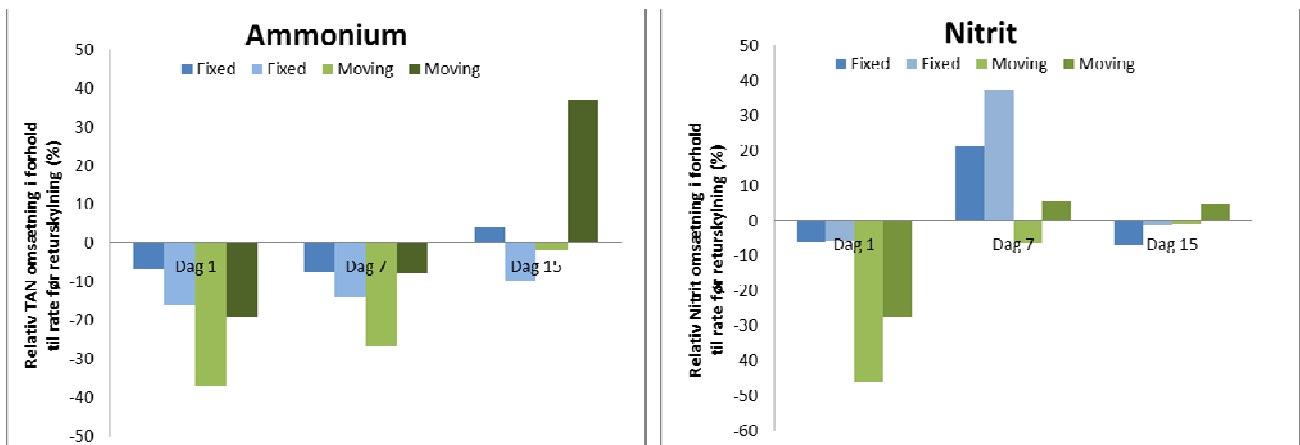
Resultaterne fra de 4 serier af spike forsøg (Figur 1.6.1) blev analyseret ved at fastlægge den substrat-ubegrænsede (0.ordens-) omsætning af hhv. ammonium og nitrit ved at udføre regressionsanalyser i koncentrationsintervaller $> 1 \text{ mg N/l}$. Figur 1.6.2 nedenfor viser de beregnede 0.ordens omsætningsrater for begge nitrifikationstrin før og efter returskylning.



Figur 1.6.2. T.v. Ammoniumfjernelses rater (0. orden) dagen før retur skylning (dag -1) og hhv. 1, 8 og 15 dage efter. T.h. ses tilsvarende 0. ordens rater for nitrit oxidationen.

Det bemærkes, at der er en betydelig variation i omsætningen af ammonium inden for de bevægelige filtre, mens de dykkede filtre kører mere ensartet over tid. Omsætningen af ammonium (middel 0,15 g/m²/d) er betydeligt større end omsætningen af nitrit (0,07 g/m²/d).

Der ses en generel nedsat fjernelse af såvel ammonium som nitrit umiddelbart efter returskylningen (målt dag 1), hvor især moving bed filtre oplever en betydelig reduktion i nitrit omsætning.



Figur 1.6.3. Sammenligning af to typer biofiltre fra samme anlæg, hhv. dykket (fixed bed) og bevægeligt (moving bed) efter mekanisk forstyrrelse i form af returskylning. Alle fire biofiltre har samme dimension, fyldningsgrad og overflade og modtog samme type vand med ens flow.

1.7. Dynamisk respons ved akut øget belastning

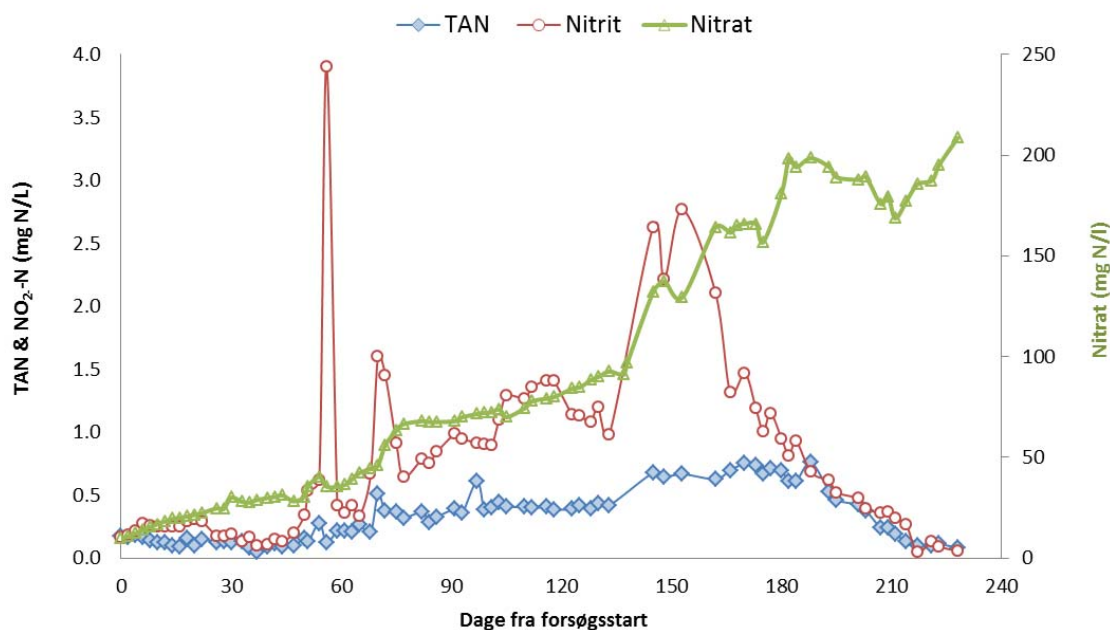
Anlægget blev drevet under veldefinerede forsøgsbetingelser i lange perioder uden ændringer, for at sikre systemligevægt og resulterende stabil vandkvalitet.

Organisk belastning foregik via daglig fodring, med valg af foder mængder der muliggjorde længerevarende forsøg under samtidig hensyn til biomasse og fisketæthed. Kvælstof blev foruden foder-bidraget kontinuerlig tilført i form af opløst NH_4Cl .

Tabel 1.7.1. Forsøgsbetingelser i 8.5 m³ recirkuleret anlæg med daglig vandskifte på 1,4 m³.

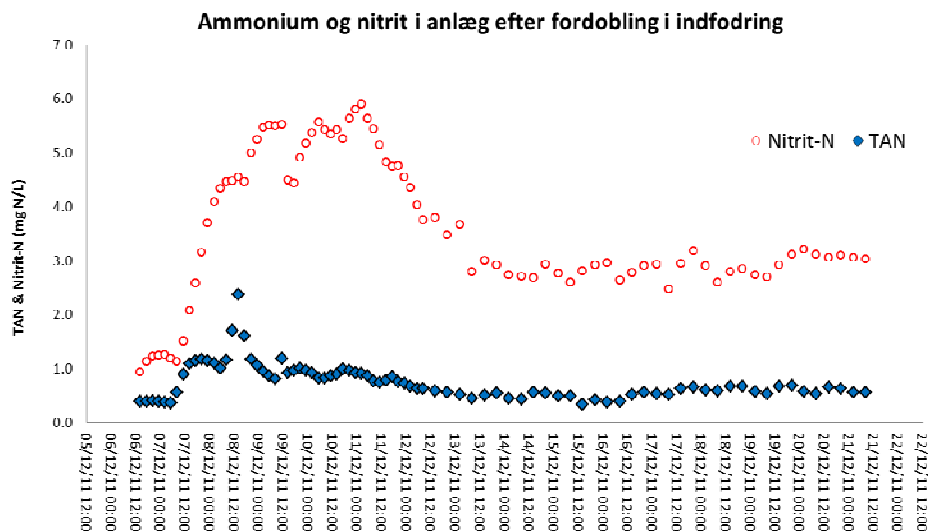
| | | |
|----------------------------------|----------|---|
| Opstart og kolonisering af anlæg | dag 1- | 100-500 g foder/dag (>> 1000 l/kg foder) |
| Akut forøget N-belastning | dag 53- | 500 g foder/dag + 250 g NH_4Cl (~560 l/kg foder) |
| Fordobling i N-belastning | dag 147- | 1000 g foder/dag + 500 g NH_4Cl (~280 l/kg foder) |
| Ændring i baseregulering | dag 190- | Fra daglig tilsætning af soda til pH styring ved NaOH dosering |

Figur 1.7.1. viser anlæggets vandindhold af kvælstof-næringsalte i en forsøgsperiode på 230 dage hvor partikulært materiale udelukkende blev fjernet manuelt ved daglig tømning af anlæggets tværgående slam-rende nedsænket i bunden umiddelbart efter fiskekarret. To begivenheder (dag 53 og dag 147) hvor kvælstofbelastningen øgedes markant, medførte korte, forbigående ændringer i ammonium koncentrationen med et øget baggrundsniveau der svarede til ændringen i N-belastning.



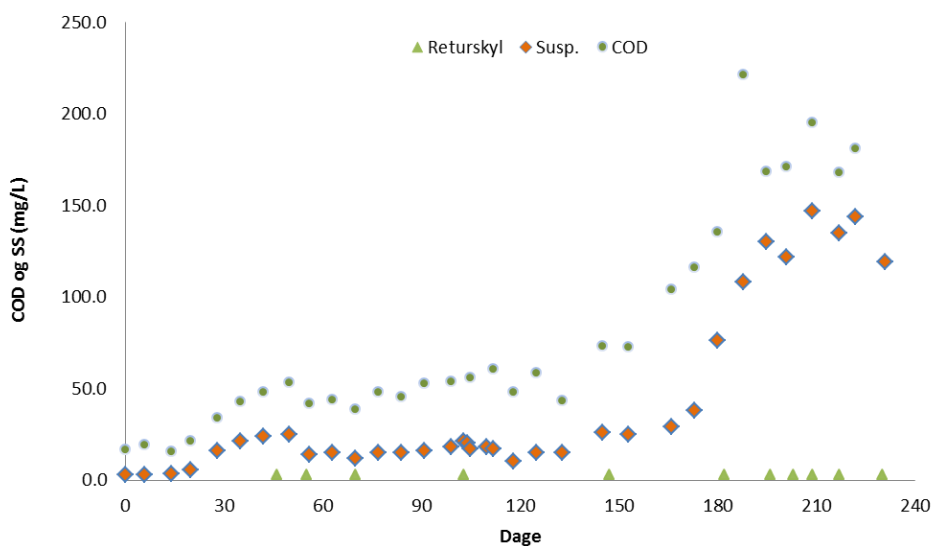
Figur 1.7.1. Kvælstof næringsalte i det recirkulerede forsøgsanlæg. Fiskebiomassen var mellem 125 til 160 kg i forsøgsperioden, med regelmæssig udtynding af biomassen. For forsøgsbetingelser se tabel 1.7.1.

Ændringerne i nitrit-koncentrationerne var derimod væsentlig mere udtalte med langvarigt forhøjede niveauer (Figur 1.7.2.).



Figur 1.7.2. Data for ammonium og nitrit indhold i anlægsvandet i forbindelse med fordobling af ammonium tilførsel (dag 53, svarende til den 7/11).

I perioden efter dag 147, hvor anlægget yderligere belastes, ændredes vandets indhold af organisk materiale sig betydeligt (Figur 1.7.3.).



Figur 1.7.3. Udvikling i vandets indhold af organisk materiale målt som COD_{total} og som tørstof i form af suspenderet stof. Grønne trekantssymboler viser tidspunkter for returskylning af alle biofiltre.

Hypigheden af biofilterreturskylning øges og der opretholdes et relativt stabilt niveau i slutningen af forsøgsperioden. Ved dag 190 etableres en mere stabil buffer justering, hvilket er

sammenfaldende med et markant skift fra nitrifikation udelukkende i biofilmen til pludselig at være betydelig i vandfase. Omsætningen i vandfasen, var forinden minimal (omsætning i vandfasen målt til $< 0,02$ mg N//time), men blev omkring dag 200 målt at udgøre op til $1,2$ mg N //time og dermed være øget ca. 60 gange.

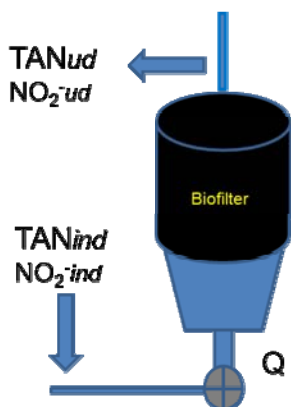
Ammonium- og nitrit-værdier i systemvandet blev meget lave (begge $< 0,1$ mg N/l). Det bemærkes endvidere, at der ikke blev registreret døde fisk i anlægget i den afsluttende forsøgsperiode, og gennem hele forsøgsperioden kun ganske få døde fisk (< 10 fisk) under de beskrevne forhold. Se endvidere afsnit 3.a. for opfølgende forsøg med tilsvarende forsøgsbetingelser, brug af $40 \mu\text{m}$ mikrosigte og fiskedødelighed som funktion af resulterende vandkvalitet.

1.8. Måling af biofilteromsætning og betydning af lagdeling i dykkede, fixed bed biofiltre



Figur 1.8.1. T.v. foto af forsøgsanlæg med 4 biofiltre (2 fixed bed og to moving bed). I midten ses bench scale-opstilling, hvori koloniserede biofilterelementer er overført, og t.h. ses biofilter elementer fra det dykkede biofilter udtaget fra hhv. top, midt og bund.

Formålet var at undersøge nitrifikationsrater af bioelementer fra dykkede, fixed bed filtre og fra moving bed filtre. Dette blev gjort ved prøveudtagninger på hele anlægget (analyser af vand-prøver fra indløb til og udløb fra de 4 biofiltre) og som bench scale-forsøg, hvor bio-elementer blev overført til mindre reaktorer med kendt volumen og kontrollerede betingelser. Reaktorrørs-forsøgene blev i dette tilfælde brugt til at undersøge betydningen af bioelementernes placering (lagdeling) i det dykkede biofilter.



$$STR = \frac{(TAN_{ind} - TAN_{ud}) * Q}{A_{media}}$$

Figur 1.8.2. Bestemmelse af kvælstofomsætning ved punktmålinger og flowmåling (Q)

Metode

Undersøgelserne blev udført på forsøgsanlægget (Figur 1.5.1.) i en periode med ensartede betingelser og stabil nitrifikation. Et af de dykkede biofiltre blev frakoblet anlægget og en veldefineret mængde biofilterelementer fra den øvre, mellemste og nedre fraktion blev udtaget og overført til reaktorer med svag beluftning (1 liter/min).

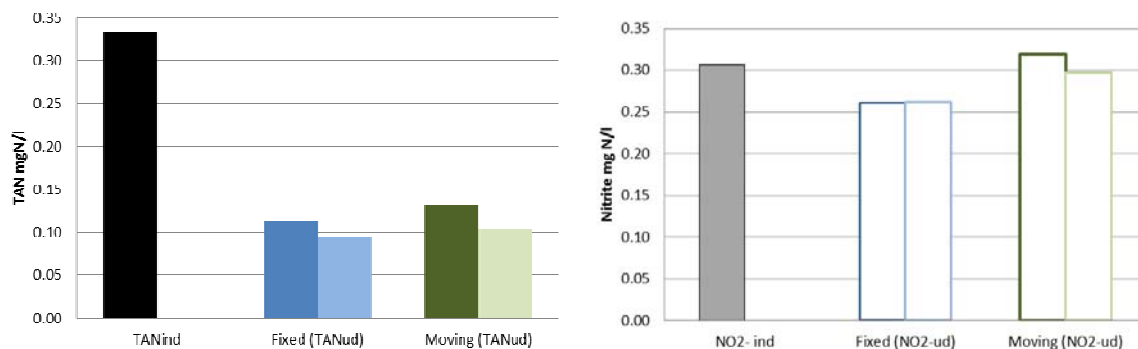
Her blev der skabt ens betingelser (tabel 1) og efterfølgende tilsat ammonium i en mængde svarende til 2 mg N/l med prøveudtagning og bestemmelse af ammonium og nitrit.

Tilsvarende blev der lavet tilsætningsforsøg med natriumnitrit i ammonium-frit anlægsvand. De udtagne vandprøver blev sterilfiltreret og opbevaret på køl frem til analyse.

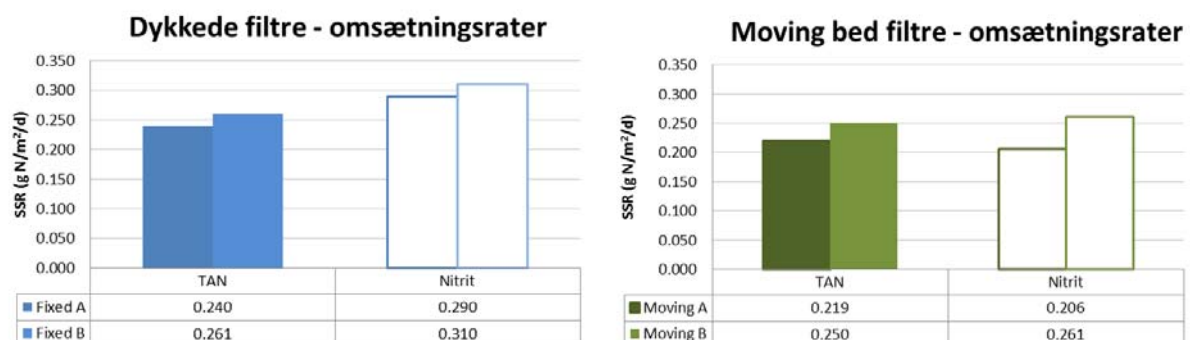
Resultater

Målinger af ammonium- og nitrit-fjernelse ved passage over de 4 biofiltre med ens flow og dermed samme hydrauliske N-belastning ses ved eksempel på Figur 1.8.3.

Der sker en reduktion i ammonium-koncentrationen på 60-70 % per passage, hvilket svarer til en omsætningsrate på ca. 0,25 gram N/m²/dag (~ 175 g N/m³/d). Uændret nitritkoncentration ved passage gennem biofiltret viser, at det dannende nitrit (oxidationen af ammonium) omsættes med omtrent samme hastighed som ammonium. Målingerne af nitrit i ind- og udløbsvandet fra biofiltrene viste, at der i de dykkede biofiltre sker en yderligere nitritfjernelse, mens der i et af de to moving bed filtre sker en svag ophobning. Nitrit omsætningsraterne er i størrelsesordenen fra 0,23 - 0,30 g N/m²/dag (~ 160-210 g N/m³/d). De fundne omsætningsrater afspejler rater fra målinger på kommercielle anlæg. Den daglige N-belastning (1 kg foder og 500 g NH₄Cl) var konstant i perioden og udgjorde ca. 175 g N/d, svarende til 220 g N/m³/d eller 0,30 g N/m²/d.



Figur 1.8.3. Måling af ammonium/ammoniak-N (TAN) og nitrit-N i anlægsvand (ind til filterne) og i udløbet fra de 4 biofiltre. Blå søjler viser data fra dykkede filtre; grønne søjler fra biofiltre med bioelementer i suspension.

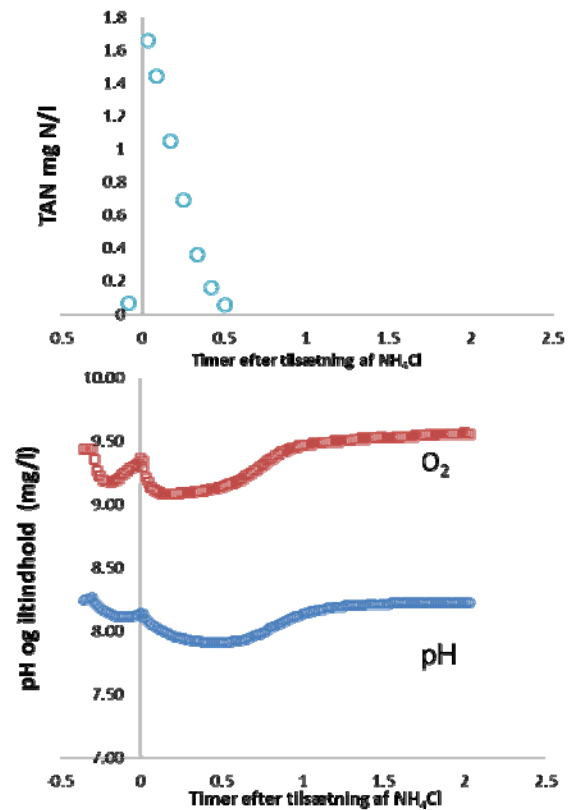


Figur 1.8.4. Overfladespecifikke ammonium- og nitrit-omsætningsrater fra to typer biofiltre der har modtaget samme type og mængde af vand. Raterne fundet ved måling af vandflow og delta N over en filterpassage.



Betingelser

18-18.5 °C; jævn beluftning (1 l/min)
 2.5 l bioelementer/rør (750 m²/m³)
 5 l anlægsvand/rør
 Alkalinitet: 2.3-2.6 Mækv/l;
 115-130 mg CaCO₃/l
 pH 7.8-7.9
 Nitrat: 210-220 mg N/l
 CODtotal: 45-50 mg O₂/l
 Susp. stof ~15 mg /l

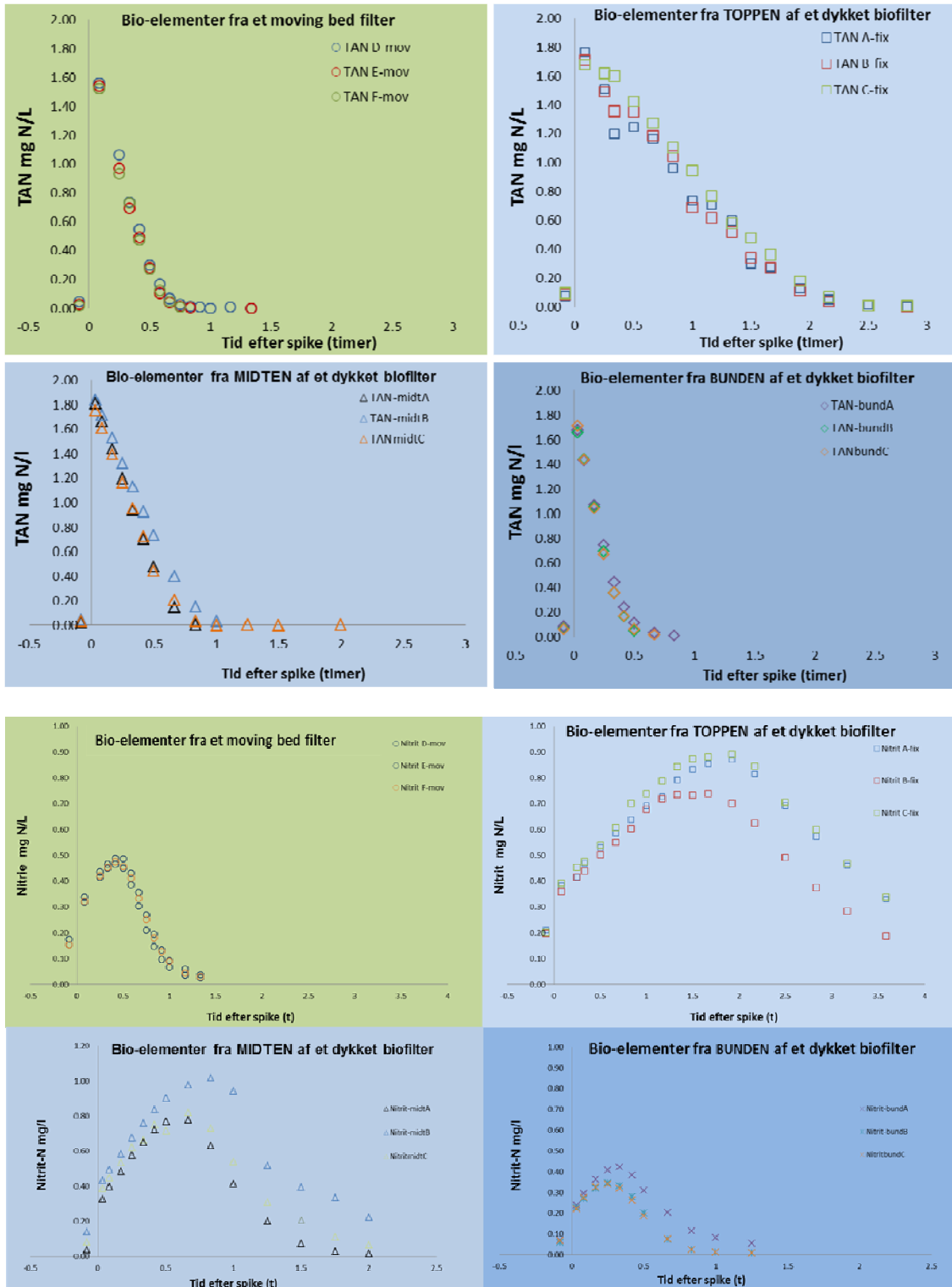


Figur 1.8.5. Betingelserne i reaktorrørsopstilling med aktive RK plast elementer. Data t.h. ovenfor viser omsætning af ammonium og tilhørende ilt og pH målinger logget i forbindelse med forsøg. pH stigning indledningsvis som følge af CO₂ stripping, pH fald er resultatet af den alkalinitetsforbrugende proces, hvor ammonium iltes til nitrit.

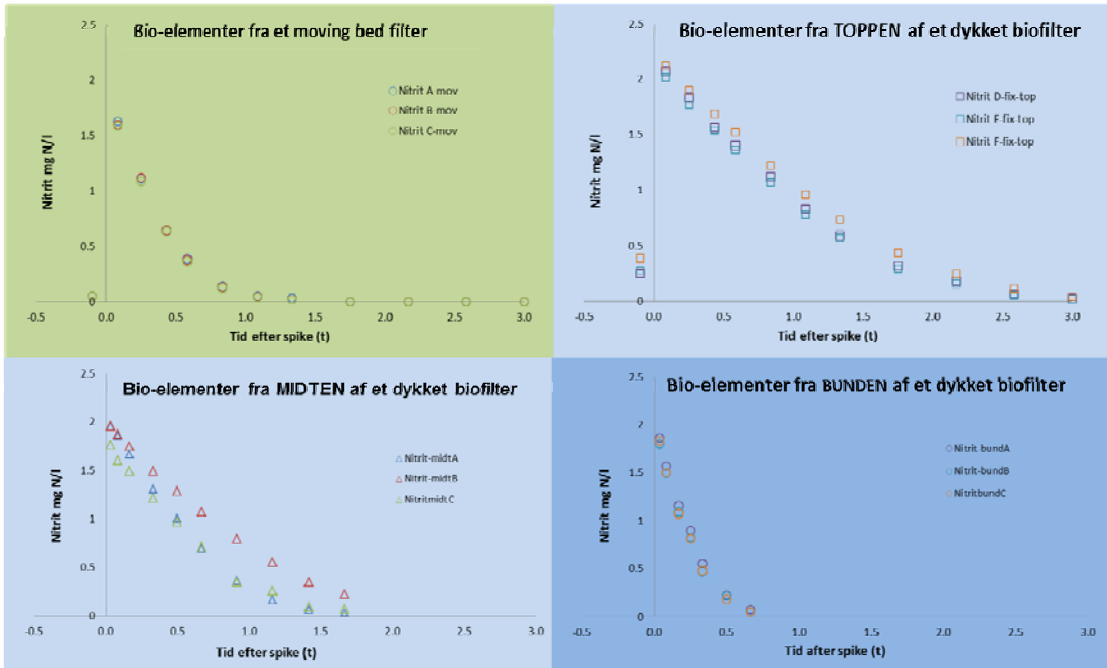
Forsøgene med biofilterelementer fra det dykkede up-flow biofilter udtaget i tre lag (bund-midt og top) viste, at der var klare forskelle i omsætningsrater (Figur 1.8.6 og 1.8.7.). Elementer udtaget fra biofiltrets bund (hvor indløbsvandet pumpes ind) viste sig at have en væsentlig større omsætningshastighed af ammonium (Figur 1.8.6.) sammenlignet med elementer fra samme biofilter udtaget længere oppe i filtret og sammenlignet med elementer fra et moving bed biofilter. Det samme mønster blev genfundet for nitrit – hvor elementer fra bundfraktionen omsatte nitrit med en væsentlig større hastighed (Figur 1.8.7). Sammenlignet med omsætningsrater fra bevægelige elementer (homogen fordeling i hele moving bed filtret) blev følgende rækkefølge etableret:

Omsætningsrater: Fixed bed_{BUND} > moving bed > Fixed bed_{MIDT} > Fixed bed_{TOP}

Det er værd at bemærke, at den største aktivitet findes i filtrets indløb – hvor TAN og iltkoncentration er størst, men hvor også organisk materiale og partikelkoncentration er højst.



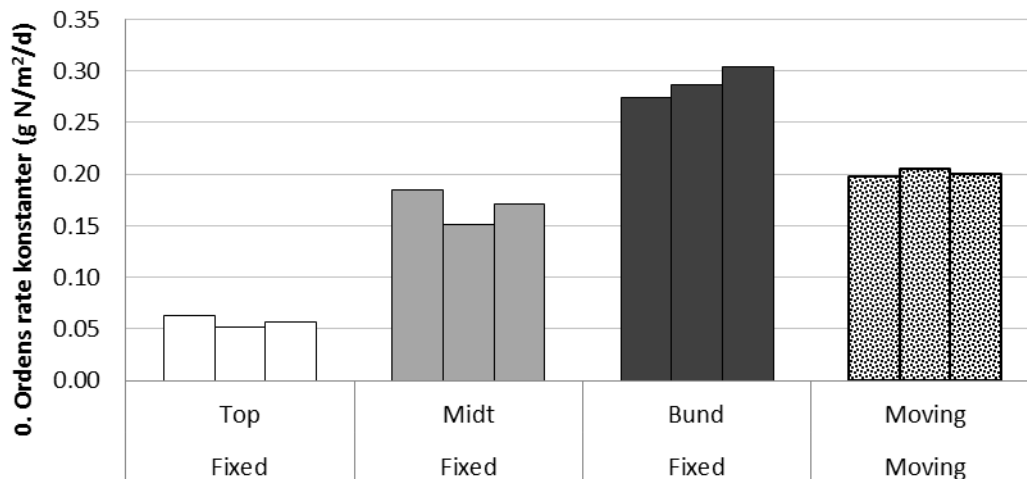
Figur 1.8.6. Data fra forsøg med NH_4Cl tilsætning i reaktorrør med elementer fra to typer biofilter. Øverste datasæt viser omsætning af ammonium for bioelementer udtaget fra et moving bed filter, samt tre fraktioner fra et dykket biofilter. De fire øvrige figurer viser de resulterende nitrit-værdier i samme forsøg. Alle forsøg er udført i triplikat.



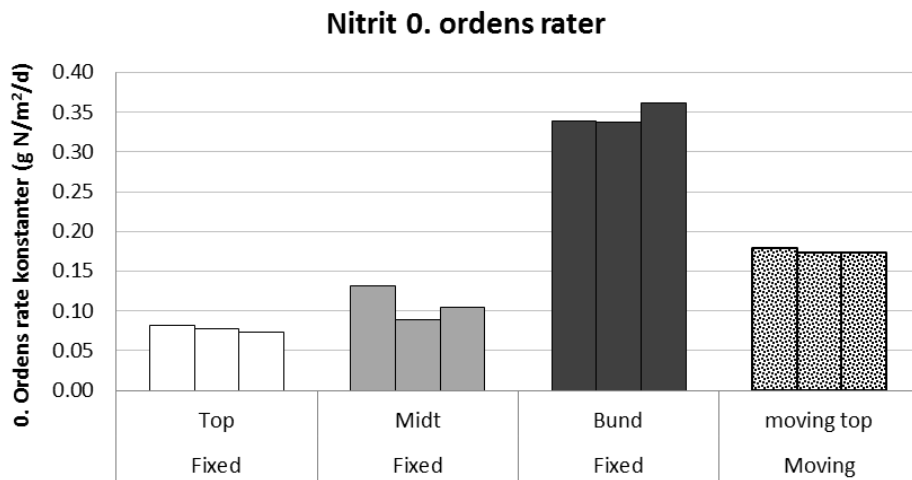
Figur 1.8.7. Data fra forsøg med NaNO_2 tilsætning i reaktorrør med elementer fra to type biofilter anlæg; se endvidere tekst til figur 1.8.6.

Ovenstående resultater blev analyseret med henblik på at fastlægge nitrifikationskinetikken for de enkelte fraktioner af biofilter elementer. Den under forsøgsbetingelserne maksimale og substrat ubegrænsede omsætning af ammonium og nitrit (0. ordens kinetik) blev fundet ved regression for koncentrationsværdier > 1 mg N/l. Den substratafhængige ratekonstant (1. ordens kinetik) blev fundet ud fra eksponentiel regression (ln transformation) af data med koncentrationer < 1 mg N/l.

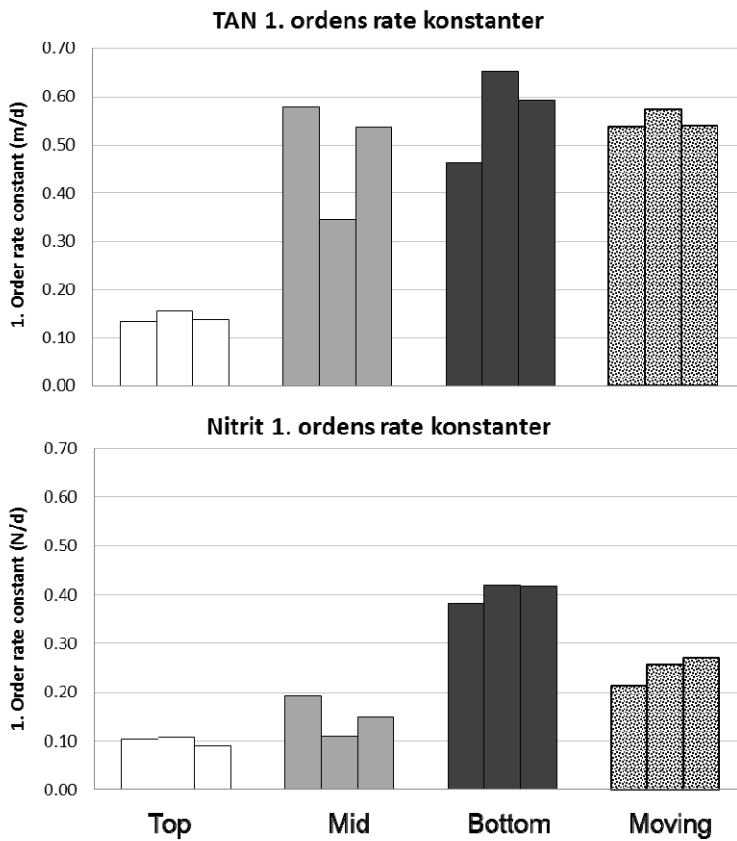
TAN 0. ordens rate konstanter



Figur 1.8.8. Substratubegrænset ammonium omsætning angivet i g N omsat pr. m² biofilteroverflade/dag.



Figur 1.8.9. Substrat ubegrænset nitritomsætning angivet i g N omsat pr. m² biofilteroverflade/dag



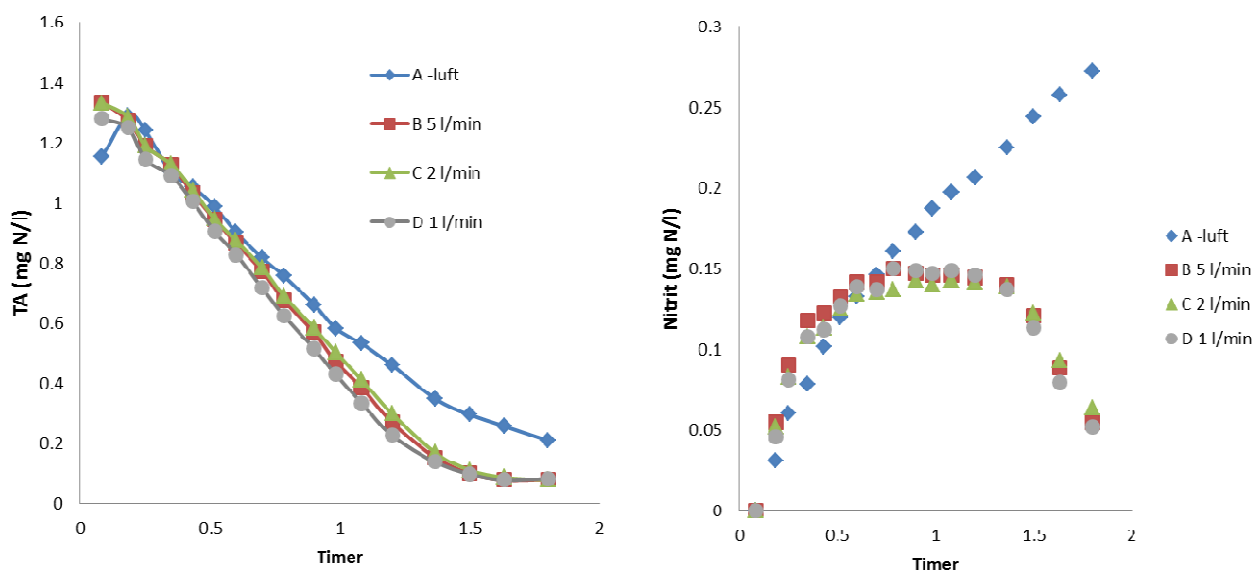
Figur 1.8.10. Koncentrationsafhængig ammonium- og nitrit-omsætning angivet i g N/dag

1.9. Undersøgelse af effekt af beluftningsgrad

Det findes tilsyneladende ikke tilgængelig litteratur, der beskriver sammenhængen mellem beluftningsgrad og nitritomsætning i akvakultur moving bed biofiltre. For ringe beluftning vil formentlig reducere nitrifikationskapaciteten, mens en voldsom beluftning sandsynligvis ligeledes vil hæmme den nitrificerende biofilm. Beluftningsgraden, der fører til optimal nitrifikation er således ikke kendt. En hypotese der kan forklare moving bed biofiltres periodiske ophobning af nitrit kunne være at beluftningsgraden rent fysisk favoriserer ammonium- omsætningen ved at mindske det diffusive grænselag – og på samme tid hæmme den tilhørende nitritomsætning.

Denne eventuelle sammenhæng blev undersøgt ved at overføre biofilterelementer fra et moving bed til reaktorrørs forsøg under kontrollerede forsøgsbetingelser (se afsnit 1.8 for supplerende info.). Her blev der etableret fire grader af beluftning, ingen, svag (1 l/min), middel (2 l/min) og kraftig (5 l/min), hvorefter der blev tilsat ammoniumklorid med måling af ammoniumhenfald og nitritdannelse. Disse beluftningsgrader svarede til hhv. 0, 400, 800 og 2000 l/m²/min, hvor de anvendte elementer i flere uger havde været i et filter med en beluftningsgrad på 200 l/m²/min.

Figur 1.9.1. viser, at de tre niveauer med beluftning ikke påvirkede kvælstofomsætningen, mens forsøget uden beluftning medførte en nedsat omsætningsrate som følge af iltbegrænsning. Tilsvarende målinger af nitrit omsætning efter NaNO₂ tilsætning viste ligeledes at de tre beluftningsgrader medførte tilsvarende omsætningsrater og ikke havde nogen effekt.



Figur 1.9.1. Sammenhæng mellem beluftningsgrad og resulterende ammonium fjernelse og nitrit opbygning. Forsøgsrække ”- luft” henviser til reaktorrør, hvor vandet cirkuleres uden beluftning.

1.10. Referencer

Janning, K., Pedersen, P.B., Michelsen, K., Olsen, B.H. 2011. Optimeret nitrifikation i biofiltre på modeldambrug type 3. DHI rapport, 51 sider.

Kolarevic, J., Selset, R., Felip, O., Good, C., Snekvik, K., Takle, H. and Terjesen, B. F. *In press*. Influence of long term ammonia exposure on atlantic salmon (*salmo salar* L.) parr growth and welfare. *Aquaculture Research*

Ortega, V.A. et al., 2005. Appetite-suppressing effects of ammonia exposure in rainbow trout. *Journal of Experimental Biology*, 208: 1855-1866.

Pedersen, L. -, Suhr, K. I., Dalsgaard, J., Pedersen, P. B., & Arvin, E. (2012). Effects of feed loading on nitrogen balances and fish performance in replicated recirculating aquaculture systems. *Aquaculture*, 338-341, 237-245.

Prehn, J., Waul, C. K., Pedersen, L.-F., & Arvin, E. (2012). Impact of water boundary layer diffusion on the nitrification rate of submerged biofilter elements from a recirculating aquaculture system. *Water Research*, 46(11), 3516-3524.

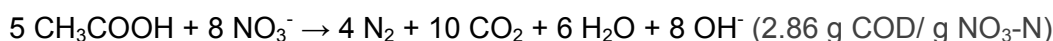
Suhr, K. I., Pedersen, P. B. (2010). Nitrification in moving bed and fixed bed biofilters treating effluent water from a large commercial outdoor rainbow trout RAS. *Aquacultural Engineering*, Vol. 42, pp. 31-37.

2. Denitrifikation – optimering af *end-of-pipe* denitrifikationsanlæg

2.1. Baggrund

Modeldambrugene i Danmark er ikke opbygget med en egentlig denitrifikationsenhed/filter, som det kendes fra intensive, indendørs recirkulerede anlæg. Dette skyldes fortrinsvist et relativt højt vandskifte, og dermed et lavt nitratindhold i udledningssvandet (4 – 11 mg N/l [1]). Kvælstoffjernelse ved denitrifikation på Modeldambrugene sker p.t. i plantelagunen, uden nogen form for aktiv processtyring udover grødeskæring. Etablering af en egentlig denitrifikationsenhed f.eks. før udledning til plantelagunen, ville derfor kunne øge den samlede kvælstoffjernelse og være mere kontrollérbar, samt evt. give mulighed for at nedsætte vandskiftet yderligere om ønsket.

Den almindeligste proces til fjernelse af kvælstof er ved såkaldt heterotrof dissimilativ nitratreduktion, hvor fakultative bakterier i iltfrit miljø anvender nitrat (i stedet for ilt) til deres respiration/energi-generering:



Processen afhænger bl.a. af O_2 (hæmning), pH (optimum omkring 7-9), substrat (koncentration og type) og temperatur [2].

Adskillige forsøg har vist, at det er muligt at anvende fiskenes fækalier/slam som kulstofkilde til at drive denitrifikationsfiltre i recirkulerede pilotanlæg [3,4,5,6]. Ingen af disse anlæg har dog vundet kommerciel udbredelse endnu, ligesom relevante driftsbetingelser for anlæggene er mangelfuldt belyst. Fordelen ved at anvende "fiskeslammet" som kulstofkilde er først og fremmest økonomisk, men også den slamreduktion der opnås ved at det organiske stof oxideres til CO_2 i processen er en gevinst, - om end det tilbageblevne slam kan være vanskeligere at bundfælde end "råslammet".

Et vigtigt kriterium for succes med processen er opnåelse af tiltrækkeligt højt C/N-forhold (COD/Nitrat-N), gerne over 5. Danske Modeldambrug ser umiddelbart ud til at kunne opfylde dette kriterium, da COD/ NO_2+NO_3 i tilløb til plantelagunen lå på 5.2-6.7 i det to-årige måle- og dokumentationsprojekt for 8 dambrug [1]. Da kulstofkilden skal være metaboliserbar for bakterierne, er bionedbrydeligheden af det organiske stof ligeledes en vigtig parameter for succes [7,8].

Anvendes denitrifikationsfilteret som en *end-of-pipe* treatment (i modsætning til en proces integreret i recirkulations-loopet) får man dog ikke i anlægget fordelene af den alkalinitetsstigning som denitrifikationen giver.

Denitrifikationsforsøgene i denne arbejdsplan blev udført i en "slamtæppe-reaktor"-type (dvs. filter uden bæremedie). Dette vurderedes umiddelbart at være en interessant reaktortype for dambrug, idet returskyllning dermed ikke er nødvendig.

Denitrifikanterne er hurtigt voksende heterotrofe bakterier (væksthastighed μ_{\max} 3-6 d⁻¹, v. 20°C), og derfor har man ikke samme konkurrenceproblem som i nitrificerende biofiltre mellem langsomt voksende nitrifikanter (μ_{\max} 0.6-0.8 d⁻¹, v. 20°C) og hurtigt voksende heterotrofe bakterier. En ulempe ved slamtæppereaktoren, der jo ikke fastholder bakterierne på et bæremedium, er dog den relativt lavere flowhastighed disse filtre kræver under drift for ikke at tabe slam/bakteriemasse ud af filteret.

Formål

Formålet med dette arbejde var at undersøge, hvor meget nitrat i udledningen fra et recirkuleret ørredanlæg der kan fjernes ved *end-of-pipe* denitrifikation, hvor det genererede "fiske-slam" anvendes som kulstofkilde til processen. Betydningen af driftsparameteren slam-opholdstid/slamalder blev ligeledes belyst, ud fra en arbejdshypotese om, at øget omsætning kan opnås ved at øge aktiviteten af denitrifikanterne gennem rette substrat:bakterie-forhold.

Test-anlæg

Fiskeanlæg og biofilter

To identiske recirkulerede 1700 liters anlæg blev brugt i forsøgene (Figur 2.1). Hvert anlæg bestod af et 500 l fiskekar, 760 l biofilter (med 100 m² Bio-Blok150 HD, Expo-net), 0.55 m x 0.30 m² rislefilter (Bio-Blok 200, Expo-net), 290 l pumpeump (Figur 2.2). Pumpeumpen indeholdt et termostatstyret varmelegeme. Fækaliernes blev bundfældet via en hvirvelseseparator, og opsamlet i en påmonteret 2.2 l opsamlingsbeholder. Denne blev tømt dagligt.

Belastningen af anlægget var 300 g foder (Biomar Enviro 920, indeholdende 43 % protein) per dag gennem hele forsøgsperioden, der strakte sig over 156 dage. Fiskebiomassen var som udgangspunkt 25 kg regnbueørred, der blev udfisket og fornyet 2 gange i forsøgsperioden. Biofilteret blev ikke returskyllet i perioden.

Vandskiftet var 80 l/dag (4.7 % af volumen/dag), og vandtemperaturen i anlægget var 18°C.

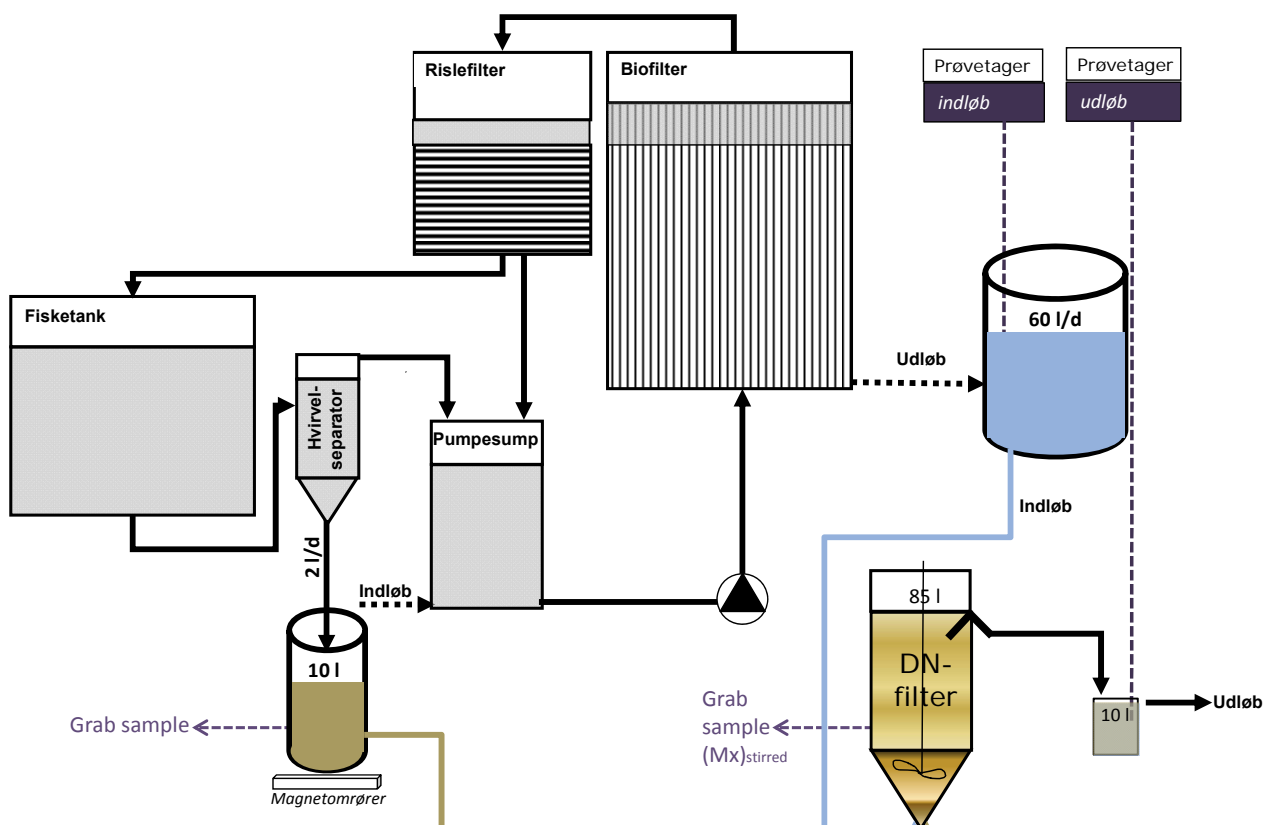


Figur 2.1. Et af de recirkulerede fiskeanlæg, som blev brugt i forsøgene. Nederst under hvirvelseparatoren ses opsamlingsbeholderen til fækalier.

Hydrolyseanlæg og denitrifikationsfilter (DN-filter)

Fækalieopsamlingsbeholderen (2 l) blev dagligt tømt over i en 10 l hydrolysebeholder (HB), hvorfra en tilsvarende mængde blev pumpet over til Denitrifikations (DN)-filteret. Opholdstiden i HB var således teoretisk 5 dage. HB var kontinuert fuldt omrørt med en magnetomrører (Figur 2.2). 60 l vand blev manuelt dagligt aftappet fra anlægget og over i en "balance-tank"/tønde, hvorfra det blev pumpet over i DN-filteret (med et flow på ca. 2.5 l/t). Anlægget blev genopfyldt med 80 l, dvs. ca. 20 l løb i anlæggets overløbsudgang.

DN-filteret (85 l) blev drevet som en slamtæppereaktor. Dvs. slam og vand blev pumpet ind i bunden af DN-filteret, hvor hovedparten af slampartiklerne bundfældes i den nederste del pga. lav stige-hastighed gennem filteret. For at modvirke kanaldannelse og opstigning af slampartikler (når N_2 -gasbobler vedhæftes), blev DN-filteret omrørt ved lav hastighed (ca. 6 omdr. min^{-1}).



Figur 2.2. Oversigt over vand- og slamstrømme fra fiskeanlæg til denitrifikations(DN)-filter. Opholdstiden i hydrolysebeholder var 5 dage og i DN-filter 32.8 timer. Slam-flow til DN-filter var 0.37 l/t i 6 timer/døgn og vandflow var 2.5 l/t kontinuerligt. Målepunkter for prøveudtag er angivet på figuren, og prøvetagernes ugentlige måleprogram i forsøget var 100 ml/4. time/døgn. "Øjeblikksprøver" blev taget af hydrolysatet samt omrørt DN-filter.

2.2. Forsøgsplan og analysearbejde

Forsøget var opdelt i 3 perioder:

1. Opstarts – og indkøringsperiode, *ca. 60 dage*
2. Forsøgsperiode 1 (månedligt DN bundslamsudtag, *ca 2 l*), *54 dage*
3. Forsøgsperiode 2 (ugentligt DN bundslamsudtag, *ca 1 l*), *42 dage*

14 dage efter opstart af DN-filtrene blev et prøveprogram igangsat med prøveudtagning *ca.* hver uge. Prøverne blev taget med automatiske prøvetagere (ISCO 2000, Teledyne ISCO, Lincoln, PE, USA) i målepunkterne; (1) indløb til DN-filter/vandbalancetank og (2) udløb fra DN-filter/udløbsspand (se Figur 2.2). Prøveprogrammet var 100 ml/ 4. time/ døgn. Derudover blev der taget 100 ml "øjeblikksprøver" af (3) hydrolysatet i HB. (4) DN-filteret blev manuelt mekanisk (vha. piskeris på boremaskine) fuldt omrørt og under omrøring blev prøver udtaget til slamalder (minimum triplikat) bestemmelse samt denitrifikationspotentiale-bestemmelser.

Følgende vandkemiske og fysiske analyser blev målt på vandprøverne:

- Totalt ammonium-N (TAN) (DS 224)
- NO₃-N (ISO 7890/1)
- NO₂-N (DS 223)
- COD_{tot} (Hach Lange test LCK 914)
- COD_{opl}* (Hach Lange test LCK 314 og LCK 014)
- tørstof og glødetab (DS 204)
- VFA (volatile fatty acids) (Hach Lange test, LCK 365)

- Alkalinitet (titrering til pH 4.5 med 0.1 M HCl)
- pH (målt med Hach HQ40d instrument)
- redoxpotentiale (målt med Hach HQ40d instrument)

Den daglige overvågning af anlægget bestod af pH, ilt- og temperaturmålinger i fiskekar, vandbalancetank, og udløb fra DN-filteret. Derudover noteredes evt. foderspild og uregelmæssigheder i fiskeadfærd m.v.

Måling af "denitrifikationspotential"

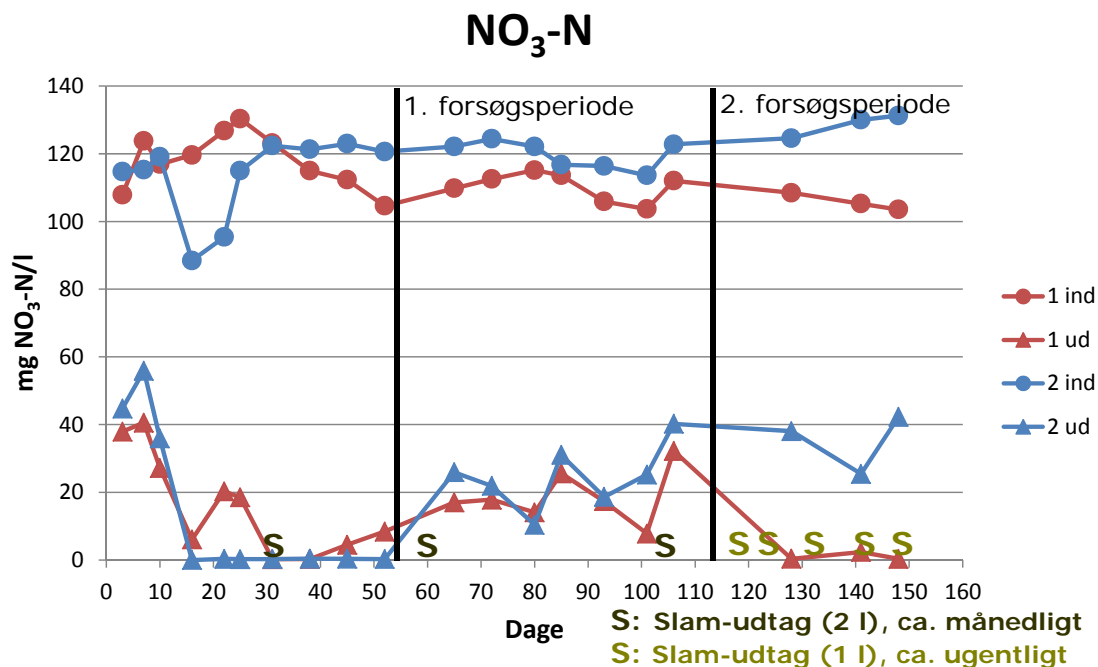
Minimum to gange i hver forsøgsperiode blev en prøve af det omrørte DN-filter udtaget og testet i laboratoriet for "denitrifikationspotential", dvs. måling af (den maksimale) denitrifikationshastighed ved tilsætning af substrater i overskud (0. ordens reaktion) og ved fuld omrøring (minimal "diffusionsmodstand" i vandgrænselag).

Nitrit blev tilsat som N-substrat i overskud (op til 2.5 mg N/l) og sterilfiltreret hydrolysat blev tilsat som C-substrat (op til ca. 150 – 200 mg COD/l). Da nogle bakterier kun udfører det første reduktionstrin i denitrifikationen (NO₃ til NO₂), blev nitrit foretrukket som N-substrat til kvantificering af ægte denitrifikanter. For at teste substrat-effekt blev enkelte forsøg dog udført med nitrat som N-kilde og acetat som C-kilde alternativ.

Forsøgene blev udført i triplikat. 100-200 ml DN-filterprøve blev fortyndet med hanevand op til ca. 1-2 g TVS/l. Akklimatiseret til stuetemperatur under omrøring (400 omdr/min), hvorefter hydrolysat og nitrit blev tilsat den lukkede flaske ved indsprøjtning gennem lufttæt membran i flaskeproppen. Prøveudtagning blev startet 2 min efter sidste tilsætning, og derpå hvert 10.-15. min i op til 2 timer. Inden udtagning af 2 ml prøve per gang, blev tilsvarende volumen N₂ injiceret i flasken, for at sikre overtryk og dermed undgå iltindtrængning. Efter udtag blev prøverne straks centrifugeret v. 12000 omdr/min. Supernatanten blev opbevaret på is indtil analyse (nitritbestemmelse ved diazotisering med sulfanilamid og kobling med N-(1-naphyl)-ethylendiamin, DS 223) eller frosset ned i de få tilfælde, hvor prøverne ikke kunne nås at blive analyseret samme dag, som forsøget blev udført.

2.3. Resultater

Målinger af nitrat i DN-filter ind -og udløb for hele prøveperioden ses i Figur 3.



Figur 2.3. Målinger af nitratkoncentration i ind -og udløb af DN-filter 1 og 2. "S" angiver slamudtag (af bundslam), der i 1. måleperiode var 2 l ca. månedligt, og i 2. måleperiode 1 l ca. ugentligt.

Opstartsperiode

Opstartsperioden blev relativ lang, idet der skete nogle ændringer/driftsforstyrrelser, som måtte genoprettes inden prøveudtagningen kunne blive retvisende for anlæggets drift. Dag 22 noteredes en anelse foderspild, som efterfølgende nåede op på 10-20 % foderspild på dag 25, 26, og 27. Derfor blev der indsat nye fisk i begge anlæg dag 28, for at forebygge evt. sygdom og yderligere foderspild. De kemiske målinger viste allerede en ubalance i foderomsætningen 7 dage forinden foderspildet visuelt blev registeret ved den daglige pasning. Således var ammoniumkoncentrationen dag 16 i hydrolysatet fra anlæg 2 næsten dobbelt så højt som i anlæg 1 eller øvrige tidligere målinger, som tegn på at proteinindholdet i slammet var usædvanligt højt. For at begge anlæg skulle starte fra samme udgangspunkt, blev hydrolyseslammet puljet og derpå delt ud i de 2 hydrolysebeholdere i forbindelse med at de nye fisk blev sat i anlæggene. Derfor ses også for anlæg 1 en kortvarig forhøjet ammoniumværdi i hydrolysatet dag 31 / 7. målepunkt (Figur 4).

I opstartsperioden blev en defekt kuglehane skyld i 3-500 l vand løb ud af anlæg 2, dag 11. For at kompensere for nitrattabet blev KNO₃ tilsat samt supplerende hanevand.

Pumpemønstret for kulstofstrømmen / slammet blev i løbet af opstartsperioden ændret fra kontinuerligt flow (med 92 ml/t) til 6 timers flow per dag (med 367 ml/t) fra hydrolysetank til DN-tank. Dette blev gjort for at sikre en stabil drift, idet det lave flow (og lille slangediameter) var årsag til mange driftsstop under opstarten ved kontinuert flow.

4 uger efter at de nye fisk blev sat ind, startedes 1. måleperiode.

Stofomsætninger

Nitrat-N

DN-filteret fjernede hovedparten (73 – 99 %) af nitraten i det behandlede afløbsvand fra fiskeanlægget (Figur 2.3). Selvom de to anlæg blev behandlet identisk, var der gennemgående et højere nitratindhold i afløbsvandet fra fiskeanlæg 2 til DN-filter; 8.4 % højere i 1. måleperiode og 21.6 % højere i 2. måleperiode (tabel 2.1). Effekten af hyppigere og øget slamudtag fra DN-filteret (reduktion af slamalder) i 2. måleperiode, betød i anlæg 1, at praktisk taget alt nitraten i det behandlede afløbsvand blev fjernet. Denne effekt ses ikke i anlæg 2, hvor der tværtimod blev målt en anelse nedsat relativ nitratfjernelse i 2. måleperiode. Den manglende effekt i anlæg 2 skyldtes formodentligt, at der blev taget for meget slam ud af filteret i 2. måleperiode, idet de målte specifikke denitrifikationshastigheder stort set er ens i de to anlægs filtre (tabel 2.1), men slammassen i anlæg 2 udgjorde kun 88 % af den i anlæg 1 målte. Parameteren "slamalder" målt gennemsnitligt til 16 ± 6 dage for anlæg 2 imod 22 ± 8 dage for anlæg 1 (tabel 2.3) i 2. måleperiode.

Nitrat-N var den kvantitativt største kvælstofkomponent i det behandlede anlægsvand. Dette ses i tabel 2.2, hvor nitrat-N fjernelsen er sammenstillet med fjernelsen af total-N (målt som summen af TAN, nitrit-N og nitrat-N).

Ammonium-N

Foderspildets relative store indflydelse på ammoniumbalancen er allerede nævnt i afsnittet om opstartsperioden og tydeligt illustreret i Figur 2.4.

TAN-indholdet i vandet fra fiskekaret blev målt til 0.23 ± 0.07 og 0.28 ± 0.07 mg TAN/l i henholdsvis anlæg 1 og 2 i løbet af forsøgsperioden (1. + 2. periode). Indløbsvandet til DN-filteret blev derimod målt til at indeholde 0.05 ± 0.03 og 0.07 ± 0.04 mg TAN/l for henholdsvis anlæg 1 og 2. Dette viser at nitrificerende bakterieflokkede i vandet omsatte TAN i N-balancetanken, i overensstemmelse med det relativt høje indhold af suspenderet stof i vandfasen samt tidligere omsætningskinetiske undersøgelser af fiskeanlæggene [10]. Proteinnedbrydningen i hydrolysetanken generede en betydelig TAN-mængde, hvorfor det beregnede indløb til DN-filteret blev 4.25 ± 0.81 og 4.32 ± 0.23 mg TAN/l for anlæg 1, i henholdsvis 1. og 2. måleperiode, og 3.75 ± 1.39 og 6.53 ± 3.17 TAN/l for anlæg 2, i henholdsvis 1. og 2. måleperiode. Den høje sidst målte TAN-værdi i anlæg 2 for hydrolysatet (Figur 2.4), antyder et (visuelt uregistreret) foderspild. Tendensen for TAN er en lille fjernelse over DN-filteret i forhold til indløbet med hydrolysat; 1.7 ± 1.1 og 0.7 ± 2.1 TAN/l for anlæg 1 i henholdsvis 1. og 2. måleperiode, og 1.8 ± 1.4 og 3.3 ± 2.8 TAN/l for anlæg 2 i henholdsvis 1. og 2. måleperiode.

I tabel 2.2 er TAN-indløbstal de målte i balancetanken, og derfor øger DN-filteret(/hydrolysatet) nettomålingerne af TAN over filteret.

Tabel 2.1. Nitrat-N fjernelse målt i de to forsøgsmåleperioder for de to RAS-anlæg, samt de målte specifikke denitrifikationshastigheder. I 1. måleperiode var der 7 og 4 målepunkter for henholdsvis nitrat- og slammassebestemmelser. I 2. Måleperiode var der 3 målepunkter for begge parametre. Prøveudtag per målepunkt var for henholdsvis nitrat- og slammassebestemmelser minimum 2 eller 3.

| | NO ₃ -N | | | | | Slammasse (M _x) | | Specifik DN-hastighed |
|----------------|--------------------|--------------|-------------|---------------|------|-----------------------------|------------------------------|--|
| | Indløb (mg/l) | Udløb (mg/l) | %-reduction | removal(mg/l) | mg/d | TVS, g/l | TVS, g reaktor ⁻¹ | mg N g ⁻¹ TVS d ⁻¹ |
| Anlæg 1 | | | | | | | | |
| 1. måleperiode | 110.4 ± 4.2 | 18.8 ± 7.9 | 83 ± 7 | 91.5 ± 6.8 | 5493 | 4.2 ± 0.6 | 360 | 15 |
| 2. måleperiode | 105.7 ± 2.5 | 1.0 ± 1.2 | 99 ± 1 | 104.7 ± 2.9 | 6283 | 3.2 ± 0.3 | 274 | 23 |
| Anlæg 2 | | | | | | | | |
| 1. måleperiode | 119.7 ± 4.1 | 24.8 ± 9.4 | 79 ± 8 | 95.0 ± 10.2 | 5698 | 4.1 ± 0.2 | 351 | 16 |
| 2. måleperiode | 128.6 ± 3.5 | 35.3 ± 8.8 | 73 ± 7 | 93.4 ± 9.8 | 5602 | 2.8 ± 0.6 | 241 | 23 |

Tabel 2.2. Oversigt over kvælstoffjernelse som nitrat-N og som total-N (ved addition af målte N-fraktioner) for de to DN-filtre.

| | NO ₃ -N (mg/l) | | | Σ N (TAN + NO ₃ -N + NO ₂ -N) (mg/l) | | |
|----------------|---------------------------|------------|-------------|--|-------------|-------------|
| | Indløb | Udløb | % Reduktion | Indløb | Udløb | % Reduktion |
| Anlæg 1 | | | | | | |
| 1.måleperiode | 110.4 ± 4.2 | 18.8 ± 7.9 | 83.0 ± 6.9 | 110.8 ± 4.1 | 23.4 ± 9.4 | 79.0 ± 8.2 |
| 2.måleperiode | 105.7 ± 2.5 | 1.0 ± 1.2 | 99.0 ± 1.1 | 106.0 ± 2.9 | 5.1 ± 1.7 | 95.1 ± 1.7 |
| Anlæg 2 | | | | | | |
| 1.måleperiode | 119.7 ± 4.1 | 24.8 ± 9.4 | 79.3 ± 7.8 | 120.2 ± 4.2 | 32.0 ± 13.7 | 73.4 ± 11.1 |
| 2.måleperiode | 128.6 ± 3.5 | 35.3 ± 8.8 | 72.6 ± 6.9 | 129.2 ± 3.3 | 51.5 ± 22.4 | 60.3 ± 16.7 |

Tabel 2.3. Målinger af total COD i de to forsøgsperioder i de to RAS-anlæg, samt deraf udregnet COD-reduktion, slamalder og forbrugt COD per fjernet nitrat-N. Flydeslam blev fjernet i 2. måleperiode og denne COD-mængde er skønnet ud fra en antagelse om at COD/TVS-forholdet

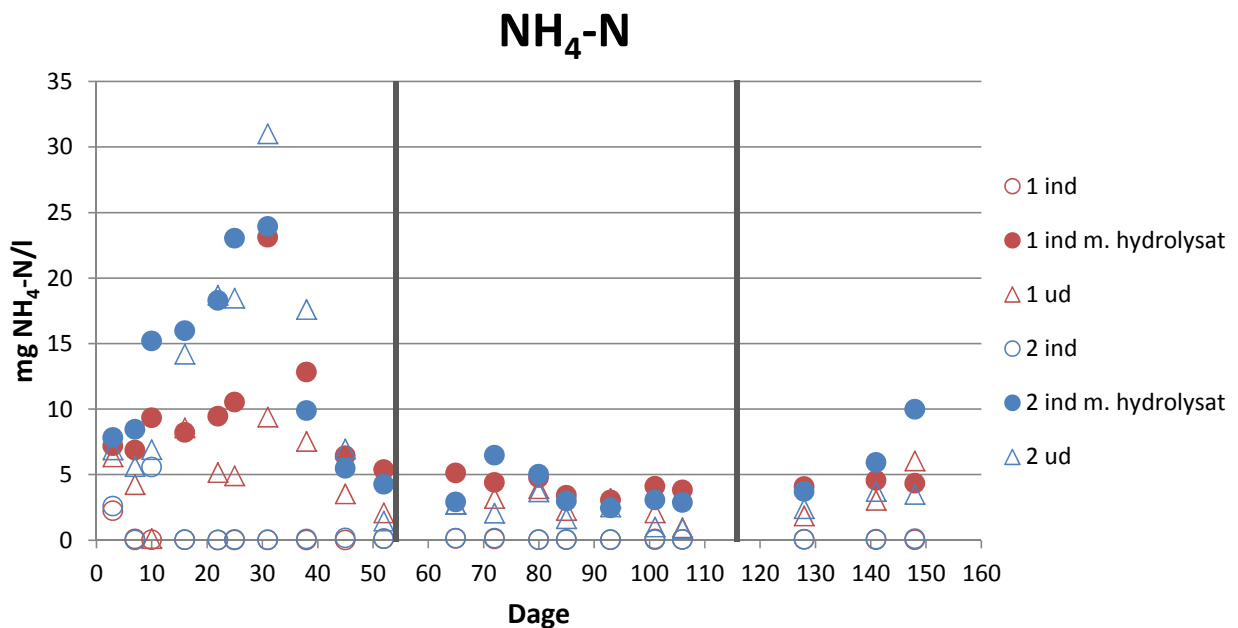
| | COD _T (mg/l) | | | COD _T (g/d) | | | % -Reduktion ² | Slamalder ³ (d) | Δ COD/ΔNO ₃ -N |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|----------|-------------------------|------------|-----------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | Indløb | Indløb + H ¹ | Udløb | Indløb + H ¹ | Udløb | Slamudtag | | | |
| Anlæg 1 | | | | | | | | | |
| 1. måleperiode | 141 ± 46 | 851 ± 108 | 139 ± 23 | 52.9 ± 6.7 | 8.7 ± 1.4 | 2.4 ± 0.3 | 79 ± 11 | 46 ± 9 | 7.8 ± 1.3 |
| 2. måleperiode | 191 ± 32 | 1090 ± 291 | 183 ± 94 | 67.8 ± 18.1 | 11.4 ± 5.9 | 5.8 ± 1.5 | 75 ± 20 | 22 ± 8 | 8.7 ± 3.6 |
| + flydeslamsudtag | | | | | | 10.7 | 59 | | |
| Anlæg 2 | | | | | | | | | |
| 1. måleperiode | 113 ± 18 | 883 ± 271 | 207 ± 69 | 54.9 ± 16.8 | 12.8 ± 4.3 | 2.6 ± 0.5 | 72 ± 22 | 32 ± 9 | 7.1 ± 2.5 |
| 2. måleperiode | 203 ± 37 | 1307 ± 180 | 217 ± 7 | 81.3 ± 11.2 | 13.5 ± 0.4 | 7.3 ± 0.9 | 74 ± 11 | 16 ± 6 | 11.7 ± 2.3 |
| + flydeslamsudtag | | | | | | 6.5 | 66 | | |

i

¹Indløb + Hydrolysatbidrag

²Reduktion: $(\text{COD}_{\text{indløb+H}} - \text{COD}_{\text{slamudtag}} - \text{COD}_{\text{udløb}}) / \text{COD}_{\text{indløb+H}} * 100\%$

³Slamalder: $\text{COD}_{\text{Mx}} / (\text{COD}_{\text{udløb}} + \text{COD}_{\text{slamudtag}})$; hvor Mx: slammassen i reaktoren



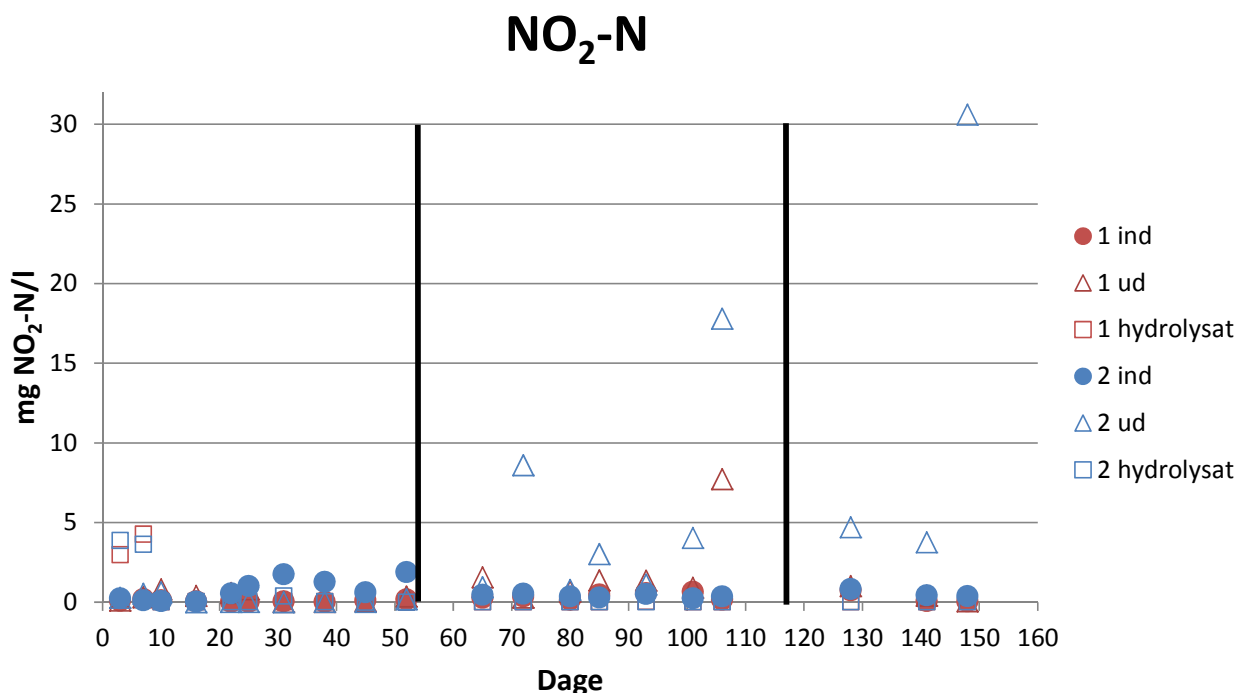
Figur 2.4. Målinger af TAN i indløb (ind), indløb med hydrolysat (beregnet koncentration som et døgn-gennemsnit) og udløb (ud) af DN-filer 1 og 2.

Nitrit-N

Indledningsvist blev 3 – 4 mg NO₂-N/l målt i hydrolysatet den første måleuge, men derefter målt kun høje nitritværdier i udløbsprøver fra DN-filer, og dette fortrinsvist i anlæg 2 (Figur 2.5). Høje nitritværdier kan være tegn på underskud af tilgængeligt kulstof for denitrifikationsprocessen [9]. De høje målinger for begge anlæg i slutningen af den 1. måleperiode skyldes højst sandsynligt netop ubalance i tilgængeligt kulstof/biomasse forholdet, idet der i ugen op til prøveudtaget var udtaget 2 l bundslam fra DN-filtrene.

Den stærkt forhøjede nitritmåling sidst i 2. måleperiode for anlæg 2, var sammenfaldende med at røreværket var faldet af motoren i dette DN-filter, og en årsagssammenhæng til ændret hydraulisk flow kan derfor ikke udelukkes. Denne høje værdi bevirker endvidere at total-N fjernelse i 2. måleperiode for DN-filter 2 var noget lavere end forventet ud fra nitrat-tal (tabel 2.2).

Det samlede billede er, at anlæg 2 adskilte sig fra anlæg 1 ved at udvise relativ ustabil drift med relativt høje og svingende nitritværdier i udløbet fra DN-filteret.



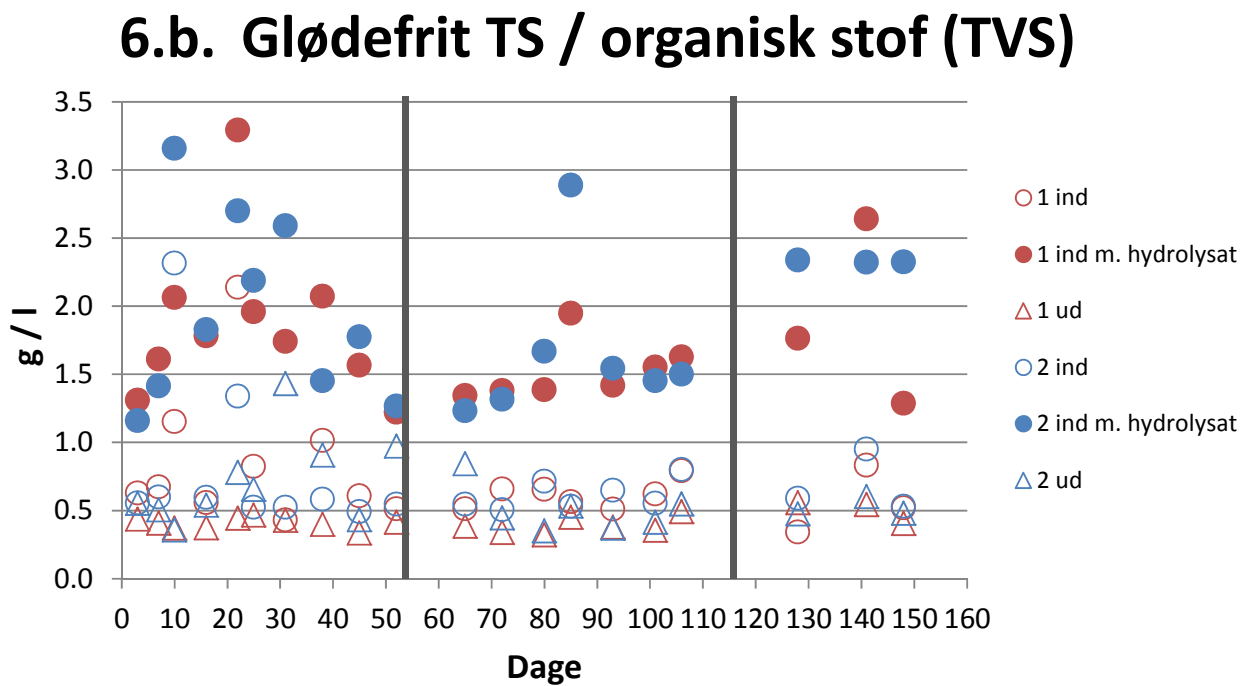
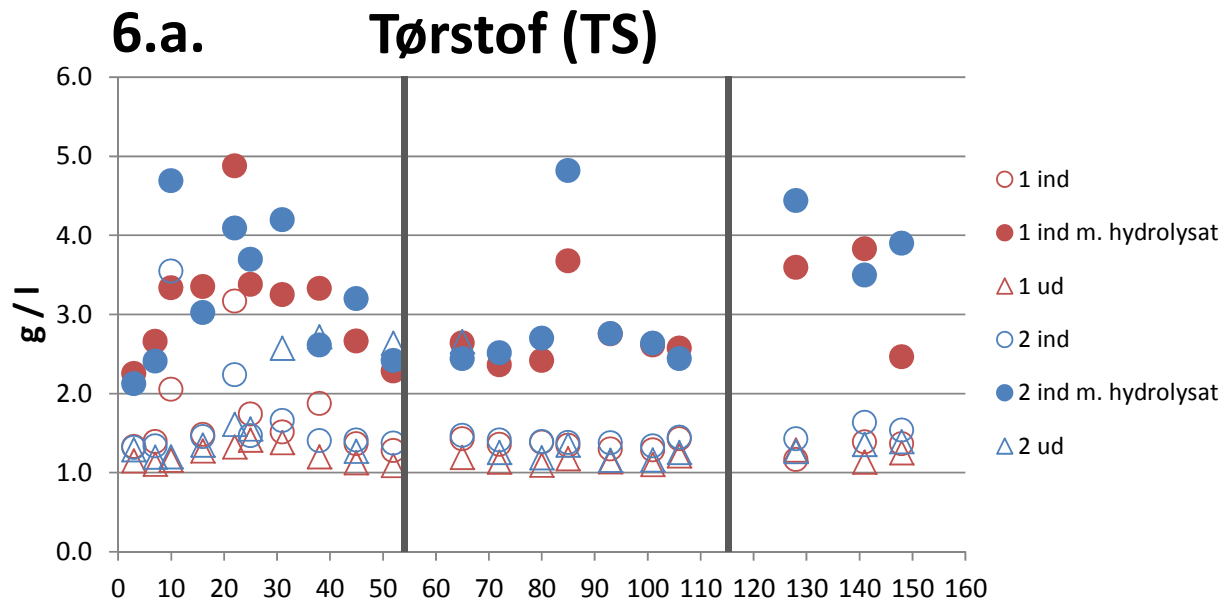
Figur 2.5. Målinger af nitrit-N i indløb (ind), hydrolysat, og udløb (ud) af DN-filter 1 og 2.

Organisk stof/COD

Målinger af COD og tørstof/organisk stof i måleperioderne ses af figurene 2.6a-6d. Både koncentrationen målt i indløb/balancetank samt den samlede (indløb med hydrolysat) beregnede koncentration er angivet i figurene, og viser at det som forventet er hydrolysatet, som bidrager med COD/organisk stof. Tørstof- og organisk stof-målingerne viser, at udløbet fra DN-filteret samlet set var det målepunkt med lavest stofkoncentration, om end forskellen til indløb var lille (Figur 2.6a og 2.6b). Målingerne for total COD (Figur 2.6c) viser ingen forskel på ind- og udløbsprøver (med undtagelse af anlæg 2 i 1. måleperiode), dvs. overordnet set fungerede DN-filteret godt mht. tilbageholdelse af stof. Af den opløste COD fraktion (Figur 2.6d) ses en lidt højere udløbsværdi end balancetanksindløbsværdi, indikerende at ikke alt opløst COD var biotilgængeligt eller forbrugt mikrobiologisk i DN-filteret.

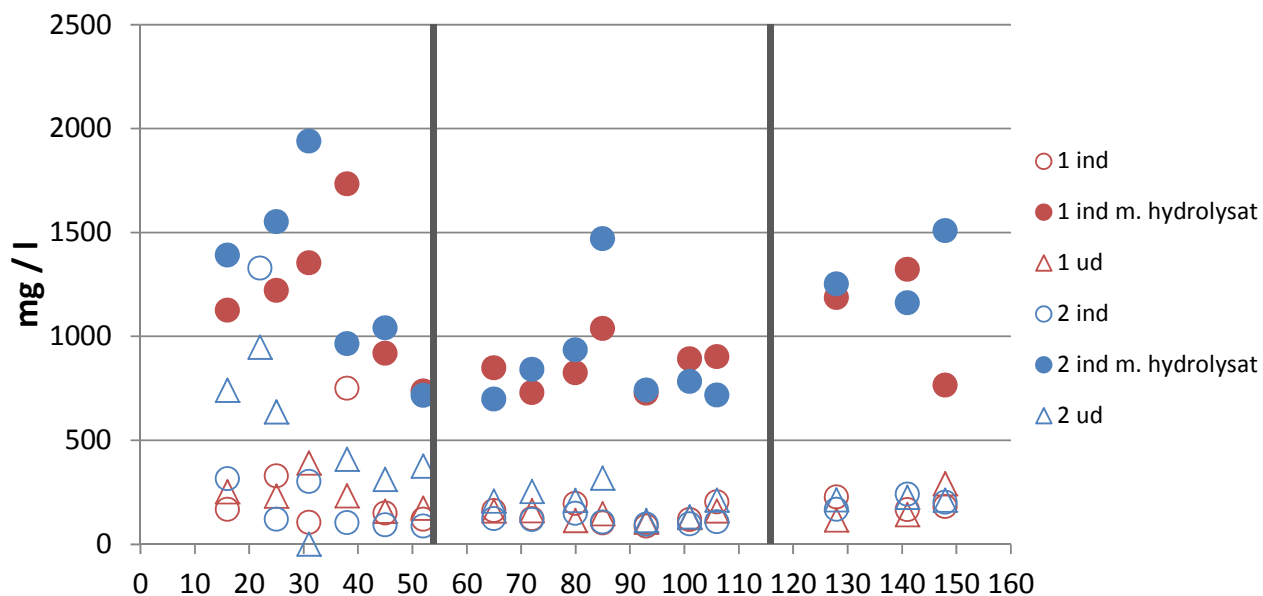
Anlægget reducerede COD-indholdet i udløbet med op til 79 % (tabel 2.3) pga. oxidation til CO₂, evt. CH₄, og stoftilbageholdelse i filteret. Det øgede slamudtag i 2. måleperiode halvede slamalderen for begge filtre (tabel 2.3). Pga. større stoftab fra filter 2, var den gennemsnitlige slamalder ca. 30 % lavere for filter 2 end filter 1 (i begge måleperioder).

Der ses en svag tendens til opkoncentrering af stof i både RAS-system og hydrolysebeholder med tiden (tabel 2.3, Figur 2.6a, 2.6b, 2.6c), idet indløb samt indløb med hydrolysat er højere i den anden måleperiode end den første. Denne forskel er dog ikke signifikant (t-test) med undtagelse af anlæg 2's indløbsværdier.

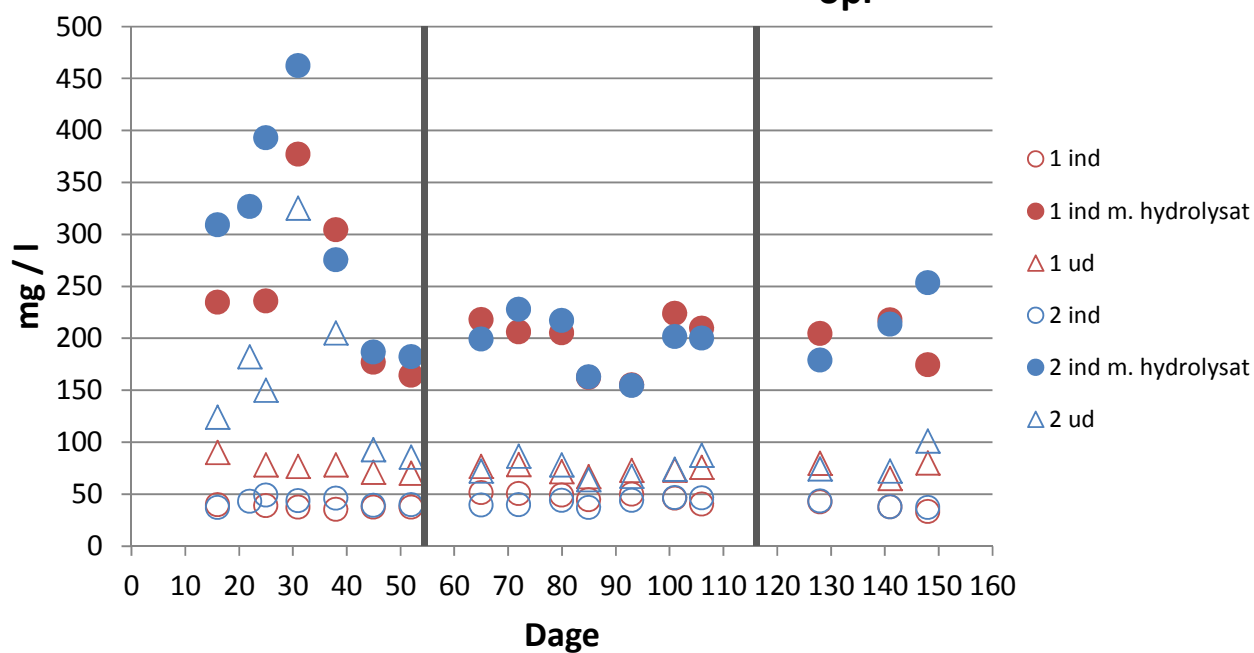


Figur 2.6.a. Målinger af tørstof (TS) og 6b. Glødefrit TS / organisk stof igennem forsøgsperioderne for de to filtre.

6.c. Total COD (tCOD)



6.d. Opløst COD (COD_{opl})

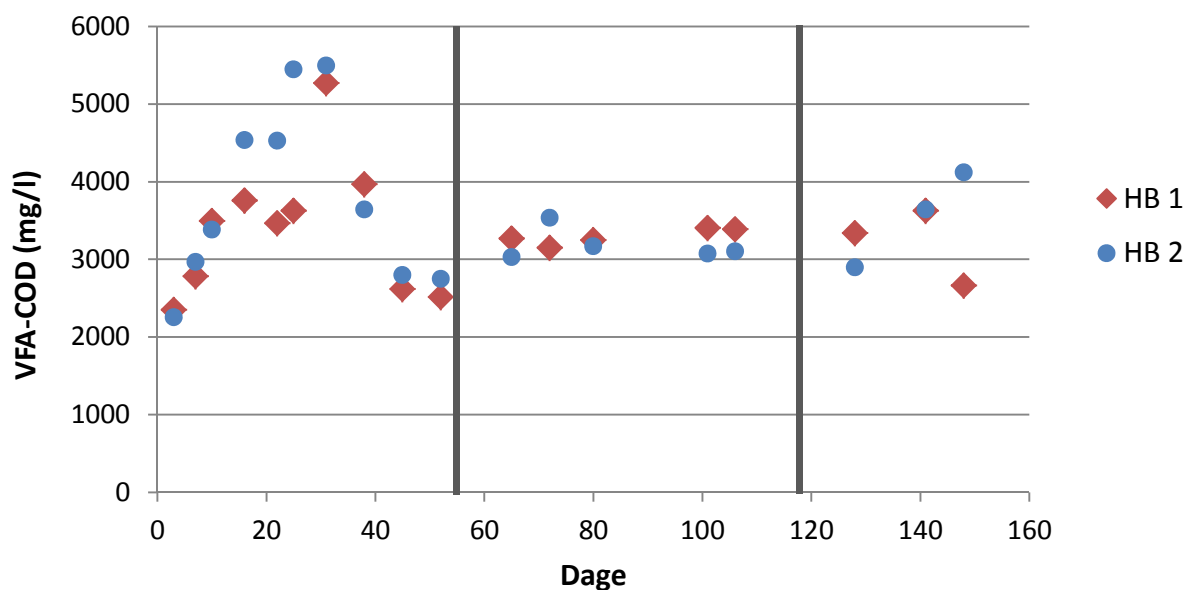


Figur 2.6b. Målinger af total COD (COD_T) og 6c. Opløst COD (COD_{opl}) igennem forsøgsperioderne for de to filtre.

Hydrolyse

Den 5 dage lange hydrolyseproces bidrog umiddelbart med 74-76 % af det letomsættelige VFA-COD i forhold til VFA-indholdet i fækalieopsamlingsbeholderen dag 0 (tabel 2.4). Det generede VFA (beregnet i COD-enheder) udgjorde 16 – 17 % af det totale COD-indhold opsamlet i fækaliebeholderen, og udgjorde 73 – 74 % af den opløste COD-mængde i hydrolysebeholderen. Målingerne af VFA-indholdet i hydrolysebeholderen igennem måleperioderne er vist i Figur 2.7.

VFA produktion i hydrolysebeholder



Figur 2.7. Produktion af "volatile fatty acids" (VFA) i COD-enheder. Målingerne er fra grabsamples / "øjebliksprøver" udtaget fra de to hydrolysebeholdere (HB) igennem forsøgsperioderne.

Flydeslam

I opstartsperioden opstod et afløbsproblem fra DN-filter 1, som resulterede i et overløb af en umålt mængde fortrinsvist flydeslam (20 dage inden 1. måleperiode). Men bestemmelserne af slammassen i begge filtre i 1. måleperiode (tabel 2.1) tyder ikke på at tømningen af flydelaget har haft effekt på anlæg 1 i forhold til 2.

I 2. måleperiode blev flydelaget fjernet af 2 omgange (dag 113 og 128), for at forhindre evt. forstoppelse af udløbsrør og dermed ukontrolleret overløb. Flydelaget fjernet i 2. periode summerede op til ca. 294 og 184 g TVS for henholdsvis DN-filter 1 og 2. Under antagelse af at COD/TVS forholdet målt for bundslam (n=13) også afspejler forholdet for flydeslam (ikke undersøgt), kan COD-indholdet i det fjernede flydeslam beregnes til 10.7 g COD/d og 6.5 g COD/d for henholdsvis DN-filter 1 og 2. Da disse COD-tal er beregnede og ikke målte, som de øvrige værdier, vises de separat i tabel 2.3. Når flydelagstømningen udelukkende henføres til 2. måleperiode ved den gennemsnitlige beregning, falder den samlede COD-reduktion i filtrene til 59 og 66 % for henholdsvis DN-filter 1 og 2 (tabel 2.3). Såfremt tømningen var beregnet som et gennemsnit for hele måleperioden (4.7 g (DN-1) og 2.9 g (DN-2) COD/d) ville den beregnede COD-reduktion med flydeslamstømning stige til 68 % (DN-1) og 71 % (DN-2).

Tabel 2.4. Målinger af total COD, VFA (letomsætteligt COD) og opløst COD i fækalieopsamlingsbeholder og hydrolysebeholder for de to anlæg.

| | Anlæg 1 | Anlæg 2 | n* |
|----------------------------------|--------------|--------------|-----|
| Fækalieopsamlingsbeholder | | | |
| COD _T (mg/l) | 20067 ± 1699 | | 9 |
| VFA-COD (mg/l) | 863 ± 98 | 785 ± 122 | 4;3 |
| Hydrolysebeholder | | | |
| VFA-COD (mg/l) | 3260 ± 280 | 3321 ± 411 | 8 |
| COD _{opl} | 4383 ± 701 | 4554 ± 878 | 10 |
| COD _T (mg/l) | 21870 ± 5368 | 23233 ± 6972 | 10 |

*Antal prøvedage, fordelt over begge måleperioder

Denitrifikationspotential-målinger

I hver måleperiode blev der udført to målinger af denitrifikationspotential i laboratoriet for begge filtre (tabel 2.5a og 2.5b). I 1. måleperiode målt en omsætning på 68 ± 0.4 (n=3) og 64 ± 10.7 (n=4) mg N/g TVS/d for henholdsvis filter 1 (tabel 2.5a) og filter 2 (tabel 2.5b). I 2. måleperiode målt 247 ± 36 (n=9) og 294 ± 94 (n=9) mg N/g TVS/d for henholdsvis filter 1 og filter 2. Dvs. en faktor 3.6 – 4.6 højere aktivitet målt i den 2. måleperiode.

For at have C-substrat nok til flere replikater, blev natriumacetat tilsat som substrat i 2. forsøgsperiode. Både acetat og hydrolysat blev afprøvet i samme forsøg (2. forsøg i 2. forsøgsperiode), og viste ikke stor afvigelse i effekt. Ligeledes blev nitrat substitueret med nitrit som N-kilde i ovennævnte forsøg - mest for at eftervise at den høje omsætningsrate ikke skyldes nitritoxidation i forbindelse med prøveudtagning eller lign. Den høje omsætningsrate fra 1. forsøg i 2. periode blev dog bekræftet også ved 2. måling. Nitritomsætnings-raten her, blev målt som funktion af nitrattilsætningen, dvs. ikke som selvstændig spike. Ved den summerede opgørelse af denitrifikationspotential er der kun medtaget målinger baseret på nitritværdier, for at kunne sammenligne de to perioder indbyrdes (samme substrat).

Fisk

Foderkonverteringen (foder/biomasse) blev målt til ca. 1.27, hvilket skal ses i lyset af, at det var relativt store fisk, som blev holdt i forsøgsperioden, og vækstoptimering ikke var et fokuspunkt for forsøgene.

Tabel 2.5a. Denitrifikationspotentialemålinger i laboratoriet for DN-filter 1.

| | Prøve | | Hastighed (mg/N/min) | C-substrat | N-substrat | TVS (g/l) | Vol. (l) | Specifik N-fjernelsesrate | Gennemsnit | n |
|------------|---------|---|----------------------|--------------------------------|-------------------------|-----------|----------|---------------------------|---------------------|----------|
| 1. periode | Dag 72 | a | 0.032 | hydrolysat | NO ₂ -N | 1.68 | 0.4 | 68.0 | 68.0 | 1 |
| | Dag 102 | a | 0.029 | hydrolysat | NO ₂ -N | 1.21 | 0.4 | 68.4 | 68.0 ± 0.5 | 2 |
| | Dag 102 | b | 0.029 | hydrolysat | NO ₂ -N | 1.21 | 0.4 | 67.6 | | |
| | | | | hydrolysat | NO₂-N | | | | 68.0 ± 0.4 | 3 |
| 2. periode | Dag 129 | a | 0.105 | acetat | NO ₂ -N | 0.70 | 1.0 | 211.6 | | |
| | Dag 129 | b | 0.109 | acetat | NO ₂ -N | 0.69 | 1.0 | 224.3 | 218.1 ± 6.4 | 3 |
| | Dag 129 | c | 0.093 | acetat | NO ₂ -N | 0.60 | 1.0 | 218.5 | | |
| | Dag 141 | a | 0.270 | acetat | NO ₃ -N | 1.31 | 1.0 | 297.6 | | |
| | Dag 141 | b | 0.240 | acetat | NO ₃ -N | 1.26 | 1.0 | 273.7 | 311.8 ± 46.8 | 3 |
| | Dag 141 | c | 0.325 | acetat | NO ₃ -N | 1.29 | 1.0 | 364.1 | | |
| | Dag 141 | a | 0.331 | hydrolysat | NO ₃ -N | 1.31 | 1.0 | 364.3 | | |
| | Dag 141 | b | 0.327 | hydrolysat | NO ₃ -N | 1.26 | 1.0 | 373.7 | 371.4 ± 6.2 | 3 |
| | Dag 141 | c | 0.336 | hydrolysat | NO ₃ -N | 1.29 | 1.0 | 376.2 | | |
| | Dag 141 | a | 0.267 | acetat | NO ₂ -N | 1.31 | 1.0 | 293.9 | | |
| | Dag 141 | b | 0.253 | acetat | NO ₂ -N | 1.26 | 1.0 | 289.6 | 293.4 ± 3.5 | 3 |
| | Dag 141 | c | 0.265 | acetat | NO ₂ -N | 1.29 | 1.0 | 296.6 | | |
| | Dag 141 | a | 0.218 | hydrolysat | NO ₂ -N | 1.31 | 1.0 | 240.1 | | |
| | Dag 141 | b | 0.198 | hydrolysat | NO ₂ -N | 1.26 | 1.0 | 226.3 | 228.4 ± 10.8 | 3 |
| | Dag 141 | c | 0.196 | hydrolysat | NO ₂ -N | 1.29 | 1.0 | 218.8 | | |
| | | | | hydrolysat + acetat | NO₂-N | | | | 246.6 ± 35.9 | 9 |

Tabel 2.5b. Denitrifikationspotentialmålinger i laboratoriet for DN-filter 2.

| | Prøve | | Hastighed (mg/N/min) | C-substrat | N-substrat | TVS (g/l) | Vol. (l) | Specifik N-fjernelsesrate | Gennemsnit | n |
|------------|---------|---|----------------------|-------------------|----------------------------|-------------------------|----------|---------------------------|--------------------|---------------------|
| 1. periode | Dag 72 | a | 0.023 | hydrolysat | NO ₂ -N | 1.61 | 0.4 | 52.0 | 52.0 | 1 |
| | Dag 80 | a | 0.023 | hydrolysat | NO ₂ -N | 1.32 | 0.4 | 64.0 | | |
| | Dag 80 | b | 0.031 | | | 1.45 | 0.4 | 77.9 | 70.9 ± 9.8 | 2 |
| | Dag 102 | a | 0.024 | hydrolysat | NO ₂ -N | 1.09 | 0.5 | 62.1 | | |
| | | | | hydrolysat | NO₂-N | | | | 64.0 ± 10.7 | 4 |
| 2. periode | Dag 129 | a | 0.105 | acetat | NO ₂ -N | 0.63 | 0.5 | 414.4 | | |
| | Dag 129 | b | 0.109 | acetat | NO ₂ -N | 0.54 | 0.5 | 425.8 | 418.6 ± 6.3 | 3 |
| | Dag 129 | c | 0.093 | acetat | NO ₂ -N | 0.55 | 0.5 | 415.5 | | |
| | Dag 141 | a | 0.270 | acetat | NO ₃ -N | 1.01 | 1.0 | 342.8 | | |
| | Dag 141 | b | 0.240 | acetat | NO ₃ -N | 1.11 | 1.0 | 301.1 | 318.0 ± 21.9 | 3 |
| | Dag 141 | c | 0.325 | acetat | NO ₃ -N | 1.05 | 1.0 | 310.2 | | |
| | Dag 141 | a | 0.331 | hydrolysat | NO ₃ -N | 1.01 | 1.0 | 309.8 | | |
| | Dag 141 | b | 0.327 | hydrolysat | NO ₃ -N | 1.11 | 1.0 | 338.1 | 322.0 ± 14.5 | 3 |
| | Dag 141 | c | 0.336 | hydrolysat | NO ₃ -N | 1.05 | 1.0 | 318.2 | | |
| | Dag 141 | a | 0.267 | acetat | NO ₂ -N | 1.01 | 1.0 | 249.5 | | |
| | Dag 141 | b | 0.253 | acetat | NO ₂ -N | 1.11 | 1.0 | 234.6 | 242.2 ± 7.5 | 3 |
| | Dag 141 | c | 0.265 | acetat | NO ₂ -N | 1.05 | 1.0 | 242.6 | | |
| | Dag 141 | a | 0.218 | hydrolysat | NO ₂ -N | 1.01 | 1.0 | 230.1 | | |
| | Dag 141 | b | 0.198 | hydrolysat | NO ₂ -N | 1.11 | 1.0 | 204.0 | 221.1 ± 14.8 | 3 |
| | Dag 141 | c | 0.196 | hydrolysat | NO ₂ -N | 1.05 | 1.0 | 229.2 | | |
| | | | | | hydrolysat + acetat | NO₂-N | | | | 294.0 ± 94.3 |

2.4. Diskussion

N-fjernelse

Forsøgene viste, at op til 99 % nitratfjernelse i den behandlede vandmængde kunne opnås ved brug af fiskenes egne fækalier som kulstofkilde til denitrifikationsprocessen. I den anvendte forsøgsopstilling løb 25 % af det dagligt udskiftede vand dog i overløbet udenom DN-filretet (20 ud af 80 l), hvilket er vigtigt at pointere, idet den samlede fjernelse reelt set således udgør knap 75 %. På den anden side er det uvist om fjernelsen reelt kunne være blevet højere, hvis forsøgsopstillingen kunne have behandlet en større vandmængde.

Det akkumulerede højere nitratindhold i anlægsvandet fra anlæg 2 i forhold til anlæg 1 (Figur 2.3) kan skyldes utilsigtet *in-situ* denitrifikation i anlæg 1, eller en ubevidst højere vandudskiftningsprocent i anlæg 1 på trods af, at den samme vandmålebeholder blev anvendt til det daglige vandskifte i begge anlæg.

Hypotesen om øget aktivitet ved nedsat slamalder pga. mere aktive bakterier blev bekræftet ved forsøgene. Den specifikke DN-hastighed steg fra 15-16 til 23 mg N/g TVS/d i filtrerne, og fra 64-68 til 247-294 mg N/g TVS/d i laboratorieforsøg. Hvorfor stigningen målt ved laboratorieforsøg var så markant højere end direkte målt i filtrerne, kan dels skyldes bedre hydrauliske forhold for substratdiffusion i den fuldt omrørte laboratorief flaske, samt substratbegrænsning mht. letomsætteligt COD i filtrerne i forhold til laboratoriet, hvor COD udelukkende blev tilsat i form af sterilfiltreret hydrolysat eller acetat.

Årsagen til at en aktivitetsstigning for filter 2 ikke kunne genfindes i absolutte målte værdier (tabel 2.1) skyldtes uens slamkoncentrationer / slamalder i filtrerne. Metoden til slamudtag (fra bunden, udtaget efter bundfældning) på volumenbasis var derfor ikke velegnet, pga. uens tørstofindhold i udtagne prøver, og burde derfor standardiseres fremadrettet. Enten ved udtag fra hydraulisk ens omrørte beholdere (med kendt/ens tørstof-indhold) eller efterregulering på baggrund af tørstofmålinger.

Slamalder-hypotesen blev opstillet ud fra kendt viden om vigtigheden af substrat:bakterieforhold som driftsparameter styrende for procesaktivitet i aktiv-slamanlæg [11]. DN-filtrerne blev ikke drevet som et aktiv-slamanlæg, men som slamtæppeanlæg, hvor yderligere nedbrydning af fækalie-slam (udover det i HB opnåede) genererede letomsætteligt COD til denitrifikationsprocessen. Dvs. slamkoncentrationen målt i filtrerne var både udtryk for bakterie(flokke)-biomasse samt delvist også substrat, hvilket gør det optimale substrat:bakterieforhold relativt anlægsspecifikt. Såfremt hydrolysens bidrag af VFA-COD var det eneste tilgængelige letomsættelige COD bakterierne kunne bruge til at omsætte nitrat, kan det (urealistiske) VFA-COD/NO₃-N forhold beregnes til kun 1.3. Dette viser, at yderligere substrat blev genereret i selve DN-filretet. Det er endvidere muligt, at autotrofe denitrifikationsprocesser evt. også bidrager [9] i mindre omfang, men dette er ikke kvantificeret i forsøget.

Slamreduktion

Ved tilbageholdelse af slammet i DN-filtrene blev en COD-reduktion på 72 – 79 % opnået uden medtagelse af flydeslams-tømning (tabel 2.3). Såfremt den estimerede flydelagstømning blev indregnet (som fjernet COD) ville reduktionen dog for 2. periode blive reduceret til 59 og 66 % for henholdsvis filter 1 og 2. Fjernelsen af stof ved flydelagstømning havde ingen betydning for det forhold, at slammassen i filter 2 var lavere end i 1, fordi mere flydelagsslam blev fjernet fra DN-filter 1 end 2. Specifikke anlægsforskelle må være årsagen til, at der løb mere stof ud af filter 2 i forhold til filter 1.

Hydrolysatets COD-bidrag blev beregnet på baggrund af dagligt flow og en grab-sample /"øjeblikssprøve" udtaget fra hydrolysebeholderen. Denne prøveudtagning giver noget større usikkerhed på tallet, idet omrøringen i udtagningssituationen ikke har været identisk (men dog omrørt) for alle prøver. Hvis det forbrugte COD per reduceret nitrat-N ($\Delta \text{COD} / \Delta \text{NO}_3\text{-N}$) blev udregnet på baggrund af det i perioden gennemsnitlige fækaliebeholder COD_T indhold (tabel 2.3) samt målte COD_T indløbskoncentrationer, - i stedet for de målte "øjeblikssprøve"-koncentrationer (samt målte COD_T indløbskoncentrationer) der ligger til grund for tallene angivet i tabel 2.3, - bliver forholdet ikke så spredt (for filter 2) som angivet i tabellen. $\Delta \text{COD} / \Delta \text{NO}_3\text{-N}$ bliver da 8.0 og 7.0 for anlæg 1, og 6.7 og 7.6 for anlæg 2, i henholdsvis 1. måleperiode og 2. måleperiode.

Den relativt store variation på COD_T målingerne betyder også, at der ikke ses nogen signifikant forskel på COD-reduktionen imellem filter 1 og 2, selvom den gennemsnitlige slamalder i filter 1 er ca. dobbelt så høj som filter 2.

Den høje COD-reduktion kunne indikere, at der udover CO_2 også blev produceret metan i DN-filteret, som potentielt kunne opsamles og bruges. Fra undersøgelser på et laksesmoltanlæg blev det beregnet, at den producerede biogas kunne dække 2 – 4 % af anlæggets energibehov [12,13]. Foderspild har naturligvis stor indflydelse på stofkoncentrationerne i systemet, hvilket tydeligt blev illustreret i opstartsfasen (Figur 2.4 og 2.6d). Derfor blev det besluttet at forekommende foderspild ikke skulle forstyrre systemet i forsøgsperioderne, og de få dage hvor foderspild blev konstateret (dag 71, 72, 73, og 79 i anlæg 2 (1. måleperiode)) blev det foderfrie slam fra anlæg 1 fordelt ligeligt imellem de 2 anlæg. Dvs. målingerne repræsenterer et "worst case" / underforsyning af stof frem for øget stofbidrag fra foderspild. Da foderspild kan forekomme i en praktisk produktion, vil betingelserne for at drive denitrifikation med internt kulstof formodentligt være endnu bedre, end hvad de her præsenterede data viser.

Perspektiver

Resultaterne af dette arbejde peger på, at afløbsstrømmene fra dambrug godt kunne kombineres og behandles mere effektivt med henblik på at reducere nitratindholdet samt mængden af organisk stof, der eksporteres eller afledes fra dambrug til vandløb.

Af mere specifikke forhold, som burde efterprøves nærmere på baggrund af forsøgene her, er optimering af de hydrauliske forhold i DN-filteret for at øge proceshastighed, samt effekten af at inkludere bæremedie til tilbageholdelse af stof i filtrene for evt. opnåelse af mere ensartede stofkoncentrationer i udløbsstrømmen.

Konklusion

Forsøgene med end-of-pipe denitrifikation (DN) viste et betydeligt potentiale for at reducere nitratindholdet i udløbet fra den undersøgte anlægstype. Reduktionen af nitrat i det behandlede vand blev målt til 73 – 99 %. I forsøgene behandlede dog kun 75 % af den vandmængde der reelt udledtes fra fiskeanlæggene. Anvendelsen af fækalieslammet som kulstofkilde til DN-processen medførte samtidigt en 72 – 79 % COD slamreduktion fra anlægget.

Forsøgene viste endvidere, at en halvering af slamalderen i DN-filteret bevirkede en stigning i den specifikke DN-hastighed fra 15-16 til 23 mg N/g TVS/d.

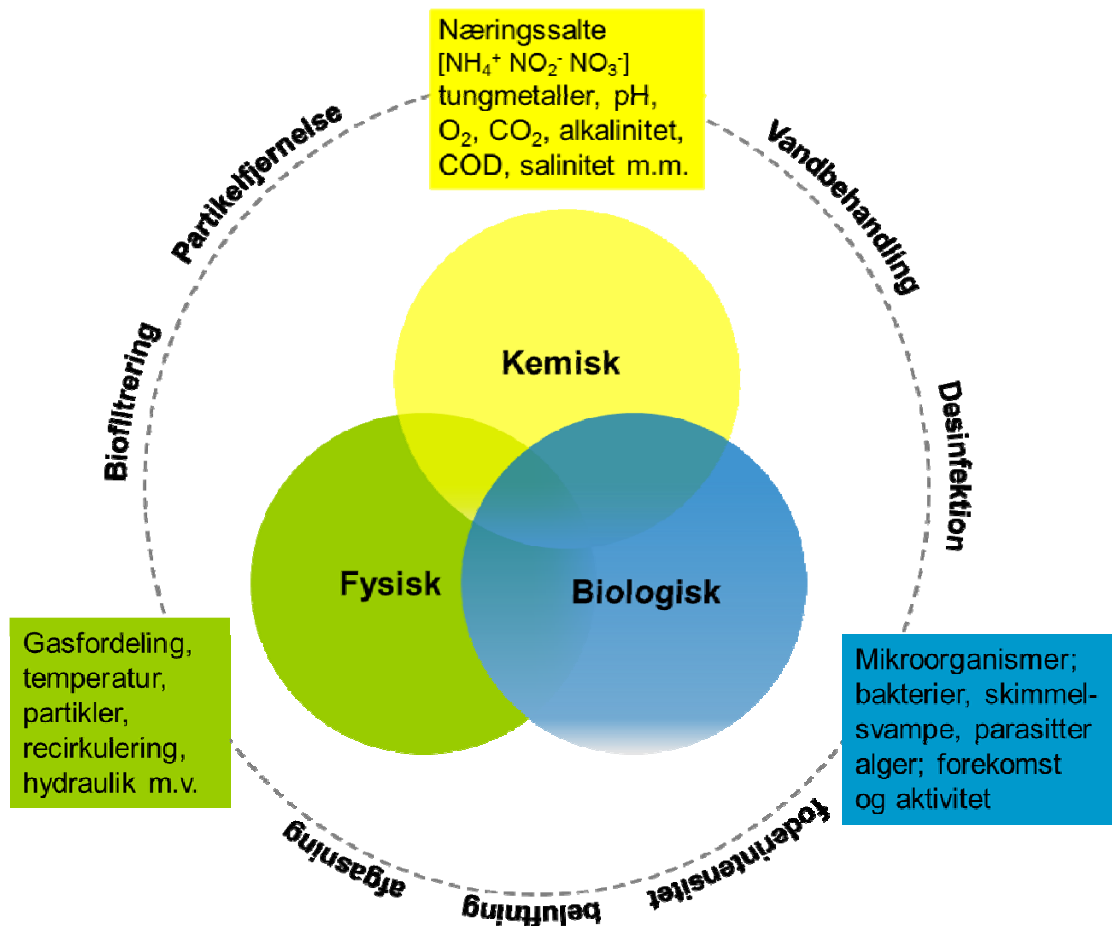
2.5 Referencer

1. Svendsen, L.M., Sortkjær, O., Ovesen, N.B., Skriver, J., Larsen, S.E., Bouttrup, S., Pedersen, P.B., Rasmussen, R.S., Dalsgaard, A.J.T., Suhr, K.I. 2008. Modeldambrug under forsøgsordningen – Faglig slutrapport for "Måle- og dokumentationsprojekt for modeldambrug. DTU Aqua-rapport nr. 193-08.
2. Henze, M., Harremoës, P., la Cour Jansen, J., Arvin, E. 1997. Wastewater Treatment – Biological and Chemical Processes. 2nd ed. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York.
3. Gelfand, I., Barak, Y., Even-Chen, Z., Cytryn, E., van Rijn, J. 2003. A novel zero discharge intensive seawater recirculating system for the culture of marine fish. *Journal of the World Aquaculture Society*, 34 (3), 344-358.
4. Shnel, N., Barak, Y., Ezer, T., Dafni, Z., van Rijn, J. 2002. Design and performance of a zero-discharge Tilapia recirculating system. *Aquacultural Engineering*, 26, 191-203.
5. Martins, C.I.M., Ochola, D., Ende, S.S.W., Eding, E.H., Verreth, J.A.J. 2009. Is growth retardation present in Nile tilapia *Oreochromis niloticus* cultured in low water exchange recirculating aquaculture systems? *Aquaculture* 298, 43-50.
6. Tal, Y., Schreier, H.J., Sowers, K.R., Stubblefield, J.D., Place, A.R., Zohar, Y. 2009. Environmentally sustainable land-based marine aquaculture. *Aquaculture* 286, 28-35.
7. Klas, S., Mozes, N., Lahav, O. 2006. A conceptual, stoichiometry-based model for single-sludge denitrification in recirculating aquaculture systems. *Aquaculture* 259, 328-341.
8. Klas, S., Mozes, N., Lahav, O. 2006. Development of a single-sludge denitrification method for nitrate removal from RAS effluents: Lab-scale results vs. model prediction. *Aquaculture* 259, 342-353.
9. Van Rijn, J., Tal, Y., Schreier, H. J. 2006. Denitrification in recirculating systems: Theory and applications. *Aquacultural Engineering* 34, 364-376.
10. Pedersen, L.-F., Suhr, K.I., Dalsgaard, J., Pedersen, P.B., Arvin, E. 2012. Effects of feed loading on nitrogen balances and fish performance in replicated recirculating aquaculture systems. *Aquaculture* 338, 237-245.
11. Mishoe, G.L. F/M ratio and the operation of an activated sludge process. *Florida Water Resources Journal* 3, 20-21.
12. Gebauer, R. 2004. Mesophilic anaerobic treatment of sludge from saline fish farm effluents with biogas production. *Bioresource Technology* 93, 155-167.
13. Gebauer, R., Eikebrokk, B. 2006. Mesophilic anaerobic treatment of sludge from salmon smolt hatching. *Bioresource Technology* 97, 2389-2401.

3. Vandrensning og vandkvalitet

3.1. Indledning – vandkvalitet og behovet for vandbehandling

Genanvendelsen af vand i akvakulturanlæg forudsætter interne rensforanstaltninger så uønskede affaldsprodukter som ammoniak og organisk materiale ikke ophobes. Vandkvaliteten er foruden en række kemiske og fysiske parametre også karakteriseret af vandfasens mikrobielle sammensætning – vandets biologiske vandkvalitet. Den biologiske vandkvalitet er et resultat af anlæggets drift og indretning, eksempelvis fodringsintensitet, foderomsætning, vandskifte og effektiviteten af anlæggets renskomponenter. Der kan være situationer hvor der opstår behov for kontrol af uønskede mikroorganismer i vandfasen, herunder bakterier, skimmelsvampe, alger eller parasitter.



Figur 3.1. Vandkvalitet i akvakulturanlæg påvirkes af en række faktorer og kan måles på mange forskellige måder.

Kontrol af vandkvalitet

I visse intensive recirkulerede anlæg anvendes kontinuerlig teknisk desinfektion i form af UV bestråling eventuelt sammen med ozon. Teknologien er velkendt men også forbundet med betydelige investerings og driftsmæssige omkostninger, høje krav til vandkvalitet og benyttes ikke på de danske Model dambrug. Anvendelsesmæssige perspektiver for UV og ozon i åbne danske akvakulturanlæg er for nyligt gennemgået grundigt (DHI, 2012). I rapporten konkluderes blandt andet at den økonomisk mest forsvarlige fremgangsmåde vil være at forbedre vandkvaliteten yderligere (ved mekanisk filtrering) før man tager næste skridt og investerer i UV og ozon anlæg til behandling af vandet.

Mikrobiologisk vandkvalitet i akvakultur anlæg kan være komplekst og vanskelig at vurdere. Vandkvaliteten er et produkt af antallet og sammensætningen af mikroorganismer og deres biologiske aktivitet, og følger som regel tilstedeværelsen af organisk materiale. Et højt kimindhold er ikke nødvendigvis er dårligt hvis de tilstedeværende mikroorganismer ikke er fiskepatogene og de kemiske vandkvalitetsparametre er i orden.

Der er forskellige metoder til kvalitative og kvantitative bestemmelser af bakterier i akvakulturvand. Der er snævre specifikke metoder til mere indikative mål hver med sine ulemper og egnethed. Metoderne kan i princippet anvendes til at vurdere effekten af en given vandbehandling ved at måle forskel i vandprøvernes mikrobielle aktivitet før og efter behandling (eks. kemisk eller teknisk desinfektion).

Udfordringen ved bestemmelse af rense- og desinfektionseffektivitet i recirkulerede anlæg er imidlertid anlæggenes lange opholdstid og ineffektive fjernelse af mikropartikler. Såfremt de ødelagte, lyserede bakterier ikke fjernes fra vandfasen fungerer de som substrat for ny snarlig mikrobiel vækst og fører derved ikke til en de facto reduktion. Der ligger således et behov for mekanisk fjernelse af systemets substrat eller "mikrobielle madpakke" (Martin Vestergård og Morten Miller, *pers. komm.*) for at opnå optimal desinfektion og kontrol af mikrobiel forekomst i systemvandet. og anskueliggjort dette fænomen og pointeret vigtigheden af at fjerne den " fra vandfasen. Måling og dokumentation af utilstrækkelig mekanisk rensning og partikelfjernelse på visse Modeldambrug i projektets indledende fase var medvirkende til denne arbejdsopgave fra oprindeligt at afprøve UV og evt. ozon blev revideret til at omfatte metodeudvikling til vurdering af mikrobiel vandkvalitet som en central del af driftspraksis og hygiejneaspekter på recirkulerede akvakulturanlæg. Indeværende afsnit fokuserer på sammenhænge mellem nye og gængse vandkvalitet parametre, og indeholder ligeledes ny viden om brug af kemiske hjælpestoffer i recirkulerede anlæg.

Vandbehandling med brug af hjælpestoffer

Suspenderet stof, mikropartikler, opløste organiske forbindelser og næringssalte kan være vanskelige at håndtere i systemer med høj indfodring og et reduceret vandskifte. Der kan opstå et yderligere behov for vandrensning i det øjeblik hvor fiskenes ve og vel påvirkes negativt, og typisk anvendes forskellige kemiske hjælpestoffer forebyggende. Tabellen nedenfor viser et udvalg af de kemiske hjælpestoffer der anvendes til vandbehandling i forbindelse med kontrol af parasitter.

| Hjælpestof | Kemisk struktur | Handelsnavn |
|---|-----------------|--|
| Brintoverilte H_2O_2 | | Teknisk brintoverilte, hydrogen peroxid |
| Chloramin-T $C_7H_7ClNNaO_2S$ | | Halamid |
| Formaldehyde CH_2O | | Formalin (24 & 37 %) |
| Kaliumpermanganat $KMnO_4$ | | |
| Natriumpercarbonat $2 Na_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$ | | BioCare, OxyPer |
| Pereddikesyre $C_2H_4O_3$ | | Peraqua, Divosan Incimaxx |

Tabellen nedenfor viser forbruget af udvalgte hjælpestoffer ifølge punktkilder rapport fra 2011. Det ses, at især mængden af formalin er steget betydeligt fra første halvdel af 0'erne til 2011, hvilket overvejende tilskrives Model dambrugene.

Tabel med oversigt over forbruget af hjælpestoffer på dambrug for udvalgte år i perioden 2001-2011 (Kilde: MST 2012; Punktkilder rapport)

| Stofstype | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2011 |
|----------------------------------|---------|---------|---------|--------|--------|---------|
| Hjælpe- stoffer | | | | | | |
| Kalk, tons | 1.243 | 1.100 | 1.130 | 779 | 964 | - |
| Formalin, 37% liter | 108.843 | 134.751 | 151.284 | 65.571 | 40.314 | 256.746 |
| Blåsten (CuSO ₄), kg | 7.294 | 8.772 | 7.747 | 3.398 | 2.090 | 3.784 |
| Kloramin-T, kg | 7.352 | 8.769 | 7.147 | 4.905 | 2.494 | 2.356 |
| Brintoverilteprod., liter | 4.178 | 7.210 | 5.271 | 7.561 | 1.961 | 24.194 |
| Natriumcarbonater, kg | 11.696 | 23.703 | 3.598 | 9.503 | 2.333 | 1.115 |
| Natriumchlorid, kg | 400 | 67.100 | 41.200 | 31.525 | 63.881 | - |
| Benzalkonioiumchlorid | - | - | 10 | 2 | 15 | 0 |

(-): mangelfuld data

3.2. Brintoverilte og brintoverilteprodukter

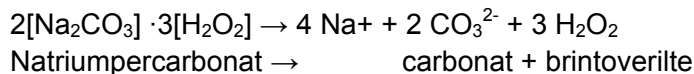
Brugen af brintoverilteprodukter i dansk ferskvandsakvakultur er steget betydeligt de seneste år.

Brintoverilte bruges blandt andet til, 1) desinfektion af æg, 2) generel vandbehandling og sikring af bedre vandkvalitet i anlæg, 3) akut opiltning af anlægsvand, 4) overfladebehandling med henblik på kontrol af alger og geosmin, og 5) rensning og vedligehold af biofiltre (Pedersen & Henriksen, 2011)

Fordelene ved brugen af brintoverilte er at stoffet er let at dosere, relativt let at koncentrationsbestemme og stoffet nedbrydes relativt hurtigt så det ikke giver anledning til miljømæssige problemer i forbindelse med udledning til vandområder. Produktet har under praktisk anvendelse dog ikke samme effektivitet som formaldehyd overfor eksempelvis parasitten *costia* (*Ichthyobodo necator*) og kan for nuværende ikke erstatte formalin.

3.2.1. Natriumpercarbonat (NPC)

Natriumpercarbonat (Biocare SPC eller Oxyper som handelsvare) er et hvidt pulver der ved kontakt med vand frigiver base og brintoverilte.



Når NPC opløses i vand tilføres vandet alkalinitet som følge af karbonat frigørelsen. 1 mol NPC (314 g/mol) giver 2 mol CO_3^{2-} + svarende til 4 mol HCO_3^- . Heraf følger, at 314 mg NPC/l giver en alkalinitetsforøgelse på 4 m.ækv/l. Doseringen giver samtidig en brintoveriltekoncentration på 100 mg H_2O_2 /l.

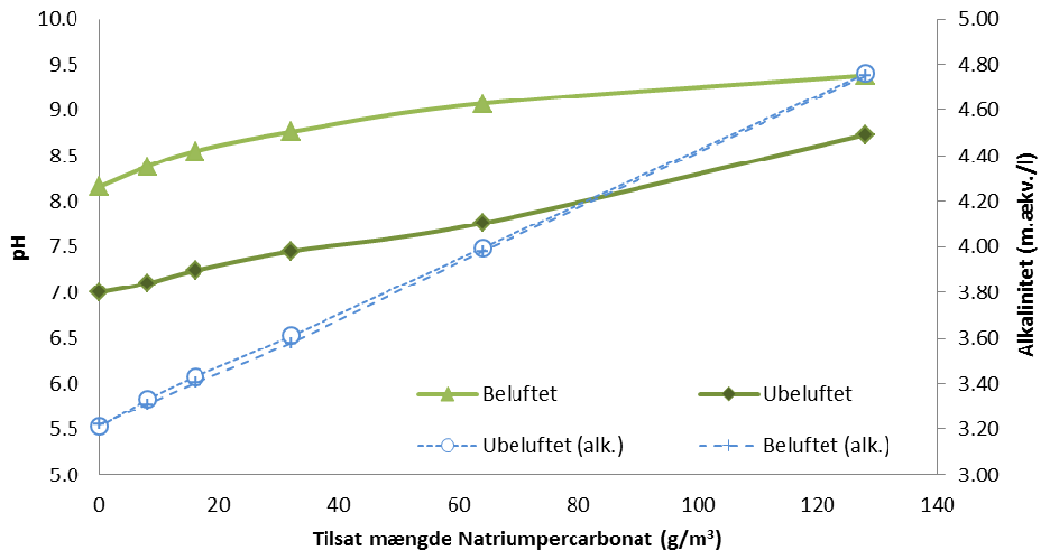
Tommelfinger regel: 1 gram/ m^3 NPC tilfører 0,013 m.ækv/l og 0,33 mg H_2O_2 /l.
78 g NPK/ m^3 tilfører 1 m.ækv/l og 25 mg/l H_2O_2 /l.

Ved spaltning i vand forårsager stoffet dels

- en pH stigning (alkalinitet forøgelse)
- frigørelse af brintoverilte (antimikrobiel effekt)
- yderligere frigivelse af ilt ved nedbrydning af brintoverilte
- forsæbningseffekt ved høj pH

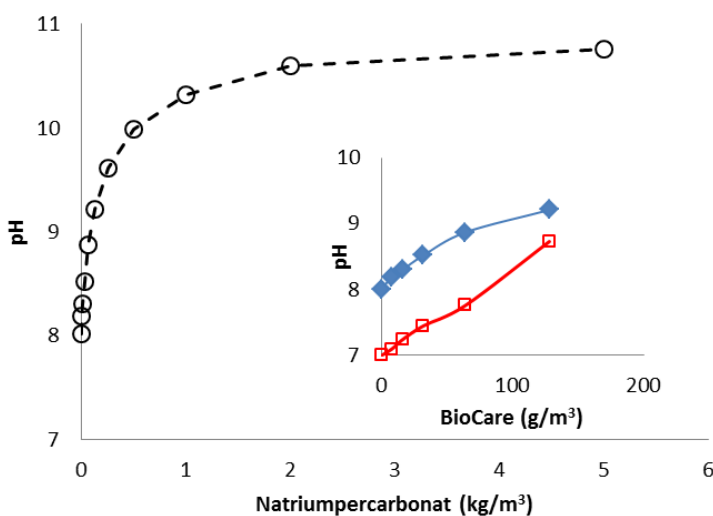
Disse egenskaber gør natriumpercarbonat til et aldeles velegnet produkt til sanering af biofilm. Flere dambrugere bruger produktet til oprensning af biofiltre i stedet for ren, flydende brintoverilte, og kombinationen af H_2O_2 og forhøjet pH fører til en øget fjernelse af biofilm. Samtidig dosering af NPC og kalk er måske en løsning at forfølge, hvor både desinfektion og pH regulering kan opnås.

I kontrollerede kolbeforsøg med hanevand blev forskellige mængder NPC tilsat mens pH udviklingen og alkalinitetsændringen blev målt. Figur 3.2.1. viser denne sammenhæng, hvor pH værdien repræsenterer ligevægtsværdien efter tilsætning og opblanding.



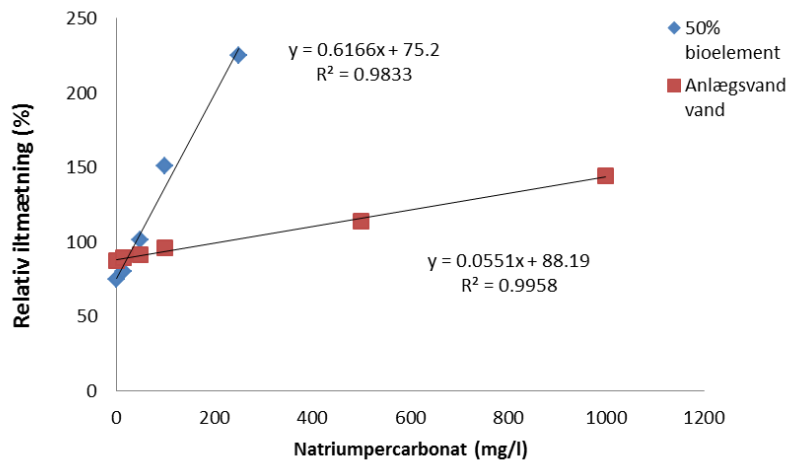
Figur 3.2.1. Sammenhæng mellem tilsat mængde natrium-perkarbonat og udvikling i pH og alkalinitet i hanevand med og uden beluftning. Regression af alkalinitet som funktion af NPK tilsæt fundet til $Y = 0.012x + 3.21$ ($R^2 = 0.999$). 1 m-ækv/l svarer til 50 mg CaCO_3 /l.

Ved endnu højere dosering øges pH værdien men klinger af ved omkring 1000 g/m³ (Fig. 3.2.2).



Figur 3.2.2. Tilsætning af natriumperkarbonat til hanevand; indsat figur viser pH stigning ved lavere doseringsmængder i to typer vand.

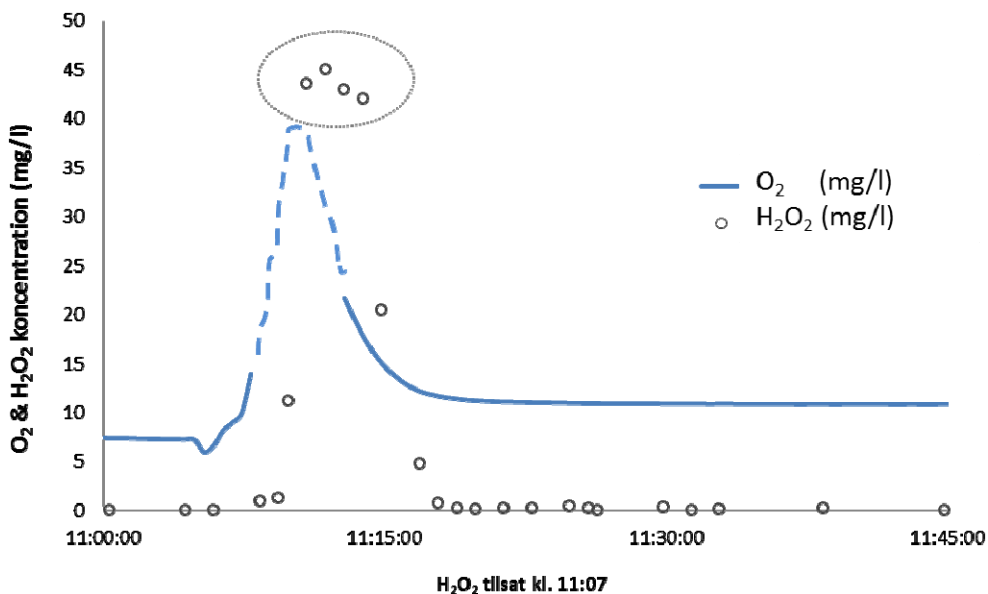
Frigivelsen af ilt, som funktion af stigende NPC dosering i anlægsvand med og uden biofilterelementer ses på Figur 3.2.3.



Figur. 3.2.3. Sammenhæng mellem dosering af NPC og iltudvikling ved tilsætning af til anlægsvand (COD ~ 20 mg O₂/l, 18 °C) og anlægsvand/biofilter elementer ved 50 % fyldningsgrad. Dosering af NPC > 250 g/m³ til biofiltre giver for høje måleværdier for de anvendte sonder.

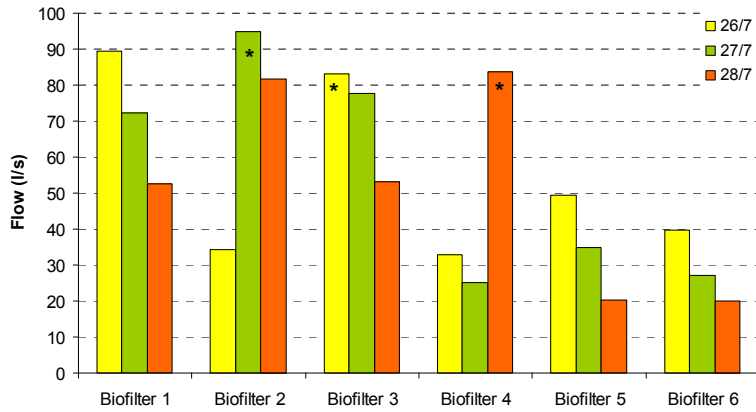
3.2.3. Brintoverilte forsøg i ferskvand

En betydelig del af det øgede brintoverilte forbrug skyldes nye driftsrutiner som oprensning af biofiltre. I indværende projekt er der lavet målinger i forbindelse med rutinemæssig oprensning af biofiltre. På et Model 3 dambrug med fastmedie biofilter sektioner blev der rutinemæssigt tilført 25 l H_2O_2 til bunden af en biofilter sektionerne. Dosering af brintoverilte til biofilter sektionerne var større end tidligere målt (Pedersen & Pedersen, 2012) og en anelse over anbefalet dosis. Figur 3.3 viser hvor hurtig der udvikles ilt som følge af nedbrydning af brintoverilte. Den tilsatte mængde på ca. 10 kg rent H_2O_2 blev omsat i løbet af 10-12 minutter, svarende til en overfladespecifik omsætning på ca. 4 g H_2O_2/m^2 i timen. Denne omsætning er usædvanlig høj og skal ses i lyset af at biofilter sektionerne var betydeligt tilstoppede af organisk materiale.

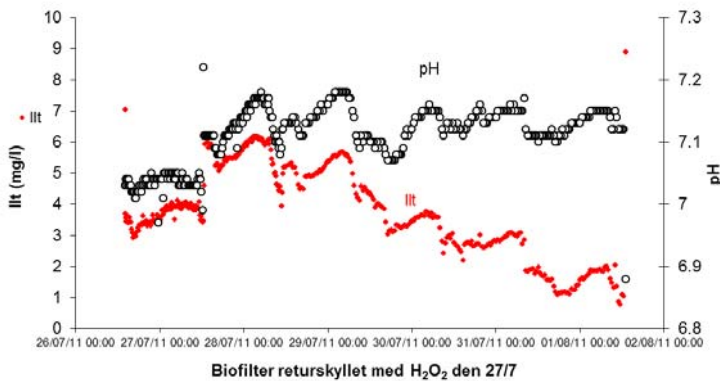


Figur 3.3. Data fra måling af brintoverilte omsætning og udvikling ved tilsætning af 25 liter 35 % H_2O_2 til bunden af en aflukket ca. 20 m³ biofilter sektion med dykkede bioelementer. Iltdata er fra online måling med Hach Lange ilt sensor i overfladevandet (logging hver 1/2 minut). Stiplet blå linie indikerer forventet ilt niveau, da sensoren ikke kunne måle iltkoncentrationer over 22 mg O_2/l . Brintoverilte koncentrationer (åbne cirkler) er målt med spektrofotometer på dambruget; analysemetoden kan måle op til 40 mg H_2O_2/l , og det indkredsede datapunkter er ssv. underestimeret. Vandtemperaturen var ca. 15 °C og pH værdierne i måleperioden var fra 7.0 til 7.2.

Figur 3.4. viser effekter af brintoverilte tilsætningen på vandgennemstrømning i biofiltret, mens figur 3.5 viser udløbsvandets iltindhold i perioden efter oprensning med brintoverilte.



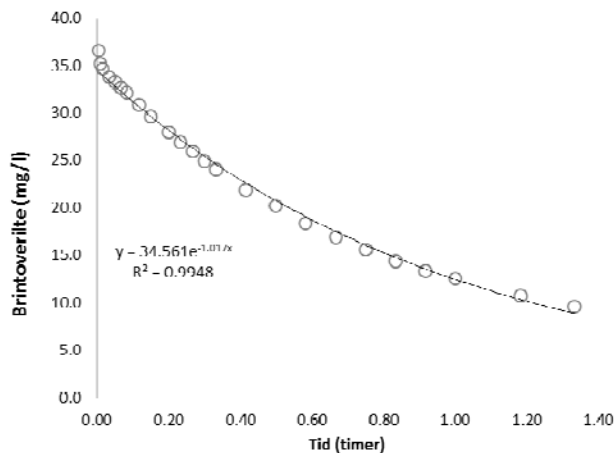
Figur 3.4. Vandfordeling målt med vingemåler gennem 6 parallelle biofiltersektioner på et model 3 dambrug. Det samlede flow over filtrene blev målt til 328 l/s, 332 l/s og 312 l/s på de tre datoer. * viser de filtre der blev returskyllet forud for målingerne; til biofilter 2 blev der den 27/7 tillige tilsat 25 liter brintoverilte.



Figur 3.5. llt og pH værdier målt i udløbet fra biofiltersektion før og efter oprensning og returskylning med brintoverilte

Øvrige forsøg med brintoverilteomsætning

I forbindelse med undersøgelser af vandkvalitet på et intensivt recirkuleret anlæg med sandart (lavt vandskifte, nitratfilter og mange mikropartikler) blev der målt omsætning af brintoverilte på ca. 25 mg H₂O₂/time i vandfasen (se Figur 3.6).



Figur 3.6. Omsætning af brintoverilte i vandfasen i anlægsvand med pH = 6,9, temperatur ~20 °C og indhold af organisk materiale på 58 mg O₂/l målt som COD.

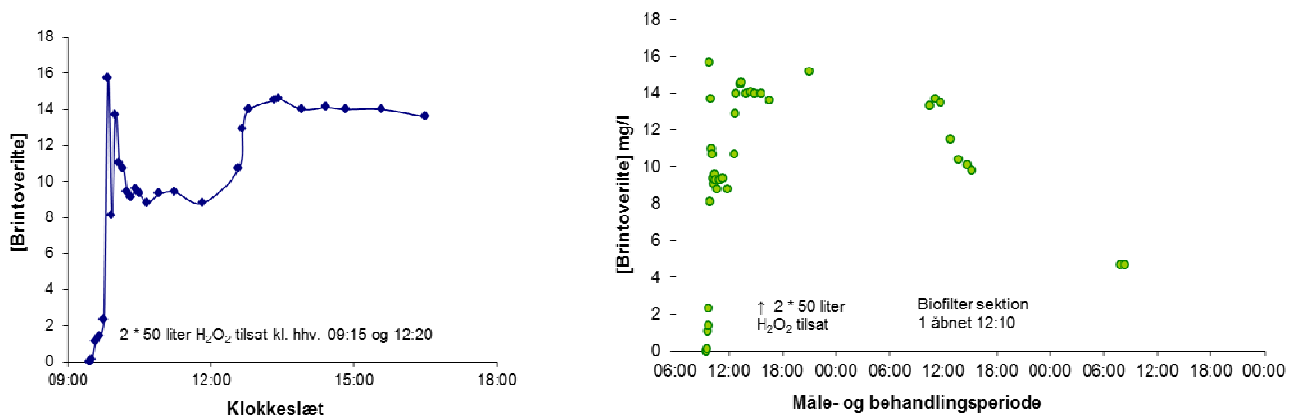
3.2.4. Brintoverilte anvendelse og omsætning i saltvand

Brintoverilte bruges i store mængder til bekæmpelse af havlus og gælle amøber på laks i norske, Australiske og canadiske havbrug (Adams m.fl., 2012). Behandlingerne foregår ved dyppebade ved en væsentlig højere H₂O₂ koncentration på eksempelvis 1000 mg/l (til sammenligning med 10-15 mg/l i model dambrug). Der er i skrivende stund få kommercielle recirkulerede saltvandsanlæg; endnu færre der har erfaring med brugen af H₂O₂.

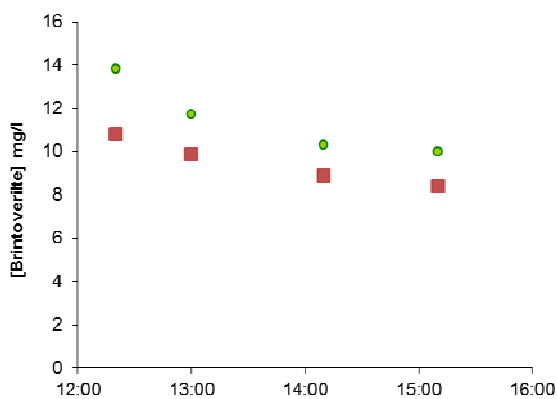
Case story

I forbindelse med vandbehandling i et 2200 m³ stort landbaseret saltvandsanlæg ved DTU Aqua, Hirtshals, blev H₂O₂ koncentrationen fulgt over en 3-dages periode (se afsnit 3.3.3. for skitse).

Vandbehandlingen foregik ved at tilsætte 50 liter 35 % teknisk brintoverilte kl. 9:20 og yderligere 50 liter igen efter tre timer, med henblik på at opretholde en behandlingskoncentration på ca. 20 mg/l i 3-4- timer (Figur 3.7). Det første døgn efter H₂O₂ tilsætningen var anlæggets 3 biofilter sektioner frakoblet, og da H₂O₂ koncentration stort set forblev uændret som følge af minimal omsætning i vandfasen blev et af biofiltrene genåbnet med efterfølgende tydeligt fald i H₂O₂ koncentrationen. Særlige omstændigheder ved forsøget var at anlægget blev startet op få måneder forinden og ikke var særlig belastet (lavt daglig ind fordring i.f.t. vandskifte). Omsætningen ved passage over biofilteret ses på Figur 3.8.

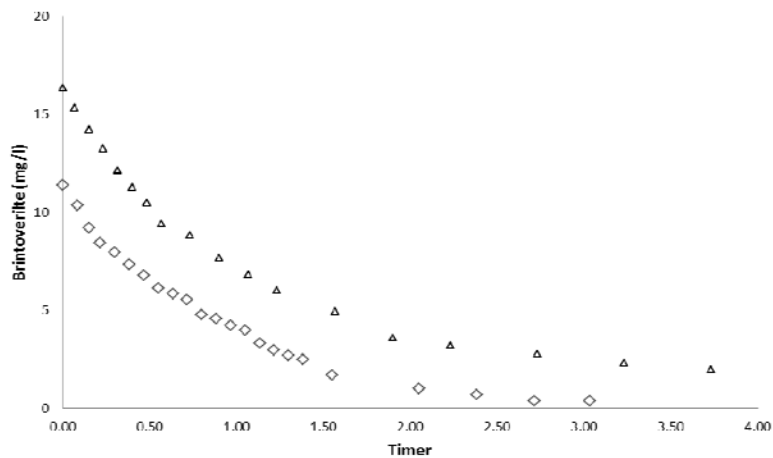


Figur 3.7. Måling af H₂O₂ i saltvandstank i forbindelse med vandbehandling. Forventet ligevægtskoncentration ved start var 18 mg H₂O₂/l. Kl. 9:20 tilsættes 50 liter 35 % H₂O₂ og tilsvarende mængde tilsættes igen kl. 12:30.



Figur 3.8. Omsætning af H₂O₂ ved passage over et nystartet biofilter fra et landbaseret saltvandsanlæg.

Efterfølgende har kontrollerede forsøg med brintoverilteomsætning i vandfasen fra samme anlæg vist, at der er betydelig større omsætning i vandfasen på 5-10 mg H₂O₂/l i timen som følge af en væsentlig forøget mikrobiel ophobning i vandfasen (Tirado, 2012). De forskelligartede omsætningsrater (fra < 0,5 til > 5 mg H₂O₂/l i timen) illustrerer vandkvalitetens betydning for tilrettelæggelsen af vandbehandling med let-nedbrydelige hjælpestoffer som H₂O₂. Det bemærkes imidlertid at måling af organisk stofindhold i form af kemisk iltforbrug i saltvand er vanskeligt sammenlignet med ferskvand.



Figur 3.9. Omsætning af H₂O₂ i saltvand fra semikommercielt anlæg; 24 ppt, 20 °C (modificeret efter Tirado, 2012)

Der er ikke tilgængelige udenlandske undersøgelser af H₂O₂ omsætningen i saltvandsanlæg, og der findes p.t. ikke omsætningsrater for H₂O₂ i saltvand. Ovenstående enkelt-undersøgelser tyder på, at omsætningsraterne af H₂O₂ i fersk- og saltvand ved samme temperatur er i samme størrelsesorden – med tilsvarende store variation som følge af omsætningsratens afhængighed af vandets biologiske kvalitet.

3.3. Pereddikesyre (PES)

Pereddikesyre holdige produkter vinder stadig større udbredelse i akvakultur, og kan om ikke erstatte, så supplere formalin og brintoverilte i forbindelse med kontrol af gængse parasitter. Produkterne er kraftigt desinficerende og anvendes i små mængder (få ml/m³) for at opnå behandlingseffekt; de er dyrere end de to andre nævnte hjælpestoffer og vanskeligere at dosere og verificere. Forskellige studier har vist at vandkvaliteten påvirker omsætningen af det aktive stof, og at halveringstiden kan være på få minutter under realistiske behandlingssituationer (Pedersen m.fl. 2013).

3.3.1 Forsøg med pereddikesyre omsætning i ferskvand med moving bed biofilter elementer

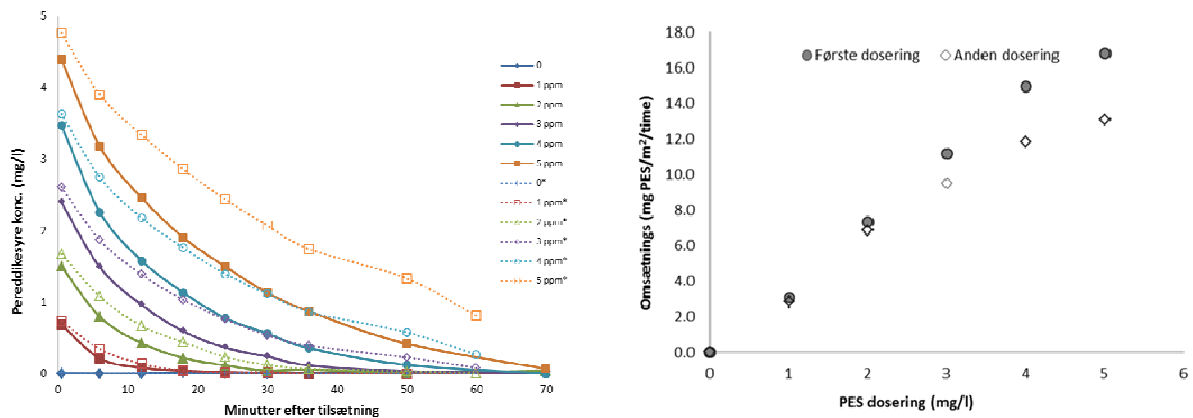
Formålet med dette forsøg var at undersøge omsætningen af PES ved to gentagne dosering i fem forskellige koncentrationsniveauer. Forsøgene foregik i reaktorrør der havde en fyldningsgrad på 50 % RK Plast elementer. Bioelementer var forinden udtaget og overført fra et biofilter i et aktivt recirkuleret anlæg (se afsnit 1.5).



Foto af opstilling med reaktorrør indeholdende biofilterelementer.

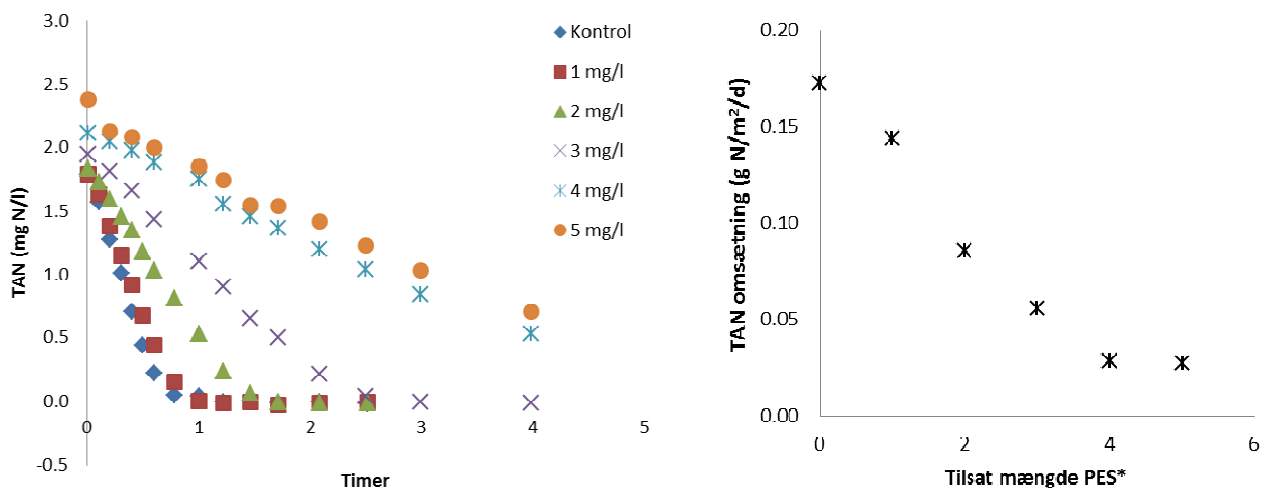
PES blev tilsat i følgende niveauer: kontrol – 1,0 – 2,0 – 3,0 – 4,0 og 5,0 mg PES/l. Efter målt omsætning blev samme mængde doseret til reaktorrørene, og efter endt omsætning blev vandet tilsat en kendt mængde ammonium svarende til en TAN koncentration på godt 2 mg N/l.

Figur 3.3.1 viser data for omsætning af PES ved de 5 dobbelte omsætningsforsøg. For samtlige PES koncentrationer ses en tydelig effekt af gentagen dosering i form af lavere omsætning ved gen-doseringen. De fundne brutto omsætningsrater spænder fra 3 til 17 mg PES/m² i timen (figur 3.3.1 og tabel 3.3.1).



Figur 3.3.1. Omsætning af pereddikesyre (PES) i forsøgsopstilling med biofilterelementer. PES blev tilsat i 5 forskellige doser (fuldt optrukne liner) og efter endt omsætning tilsætning med same dosering (stiplet). Figuren t.h. angiver den overfladespecifikke omsætning af PES beregnet som lineær omsætning i de første 30 minutter efter tilsætning.

Efterfølgende undersøgelse af PES's effekt på nitrifikationen ses på Figur 3.3.2. Der ses en tydelig hæmning af den første proces i kvælstofomsætningen – ammonium oxidationen – som funktion af PES-mængden. Den største 0. ordens omsætning måles i kontrol gruppen (0.17 g N/m²/d) mens forsøget med 5 mg/l PES medførte en TAN omsætning på 0,03 g N/m²/d svarende til en reduktion på 85 %. Undersøgelsen omfattede kun et tilsætningsforsøg med ammonium og kan derfor ikke belyse varigheden af den PES relaterede hæmning af biofiltret.



Figur 3.3.2.. Data for omsætning af total ammonium/ammoniak kvælstof (TAN) i pereddikesyre eksponerende biofiltre, hvor kontrol angiver forsøg med ikke eksponerende biofilterelementer. Figuren t.h. angiver overfladespecifik ammonium omsætning baseret på kvælstof ubegrænsede (0. orden) betingelser som funktion af PES eksponeringen.

Table 3.3.1. Conversion rates of pesticides according to the new Dambrugsbekendtgørelse (Bekendtgørelse nr.130 of 8. februar 2012 on freshwater dambrug)

| Stof | Matrix | Enhed | Rate |
|---------------|------------------------|----------------------|------|
| Formaldehyd | Vandfase ¹⁾ | Mg/l/t | 0,05 |
| | Sediment ²⁾ | Mg/m ² /t | 115 |
| | Biofilter | Mg/m ² /t | 10 |
| | Plantelagune | Mg/m ² /t | 130 |
| Brintoverilte | Vandfase ¹⁾ | Mg/l/t | 2,0 |
| | Sediment ²⁾ | Mg/m ² /t | 1000 |
| | Biofilter | Mg/m ² /t | 100 |
| | Plantelagune | Mg/m ² /t | 4000 |
| Pereddikesyre | Vandfase ¹⁾ | Mg/l/t | 0,25 |
| | Sediment ²⁾ | Mg/m ² /t | - |
| | Biofilter | Mg/m ² /t | 5 |
| | Plantelagune | Mg/m ² /t | 500 |

3.3.2 Effekt af beluftning på omsætning af pereddikesyre

Der blev udført forsøg med henblik på at undersøge effekten af beluftning/afgasning af pereddikesyre. Det har af dambrugere været opfattet, at pereddikesyre mistes i betydeligt omfang når det ledes med vandet gennem airlifte, hvilket ikke er dokumenteret.

Til forsøget blev der lavet en opstilling bestående af et 2 meter højt "U"-rør i 110 mm PVC rør med til- og fraførsel forbundet til et 150 liter vandreservoir på toppen af røret. Iltsten / diffusorer af forskellig art blev placeret i bunden af den ene forgrening om skabte dermed cirkulation og beluftning i opstillingen. Forsøgene blev indledningsvis udført med anlægsvand og tempereret vand, for at udelukke omsætningsbidrag på grund af reaktion med organisk materiale.

Indledende forsøg med PES dosering i U-rørs opstilling med anlægsvand viste en omsætning på 0,8-1,2 mg PES/l i timen ved en dosering på 3 mg/l og med halveringstider på 2-3 timer. Efterfølgende forsøg med PES tilsætning i U-rørs opstilling med 3 niveauer af iltflow (10 – 20 og 40 l/min) viste, at afgangseffekten var beskeden og ikke styret af beluftningsgraden (0,15-0,2 mg PES/l i timen og halveringstider på 7-8 timer ved dosering med 1,5 mg PES/l). Samme type forsøg med højere dosering viste et betydeligt større tab (0,7 mg PES/l i timen ved dosering på 5 mg PES/l). Forsøg med PES flygtighed ved tilsætning til hanevand og ved forskellige typer iltsten og diffusorer gav tilsvarende omsætningsrater hvilket ikke afveg fra omsætningsrater fundet ved kolbeforsøg. Ved forsøgene med PES omsætning og beluftning af hanevand blev brintoveriltekoncentrationen målt og fundet stabil, med omsætning i størrelsesordenen < 0,1 mg H₂O₂/l ved koncentration på 4.5 mg/l.

Forsøgene viste, at vandets indhold af organisk materiale havde en større effekt på omsætningen af PES i forhold til flygtigheden som følge af beluftning. Forsøgene viste ligeledes at mængden af flygtig PES øges med doseringsmængden som følge af den større gradient.

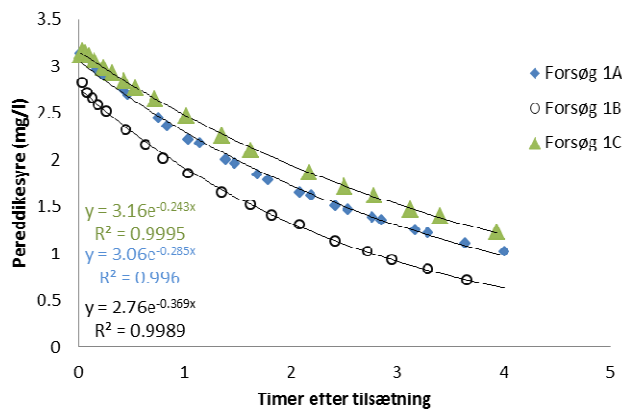
Dette forhold indebærer at brug af airlifts til opblanding af pereddikesyre ikke er hensigtsmæssigt. Ved lave opblandningskoncentrationer forventes tabet af PES ved passage gennem airlifts derimod at være beskedent.

Tabel 3.3.2: Resultater af forsøg med bestemmelse af pereddikesyre omsætning

| Forsøgsrække | Forsøgsbetingelser | Omsætning ¹ (mg/l i timen) | T ^{1/2} ² (timer) |
|--------------|--|--|--|
| 1 | Tre forsøg med 3 mg/l PES i U-rør med anlægsvand med 10 l/min | 0,8 – 1,2 | 2 – 3 |
| 2 | Forsøg med 1.5 mg/l PES i U-rør med hanevand ved 10, 20 og 40 l/min beluftning i 2 m dybde | 0,15 - 0,2 | 7 - 8,5 |
| 3 | Forsøg med 5,0 mg/l PES i U-rør med hanevand (20 l/min) | 0,7 | 5 |
| 4 | Kolbeforsøg med hanevand | | |
| | 1.5 mg/l PES + luft iltsten | 0,4 | 3 |
| | 5,0 mg/l PES + luft iltsten | 1,2 | 3,5 |
| | 5,0 mg/l PES + magnetomrøring | 1,0 | 4 |

1/ estimeret pereddikesyre omsætning som konstant omsætning fra tilsætning til t = 1/2 time

2/ halveringstid; beregnet som $t^{1/2} = \ln 2 / k$, hvor k er fundet ved eksponentiel regression



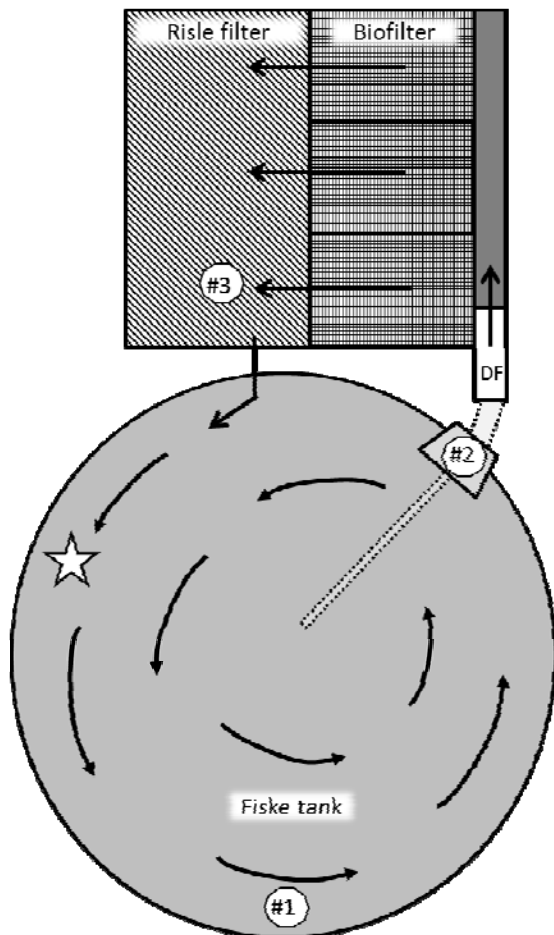
Figur 3.3.2. Indledende forsøg i U-rørs opstilling hvor pereddikesyre tilsættes lukket, recirkuleret anlæg med beluftning.

3.3.3 Brug og omsætning af pereddikesyre i saltvand.

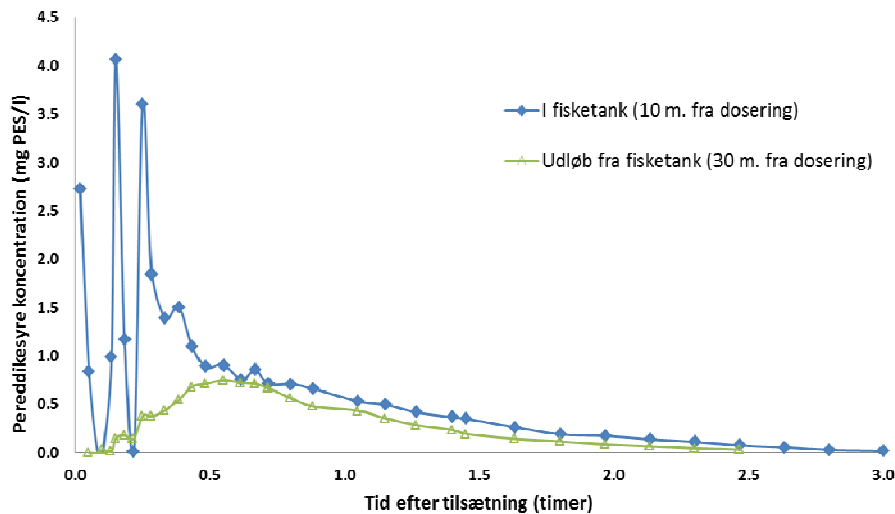
Erfaringer med pereddikesyreprodukter i saltvandsanlæg er relativt beskedne, og der foreligger ingen umiddelbare dokumentation for omsætning i forbindelse med vandbehandling.

PES bruges i betydeligt omfang til vandbehandling og kontrol af parasitter, og der imødeses et stigende behov i takt med udviklingen af landbaserede anlæg med høj grad af vandgenanvendelse og behov for sikring af vandkvaliteten.

I forbindelse med vandbehandling til bekæmpelse af alger i et åbent recirkuleret anlæg med saltvand (Figur 3.3.3.1) blev der anvendt PES i form af Divosan. Figur 3.3.3.2 viser et typisk behandlingsforløb hvorunder koncentrationen af PES er blevet målt i en situation hvor 3 dunke af 25 liter blev tilsat direkte til fisketanken. Målingerne viste en betydelig omsætningen i anlægget (målt som tidsmæssig koncentrationsændring i vandfasen) hvor en stor reduktion sker i forbindelse med passage over biofiltret (biofilter data ej vist).

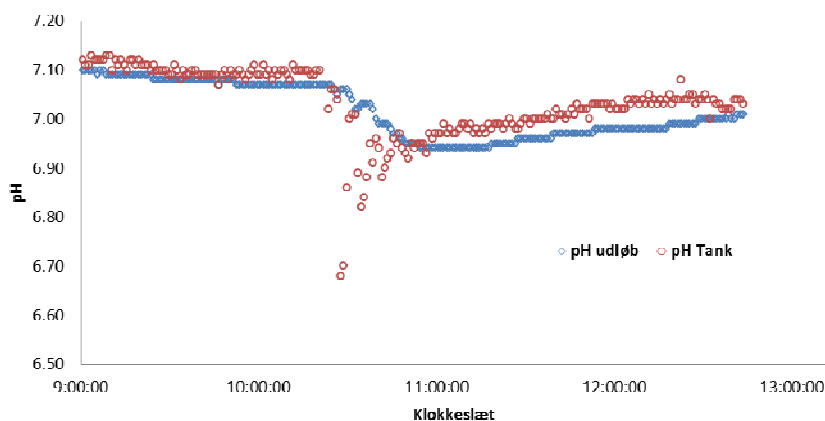


Figur 3.3.3.1 Skitse af landbaseret saltvandsanlæg hvor prøvetagningsposition # 1 og 2 angiver hhv. koncentrationen nedstrøms doseringsstedet (stjerne) og ved udløbet.



Figur. 3.3.3.2 Måling af pereddikesyre i saltvandsanlæg (24 ppt; 15 °C) med dosering af 3 gange 25 liter Divosan (svarende til nominal PES koncentration på ca. 3 mg/l)

På grafen ses tre koncentrationstoppe som følge af den ujævne punktdosering. Det blev ligeledes målt, at doseringsformen medførte kraftig fald i vandets pH ca. 10 meter fra doseringsstedet med enkeltmålinger af pH puls under pH 5 (Figur 3.3.3.3) hvilket kan reduceres ved at lade doseringen ske over en længere periode så koncentrationsfronten dæmpes.



Figur 3.3.3.3. Logning af pH i forbindelse med Divosan tilsætning; måleposition i tanken var ca. 10 meter nedstrøms doseringsstedet. Enkeltmålinger af pH 5,5 og 3,9 efter dosering er ikke inkluderet på grafen

Kolbeforsøg med PES omsætning i saltvandfasen viste, at PES nedbrydes med en rate på ca. 0,5 mg/l svarende til en halveringstid på ca. 1 time. Omsætningsraten er således det dobbelte af det i BEK anførte værdi.

3.3.4. Analytisk bestemmelse af pereddikesyre ved lave koncentrationer

I modsætning til brintoverilte kan lave PES koncentrationer ikke måles med test kit eller sticks. Det vanskeliggør korrekt dosering i forskellige anlæg/vandtyper. Et produkt fra CHEMetrics® blev derfor testet, hvor kendte mængder PES blev tilsat destilleret vand og anlægsvand og sammenholdt med den spektrofotometriske målemetode. CHEMetrics® metoden består af et reagens og et sæt glasampuller hvortil en vandprøve tilsættes. Der udvikles en farve afhængig af koncentrationen som kan aflæses på en skala – ideelt set fra 0 til 1 mg PES/l. Metoden viste sig dog ikke egnet, idet målingerne i anlægsvand sammenlignet med kontrolmålinger var ubrugelige. Efter en ny revidering af proceduren ifølge producenten, blev der fundet en bedre overensstemmelse – dog stadig langt fra kontrolværdierne (Figur 3.3.3.4) Hurtig metoden vurderes således ikke at være oplagt, da prisen (ca. 40 kr. pr. ampul) heller ikke er gunstig.

Peracetic Acid CHEMets® Kit

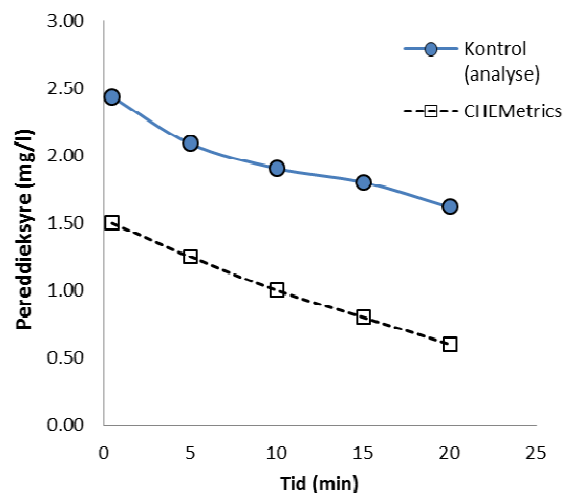
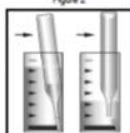
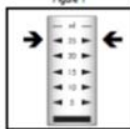
K-7904/R-7904: 0 - 1 & 1 - 5 ppm

Safety Information

Read MSDS (available at www.chemetrics.com) before performing this test procedure. Wear safety glasses and protective gloves.

Test Procedure

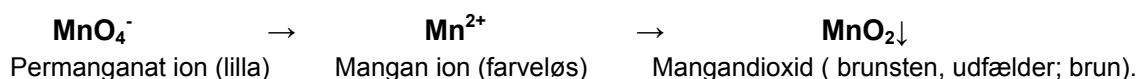
1. Add 5 drops of A-7900 Activator Solution to the sample cup (fig 1).
2. Fill the sample cup to the 25 mL mark with the sample to be tested (fig 2).
3. Immediately place the CHEMet ampoule, tip first, into the sample cup and snap the tip. The ampoule will fill leaving a bubble for mixing (fig 3).
4. To mix the ampoule, invert it several times, allowing the bubble to travel from end to end.
5. Dry the ampoule and wait 1 minute for color development.
6. Obtain a test result using the appropriate comparator.
 - a. **Low Range Comparator (fig. 4):** Place the ampoule, flat end first, into the comparator. Hold the comparator up toward a source of light and view from the bottom. Rotate the comparator until the best color match is found.



Figur 3.3.3.4. Resultat af pereddikesyre koncentrationbestemmelse tilsat anlægsvand. CHEMetrics er hurtigmetoden t.v.; kontrol er normal anvendt fotometrisk analysemetode.

3.4. Kaliumpermanganat

Kaliumpermanganat har kun yderst sjældent været anvendt til vandbehandling på danske dambrug (Sortkjær m.fl. 2000). Hjælpestoffet har en beskeden udbredelse i USA, hvor det benyttes til kontrol af hudsnyltere (Farmer m.fl., 2012). KMnO_4 er et let nedbrydeligt oxidationsmiddel der ved opløsning i vand får en karakteristisk lilla farve. I takt med nedbrydning ændres farven fra violet til lys, brunlig og virker således som farveindikator for mængden af det let-oxiderbare stof i vandfasen.



Den intense farve og ændring heraf kan med fordel anvendes når vandfordeling og desinfektions-behov skal vurderes i forskellige typer anlæg. Analytisk bestemmelse af permanganat-ionen (MnO_4^-) kan benyttes som et kvalitetsmål for vandets indhold af organisk materiale og kan anvendes som supplement eller erstatte COD målingerne i vandprøver med lavt organisk stofindhold. Metoden kræver syretilsætning og opvarmning til 60 °C og efterfølgende titrering til farveomslag. Farveændringen i ubehandlede vandprøver (den faktiske omsætning under de givne betingelser) er svagere sammenlignet med ændring ved reagens-tilsætning og opvarmning men begge metoder er ligefrem proportionale med prøvernes indhold af organisk materiale.

En metode til rutinemæssig bestemmelse af vandets indhold af let nedbrydeligt organisk materiale i dambrugsvand (eller på biofilter elementer) kan laves ved følgende:

- 1) Opløs 1000 mg KMnO_4 i 1000 ml destilleret vand ved omrøring (bruges samme dag).
- 2) Udtag anlægsvand og tilsæt 1 liter i et antal bægre
- 3) Tilsæt eksempelvis 1 – 2 – 3 og 4 ml KMnO_4 opløsning til hvert bæger.
- 4) Efter 15 minutter vurderes opløsningens farve; den opløsning der har det svageste skær – d.v.s. hvor stort set al oxidationsmiddel er brugt registreres og angiver vandets forbrug.
- 5) Intervallet kan herefter indsnævres ved gentagelse og tilsætning af KMnO_4 opløsning omkring den fundne koncentration i nye vandprøver.

Øges vandets indhold af organisk materiale skal der en større mængde KMnO_4 til for at oprette en given lilla farveintensitet. Metode har vist at kaliumpermanganat forbruget i et recirkuleret anlæg er i god overensstemmelse med andre målemetoder til bestemmelse af vandkvalitet. Forsøg med tilsætning af KMnO_4 til vand fra recirkulerede anlæg (18 °C, COD = 20 mg =2/l) viste at omsætning i vandfasen var i størrelsesordenen 3 mg KMnO_4 /l i timen ved doseringer fra 1 til 3 mg/l. Metoden, der ligesom moler giver syn for sagen, kan have praktisk anvendelse som rettesnor for desinfektionsbehov for andre let nedbrydelige hjælpestoffer (H_2O_2 , pereddikesyre, ozon) herunder specifik forbrug i biofilter (kaliumpermanganat forbrug pr. volumen/overflade af elementer) samt til overvågning af ændring i vandkvalitet.

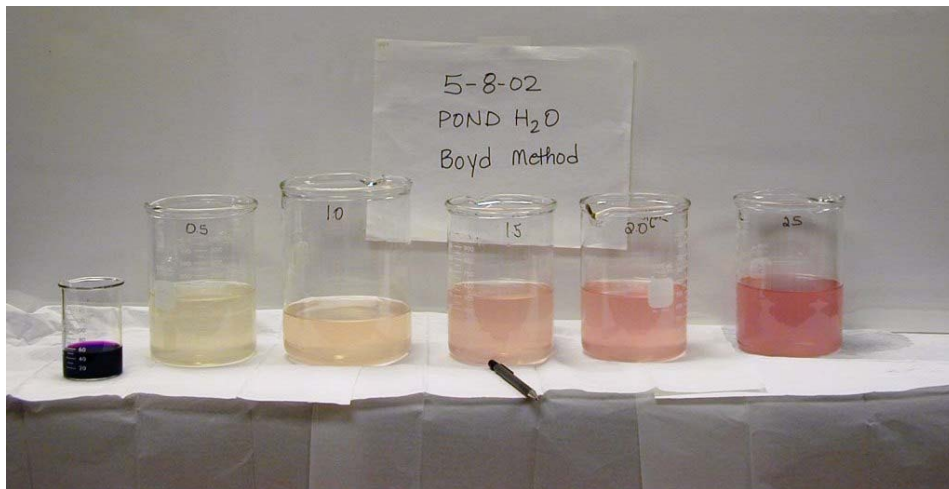


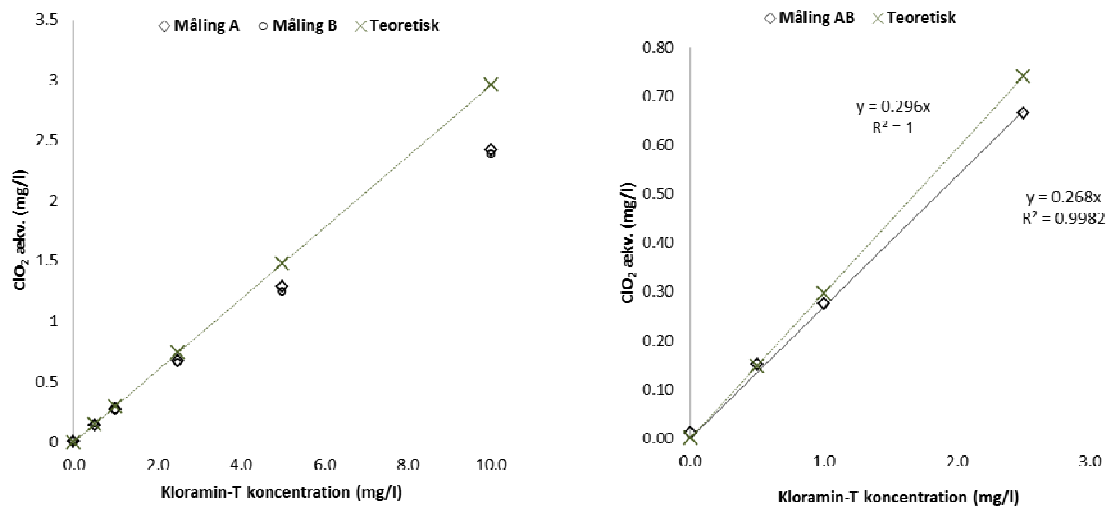
Fig. 3.4. Ændring i farvekoncentration i vandprøver efter 15 minutter med forskellig mængde tilsat KMnO_4 , hvor prøve 2 angiver den koncentration (1,0 mg KMnO_4/l) der matcher mængden af organisk materiale i vandprøven (foto fra D. Straus).

3.5. Kloramin-T

Kloramin-T bestemmelse med spektrofotometrisk DPD metode

Kloramin-T - det aktive stof i produktet Halamid - bruges til vandbehandling i akvakultur, især yngelanlæg. Det er et kraftigt oxidationsmiddel, har bredspektret effekt overfor parasitter og skimmelsvampe og vandbehandlinger med kloramin-T kan også reducere det bakterielle tryk og bruges til algebekæmpelse. Stoffets omsætningskinetik er ikke tilstrækkelig dokumenteret da målemetoden til bestemmelse af kloramin-T og derivater heraf er kompliceret.

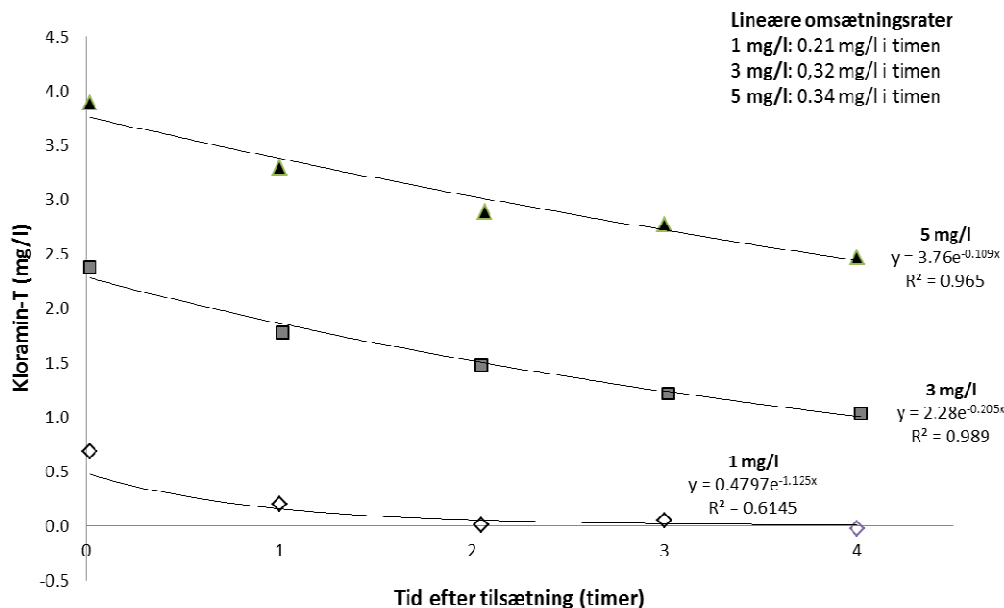
I denne undersøgelse blev en ny, relativ nem målemetode afprøvet med henblik på indirekte at kunne måle kloramin-T styrke og eventuel omsætning over tid (Dawson m. fl., 2004). Metoden er spektrofotometrisk og måler summen af oxidationsmidler (*total residual oxidants*) ved tilsætning af 2 N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD). DPD molekyler kan oxideres til et DPD^{*+} radikal der er stabilt og har en kraftig lilla farve. DPD^{*+} radikalet har en høj specifik absorptions og gør reagensen velegnet som metode til bestemmelse af oxidationsmidler i lave koncentrationer. I praksis tilsættes vandprøve og DPD reagens i en særlig glaskuvette (10 ml ampul) hvor farveudviklingen måles ved en given bølgelængde og omregnes til klordioxid (ClO_2) ækvivalenter.



Figur 3.5.1. Standard kurver med kendte mængder kloramin-T opløst i milli-Q vand og med Hach Lange DPD metode som ClO₂.

Figur 3.5.2 viser standardkurve med Hach Lange metode (Total residual oxidant – målt som ClO₂) hvor kendte mængder Kloramin-T er tilsat Milli-Q (0–0,5-1,0-2.5- 5.0 -10-0 mg/l). Resultaterne viste en god overensstemmelse mellem forventede ækvivalenter ClO₂ og tilsat kloramin-T op til ca. 5 mg kloramin-T/l. I et efterfølgende forsøg blev analysemetoden anvendt til måling af henfaldsforsøg, hvor kloramin-T omsætningsraten i systemvand fra biofilteranlæg ved tre doseringsniveauer på 1.0 – 3.0 og 5.0 mg/l blev undersøgt (Figur 3.5.2). Forsøgene blev foretaget i ferskvand med et organisk stofindhold på 40 mg O₂/l (COD_{total}) i bægerglas med omrøring ved 20-21 °C og pH 7.8.

Tilsvarende forsøg lavet i vand fra et recirkuleret saltanlæg viste ligeledes en betydelig omsætning af kloramin-T, hvor doseringer på 1, 2 og 4 mg/l blev omsat med rater på hhv. 0,19, 0,25 og 0,18 mg/l i timen. Resultaterne viser at omsætningen af kloramin-T kan have betydning for såvel anvendelse i recirkulerede anlæg og i forbindelse med beregning af udledningskoncentrationer med henblik på dokumentation for overholdelse af vandmiljøkrav.



Figur 3.5.2. Resultat af henfaldsforsøg med kloramin-T i ferskvand fra recirkuleret anlæg. Koncentrationerne er målt som ClO₂ og omregnet til kloramin-T ækvivalenter, jf. Fig. 5.3.1.

3.6 Andre former for vandbehandling

Naturlig vandbehandling

Inden for de seneste par år har flere danske dambrugere, inspireret af Martin Vestergård, Aquapri valgt at anvende moler/ bentonit som en del af en rutinemæssig vandbehandlingsstrategi. Der er fra forskellige dambrugere tilbagemeldinger om gode erfaringer, og forsøg har vist gavnlige effekter og visse begrænsninger i forbindelse med efterfølgende effektiv fjernelse fra systemet. Anvendelsen af moler kan også være en øjenåbner for vandfordelingen og opblandningsforhold i anlægget. Afrapportering om resultater og perspektiver kan findes i rapporten "Ler: naturlig vandbehandling" (Andersen, Heldbo & Vestergård, 2011).

Teknisk desinfektion

Mulighederne for avanceret teknisk desinfektion af vand er velkendt fra andre områder (spildevand, drikkevand, svømmebad). UV og ozon anvendes i akvakultur (Summerfelt m.fl. 2009), men er oftest ikke fundet økonomisk rentabelt i recirkulerede anlæg med opdræt af ørred. Rapporten "Teknisk udfasning af formalin" (Janning m.fl., 2012) er den første danske rapport der udreder mulighederne for vandrensning med UV og ozon i danske dambrug, herunder inkluderer oplysninger om anskaffelse og drift. Andre former for vanddesinfektion i akvakultur er elektrokemisk radikal dannelse ved brug af diamant elektroder (Diaz m. fl. 2011; C.Van Bussel, pers. komm.), og ultralyd til algebekæmpelse.

3.7. Målinger af biologisk vandkvalitet i et recirkuleret anlæg

Formålet med denne undersøgelse var at sammenholde forskellige udvalgte analysemetoder til bestemmelse af "biologisk vandkvalitet" i recirkuleret akvakulturanlæg. Tilgængeligt organisk materiale og lang opholdstid i recirkulerede anlæg giver gode muligheder for at mikroorganismer kan etablere sig på overflader og danne biofilm eller i vandfasen og opnå niveauer der er u hensigtsmæssige i opdræt*. Viden om vandets mikrobielle sammensætning, bakteriernes antal, aktivitet og betydningen heraf i akvakultur anlæg er beskeden (Blancheton m.fl. 2013) og kræver oftest adgang til analysemetoder der enten er komplicerede eller dyre og derved ikke oplagte valg til regelmæssige målinger ude på akvakulturbrugene.

Driftsstyring på recirkulerede anlæg omfatter typisk måling af ilt og pH overvågning af kemiske vandkvalitets parametre som ammonium, nitrit, nitrat og eventuelt alkalinitet. Supplerende mål for biologisk vandkvalitet vil kan øge det samlede erfaringsgrundlag og styrke anlæggets drift styring, eksempelvis ved at kunne sammenholde biologisk vandkvalitet med resulterende kemisk vandkvalitet og fiskenes ve og vel. Viden om nye årsagssammenhænge vil kunne hjælpe når det skal laves korrigerende foranstaltninger.

Metode

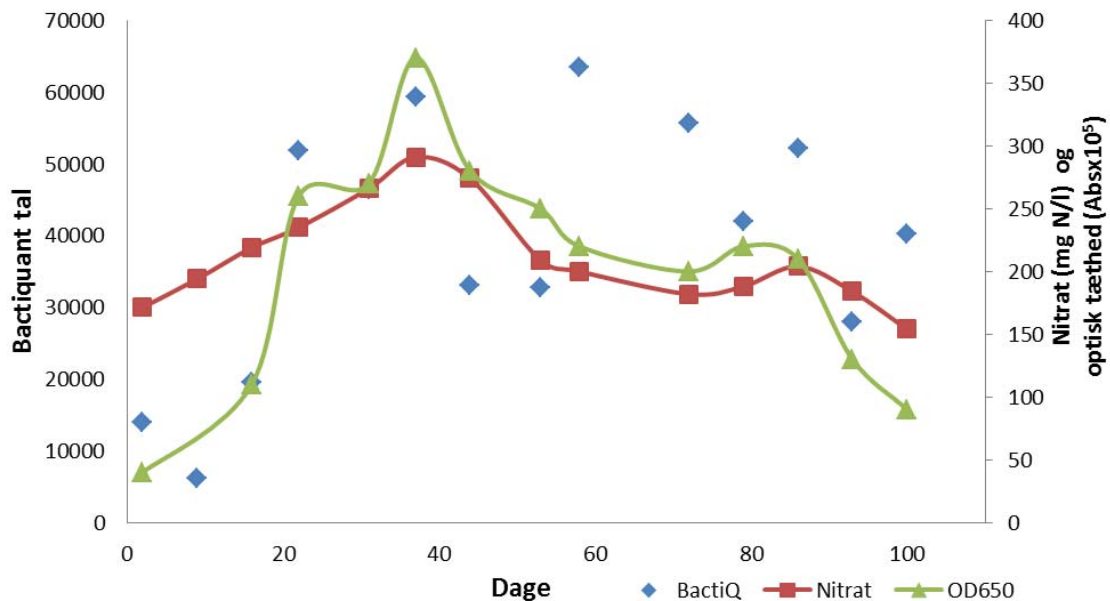
Vandprøver blev i denne undersøgelse udtaget hver uge fra et forsøgsanlæg (afsnit 1.5) i gennem en 14 ugers periode hvor den daglige fodringsmængde og kontinuerlige N-dosering var konstant. Forud for måleperioden var anlægget drevet med tilsvarende konstante betingelser, herunder relativ høj kvælstofbelastning i forhold til vandskiftet. Ved måleperiodens begyndelse blev 100 kg nye ørred a' 90 g/styk isat (dag 0) og herefter fodret 1000 g/dag hver dag. Fiskedødelighed blev registreret dagligt og 2 gange i perioden blev biomassen reduceret ved at fjerne en delmængde. Tolv forskellige analysemetoder (Tabel 3.7.A) blev anvendt på ubehandlede og filtrerede vandprøver.

I måleperioden var vandtemperaturen 19-21 °C, pH 7,7-8,0 og iltkoncentrationen > 90 %, svarende til mindst 7,5 mg O₂/l. Vandskiftet var i månederne forinden justeret til 1 l/min (~ 15 % vandskifte/dag) men blev i måleperiodens begyndelse yderligere reduceret til 0,45 l/min (~7 % vandskifte/dag).

Resultater

Figur 3.7.1. viser den tidsmæssige variation i anlægsvandets nitratkoncentration der stiger som følge af nedsat vandskifte i måleperiodens første seks uger. Mindre vandskifte medfører en større opkoncentrering af slutprodukter som nitrat, forudsat denitrifikationen ikke foregår. Dette afspejles også i vandets egenfarve (optiske tæthed) der følger samme udvikling (Figur 3.7.1). Grafen viser ligeledes samhörørende værdier for vandets mikrobiologiske aktivitet målt som Bactiquant tal som i måleperioden varierer fra 6100 til 63500 – en faktor 10 vel at mærke i et anlæg med samme daglige indfodringsmængde, biologisk filtrering, mikrosigte og stabil ilt, pH og temperaturforhold. Analyseresultaterne fremgår af tabel 3.7.B.

*) Biofloc teknologi, hvor mikrobiel vækst i vandfasen tilsigtes, er en vigtig undtagelse.



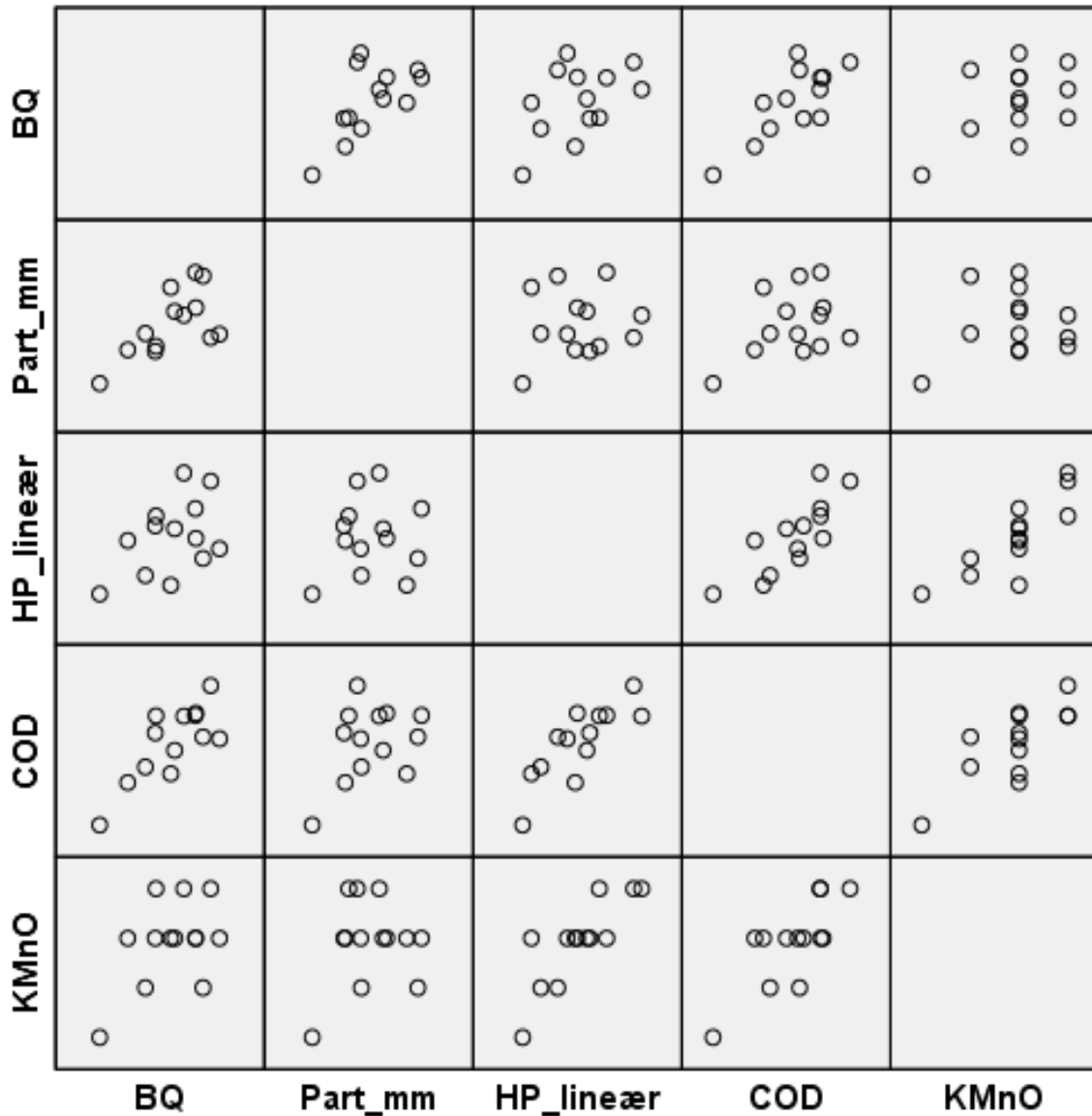
Figur 3.7.1. Udvikling i anlægget nitratindhold (stigende på grund af reduceret vandskifte), vandets farve (målt som optisk tæthed ved 650 nm) og vandets bakterielle status målt med Bactiquant®.

Der er en betydelig variation over tid indenfor de enkelte målinger. Gennemgående er der klare sammenhænge mellem nitrat og en række mål for stof og aktivitetsindhold i vandfasen. Såfremt der ikke er kvælstoffjernelse i form af denitrifikation er nitrat koncentrationen et godt mål for anlæggets belastningsgrad (foder pr. mængde vandskifte). Ændringerne i nitratniveauerne er resultatet af vandskiftet idet den daglige N-belastningen var konstant og denitrifikation med al sandsynlighed ikke fandt sted. Vandets bakterielle indhold (aktivitet), vandets farve og indhold af partikler følger langt hen ad vejen nitratkoncentrationen hvilket afspejles med høj grad af overensstemmelse med øvrige måleparametre.

Tabel 3.7. C. viser resultatet fra en korrelationsanalyse hvor de benyttede analysemetoder indbyrdes er holdt op mod hinanden. De med grønt markerede kombinationer viser signifikante korrelationer (med $p < 0,01$) – dvs. indbyrdes sammenhængende faktorer hvor en ændring i en af faktorerne påvirker den anden forudsigeligt.

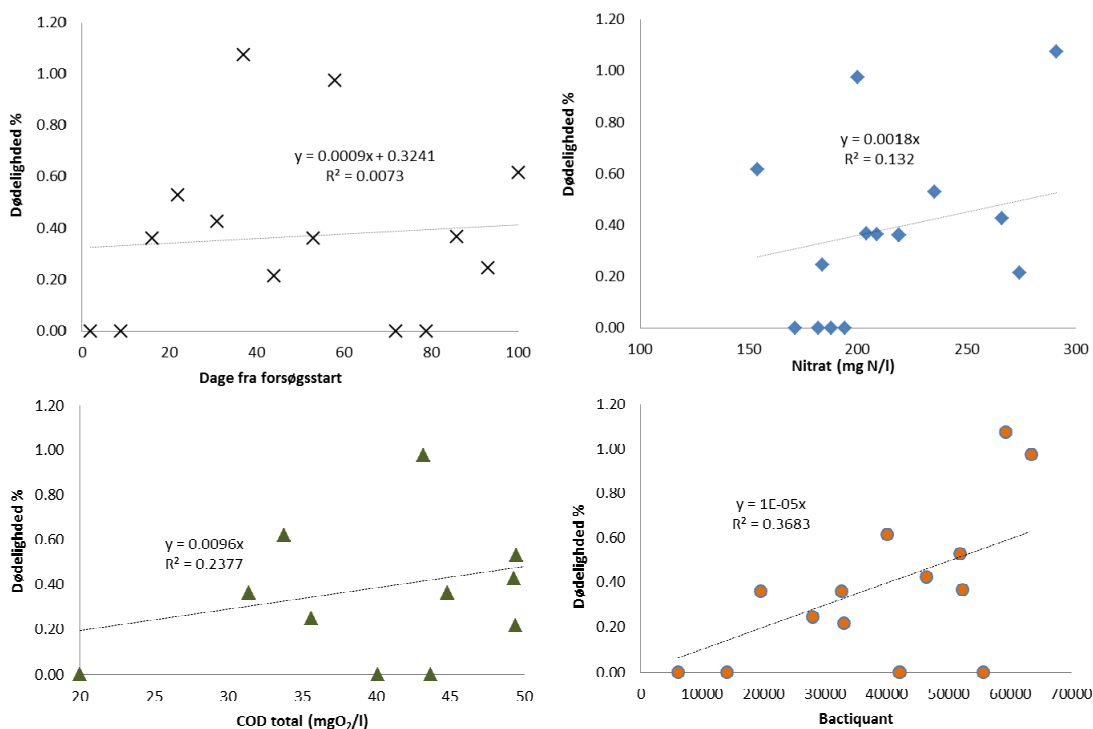
De signifikante lineære sammenhænge gælder således for en række af måleparametrene – hvoraf nogle synes mere oplagte end andre til brug i forbindelse med daglig monitorering og drift styring.

Korrelationsanalyserne viste en række stærkt signifikante sammenhænge hvoraf enkelte er gengivet grafisk (Figur 3.7.2). Kendskab til sammenhænge mellem analyseparametre kan i dette tilfælde bruges til at vurdere i hvilket (detaljerings-) omfang man ønsker at anvende disse mål til at følge og vurdere vandkvaliteten.



Figur 3.7.2. Scatter plot matrix med data fra udvalgte vandkemiske måleparameter; BQ (Bactiquant tal) er en standardiseret måling for vandets mikrobielle indhold og aktivitet Part_mm er den samlede overflade af partikler (mm^2/ml) i en vandprøve HP_lineær er den lineære omsætningsrate af H_2O_2 og et udtryk for mikrobiel aktivitet COD= organisk indhold målt som kemisk iltforbrug på ufiltrerede prøver i $\text{mg O}_2/\text{l}$; KMnO_4 er kaliumpermanganat-index målt som forbrug over 15 minutter.

I den 14 ugers måleperiode var den samlede fiskedødelighed 5,1% og undervejs sammenfaldende med visse vandkvalitetsparametrene herunder mikrobiel aktivitet målt som Bactiquant tallet (Figur 3.7.3). Fiskedødeligheden indtraf med stor sandsynlighed som følge af, at de nye fisk blev isat et igangværende anlæg med "brugt" produktionsvand (ca. 150 mg nitrat-N/l). Tilsvarende undersøgelser ved DTU Aqua har vist, at fiskedødelighed slet ikke indtræder hen over flere måneder ved tilsvarende betingelser hvis opbygningen og dermed tilvænnning til høje nitratniveauer er sket fra et lavere begyndelses-niveau (Pedersen m.fl. 2012). Der er en vis usikkerhed om/hvornår nitratniveauer (eller andre opløste stoffer der er knyttet til høj grad af recirkulering) begynder at hæmme vækst eller påvirke overlevelse hos forskellige opdrætsarter (Bussel m.fl., 2011; J. Davidson unpubl. data).



Figur 3.7.3. Data fra forsøg med ugentlige sæt af vandanalyser sammenholdt med fiskedødelighed. Korrelationen mellem fiskedødelighed og vandets bakterieindhold målt som Bactiquanttal (Mycometer) er signifikant med $p < 0.05$.

I takt med mere intensive recirkulationsanlæg og dermed lavere relativt vandforbrug ($<< 1 \text{ m}^3$ skiftevand/kg foder) er dynamikken og årssagssammenhænge mellem driftsbetingelser, mikrobiel aktivitet i vandfasen og resulterende effekter på fiskene vigtig at få belyst. Dels målemetoder der i tide kan indikere u hensigtsmæssige ændringer i vandkvaliteten og dels foranstaltninger der kan sikre opretholdelse af mikrostabilt vandkvalitet på kort og lang sigt.

3.8. Referencer

- Adams, M. B., Crosbie, P. B. B., & Nowak, B. F. (2012). Preliminary success using hydrogen peroxide to treat atlantic salmon, *salmo salar* L., affected with experimentally induced amoebic gill disease (AGD). *Journal of Fish Diseases*, 35(11), 839-848.
- Andersen, P, M. Vestergård og J. Heldbo. (2011). Ler: Naturlig vandbehandling. Rapport, 87 s.
- Blancheton, J. P., Attramadal, K. J. K., Michaud, L., d'Orbcastel, E. R., & Vadstein, O. (2013). Insight into bacterial population in aquaculture systems and its implication. *Aquacultural Engineering*, 53, 30-39.
- Boyd, C.E. (1979). Water Quality in Warmwater Fish Ponds. Auburn University Agricultural Experiment Station, Auburn, AL. 359 pp.
- Dawson, V. K., Meinertz, J. R., Schmidt, L. J., & Gingerich, W. H. (2003). A simple analytical procedure to replace HPLC for monitoring treatment concentrations of chloramine-T on fish culture facilities. *Aquaculture*, 217(1-4), 61-72.
- Díaz, V., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A. M., & Ortiz, I. (2011). Kinetics of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes. *Water Research*, 45(1), 125-134.
- Farmer, B. D., Straus, D. L., Beck, B. H., Mitchell, A. J., Freeman, D., & Meinelt, T. (*In press*). Effective-ness of copper sulphate, potassium permanganate and peracetic acid to reduce mortality and infestation of *Ichthyobodo necator* in channel catfish *ictalurus punctatus* (rafinesque 1818). *Aquaculture Research*.
- Janning, K. Heldbo, J., Heinicke, G. og Klausen, M.M. (2012). Teknisk udfasning af formalin Udredning af muligheder for: Hygiejniserings af dambrugsvand ved anvendelse af UV- og Ozonteknologier. DHI rapport, 90 sider.
- Miljøministeriet, (2012). Punktkilder, 2011. Rapport, 99 sider.
- Pedersen, L-F. og Henriksen, N.H. (2011). Undersøgelse af vandbehandlingspraksis med brintoverilte og pereddikesyreprodukter på forskellige typer dambrug. DTU Aqua-rapport nr. 236; 45 sider.
- Pedersen, L-F., Meinelt, T. and Straus, D.L. (2013). Peracetic acid degradation in freshwater aquaculture systems and possible practical implications. *Aquacultural Engineering*, Vol. 53: 65-71.
- Sortkjær, O., Pedersen, P. B., Steinfeldt, S. J., Bruun, M. S., & Dalsgaard, I. (2000). *Undersøgelse af eventuelle miljøpåvirkninger ved anvendelse af hjælpestoffer og medicin i ferskvandsdambrug samt metoder til at reducere/eliminere sådanne påvirkninger*. DFU-Rapport.
- Tirado, P.A.R. (2013). Toxic effects on marine organisms of peroxygen compounds used in aquaculture. Master Thesis, Technical University of Denmark, p 56.
- Van Bussel, C. G. J., Schroeder, J. P., Wuertz, S., & Schulz, C. (2012). The chronic effect of nitrate on production performance and health status of juvenile turbot (*psetta maxima*). *Aquaculture*, 326-329, 163-167.

Tabel 3.7.A. Anvendte analysemetoder til bestemmelse af vandkvalitet i akvakulturanlæg

| Analyse | Metode | Bemærkninger |
|---|-----------|---|
| Ammonium, nitrit og nitrat (mg N/l) | T, DS, A | Aflæsning på farveskala eller farve-kompleks dannelse ved reagenstilsætning og brug af spektrofotometer efter DS |
| Alkalinitet (m-ækv/l eller mg CaCO ₃ /l) | S, Ti, DS | Titration med svag syre med kendt styrke til pH = 4.5 (DS) eller aflæsning på farveskala |
| COD (total/opløst) mg O ₂ /l | A / AS | Kemisk oxiderbart materiale, målt med testkuvetter /oxidationsmiddel opvarmning og indirekte måling af farvedannelse efter DS |
| BactiQuant BQ-tal | AS | Bactiquant tal – index for system-specifik bakteriel forekomst og aktivitet; særlig metode baseret på enzym aktivitet |
| H ₂ O ₂ omsætning | A | Tilsætning af 10 mg/l H ₂ O ₂ til vandprøve med prøveudtagninger og analyser over tid eksponentiel reduktion (mg omsat H ₂ O ₂ /tid) eller som konstant omsætning (mg H ₂ O ₂ pr. l/tid). Jo højere mikrobiel aktivitet desto større H ₂ O ₂ omsætning |
| KMnO ₄ (mg KMnO ₄ pr. l/tid) | A | Tilsætning af kendte mængder KMnO ₄ til vandprøve med vurdering af farveomslag efter 15 minutter (visuel, uden brug af fotometer); jo mere let nedbrydeligt organisk materiale desto større KMnO ₄ forbrug |
| Partikel antal (#/ml) | AS | Måling ved brug af partikeltæller / coulter counter; dårlig vandkvalitet øger antal og fordeling af partikler |
| Samlet partikel overfalde (mm ² /ml) | AS | Måling ved brug af partikeltæller, omregnes til samlet tilgængelig overflade |
| Susp. Stof (mg TS/l) | AS | Filtrering, inddampning og afvejning (DS) |
| UV254 ABS (total/opløst) | A | Måling direkte på vandprøve (ren/filtreret) i kvartskuvette enten i form af absorbans eller transmission ved 254 nm |
| Transmission (%) | A | |
| OD650 ABS (total/opløst) | A | Måling direkte på vandprøve (ren/filtreret) med spektrofotometer ved 650 nm |

T:testkit; S= strips; A=analyse med reagenser og måling med spektrofotometer; AS=måling med specialapparatur, Ti= titration; DS= Dansk Standard

Tabel 3.7. B. Resultat oversigt over vandkemiske parametre baseret på prøvetagninger fra et recirkuleret anlæg over en 14 ugers periode.

| Uge | TAN mgN/l | Nitrit mgN/l | Nitrat mgN/l | Alk. mækv | COD total | COD opl. | Bacti Quant | H ₂ O ₂ rate | H ₂ O ₂ mg/l/h | KMn O ₄ | Part. antal | Part. overf. | Susp. stof | UV total | UV filt. | Trans total | Trans filtr. | OD650 Total* | Døde (%)** |
|------------|--------------|-----------------|-----------------|--------------|--------------|-------------|----------------|---------------------------------------|---|-----------------------|----------------|-----------------|---------------|-------------|-------------|----------------|-----------------|-----------------|---------------|
| 1 | 0.081 | - | 171 | 3.56 | 20 | - | 14040 | 0.49 | 4.2 | - | 2991 | 1.898 | 3.9 | 0.131 | 0.114 | 73.88 | 76.9 | 0.004 | 0.00 |
| 2 | 0.501 | 0.270 | 194 | 2.32 | 20 | 19.4 | 6114 | 0.24 | 2.5 | 2 | 1418 | 0.793 | 5.9 | - | 0.243 | - | 57.2 | - | 0.00 |
| 3 | 0.355 | 0.282 | 219 | 2.57 | 31.4 | 21.7 | 19540 | 1.59 | 9.7 | 4 | 2016 | 2.377 | 10 | 0.279 | 0.221 | 52.56 | 60.03 | 0.011 | 0.36 |
| 4 | 0.333 | 0.281 | 235 | 2.87 | 49.5 | 25 | 51900 | 2.69 | 14 | 4 | 4255 | 6.029 | 15 | 0.389 | 0.259 | 40.84 | 55.03 | 0.026 | 0.53 |
| 5 | 0.474 | 0.282 | 266 | 2.34 | 49.3 | 25.2 | 46400 | 4.5 | 18.8 | 5 | 3536 | 4.009 | 11 | 0.451 | 0.303 | 35.43 | 49.8 | 0.027 | 0.43 |
| 6 | 0.444 | 0.212 | 291 | 2.47 | 57.5 | 27.5 | 59240 | 4.55 | 17.7 | 5 | 3267 | 2.954 | 9.2 | 0.526 | 0.333 | 29.78 | 46.4 | 0.037 | 1.08 |
| 7 | 0.517 | 0.241 | 274 | 2.7 | 49.4 | 26.2 | 33051 | 2.35 | 13 | 5 | 2974 | 2.541 | 7.8 | 0.477 | 0.322 | 33.35 | 47.59 | 0.028 | 0.22 |
| 8 | 0.428 | 0.238 | 209 | 2.83 | 44.8 | 25.1 | 32700 | 2.11 | 11.7 | 4 | 2735 | 2.309 | 6 | 0.403 | 0.27 | 39.53 | 53.75 | 0.025 | 0.36 |
| 9 | 0.472 | 0.243 | 200 | 2.09 | 43.2 | 19.9 | 63500 | 1.3 | 8.6 | 4 | 3163 | 3.118 | 25 | 0.299 | 0.204 | 50.2 | 62.5 | 0.022 | 0.98 |
| 10 | 0.520 | 0.344 | 182 | 2.02 | 43.7 | 19.7 | 55600 | 1.19 | 7.3 | 3 | 4199 | 5.856 | 15 | 0.32 | 0.215 | 47.92 | 60.89 | 0.02 | 0.00 |
| 11 | 0.633 | 0.421 | 188 | 2.02 | 40.1 | 22.7 | 42000 | 2.52 | 11.3 | 4 | 4067 | 4.190 | 10 | 0.342 | 0.236 | 45.54 | 58.11 | 0.022 | 0.00 |
| 12 | 0.642 | 0.552 | 204 | 2.24 | 50.1 | 24.8 | 52200 | 1.74 | 10 | 4 | 4874 | 4.364 | 10 | 0.345 | 0.241 | 45.2 | 57.4 | 0.021 | 0.37 |
| 13 | 0.594 | 0.496 | 184 | 1.96 | 35.6 | 23.4 | 27978 | 0.7 | 5 | 3 | 3972 | 3.147 | 10 | 0.284 | 0.29 | 52.05 | 59.04 | 0.013 | 0.25 |
| 14 | 0.642 | 0.774 | 154 | 2.48 | 33.8 | 21.8 | 40156 | 0.43 | 3.7 | 4 | 3975 | 5.324 | 11 | 0.243 | 0.205 | 57.18 | 62.36 | 0.009 | 0.62 |
| Min | 0.081 | 0.212 | 154 | 1.96 | 20.0 | 19.4 | 6114 | 0.24 | 2.50 | 2.0 | 1418 | 0.79 | 3.9 | 0.131 | 0.114 | 29.78 | 46.40 | 0.004 | 0.00 |
| Max | 0.642 | 0.774 | 291 | 3.56 | 57.5 | 27.5 | 63500 | 4.55 | 18.80 | 5.0 | 4874 | 6.03 | 25.0 | 0.526 | 0.333 | 73.88 | 76.90 | 0.037 | 1.08 |

* OD650 på filtrerede prøver viste alle Abs < 0,003;

**Fiskedødelighed opgjort på ugebasis som antal individer fjernet i forhold stående bestand

(start antal på 1110 styk; undervejs udtyndet med hhv. 150 og 100 styk i forbindelse med biomasse reduktion)

Se tabel 3.7.A. for måleenheder m.m.

Tabel 3.7.C. Korrelationsanalyse; Pearson korrelations koefficient r [-1; 1] for de anvendte måleparametre.

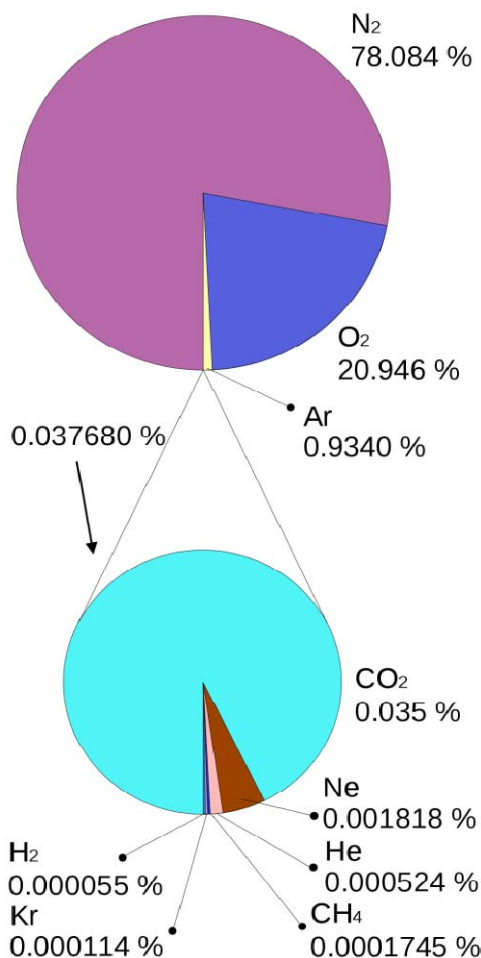
| | Dage | TAN | Nitrit | Nitrat | Alka. | COD total | COD opl. | BactiQ | H2O2 rate | H2O2 mg/h | KMnO4 | Part. # | Part. Areal | Susp. Stof | UVtotal | UVfilt | Trans | Trans filtr. | OD650 | Døde % | |
|------------------------------------|-------|-------|--------|--------|-------|-----------|----------|--------|-----------|-----------|-------|---------|-------------|------------|---------|--------|-------|--------------|-------|--------|--|
| Dage | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| TAN | 0.81 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nitrit | 0.78 | 0.75 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nitrat | -0.38 | -0.10 | -0.66 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Alkalinitet | -0.63 | -0.83 | -0.29 | 0.08 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODtotal | 0.28 | 0.32 | -0.25 | 0.68 | -0.26 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODo | -0.08 | -0.14 | -0.17 | 0.74 | 0.50 | 0.75 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | |
| BactiQ | 0.43 | 0.33 | 0.00 | 0.29 | -0.40 | 0.82 | 0.24 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | |
| H ₂ O ₂ rate | -0.17 | 0.01 | -0.46 | 0.85 | -0.03 | 0.78 | 0.75 | 0.51 | 1.00 | | | | | | | | | | | | |
| H2O2 mg/h | -0.17 | -0.02 | -0.51 | 0.87 | 0.01 | 0.82 | 0.77 | 0.54 | 0.98 | 1.00 | | | | | | | | | | | |
| KMnO4 | -0.05 | -0.17 | -0.17 | 0.70 | 0.40 | 0.77 | 0.74 | 0.49 | 0.78 | 0.83 | 1.00 | | | | | | | | | | |
| Part. # | 0.68 | 0.40 | 0.53 | -0.13 | -0.28 | 0.52 | 0.25 | 0.67 | 0.17 | 0.19 | 0.22 | 1.00 | | | | | | | | | |
| Part. surface | 0.51 | 0.33 | 0.45 | -0.11 | -0.27 | 0.47 | 0.03 | 0.68 | 0.18 | 0.21 | 0.16 | 0.84 | 1.00 | | | | | | | | |
| Susp. | 0.29 | 0.19 | -0.14 | -0.04 | -0.45 | 0.39 | -0.34 | 0.71 | 0.06 | 0.14 | 0.06 | 0.28 | 0.45 | 1.00 | | | | | | | |
| Uvtotal | -0.06 | 0.29 | -0.63 | 0.87 | -0.22 | 0.92 | 0.83 | 0.49 | 0.86 | 0.88 | 0.76 | 0.01 | 0.05 | 0.06 | 1.00 | | | | | | |
| UVfilt | 0.11 | 0.43 | -0.41 | 0.77 | -0.34 | 0.68 | 0.82 | 0.27 | 0.67 | 0.66 | 0.50 | 0.04 | 0.00 | -0.03 | 0.91 | 1.00 | | | | | |
| Trans | -0.03 | -0.38 | 0.65 | -0.82 | 0.32 | -0.93 | -0.82 | -0.53 | -0.82 | -0.86 | -0.73 | -0.06 | -0.12 | -0.15 | -0.99 | -0.91 | 1.00 | | | | |
| Trans filtr. | -0.05 | -0.43 | 0.52 | -0.81 | 0.31 | -0.73 | -0.83 | -0.34 | -0.73 | -0.73 | -0.62 | 0.00 | -0.06 | -0.03 | -0.97 | -0.96 | 0.98 | 1.00 | | | |
| OD650 | -0.07 | 0.23 | -0.68 | 0.81 | -0.24 | 0.95 | 0.68 | 0.66 | 0.84 | 0.87 | 0.64 | 0.09 | 0.10 | 0.23 | 0.95 | 0.79 | -0.94 | -0.87 | 1.00 | | |
| % Døde | 0.09 | 0.05 | -0.10 | 0.42 | -0.08 | 0.54 | 0.32 | 0.62 | 0.43 | 0.43 | 0.53 | 0.10 | 0.14 | 0.52 | 0.38 | 0.31 | -0.37 | -0.34 | 0.45 | 1.00 | |

Hvis $0,1 < r < 0,3$ er korrelationen beskeden; middel korrelation ved $0,30 < r < 0,5$ og stærk ved $r > 0,5$. Farvemarkering angiver om den fundne korrelation mellem to parametre er signifikant med signifikans niveau på hhv. $p < 0,05$ og $p < 0,01$.

4. Gasovermætning – Fysiologisk og produktionsmæssig betydning

4.1. Baggrund

De danske Modeldambrug har i tidligere undersøgelser vist sig at være belastet med uforholdsmæssigt høje mængder opløst kvælstof gas (nitrogen) (for nærmere oplysninger og metoder til udregning og måling af opløste gasser se [Dambrugsteknologi, Samlerapport marts 2011](#)¹). Kvælstof gas (N₂) er en biologisk inaktiv gas der udgør størstedelen af atmosfærisk luft (Figur 4.1.). Netop fordi det er en biologisk inaktiv gas bliver den ikke omsat hverken i miljøet eller i fiskene, og det er derfor en potentielt tabsforårsagende gasart.



Figur 4.1. Sammensætning af gasarter der udgør atmosfærisk luft.

Når summen af opløste gasser i vandet overstiger det atmosfæriske tryk opstår der risiko for at der dannes bobler i vævet hos fisk. Disse bobler forekommer først langs sidelinjen, og efterfølgende langs finnestrålerne og rundt om øjet, og på sigt opstår der også luftbobler i gællerne og kapillærerne. Fordi kvælstof ikke omsættes forsvinder disse bobler ikke igen (en bobbel af ilt kunne forbruges af det omkringliggende væv og dermed forsvinde), men forhindrer blodet i at passere og resulterer i blødninger ud i vævet. Såfremt gasovermætningen ikke udbedres kan dette forårsage stor dødelighed hos nogle fiskearter, medens andre fiskearter er mere tolerante, og kan overleve i lange perioder ved moderate gasovermætninger. Tolerancen overfor gasovermætning er arts- og aldersspecifik. Fællesbetegnelsen for disse patologier er gasbobbeltraume (GBT), også kaldet gasbobbelsyge, selvom det ikke selvom det ikke kan betegnes som en egentlig sygdom.

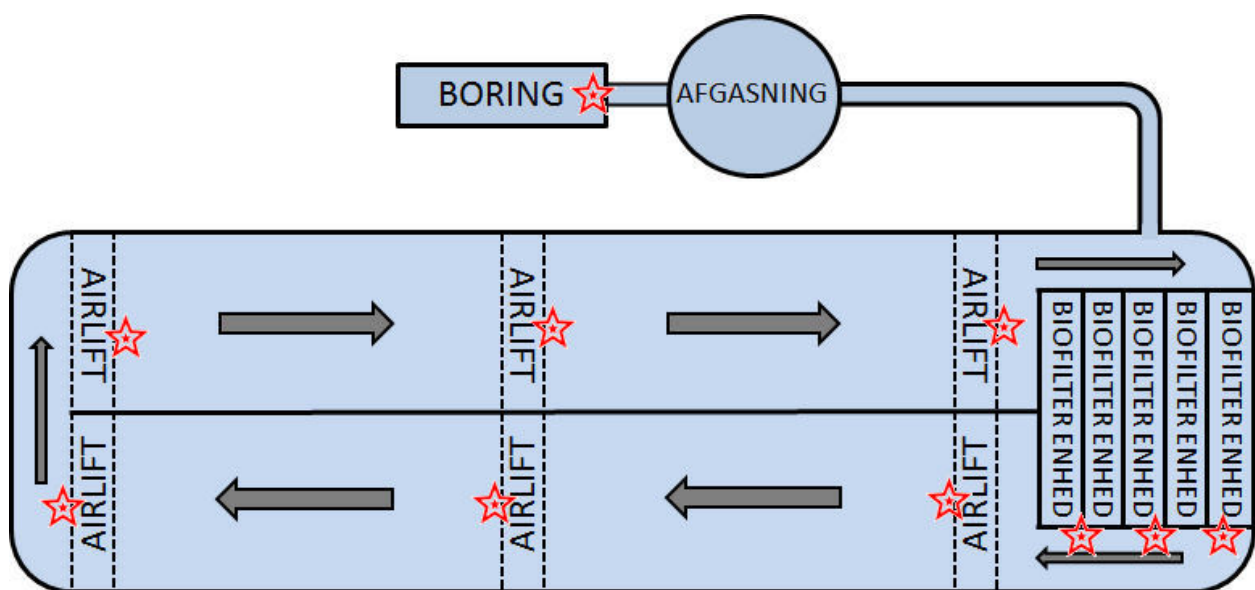
Som tommelfingerregel kan der ikke opstå GBT med mindre det samlede gastryk overstiger det atmosfæriske tryk, da dette er den fysiske betingelse for at der kan dannes bobler. Patologien for GBT er velkendt og dokumenteret, især ved høje grader af gasovermætning. Derimod er de ikke-dødelige effekter ved moderate overmætninger af totalgastryk ukendte, ligesom eventuelle effekter af overmætning med enkeltgasser også er ukendte.

¹ Rapporten kan findes på Dansk Akvakulturs hjemmeside:

<http://danskakvakultur.dk/images/pdfdokumenter/rapporter/Dambrugsteknologi%20gasrapport%20-%20bilag.pdf>

Overmætninger med forskellige gasarter

I forsøget på at identificere hvilke effekter overmætning med kvælstofgas måtte have, er der i denne del af projektet skelnet mellem, hvorvidt kvælstofovermætning forekommer i kombination med en overmætning af de samlede opløste gasser, eller om kvælstofovermætning forekommer "alene", uden en samlet overmætning af de opløste gasser. Årsagen hertil er, at overmætning med enkeltgasser i recirkulerede anlæg formentlig er et forholdsvis hyppigt forekommende fænomen, hvorimod overmætning af de samlede gasarter sjældent observeres. Som nævnt ovenfor kan bidrag til en overmætning med kvælstofgas i anlægget komme fra boringsvand, biofilterbeluftning og air-lift-pumperne (Figur 4.2.). I anlæg, der drives af air-lift-pumper forsynet af ringkammer- eller kapselblæsere, forekommer overmætning med kvælstofgas hyppigt, fordi vandet beluftes med moderat overtryk.



Figur 4.2. Skematisk fremstilling af en produktionsenhed i et modeldambrug uden tromlefilter. Markeringerne med stjerne indikerer de steder i anlægget hvor der tidligere er observeret at forekomme overmætning med kvælstofgas. I boringsvandet kan mætningsgrader på 130-140% forekomme, og dette er stadig over 100% ved indløb i anlægget. Biofilter kan bidrage med kvælstofovermætninger i størrelsesordenen 2% og hver air-lift med 15%.

Mængden af opløst ilt er derimod aldrig i en mættet tilstand, dels fordi beluftningen ikke kan bringe iltkoncentrationen i vandet op på mætningsniveau, og dels fordi ilt forbruges kontinuerligt i et anlæg. I anlæg, der anvender ren ilt til beluftning eller som supplement (f.eks. til nødilt), kan en samlet gasovermætning forekomme. Vandet i et produktionsanlæg kan enten være overmættet med kvælstofgas som resultat af brugen af air-lift, eller i de tilfælde hvor en air-lift ikke anvendes, kan det forekomme fra anaerob omsætning af nitrat i biofilteret eller ved beluftning af moving bed biofiltre (jf. air-lift problematikken).

Overmætning med kvælstofgas kan endvidere bringes direkte ind i anlægget fra vandindtaget, da nogle boringer giver vand der er kraftigt overmættet med kvælstof gas, der til trods afgasning inden indløb i anlæg, ikke er bragt fuldt ud i ligevægt med atmosfæren.

Formål

Formålet med denne del af projektet var at undersøge hvorvidt overmætninger med kvælstofgas, med eller uden samtidig overmætning af total opløst gas, på niveau med hvad der tidligere er observeret i de danske Modeldambrug, har reel fysiologisk eller produktionsmæssig betydning. Effekterne på foderfordøjelighed, foderkonvertering og vækst blev målt efter akut eksponering (tilvæning under 1 uge), medens effekterne på foderkonvertering og tilvækst også blev vurderet efter kronisk eksponering (over 3 uger). Endvidere var det hensigten at undersøge hvorvidt disse betingelser afstedkom patologiske forandringer i gæller, nyre eller tarm.

4.2. Forsøgsopstilling

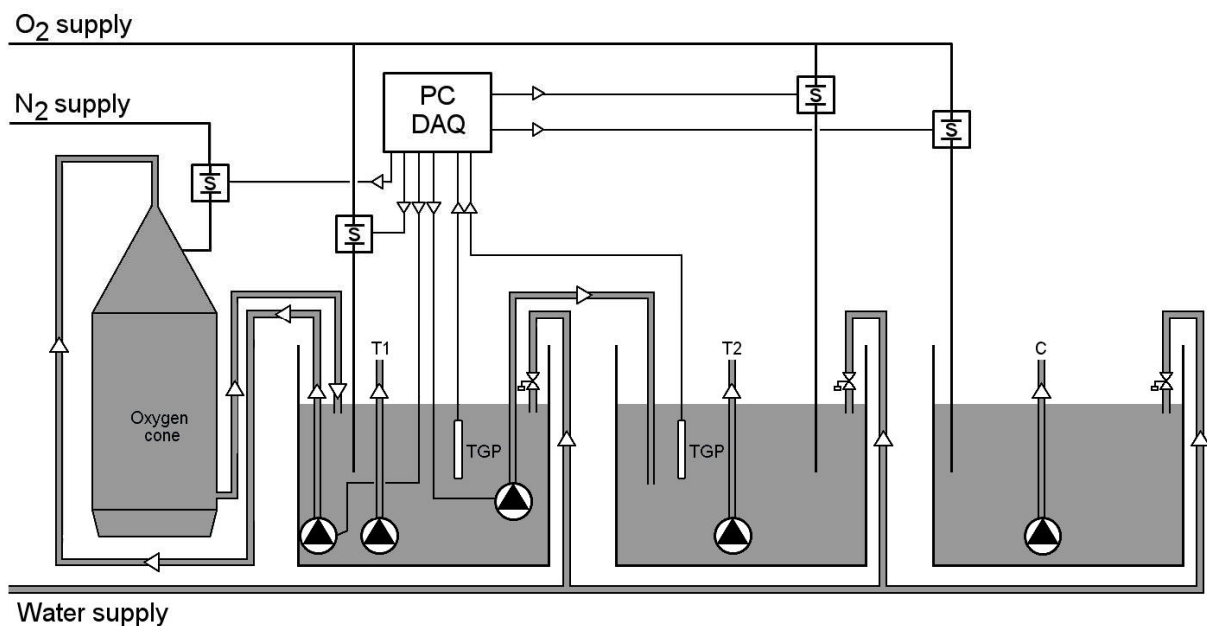
Forsøg med måling af fordøjelighed, foderkonvertering og tilvækst blev udført i et fordøjelighedsanlæg af Guelph-typen, i 18 identiske akryltanke med et volumen på 189 liter (Figur 4.3.). Hvert kar havde en diameter 50 cm, en højde på 80 cm plus en konisk bund med en højde på yderligere 50 cm, og havde en vandforsyning i en rate på 50 liter per time til hvert kar (gennemstrømning). Vand blev leveret til hvert kar i et lodret standrør med huller boret langs den ene side, således at der opstod en svag cirkulær



Figur 4.3. Forsøgskarrene der blev anvendt til undersøgelse af effekter af gasovermætning på fordøjelighed, foderkonvertering og tilvækst.

De 18 kar var inddelt i 3 grupper på 6 kar; kontrol, balanceret og overmættet (se nedenfor for detaljer). Hver gruppe havde sin egen vandforsyning. Kontrolgruppen fik vand der var mættet med ilt således at iltspændingen i det enkelte kar lå mellem 95 og 100% mætning, og partialtrykket af kvælstof og det totale gastryk ikke oversteg 100%. Den balancerede gruppe modtog vand der var overmættet med kvælstofgas (104%), men hvor den gennemsnitlige iltmætning lå på 90%, således at totalgastrykket lå mellem 99 og 100%. Endelig var der en overmættet gruppe, hvor kvælstoftrykket var 106% således at totalgastrykket også var over mætning på 103%. Den balancerede gruppe minder om de forhold der ses på modeldambrug, som beskrevet ovenfor.

Ilt-niveauer i hvert forsyningskar blev kontrolleret med en et programmerbart relæ (PR Electronics) tilsluttet en iltsonde (Oxyguard Handy). Relæet var forbundet til en magnetventil der lukkede op for ren ilt hvis iltmætningen i karret faldt til under den programmerede værdi. Kvælstofovermætning blev opnået ved at cirkulere vandet i tankene gennem en iltkegle forsynet med kvælstofgas. Totalgastrykket i hvert forsyningskar blev overvåget med en PC, der modtog oplysninger om totalgastrykket i hvert kar fra en totalgasprobe (TGP Probe, Point Four Systems). Hvis totalgastrykket i karret oversteg det programmerede niveau slukkede PC'en for pumpen der cirkulerede vand gennem iltkeglen og forsyningen af kvælstofgas. Figur 4.4. viser en skematisk fremstilling af opstillingen.



Figur 4.4. Skematisk fremstilling af vandforsyningen til de eksperimentelle kar. I den overmættede og balancerede gruppe blev totalgastryk monitoreret ved hjælp af en PC med tilsluttede prober til måling af totalgastryk. Når den ønskede totalgasmætning var opnået lukkede PC'en for pumper og kvælstofgas. Forsyning af frisk vand blev reguleret ved en flydeventil der sørgede for at karrene hele tiden var fyldte. Iltprober kontrollerede iltmætningen i forsyningskarrene uafhængigt af totalgastryk.

Fisk blev indkøbt fra Funderholme dambrug, og blev akklimatiseret vore faciliteter i 4 måneder. Ved forsøgets start blev 270 fisk med en vægt mellem 85 og 95 gram sorteret fra, heraf blev 15 fisk med en gennemsnitsvægt på 91,0 gram sat i hvert kar. Gasmætninger i karrene blev reguleret henover en periode på 2 dage, og fisk fik efterfølgende lov til at vænne sig til de nye gasniveauer i 1 uge inden vejning og forsøgsstart. Fisk blev fodret med en standard diæt i denne periode (Enviro 920Y, BioMar) med en fodringsrate på 1,2% af biomassen/dag.

Fordøjelighedsforsøg blev udført de første 9 dage efter akklimatisering. Fisk blev fodret dagligt kl. 10 og kl. 14 og eventuelt uspist foder blev opsamlet umiddelbart efter fodring. Fækalier blev opsamlet over 3 x 3 dage og analyseret for fedt, protein, aske og tørstof. På 10. dagen blev fiskene vejjet igen og returneret til karrene for at fortsætte som vækstofforsøg i yderligere 9 dage (dog uden målinger af fordøjelighed).

Fisks adfærd blev ikke kvantificeret på nogen systematisk vis under forsøget, men blev dagligt observeret for unormal adfærd og inspiceret for eventuel bobbledannelse langs sidelinje og finnestråler.

Foderkonvertering blev beregnet som foderindtag / tilvækst. Vækstrate blev beregnet som specifik vækstrate i procent per dag, ud fra formlen $\ln(\text{slutvægt} - \text{startvægt}) / \text{antal dage} \times 100$.

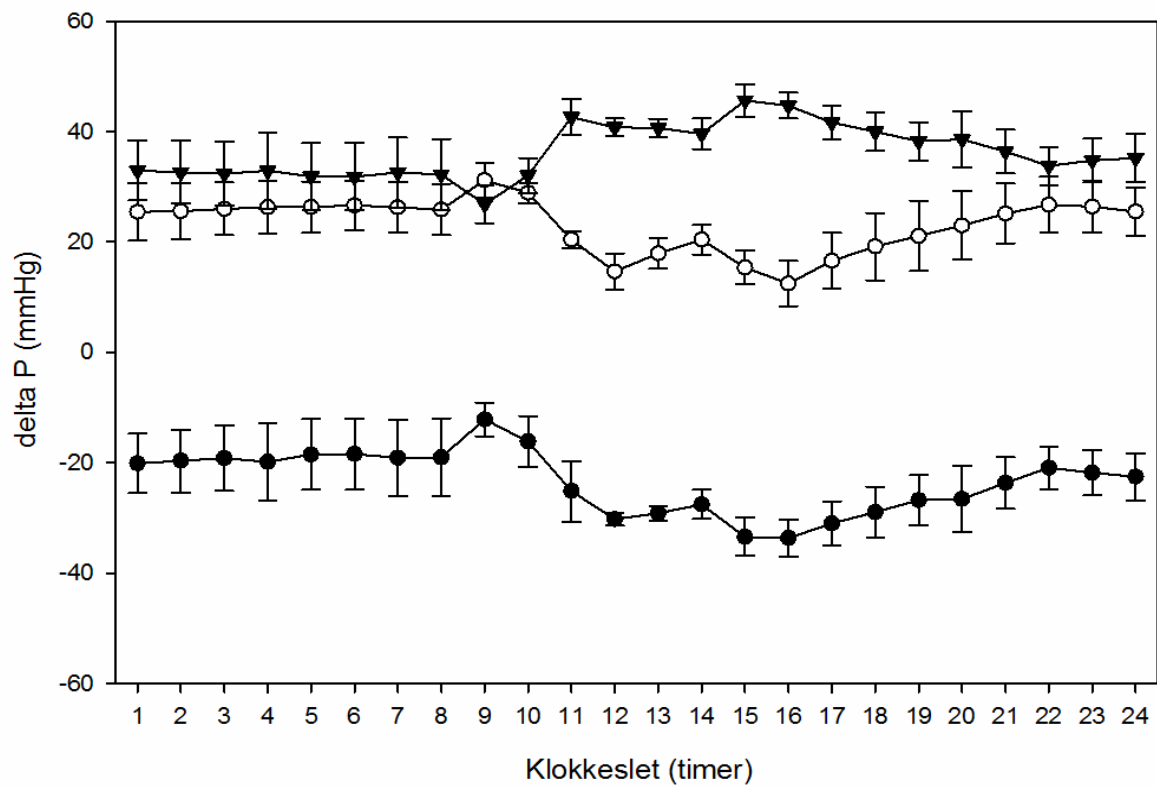
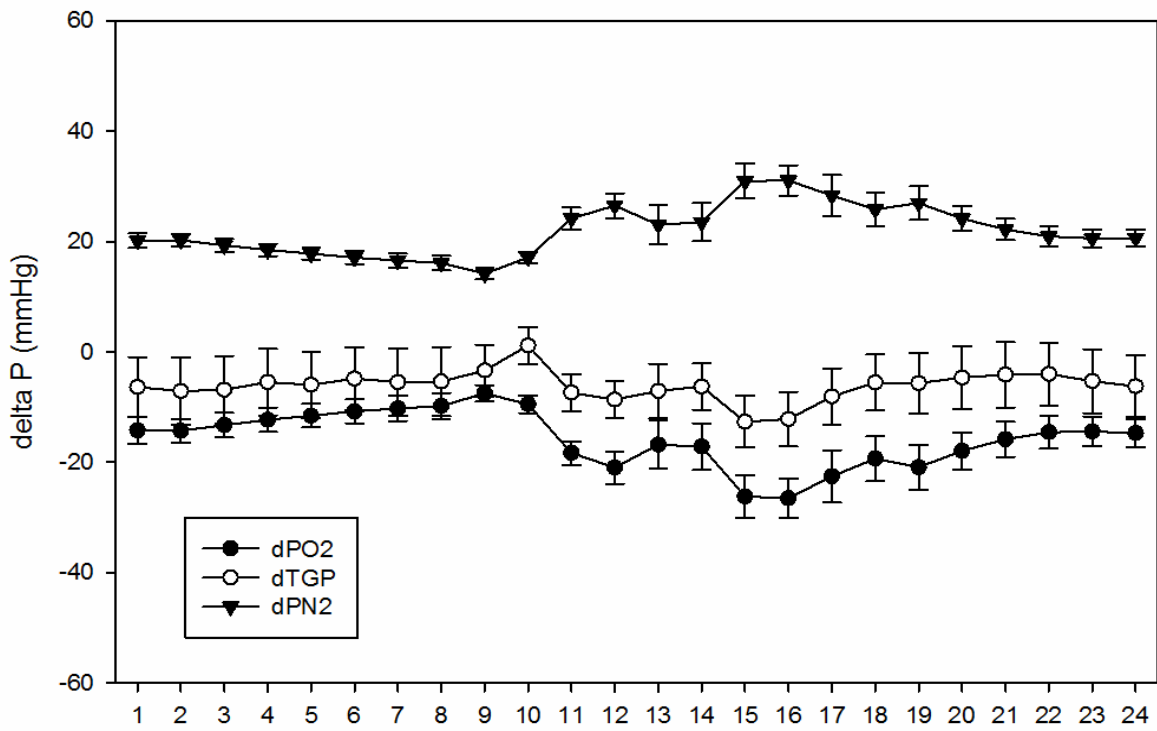
Efter slutvejning i forsøget blev 1 fisk fra hvert kar taget ud og aflivet med en overdosis bedøvelse, hvorefter nakken blev skåret over. Prøver af lever, nyre og gæller blev taget ud og fikseret i en opløsning med 4% paraformaldehyd i 0,1 M fosfatbufferet saltvand ved 4°C. Efter fiksering i 1 uge blev væv trimmet til passende størrelse, dehydreret i alkohol og indstøbt i plastik til histologiske snit. Væv blev snittet i en tykkelse af 3 µm og farvet med haematoxylin og eosin.

4.3. Resultater

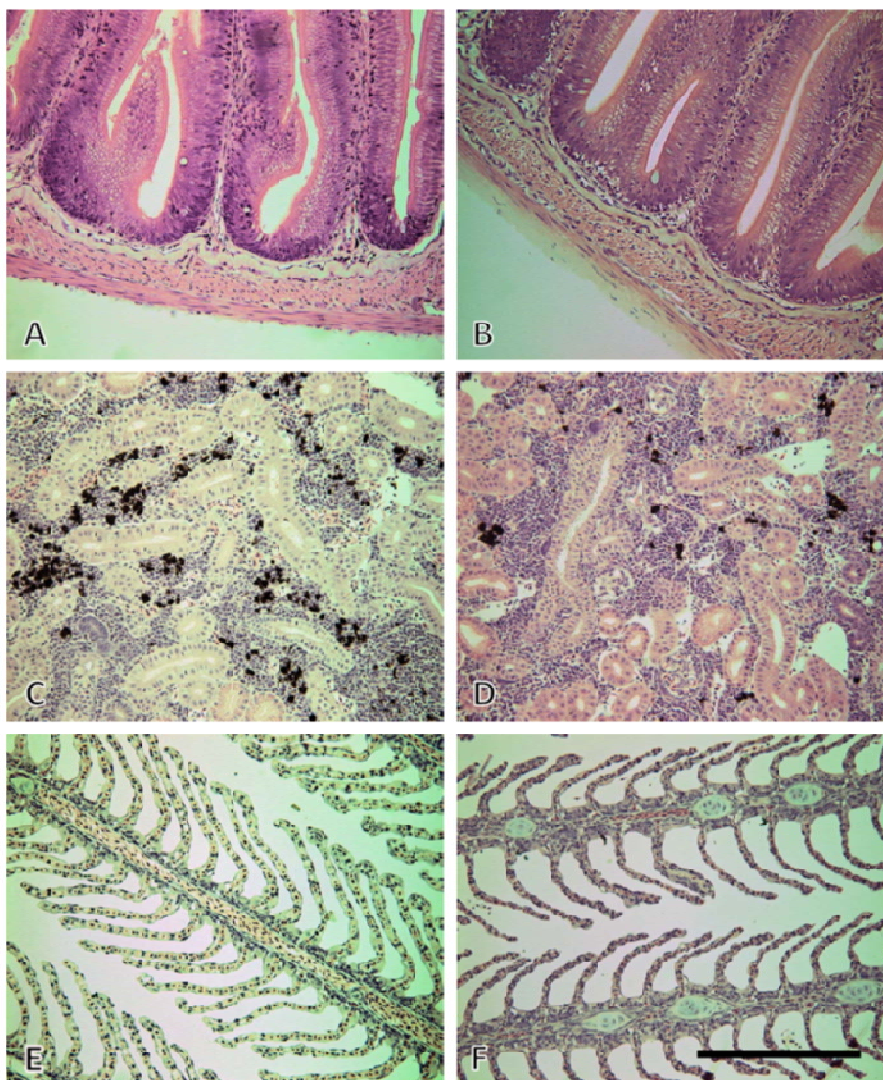
Gasmætninger for den balancerede og overmættede gruppe kan ses af Figur 4.5.

Gasmætninger blev holdt nogenlunde konstante i løbet af dagen, men iltniveauet faldt i alle grupper i timerne efter fodring, hvilket resulterede i lettere forhøjede niveauer af kvælstofgas, da systemet selv kompenserede for den manglende ilt.

Fisk udviste ikke nogen unormal adfærd under forsøgsperioden. Der var ingen dødelighed i nogle af grupperne, og der var ingen tegn på gasbobledannelse hos nogen fisk. Der var heller ingen nævneværdig foderspild i forsøgsperioden. Fiskene spiste alle sammen og havde god appetit.



Analyserne fra fordøjelighedsundersøgelsen viste, at fedtfordøjelighed i gruppen med totalovermætning var reduceret til 81,04% mod 86,96% i kontrolgruppen. Der var ingen effekt på fordøjeligheden af de øvrige målte parametre. I den balancerede gruppe var der ingen effekter på nogle af fordøjelighedsværdierne. Resultatet af den reducerede fordøjelighed var en signifikant forringet foderkonvertering (fra 0,71 i kontrolgruppen til 0,79 i den overmættede gruppe), og en tilsvarende forringet specifik vækstrate (1,59% / dag i den overmættede gruppe mod 1,76% / dag i kontrolgruppen). I løbet af de 18 dage forsøget varede, udlignede disse forskelle i foderkonvertering og specifikke vækstrater sig, således at der ikke var nogen væsentlig forskel mellem behandlinger. De histologiske undersøgelser viste ikke nogle patologiske forandringer i nyre, gæller eller tarm hos fisk udsat for gasovermætninger i forhold til kontrolgruppen (Figur 4.6.).



4.4. Diskussion og konklusion

Resultaterne i denne arbejdsopgave viste, at overmætning med kvælstofgas uden samtidig overmætning af total opløst gas ikke havde nogle umiddelbare effekter på produktionsvariable som fordøjelighed, foderkonvertering eller tilvækst. Ved længere tids eksponering for forhøjede kvælstofniveauer begyndte den balancerede gruppe at vise tegn på ringere tilvækst og foderkonvertering end kontrolgruppen, men dette var ikke signifikant.

I gruppen der blev udsat for overmætning med kvælstofgas i kombination med overmætning af det samlede gastryk viste der sig en akut effekt på fedtfordøjelighed, foderkonvertering og vækstrate i forhold til kontrolgruppen og den balancerede gruppe. Efter længere tids eksponering for gasovermætning viste der sig tegn på en vis tilpasning, og foderkonvertering og vækstrater blev gradvist bedre.

Ingen af ændringerne i foderkonvertering eller tilvækst kunne korreleres med tegn på bobeltraume eller patologiske forandringer i vævet, hvilket tyder på at forandringer kunne skyldes et generelt stressrespons. Forandringerne var dog heller ikke forbundet med synlige ændringer i adfærd.

Af arbejdet med gasovermætning kan det konkluderes at:

- Korttidseksponering (dage til uger) for overmætning med kvælstofgas i kombination med total gasovermætning påvirker foderkonvertering og vækst negativt
- Korttidseksponering for kvælstofovermætning uden totalgas overmætning lader ikke til at have nogen effekt
- Længere tids eksponering (uger til måneder) for overmætning med kvælstofgas i kombination med totalgas overmætning lader til at afstedkomme en form for tilpasning, selvom foderkonvertering og tilvækst stadig kan påvirkes negativt
- Længere tids eksponering for overmætning med kvælstofgas uden samtidig overmætning med kvælstofgas kan potentielt påvirke foderkonvertering og tilvækst negativt, men dette bør belyses med langtidsforsøg

Kolofon

Drifts- og miljømæssig optimering af recirkulerede opdrætsanlæg

Af Lars-Flemming Pedersen, Karin Suhr, Peter V. Skov og Per B. Pedersen

Maj 2013

DTU Aqua, Institut for Akvatiske Ressourcer

DTU Aqua-rapport nr. 264-2013

ISBN 978-87-7481-172-5

ISSN 1395-8216

Omslag: Peter Waldorff/Schultz Grafisk

Forsidefoto: Peter Jensen

Reference: Pedersen, L.-F., Suhr, K., Skov, P. V. & Pedersen, P. B. Drifts- og miljømæssig optimering af recirkulerede opdrætsanlæg. DTU Aqua-rapport nr. 264-2013. Institut for Akvatiske Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet. 99 pp.

DTU Aqua-rapporter udgives af DTU Aqua, Institut for Akvatiske Ressourcer og indeholder resultater fra nogle af instituttets forskningsprojekter, studentspecialer, udredninger m.v. Fremsatte synspunkter og konklusioner er ikke nødvendigvis instituttets.

Rapporterne kan hentes på DTU Aquas websted www.aqua.dtu.dk.

DTU Aqua reports are published by the National Institute of Aquatic Resources and contain results from research projects etc. The views and conclusions are not necessarily those of the Institute.

The reports can be downloaded from www.aqua.dtu.dk.

DTU Aqua
Institut for Akvatiske Ressourcer
Danmarks Tekniske Universitet

Nordsøen Forskerpark
Postboks 101
9850 Hirtshals
Tlf: 35 88 32 00

aqua@aqua.dtu.dk
www.aqua.dtu.dk