

Accumulating substances in marine recirculating aquaculture systems (RAS) effects on fish performance and water treatment with Boron Doped Diamond (BDD) electrodes

Chris van Bussel, MSc

1. Berichterstatter: Prof. Dr. C. Schulz

Um den Einsatz von Energie und Wasser in Kreislaufanlagen (KLA) in der kommerziellen Fischzucht zu optimieren, gibt es den Trend die Wasseraustauschraten in KLA weiter zu minimieren. Durch diese Reduktion akkumulieren verschiedene Substanzen im Produktionswasser. Die wichtigsten anorganischen Substanzen, die sich in KLA akkumulieren, werden über das Futter eingetragen und sind Nitrat, Orthophosphat und die Spurelemente Eisen (Fe), Zink (Zn), Kupfer (Cu), Mangan (Mn) und Cobalt (Co). Wie sich diese Substanzen auf marine Fischarten auswirken ist weitestgehend unbekannt. Die Erfassung und Beurteilung dieser Substanzen im Systemwasser stellen den Ausgangspunkt der Untersuchungen dar. In dem ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden die Effekte dieser anorganischen Substanzen auf Wachstum, Futtermittelverwertung und verschiedene gesundheitsrelevante Parameter einer marinen Fischart, dem Steinbutt (*Psetta maxima*) untersucht.

So wurde in einer ersten Dosis-Wirkungsstudie der Einfluss der Nitratkonzentration auf das Wachstum juveniler Steinbutt in 12 separaten KLA untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die freiwillige Futteraufnahme durch erhöhte Nitrat-Konzentrationen bereits ab einer Konzentration von 125 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ im Vergleich zu einer Kontrollbehandlung mit nur 4 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ negativ beeinflusst wird. Der Gesundheitsstatus der Fische, gemessen an den Parametern Sterblichkeit sowie relative Größe der Milz, war bereits bei einer Konzentration von 125 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ negativ beeinflusst. Da gemessene Blutparameter bis zu einer Konzentration von 500 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ unbeeinflusst waren, ist davon auszugehen, dass der Steinbutt in der Lage ist, die Homöostase trotz hoher energetischer Kosten aufrecht zu erhalten.

Neben Abbauprodukten des Stickstoffs, haben noch weitere Nährstoffe und chemische Elemente Einfluss auf das Wachstum und die Gesundheit von insbesondere in Kreislaufanlagen kultivierten Fischen. In einer weiteren Dosis-Wirkungsstudie wurde der Einfluss des Abbauprodukts Orthophosphat in 4 Stufen mit jeweils 3 Replikaten auf Leistungs- und Gesundheitsparameter am Steinbutt untersucht. Bei einer Erhöhung der Orthophosphat-Konzentrationen von 3 auf 75 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ wurden keine negativen Auswirkungen auf gemessene Gesundheitsparameter festgestellt. Allerdings zeigten Fische, die bei einer Konzentrationen von 25 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ kultiviert wurden, eine Tendenz zur gesteigerten Futteraufnahme einhergehend mit höherem Wachstum im Vergleich zu den Kontrollgruppen. Bei der Verabreichung einer Phosphor-limitierten Diät, in Kombination mit einer erhöhten Orthophosphat-Konzentration (25 mg/l), war das Wachstum signifikant höher als in der Kontrollgruppe. Diese Ergebnisse belegen, dass der Steinbutt Orthophosphat aus dem Wasser absorbiert und metabolisieren kann.

Die daraus resultierenden Hypothesen zur Absorption von anorganischen Mikronährstoffen aus dem Systemwasser wurden in einer weiteren Studie überprüft. Hierbei wurde der Einfluss von akkumulierenden Metallen (Fe, Zn, Cu, Co, Mn) auf Produktionsparameter beim Steinbutt untersucht. In fünf KLA wurde die Akkumulation dieser Metalle für fünf verschiedenen Wasseraustauschraten (zwischen 1000 und 10 l/kg Futter) simuliert, und der Effekt auf Leistungs- und Gesundheitsparameter am Steinbutt untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass keine Bioakkumulation von Cu und Fe im Steinbutt erfolgt. Allerdings wurden Zn, Co und Mn aus dem Wasser aufgenommen und im Körper akkumuliert, und führten außerdem zu einer geringeren Trockenmasse des Steinbutts. Basierend auf der Konzentration dieser Spurenelemente im Wasser und in kommerziellen Futtermitteln, sowie der Funktionalität dieser Elemente in biochemischen Prozessen im Metabolismus des Fisches, kann Zink die größte Bedeutung zugesprochen werden und sollte in intensiv geführten marinen KLA überwacht werden.

Die sogenannte Bor-dotierte Diamant (BDD) Elektrode ist eine künstlich produzierte Elektrode, die in Abwasser-, Ballastwasser- und Trinkwasserbehandlung eingesetzt wird. Sie dient der Entfernung verschiedener organischer Substanzen, sowie der Entfernung unterschiedlicher anorganischer Substanzen, wie u.a. Nitrat, Phosphat und Metallen. Außerdem werden BDD Elektroden zur Desinfektion von Trinkwasser und Ballastwasser angewendet. Potential und Grenzen dieser BDD Elektroden für den Einsatz in der kreislaufgeführten Aquakultur sind bislang nahezu unerforscht und stellen den Fokus des zweiten Teils dieser Arbeit dar.

In einem vierten Versuch in marinen kleinskaligen KLA konnte gezeigt werden, dass die Konzentration von Gesamt-organischem Kohlenstoff (TOC) und gelösten organischen Substanzen (CDOM) sowie Orthophosphat durch den Einsatz der BDD-Elektroden im Vergleich zu einer unbehandelten Kontrolle deutlich verringert werden kann. Die Bildung von Restoxidantien (Total residual oxidants - TRO) konnte hierbei unterhalb der für Steinbutt kritischen Höhe gehalten werden. Das Desinfektionspotential der BDD-Elektroden scheint jedoch durch die Dosis-limitierende Bildung toxischer Restoxidantien stark begrenzt zu sein. Eine effektivere Desinfektion ist möglich, diese führt jedoch direkt zu einer für Fische kritischen TRO Konzentration. Im Vergleich zur BDD-Behandlung resultierte die konventionelle Ozonisierung zu einem erhöhten Abbau von TOC und CDOM, nicht aber von Orthophosphat. Eine effektive Desinfektion war auch hier limitiert durch TRO-Akkumulation im Prozesswasser.

Unter Verwendung einer marinen KLA im Technikumsmaßstab konnten in einem fünften Versuch die bereits aufgezeigten Effekte auch für den kommerziellen Maßstab verifiziert werden. Die BDD-bedingte Reduktion von TOC und Orthophosphat fiel sogar höher als bei konventioneller Ozonisierung aus. Zudem bestätigte sich die stetige Anreicherung von TRO, welche wiederum die Effizienz der Desinfektion einschränkte.

Ein sechster Versuch in kleinskaligen Süßwasser-KLA zeigte, dass die Konzentrationen von TOC und Orthophosphat auch in Süßwasser deutlich verringert werden konnten, wenn das Systemwasser mit der BDD-Elektrode behandelt wurde. Aber auch im Süßwasser limitierte die Bildung von TRO den Einsatz der Elektrode und die Desinfektionsleistung. Der Abbau von TOC mittels Ozonisierung war gleichwertig zur BDD-Behandlung, obwohl der Abbau von Orthophosphat mittels BDD effektiver war.

In allen 3 Versuchen wurde gezeigt, dass sowohl organische als auch anorganische Substanzen deutlich reduziert werden können, ohne kritische TRO-Werte zu überschreiten. Da die Bildung dieser TRO kontinuierlich verläuft und stets neue TRO gebildet werden, limitiert dies die Anwendung der BDD-Elektroden in KLA. Zudem ist die Entstehung von Perchlorat, Chlorat, Bromat, sowie chlorierte und bromierte organische Verbindungen ein stark limitierender Faktor für die Verwendung von BDD-Elektroden in KLA. Nur der Einsatz geringer Stromdichten kann die Bildung dieser Nebenprodukte begrenzen. Der sichere Einsatz bei ausreichender Desinfektion ist somit nur begrenzt möglich. Eine weitere Erhöhung der Desinfektionsleistung führt umgehend zu einem Anstieg der TRO-Werte und damit zu Fisch-kritischen Konzentration. Die elektrische Energie, die für die Oxidation der Abfallprodukte in der BDD Elektrode benötigt wird, ist sehr gering, und wird überwiegend vom Transformator verbraucht. Somit stellt die Desinfektion von Systemwasser mit der BDD Elektrode eine Betriebskosten-günstige Methode dar. Dementgegen stehen hohe Investitionskosten einer Diamantbeschichtung großer Elektrodenflächen, um auch bei geringen Stromdichten effektive Leistungen erreichen zu können. Beim Stromfluss durch die BDD Elektrode kommt es binnen weniger Stunden zur Bildung eines Biofilms und Kalksteins auf dem Diamanträger. Die Bildung des Kalksteins verringert die für die Oxidation von Abfallprodukten nötige Oberfläche entscheidend. Diese geringere Diamantfläche führt zu einer Erhöhung der Stromdichte, welche wiederum die Bildung der TRO steigert. Die Diamantfläche in der BDD Elektrode war nach einem Einsatz von 2 bis 4 Wochen deutlich abgenutzt.

Der Einsatz von BDD Elektroden sollte dennoch weiterhin mit dem Ziel der Verringerung der sich bildenden TRO Werte untersucht werden. Außerdem wird empfohlen die elektrochemische Reduktion von Nitrat mittels BDD Elektroden weiter zu optimieren, da die Akkumulation des Nitrats größte Auswirkungen auf die Produktivität mariner KLA besitzt.