



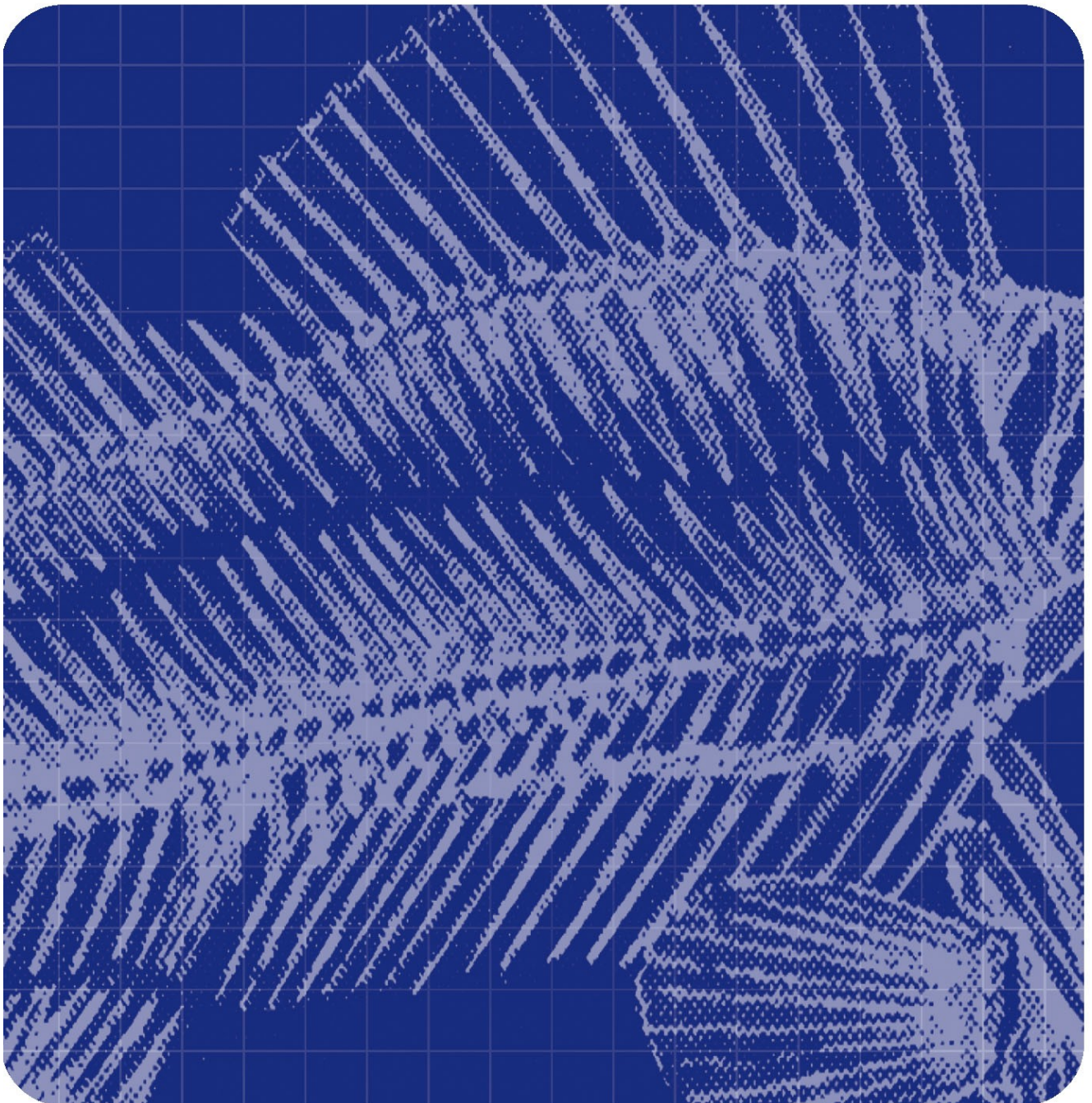
Fiskeriforskning

RAPPORT 12/2002 • Utgitt august 2002

Effekter av ozon i kjølt sjøvann

En utredning for bruk av ozon i fiskerinæringen

Nils K. Sørensen, Samson Højgaard og Helge Liltved*





Norut Gruppen er et konsern for anvendt forskning og utvikling og består av morselskap og seks datterselskaper. Konsernet ble etablert i 1992 – fundamentert på daværende FORUTs fire avdelinger og Fiskeriforskning.

Konsernet består i dag av følgende selskaper:

Fiskeriforskning, Tromsø

Norut IT, Tromsø

Norut Samfunnsforskning, Tromsø

Norut Medisin og Helse, Tromsø

Norut Teknologi, Narvik

Norut NIBR Finnmark, Alta

Konsernet har til sammen vel 240 ansatte.



Fiskeriforskning (Norsk institutt for fiskeri- og havbruksforskning AS) utfører forskning og utvikling for fiskeri- og havbruksnæringen innen

- sjømat og industriell foredling
- marin bioteknologi og fiskehelse
- fôrutvikling og marin prosessering
- havbruk
- økonomi og marked

Fiskeriforskning har ca. 160 ansatte fordelt på Tromsø (110) og Bergen (50).

Fiskeriforskning har velutstyrte laboratorier og forsøksanlegg i Tromsø og Bergen.

Hovedkontor Tromsø:

Muninbakken 9-13

Postboks 6122

N-9291 Tromsø

Telefon: 77 62 90 00

Telefaks: 77 62 91 00

E-post: post@fiskeriforskning.no

Avdelingskontor Bergen:

Kjerreidviken 16

N-5141 Fyllingsdalen

Telefon: 55 50 12 00

Telefaks: 55 50 12 99

E-post: office@fiskeriforskning.no

Internett: www.fiskeriforskning.no



Fiskeriforskning

Fiskeriforskning
(Norsk institutt for fiskeri og havbruksforskning AS)
9291 Tromsø
Telefon 77 62 90 00, Telefaks 77 62 91 00
E-post: post@fiskeriforskning.no
http://www.fiskeriforskning.no

RAPPORT

	<i>Tilgjengelighet:</i> Åpen	<i>Rapportnr.:</i> 12/2002	<i>ISBN-nr.:</i> 82-7251-495-8
<i>Tittel:</i> Effekter av ozon i kjølt sjøvann.		<i>Dato:</i> 29.08.02	
En utredning for bruk av ozon i fiskerinæringen		<i>Antall sider og bilag:</i> 35	
<i>Forfatter(e):</i> Nils K Sørensen, Samson Højgaard og Helge Liltved*		<i>Forskningssjef:</i> Even Stenberg	
<i>Avdeling:</i> Sjømat og industriell foredling, *NIVA - avdeling Sørlandet		<i>Prosjektnr.:</i> 8479	
<i>Oppdragsgiver:</i> SND – Troms		<i>Oppdragsgivers ref.:</i> SND-Troms, Kjell Skaug	
<i>3 stikkord:</i> Fiskekvalitet, Oksidasjon, Ozon			
<p><i>Sammendrag:</i> RSW (Refrigerated Sea Water) brukes som kjølemedium ved fangst av sild og makrell. Høyt innhold av bakterier og organisk materiale i vannet skaper både hygieniske og tekniske problemer i anleggene. Ozoneringsutstyr er tilpasset RSW anlegg og løser ifølge skipperne problemene med rengjøring og desinfeksjon. Slik bruk er nå tillatt forutsatt at fisk ikke kommer i kontakt med ozonert vann. Effekter for fiskelasten er diskutert og det er vist at ozon påvirker fiskekvaliteten, positivt gjennom redusert bakterietall, negativt ved harskning og misfarging. Ozon kan også danne potensielt giftige forbindelser i sjøvannet. Sikkerhetsmessige sider ved drift av ozonanlegg er omtalt og det foreslås at dette område vies større oppmerksomhet ved praktisk bruk. Drift av ozonanlegg krever nøye oppfølging for å tilpasse ozontilsats og derved kontrollere kostnader ved bruk. Fiskeridirektoratet samarbeider med Folkehelse og SNT for å gi fiskerinæringa retningslinjer for bruk av ozon.</p> <p>Rapporten viser at ved lagring i RSW vil ozon gi økt harskning av kjølt, iset sild. Effekten er mindre etter 2,5 mnd fryselagring, mer ved -18° enn -30°C. Det registreres rask reduksjon av kvalitet gjennom bleiking, misfarging og skjelltap, men forskjellene mellom behandlet og ikke behandlet sild er ikke stor. Ozon gir effektiv dreping av bakterier i sjøvann og effekten er bedre når vannet har lavt innhold av organisk materiale, som vist i blødetank vs kjøletank etter spyling, i et lakseslakteri.</p> <p>Forsøkene har blitt utført ved Fiskeriforskning i et modell RSW-anlegg. Den praktiske gjennomføring har vært krevende og ikke tilfredsstillende da vi måtte starte med råstoff som allerede var RSW-ført i et/to døgn.</p>			
<p><i>English summary:</i> The report discusses the use of ozone for disinfection in the fish industry. Norwegian fishing vessels have installed ozone generators in order to reduce bacterial load in RSW (Refrigerated Sea Water) systems. Ozone is a very strong oxidising agent and in sea water harmful components can be produced, e.g. bromates. In this respect issues related to food safety, fish quality (oxidation, discolouration), health and safety of operators and vessel safety have been discussed. A few small experiments have been conducted and the development of rancidity in chilled herring is increased after storage in ozonated RSW. When freezing the herring four days after catch and two days in ozonated RSW, the oxidation was less than when chilled. At -18°C the oxidation was higher than at -30°C during 2,5 months.</p> <p>Ozone is used for disinfecting pipes and RSW tanks onboard vessels, with good results according to skippers. In a salmon slaughter house, the effects when using ozone in cleaning water was assessed. It is effective, but very dependent on the amount of organic matter in the water. When used in sea water, halogenated compounds are produced. These can be harmful to living fish and to man. These compounds are difficult to measure in sea water and documentation are therefore scarce.</p>			

INNHOOLD

1	SAMMENDRAG OG KONKLUSJON	1
1.1	Bruk av ozonert sjøvann i et RSW modell-anlegg ved lagring av sild	2
1.2	Bruk av ozonert sjøvann for desinfeksjon av bløde- og kjølevannstank i et lakseslakteri	2
2	INNLEDNING.....	4
2.1	Prosjektet.....	5
2.2	Mål.....	6
2.3	Anvendelse	6
3	TEORI.....	8
3.1	Ozon - generelt	8
3.2	Ozon som desinfeksjonsmiddel.....	8
3.3	Ozon som konserveringsmiddel for fisk. Tidligere forsøk.....	10
3.4	Ozonering av sjøvann	12
3.4.1	Kjemiske reaksjoner.....	12
3.4.2	Giftighet av ozon, TRO og andre biprodukter overfor marine organismer .	13
3.5	Måling av oksidanter	13
3.5.1	Måling av redokspotensialet	13
3.5.2	Måling av TRO (Total mengde oksidanter).....	14
4	MATERIALER OG METODER.....	15
4.1	Analysemetoder.....	15
4.1.1	Måling av TRO	15
4.1.2	Måling av red-oks potensiale	15
4.1.3	Måling av totalkim.....	15
4.1.4	Sensorisk vurdering av silda – QIM	15
4.1.5	Harskning	16
4.1.6	Andre målinger	16
4.2	Forsøk med sild i RSW- tank	16
4.2.1	RSW-anlegget.....	17
4.2.2	Ozonering i RSW tank	17
4.3	Råstoff til forsøk i RSW tank.....	19
4.4	Bruk av ozonert sjøvann for desinfeksjon av bløde- og kjølevannstank i et lakseslakteri	20
4.4.1	Mål for forsøket	20
4.4.2	Ozonering av sjøvann til bløde- og kjøletanken	20
4.4.3	Målinger av vannkvalitet	21
5	RESULTATER OG DISKUSJON	22
5.1	Forsøk med sild i RSW- tank	22
5.1.1	Totalkim.....	22
5.2	Sensorisk vurdering av silda - QIM	24
5.2.1	Harskning	25
5.3	Desinfeksjon av sjøvann med ozon i kjøletanker.....	27
5.3.1	Effekter av ozoneringen m.h.p. redokspotensial, TRO og annen vannkvalitet.....	27
5.3.2	Effekt overfor bakterier.....	29
6	REFERANSER.....	32
7	VEDLEGG.....	34
7.1	Tabeller.....	34
7.2	Seafish Investigating Ozone.....	35

1 SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

Rapporten gir en oversikt over bruken av ozon som desinfeksjonsmiddel spesielt for fiskerisektoren. I Norge har interessen vært økende, særlig til RSW anlegg på båter. En gjennomgang av aktuell litteratur presenteres og tre aktuelle bruksområder omtales. Det er:

- 1) ozon brukt til desinfisering av ferskvann og rengjøring av tanker og overflater (sjø- eller ferskvann). Konklusjon fra forsøk 2, se 1.2.
- 2) ozon brukt som tilsetningsstoff for å redusere bakterietall i sjøvann for derved å bedre lagringsforholdene for fisk i RSW tanken. Resultater fra forsøk 1, se 1.1.
- 3) ozon brukt som teknologisk hjelpemiddel ved at næringsmidler behandles i kort tid ved dypp i et bad med ozonert vann. Se konklusjon nedenfor.

Ozon er blant de kraftigste oksidasjonsmidler vi kjenner og det har god desinfiserende evne ovenfor bakterier og virus i vann. Det blir brukt til desinfisering av drikkevann i mange land, også Norge. Bruk for å redusere bakterietall på næringsmidler har vært foreslått fra ca. 1930. På grunn av usikkerhet om toksisitet og reduksjon av kvalitet på sjømaten har ikke ozonbehandling slått igjennom som metode. Reduksjon av kvalitet på ozonbehandlet sild dokumenteres i våre forsøk ved at fisken misfarges og fisken oksideres raskt, se 1.1 og 4.2.

I RSW anlegg har skipperne registrert en positiv effekt ved rengjøring. Faren er dannelse av mulige toksiske forbindelser, spesielt i sjøvann. For rengjøring av tanker har ozon en positiv effekt som er meget avhengig av vannkvaliteten se 1.2 og 4.4.

Litteraturgjennomgangen viser:

ozon desinfiserer vann effektivt forutsatt at det er lite organisk materiale i vannet. Mye organisk materiale gir høyt og kostbart ozonforbruk.

ozon dreper bakterier på næringsmidler

ozon direkte på næringsmidler påvirker ofte produktkvaliteten og anbefales ikke brukt i Norge. Fortsatt lite dokumentert for fisk.

en må sikre at produsert ozon blir effektivt overført fra gass- til væskefase og foreligger i tilstrekkelig konsentrasjon.

Fiskeridirektoratet har godkjent bruk av ozon for rengjøring av RSW anlegg under forutsetning at ozon eller ozonert vann ikke kommer i direkte kontakt med fisk.

Statens næringsmiddeltilsyn og Folkehelse har etter anmodning fra Fiskeridirektoratet vurdert bruken av ozon. De er kritiske til bruk direkte i kontakt med næringsmidler. De poengterer at sikker bruk må prioriteres. Det antas at Fiskeridirektoratet vil gi nærmere informasjon om hvordan ozon kan benyttes i fiskerinæringa.

1.1 Bruk av ozonert sjøvann i et RSW modell-anlegg ved lagring av sild

I forsøkene ble et modell RSW anlegg benyttet i Fiskeriforsknings forsøkshall. Råstoff var sild innkjøpt fra et kommersielt anlegg, et eller to døgn etter fangst. Dette var ikke optimalt for forsøket da fisken allerede var lagret i RSW og ble håndtert mer enn vanlig. Det var ikke praktisk mulig å utføre forsøkene om bord fordi forsøksfisken ikke kunne omsettes etter ozonbehandling. Vi erfarte at det ikke er enkelt å ozonere sjøvann og ha god kontroll på konsentrasjonene av ozon i vannet fordi målemetodene ikke er gode. Mulig dannelse av toksiske forbindelser i RSW-anlegget etter ozonering ble ikke målt da metodene er meget krevende og kostbare. Samarbeidspartner NIVA har fått gjort noen målinger i sitt delforsøk og i et oppdrag som er nevnt i rapporten.

Silda ble holdt i RSW i to døgn med høy og lav ozontilsats (med total mengde oksidanter (TRO) 0,5 og 1,0 mg/l) før den ble islagret i seks døgn. Vurdering av sensorisk kvalitet og kjemiske målinger viste at den ozonbehandlede silda var noe bedre etter to dager i RSW enn kontrollen. Imidlertid var startvurderingen for kontrollen dårligere enn de to andre, noe som vanskeliggjør en entydig konklusjon. I alle tilfeller var kvaliteten redusert og det var uønsket lukt fra alle prøvene. Kjemisk målt harskning viste at ozonering hadde negativ effekt under kjølelagring. Etter fryselaagring så man også effekt, men ikke så markert fordi endringene er temperaturavhengige. Effekt av temperatur var tydelig, der -18°C var dårligere enn -30°C . Totalkim på silda ble ikke mye påvirket av ozonbehandlingen. Det var lavt kimtall i vannet i tanken, noe som bekrefter at ozon reduserer bakterietallet.

Forsøket viser:

ozontilsats kan kontrollere og holde bakterietallet lavt i kjølt sjøvann med fisk

ozonbehandlingen reduserer fiskens kvalitet, målt sensorisk og kjemisk som harskning

negative effekter fra dannelse av biprodukter kunne ikke bli målt i dette forsøket, men er dokumentert i det andre forsøket og i separate forsøk i andre prosjekt.

1.2 Bruk av ozonert sjøvann for desinfeksjon av bløde- og kjølevannstank i et lakseslakteri

Ved lakseslakteriet hvor målingene ble gjennomført er det installert en 8 m^3 blødetank og en 12 m^3 kjøletank. Blødetanken er for utblødning av fisken, mens kjøletanken er for å kjøle fisken ned etter slakting. Begge tankene er i rustfritt stål. For rengjøring og desinfeksjon etter bruk fylles tankene med ozonert sjøvann. Ozon tilføres vannet i en sirkulasjonssløyfe gjennom en injektor slik at totalmengden av oksidanter (TRO) gradvis stiger til 0,5 mg/l.

Hensikten med forsøkene var å undersøke om ozonert sjøvann er effektivt for å desinfisere tanker i rustfritt stål, samt vurdere effekten av forutgående spyling med rent sjøvann. For å vurdere dette ble kjøletanken spylt og fylt med ozonert sjøvann av god kvalitet, mens blødetanken bare ble tømt og fylt opp med ozonert sjøvann. Innholdet av organisk og suspendert stoff i de to tankene ved oppstart av ozoneringen var h.h.v. 1.6 mg C/l og 0.98 mg tørrstoff/l i kjøletanken og 3.1 mg C/l og 7.56 mg tørrstoff/l i blødetanken.

TRO-konsentrasjon og redokspotensialet ble målt kontinuerlig mens ozoneringen pågikk.

Etter ca. 2 timers ozonering var TRO-konsentrasjonen 0,5 mg/l i begge tankene og redokspotensialet mellom 760 og 780 mV. Bakterietallet i vannet i kjøletanken var redusert til null, mens det fortsatt var høye bakterietall i blødetanken. Det ble også registrert lavere bakterietall på veggene i kjøletanken enn på veggene i blødetanken. Dette tyder på at effekten av oksidanter overfor bakterier ved en bestemt redoksverdi eller TRO-verdi er avhengig av vannkvalitet (her: innhold av organisk stoff og partikler). En TRO-konsentrasjon på 0,5 mg/l var ikke tilstrekkelig til å eliminere bakteriene i vannfasen i blødetanken, mens samme konsentrasjon eliminerte bakteriene i kjøletanken.

Av halogenerte organiske forbindelser etter ozoneringen var bromoform den eneste som ble funnet i vesentlige konsentrasjoner. Bromoformkonsentrasjonene i blødetanken og kjøletanken var henholdsvis 34 og 77 µg/l mot slutten av ozoneringstiden. Tatt i betraktning de forholdsvis små mengdene ozonert vann som daglig slippes ut fra anlegget, er det lite trolig at disse konsentrasjonene representerer noe miljøproblem. Utslipp av bromat kan ha større negativ effekt, men dette er og har vært lite dokumentert fordi målemetoden for bromat er teknisk vanskelig og kostbar.

Forsøket viser:

effekten av ozon overfor bakterier er sterkt avhengig av vannkvaliteten

tanker som ønskes desinfisert må vaskes før ozontilsats for å oppnå god virkning

dannelse av mulig toksiske forbindelser er vanskelig å måle

bromoform dannes i små mengder og utslipp til sjø er neppe noe miljøproblem

2 INNLEDNING

Fiskeriforskning, NIVA og SND hadde i perioden 1998-99 flere henvendelser om bruk av ozon for konservering av fisk og til vannrensing i RSW¹ anlegg ombord på fiskefartøy. Slike anlegg benyttes for kjøling av fangsten om bord, særlig for kolmule (i ferskvann), sild og makrell, (i sjøvann). Etter kort tid vil vannet i tankene inneholde partikler og organisk materiale fra fisken og dette vil gi gode vekstbetingelser for bakterier. Etter hvert legger det seg belegg på varmevekslere og filter. Dette skaper både tekniske og hygieniske problemer for lasten og anlegget. Ozoneringsutstyr er montert, tilpasset og tatt i bruk for RSW anlegg på flere båter for å kunne løse problemene med renhold. Samtidig ble ozon utstyr markedsført som en god måte for å bedre fiskekvaliteten fordi bakterieveksten blir kontrollert. Det er viktige forskjeller mellom bruk av ozon i ferskvann og sjøvann.

I kolmulefisket benyttes ozon tilsats i RSW anlegg mye. Dette fordi kolmule transporteres i ferskvann for å redusere opptak av salt før produksjon til fiskemel. Ferskvannet tas om bord etter lossing og uten spesiell rengjøring av tankene for å unngå utslipp av forurenset vann i havnene. En slik praksis skaper hygieniske problemer i tankene og en benytter ozon til å redusere bakterietallet noe.

Etter tidlig å ha kontaktet kjøpere av sild i Danmark og Norge var det ingen ting som tydet på at sild som kunne ha vært transportert i ozonbehandlet vann, ga høyere pris ved salg som følge av høyere kvalitet. Noen kommentarer antyder at negative effekter, harskning, er observert, spesielt etter fryselagring. Dette er ikke bekreftet fra industrien og det er ikke dokumentert at ozon er brukt i RSW sammen med fisk. Derfor er et mindre fryselagringsforsøk tatt inn i dette forprosjektet.

Effekten av ozon hevdes å ha to ulike positive sider; mer effektivt renhold av RSW anlegget og forbedret fiskekvalitet som følge av lavere bakterietall. Disse forhold er imidlertid dårlig dokumentert og mulige negative forhold er lite vektlagt i presentasjoner ved salg av utstyr og anlegg. Helsemessige forhold som at ozon er meget oksiderende og svært giftig ved innånding blir i praksis for lite prioritert. I mange tilfeller omtales ozon i positive vendinger bare som et spesielt oksygenmolekyl, noe som lett forbindes med at alle mennesker trenger det ufarlige oksygen for å puste og leve. Det er videre liten omtale av nødvendige sikkerhetstiltak ved produksjon av ozon, enten til luft eller til løsning i vann. Disse forhold rundt sikkerhet og giftighet for mennesker må tas alvorlig. Det må understrekes at ozon i luft er en svært eksplosiv og giftig (toksisk) gass. Grenseverdien for ozonkonsentrasjon i luft er lav, nemlig 1 ppm. Dette nødvendiggjør at arbeidstakere som opererer eller oppholder seg i nærheten av ozoneringsanlegg må beskyttes. Spesielt er dette viktig dersom ozon nyttes for behandling av overflater via tilsetning i luft i industrilokaler. Ozonanlegg krever også spesielle tekniske løsninger ved opplegg av rør (spesialstål) og valg av pakninger som tåler det sterkt korrosive miljø som ozon skaper.

Ozon står per i dag ikke på Næringsmiddeltilsynets liste over godkjente tilsetningsstoffer til næringsmidler i Norge. I Danmark har de inntatt en streng holdning som i praksis gjør det nesten umulig å montere ozon anlegg på båter, (Fiskaren 23.09-98). I Norge er det foreløpig tillatt å bruke ozon til desinfisering av tanker og utstyr. Det er presisert (Fiskeridirektoratets kontrollverk) at *ozon skal ikke tilsettes vann som kommer i kontakt med næringsmidler, fisk*. Etersom ozon meget raskt omdannes til oksygen så er dette kravet meget vanskelig å

¹ Refrigerated Sea Water

kontrollere og det antydes at regelverket omgås. Eventuelle negative effekter bør derfor dokumenteres.

En mulig godkjenning av ozon som hjelpestoff og/eller tilsetningsstoff bygger hovedsakelig på vurderinger av den helsemessige sikkerheten for produktet og arbeidsmiljøet hvor det benyttes ozon. Det har i liten grad blitt diskutert og forsøkt dokumentert om ozon virkelig virker desinfiserende under de gitte betingelser, og om ozonert vann også endrer kvalitetsegenskaper som smak, lukt og farge til næringsmidlene. Helsemessige forhold er også knyttet til at ozon som meget sterkt oksidasjonsmiddel, kan danne giftige og uønskede kreftframkallende forbindelser, særlig ved tilsetning i sjøvann.

Til tross for manglende forskrifter og mangel på dokumentasjon for mulig dannelse av uønskede forbindelser, har ozoneringsutstyr for RSW-anlegg blitt tatt i bruk på fiskefartøy. Årsaken er at det rapporteres fra brukerne at renholdet blir lettere og bedre. Bruken er tillatt under forutsetning av at ozonert vann ikke kommer i kontakt med næringsmidler, dvs fisk. Det skal skylles med vann av drikkevannskvalitet etter ozonering. Det diskuteres også å bruke ozon mer i næringsmiddelindustrien for desinfisering av produkter og overflater i prosesslinjer og inventar. Anvendelse av ozoneringsutstyr har blitt sterkt fokusert i bransjepressen, men potensielle brukere har fortsatt få konkrete undersøkelser å forholde seg til når de skal vurdere innkjøp, (Fiskeridirektoratet 2002). Ozonering av avløpsvann og resirkulering av prosessvann er aktuelt, i praksis som siste ledd i en renseprosess.

Fiskeridirektoratet har i lang tid, siden januar 1998, søkt å få klargjort ulike forhold ved bruk av ozon i fiskeindustrien ved henvendelser til SNT (Statens næringsmiddeltilsyn) og FOLKEHELSEA (Statens institutt for folkehelse). Da saksbehandlingen hos SNT og FOLKEHELSEA har tatt meget lang tid har Fiskeridirektoratet pr. juli 2002 ikke konkludert endelig hvordan forhold rundt bruk av ozon som tilsetningsstoff eller prosesshjelpemiddel skal behandles. Det gjelder fortsatt at ozon kan brukes til reduksjon av bakterietall ved vask og desinfeksjon av tanker og utstyr, forutsatt etterfølgende spyling med drikkevann. Ozon kan ikke brukes som tilsats i vann, ferskvann eller sjøvann, der fisk oppbevares.

2.1 Prosjektet

Vi har i dette forprosjektet hatt som mål å utrede ulike sider ved bruk av ozon i fiskerinæringa, basert på litteraturdata og praktiske erfaringer fra brukere. Videre har vi undersøkt hvordan kvaliteten på sild påvirkes ved lagring i ozonert sjøvann og undersøkt effekten av ozontilsats i vaskevann for ståltanker i et lakseslakteri. Med unntak av dannelse av miljøgifter, er helse- og sikkerhetsmessige aspekter ved det å arbeide med ozon, holdt utenfor prosjektet. Disse sidene blir vurdert av FOLKEHELSEA (Statens Institutt for Folkehelse), (se ovenfor).

Etter diskusjoner og avtale med Kjell Skau, Elin Kolsvik og Eva Kvalvik ved SND i Tromsø ble prosjektet formulert for å belyse noen aktuelle problemstillinger rundt ozon, særlig relatert til RSW anlegg. Søknaden prioriterte dokumentasjon av dagens situasjon og mindre forsøk i en første fase fordi det var lite informasjon om virkningen av ozon på fisk som næringsmiddel. Søknaden gir mulighet for eventuelt å føre noen deler videre i større prosjekter senere. Prosjektet er utført i et samarbeid mellom Fiskeriforskning og NIVA-Sørlandet. Ozoneringsutstyr ble leid fra en leverandør for forsøkene i Tromsø. Forsøk med desinfeksjon av vann og overflater ble utført på lakseslakteriet til Nils Snekvik & sønner på Kyrksæterøra.

Prosjektet ble dessverre sterkt forsinket i forhold til planen som følge av praktiske vanskeligheter og skifte av personell i prosjektperioden.

2.2 Mål

- Beskrive den aktuelle situasjon for bruk av ozon til behandling av næringsmidler, spesielt fisk i kjølt sjøvann (RSW – Refrigerated Sea Water). Se avsnitt 2.3.
- Undersøke virkningen av ozon under RSW-lagring av sild. Vurdering av utvikling i totalkimtall, harsking og sensoriske egenskaper til silda. Deretter fryselagring for å vurdere harskning. Se avsnitt 5.1.
- Undersøke den rensende og desinfiserende virkning av ozon i sterkt forurenset vann og i biofilmer på tilhørende utstyr, spesielt i RSW-anlegg. Disse forsøkene er utført i bløde- og kjøletank på et lakseslakteri. Se avsnitt 5.3.

2.3 Anvendelse

De aktuelle områder som diskuteres for bruk av ozon i fiskerinæringa kan deles inn i tre:

- 1) Brukt til desinfisering av ferskvann og rengjøring av tanker og overflater (sjø- eller ferskvann) med etterfølgende skylling med vann av drikkevannskvalitet.
- 2) Brukt til å redusere bakterietall i sjøvann for derved å bedre lagringsforholdene for fisk i RSW tanken. Ozon er da å anse som et konserveringsmiddel og må behandles som et tilsetningsstoff.
- 3) Brukt som teknologisk hjelpemiddel ved at næringsmidler behandles i kort tid ved dypp i et bad med ozonert vann.

Bruk av ozon i fiskeindustrien kommer inn under generelle regelverk for produksjon av næringsmidler, herunder også bruk av vann, drikkevannforskriften. Da spørsmål om bruk av ozon tilsatt i RSW tanker om bord kom opp, ca 1997, hadde man ikke klare svar på henvendelsene. Ozon var kjent fra bruk for rensing av drikkevann. Det fikk GRAS status av FDA (Food and Drug Administration; USA) i 1997, (GRAS – Generally Regarded As Safe). Dette betyr at man anser bruken for trygg dersom bruken følger god produksjonspraksis, unntatt er i de tilfeller der en domstol måtte mene at bruken ikke er trygg. Det er på dette grunnlag viktig å klarlegge hva som er god produksjonspraksis for bruk av ozon i forbindelse med næringsmidler, spesielt for fisk i sjøvann. Fiskeridirektoratet følger opp dette.

Bruk av ozonert vann til rengjøring i tanker er akseptert såfremt det skylles tilstrekkelig med vann av drikkevannskvalitet. Ozon i sjøvann danner bromater som sammen med andre halogenerte forbindelser er giftige for levende fisk og som er dokumentert kreftframkallende i forsøksdyr, se 3.4.1. Det er sannsynlig at ved utslipp vil konsentrasjonene i sjøen blir så lave at de ikke vil skape problemer. En har ikke store kunnskaper om de toksikologiske egenskaper som biprodukter fra ozonering i sjøvann måtte ha. Et vesentlig problem i denne sammenheng er at flere av forbindelsene er teknisk meget vanskelige å måle i sjøvann. Dagens situasjon er at drikkevannsforskriften gjelder for vann som er i kontakt med næringsmidler. Så lenge en

har meget få data for dannelse og konsentrasjon av bromater fra ozonert sjøvann kan en reell risikovurdering av den helsemessige situasjon ikke gjøres.

De uønskede forbindelsene har lang halveringstid. I Danmark og EU kom man til at det var for mange usikre momenter rundt bruk av ozon i sjøvann og ved direkte kontakt med næringsmidler, og derfor ble slik bruk ikke tillatt. Fiskeridirektoratet kom til samme konklusjon. Ozon ble bare tillatt brukt til rensing og desinfisering av RSW-tanker under forutsetning at ozonert sjøvann ikke kommer i kontakt med fisk.

Ozonering av sjøvann for å redusere bakterietallet før fisk tas inn i samme sjøvannet, kan ikke tilrås. Ved slik tilsats for å forlenge fiskens holdbarhet er ozon å anse som et konserveringsmiddel. For fisk, spesielt feite fiskeslag som sild og makrell som vanligvis transporteres i RSW i Norge, så er ozon ikke akseptert. Det vil være fare for at fisk kommer i kontakt med restozon som kan føre til oksidasjonsreaksjoner og redusere produktets kvalitet. Videre er det sannsynlig at dannede biprodukter som bromat og bromoform vil finnes i lengre tid i vannet og derved komme i kontakt med fisken.

Bruk av ozon som teknologisk hjelpemiddel, dyppløsninger, er akseptert i utlandet for noen næringsmidler. Det er ikke dokumentert at det har helseskadelige effekter, men det er sannsynlig at det kan ha negative effekter for fiskeprodukters kvalitet, spesielt for feit fisk der en kan få misfarging og harskning. Slik bruk er derfor ikke anbefalt.

3 TEORI

3.1 Ozon - generelt

Ozon er blant de kraftigste oksidasjonsmidler vi kjenner og det har god desinfiserende evne ovenfor bakterier og virus i vann. Det blir brukt til desinfisering av drikkevann i mange europeiske land, også Norge. Frankrike har vært et foregangsland særlig når det gjelder slik bruk. De satte det første desinfeksjonsanlegget i drift i Nice i 1906. I 1977 var det over 1000 europeiske drikkevannsanlegg som desinfiserte vannet med ozon. Her i landet har bruk av ozon blitt møtt med skepsis, fordi det er svært reaktivt, korrosivt og kan angripe organiske forbindelser i vannet og indusere red-ox reaksjoner i produktet. På fisk kan dette føre til misfarging av skinn, gjeller og harskning av fett. Omfanget av sideeffekter som også kan resultere i toksiske og/eller karsinogene forbindelser, varierer imidlertid sterkt. Disse er avhengig av de ulike forbindelser i vannet som kan reagere med ozon. Sjøvann inneholder mange flere salter som kan gi uønskede reaksjoner enn ferskvann. Regelverket i Norge prioriterer sikkerheten for arbeidstakere som kan komme i kontakt med ozon høyt. I diskusjonen om anvendelse av ozon synes brukere og selgere å ha hatt mindre oppmerksomhet på sikkerheten for menneskene som skal operere ozonanlegg, utstyr og produkter som er i kontakt med ozon.

Ozon kan ha andre positive effekter på områder innen produksjon av næringsmidler, for eksempel til desinfeksjon av utstyr som er rengjort på forhånd og til fjerning av lukt i luft. NIVA-Sørlandet har undersøkt ozon som desinfiseringsmiddel for vann både inn til og ut av fiskebedrifter, (Liltved og Norgaard 1997 og 1998). Ozoneringsutstyr krever ofte større investeringer enn andre løsninger, f.eks. UV.

Ozon er en spesiell form av oksygen, sammensatt av tre oksygenatomer (kjemisk formel O_3). Forbindelsen kan genereres ved å la tørr luft eller oksygen passere gjennom et felt med elektriske utladninger eller ved UV-bestråling av luft eller oksygen. I begge tilfellene blir oksygen-molekyler splittet for så å reagere med intakte oksygen-molekyler til ozon, O_3 . I luft vil ozon bli brutt ned til ufarlig oksygen i løpet kort tid. Ved desinfisering med ozon vil nedbrytningshastigheten være avhengig av flere faktorer bl a pH og temperatur. Halveringstiden i rent ferskvann ved pH 7 er ca 15 minutter. I forsøk der ozon skal virke i vannfasen er det viktig at ozon produseres i tilstrekkelig mengde og virkelig blir overført fra gassfase til vannfase. Utveksling mellom gass og vannfasen er avhengig av boblestørrelse og generelt konstruksjonen av injektoren. De aktuelle målemetoder for ozon i vann er ikke gode når en arbeider med vann som har mye organisk materiale, f. eks RSW vann. Kontroll av mengde ozon i vannet er derfor viktig for å få den ønskede effekt av ozoneringen.

3.2 Ozon som desinfeksjonsmiddel

Forbruket av ozon er mindre i ferskvann (pH rundt 7) enn i sjøvann (pH rundt 8) fordi løseligheten er pH-avhengig og større ved lav pH. Forbruket er imidlertid mest avhengig av mengden organisk materiale (forurensing) som er i vannet fordi ozon er sterkt oksiderende og reagerer uspesifikt med alt organisk materiale. Det skiller ikke mellom levende og døde organismer. Den beste desinfiserende effekt i vann får en derfor når vannet har lavt innhold av humus, at det er tilnærmet rent, gjerne etter en første rensing ved siling og/eller kjemisk felling. Ozon egner seg derfor til desinfisering av drikkevann.

Innen fiskeoppdrett er metoden tatt i bruk i forbindelse med desinfeksjon av inntaksvann og avløpsvann i landbasert oppdrett, samt for behandling av vann i resirkuleringsanlegg (Liltved og Norgaard 1997 og 1998). I noen tilfeller har en ikke fått fjernet restozon fullstendig og en har opplevd fiskedød. I næringsmiddelindustrien og innen fiskeforedling kan ozonert vann benyttes for å desinfisere overflater i produksjonsanlegg under forutsetning av at det er vann av drikkevannskvalitet. Dette for ikke å danne uønskede forbindelser fra salter som finnes i sjøvann. I et mindre forsøk som NIVA har gjort for en leverandør av ozoneringsutstyr, ble små stål- og plastplater (10x10 cm) med en biofilm av *Listeria monocytogenes* i renkultur satt ned i ozonert sjøvann (Vogelsang 2001). Med en TRO konsentrasjon på 1,1 ml/l i sjøvannet og en oppholdstid på 30 minutter, fungerte ozon lovende til desinfeksjon av biofilmen. Forsøksbetingelsene var spesielle og sikker dokumentasjon krever nye forsøk i industriell skala. Det har også vært mindre forsøk med tilsats av ozon i sirkulerende luft inne i bygninger om natten, men dette har ikke vært vellykket fordi en ikke har oppnådd tilstrekkelig konsentrasjon i rommene. Sikkerhetsmessig kan dette være tvilsomt.

Andre mulige bruksområder for ozon, i tillegg til i RSW anlegg, er rensing og desinfisering av prosessvann, innkommende vann fra nettet eller sjøen, og prosessvann som resirkuleres under produksjon. Dette kan være meget relevant innen fiskeforedling, for eksempel til laking av reker, utvanning av saltfisk og vasking av fiskemasse, fordi bakterieinnholdet i disse produktene henger nøye sammen med bakterieinnholdet i prosessvannet. Forutsetningen for at ozon skal kunne brukes er imidlertid at kvaliteten til fisken (næringsmiddelet) ikke forringes, og at det ikke dannes uheldige sideprodukter under rensingen som kan reagere med fisken. Derfor må vannet være av drikkevannskvalitet før det igjen kommer i kontakt med næringsmiddelet. Vann som inneholder restozon kan tenkes benyttet i kontakt med næringsmidler. Helsemessig er slik bruk som prosesshjelpemiddel neppe et problem. Det er likevel ikke tillatt fordi restozonet kan skape kvalitetsproblemer for det aktuelle produkt.

Et annet bruksområde er desinfisering av avløpsvann. Slakterier og bedrifter som bearbeider oppdrettsfisk har krav om å desinfisere avløpsvannet. Dette er utredet i flere rapporter der bruk av ozon også har blitt vurdert. Imidlertid er avløpsvannet så krevende å rense på grunn av mye organisk materiale at ozon bare anses aktuelt for en siste fase i renseprosessen (Liltved og Norgaard 1997 og 1998). En rekke andre forhold må også tas i betraktning ved valg av renseutstyr.

Ozon reagerer raskt med organisk materiale, spesielt umettede forbindelser som fettsyrer og fargestoffer. Resultatet er at oksidasjonsreaksjoner akselereres. Dette antas å kunne føre til bleking av fisken, harskning/oksidering av fett og dannelse av avvikende lukt. Sidereaksjonene forbruker dessuten ozon slik at mengden ozon som blir tilgjengelig for desinfisering reduseres. Det må derfor doseres relativt mer ozon for å opprettholde effekt i forurenset vann enn i tilnærmet rent vann. I tillegg kan det dannes brom- og klorforbindelser som er potensielt toksiske ved ozonering av sjøvann. Både den desinfiserende virkningen og sikkerheten ved ozonering avhenger derfor av mengde og type forurensning i vannet. Dette fører igjen til at effekten av ozon vil variere fra system til system. Sannsynligheten for å oppnå ønsket bakteriereduksjon i vann synker imidlertid raskt med økende mengde forurensning i vannet. Dette er årsaken til at ozon benyttes mest til sluttrensing eller desinfisering av klart vann, dvs vann som kan inneholde bakterier, men som har lite humus eller annet dispergert materiale.

3.3 Ozon som konserveringsmiddel for fisk. Tidligere forsøk.

Kvaliteten på fisk forringes over tid som følge av biokjemiske reaksjoner i fiskemuskel og aktiviteten til bakterier som vokser på fisken etter fangst. Reaksjonene i fiskemuskel forløper uavhengig av ozon, men de er sterkt temperaturavhengig. Kjøling er derfor meget viktig. Reduksjon av bakterietall på fiskens overflate eller i vann som fisken oppbevares i kan oppnås ved bruk av ozon eller andre desinfeksjonsmidler, avhengig av vannets kvalitet. En reduksjon av bakterietall i vannet eller på fiskens overflater, reduserer hastigheten for kvalitetstap i fisk. Det er lite ønskelig å ha forlenget holdbarhet som mål for mellomlagring av fisk. Målet bør være å ha høy kvalitet og omsette fisken raskest mulig, dvs ferskest mulig.

Litteraturen viser at det tidlig ble gjort forsøk med ozonbehandling av næringsmidler og spesielt sjømat. Dette er referert i en Expert Panel report fra Electric Power Research Institute. Selv om dette kan være et innlegg fra et institutt som er positivt innstilt til bruk av ozon, er rapporten nyttig. Det gis en historisk oversikt, (Glaze 1997) der skalldyr sies å være det første næringsmiddel som ble behandlet med ozon for å redusere bakterietallet, allerede i 1929. Mange av referansene rapporterer nedgang i bakterietall etter ozonering av skalldyrene i sjøvann. Andre kvalitetsegenskaper synes ikke vurdert, heller ikke helsemessig risiko som måtte oppstå fra dannelsen av uønskede biprodukter. Det refereres også til forsøk med ozonert is for derved å redusere bakterietall. Dette er senere forsøkt i flere sammenhenger, men en positiv effekt som av og til observeres, har sannsynligvis sammenheng med at vannet isen lages av har blitt helt rent etter ozoneringen. Ozonet brytes raskt ned og effekt via isen i løpet av lagringen er meget lite sannsynlig. Andre artikler har samme konklusjoner, (Vyncke 1981, Nelson 1982, Wignall 1988 (Torry confidential)).

I Expert Panel rapporten klargjøres det at ozon virker best mot bakterier, sporer og virus, i rene vann. Videre pekes det på at en alt for sjelden har målt ozon-nivået i det medium som brukes. En kan derfor ikke ukritisk stole på de ozon nivå som oppgis fordi overføringen fra gass til væskefasen er meget kritisk. Den prosessen og derved konsentrasjonen av ozon i vannet avhenger av ozonkonsentrasjon i gassfasen, gass:væskeforholdet, boblestørrelsen, temperatur, materialkvaliteter, pH og vannets innhold av organisk materiale. De arbeider det refereres til har ikke så interessante resultater at de her er undersøkt i original. Kvalitetsnedsettende reaksjoner er lite kommentert, likeledes dannelsen av uønskede toksiske og/eller mulig kreftframkallende forbindelser.

Ravesi og medarbeidere (1987) undersøkte effekten av å dyppe rensert torsk i ozonert vann og ved lagring av torsk i ozon-is. Resultatene ble summert som at vannkvalitet er avgjørende ved lagring i is ettersom ozonmengden raskt reduseres til 50% etter en time og den er ikke målbar etter et døgn. Dypp eller lagring i ozon-is hadde ingen effekt på holdbarhet eller kvalitet på torsken, verken positivt eller negativt.

The Sea Fish Industry Authority (Watson 1996, 1997), utførte flere forsøk med lagring av torsk og makrell. En pressemelding finnes som vedlegg 7.2. En vurdering av resultatene fra rapportene følger her:

Torsk i RSW, ozon tilsats var 75mg/l hver time, (høy ozon konsentrasjon). Ingen signifikante forskjeller på utseendet til fisken over forsøksperioden. Nøytralisert lukt fra gjellene. Lukt og smak fra kokte prøver av torsk i ozonert RSW kom dårligere ut enn den ubehandla kontrollen etter 4 dager. Etter 11 dager: svak brent gummi/plastikk/luft som er sterkt negativ. Ingen signifikant effekt av ozon på bakterier i fiskekjøttet, men dramatisk reduksjon av bakterieinnholdet i det behandla RSW-vannet.

Kjemiske biprodukter er ikke målt i fisk eller vann. Det er ikke ønskelig å lagre fisk i RSW lenger enn noen få dager både fordi bakterieveksten er vanskelig å kontrollere og fordi fisken tar opp vann og blekes.

Makrell i RSW, ozontilsats var 150 mg/l hver 48 time. Ingen signifikante forskjeller på utseendet mellom behandlet og ubehandlet makrell under forsøket. Svak lukt fra gjellene på ozonert makrell (tainting). Etter 8 dager var lukt og smak på kokt makrell litt friskere enn på kontrollprøven. Ingen signifikant effekt av ozon på bakterier i fiskekjøttet, men dramatisk reduksjon av bakterieinnholdet i det behandlede RSW-vannet.

Konklusjonen er at effekt av ozon vises først etter lang tids lagring noe som i praksis ikke er interessant fordi konsummarkedet vil ha fersk fisk med pent utseende. Ozon reagerer på overflaten, og bare bakterier i kontakt med ozon drepes. Dette er resultatet også ved behandling av overflatebelegg med ozon. Ozon er ikke så effektiv som natriumhypoklorid til vasking.

Torsk eller makrell lagret i kasser med is i kjølerom som ble tilsatt ozon i luften, (2 ppm), hadde ingen positiv effekt etter lagring inntil 8 dager. Dette er ikke overraskende da en ikke kan forvente at ozonet skulle trenge igjennom isen og virke på fisken. Dersom fisken ble lagret tørt i den ozonerte atmosfære var det heller ikke noen positive effekter. En observerte i stedet uttørking og uvanlig misfarging på skinnet og gjellene. Den benyttede ozonmengde var betydelig over det som ansees akseptabelt i UK, 0,2 ppm. I rommet tok det 4-5 timer før konsentrasjonen sank til dette nivået. Det rapporteres videre at en kjenner alt for lite til de helsemessige sider ved ozonbruk i lager-/kjølerom til at dette er en tilrådelig metode. Spørsmål omkring sikkerhet er diskutert i en rapport fra HSE Guidance Note 1996.

Desinfisering av overflater ble også utført i forsøkene fra Sea Fish. Bruk av 2 ppm ozon som er en relativ høy konsentrasjon i atmosfæren, ga ikke effektiv dreping av bakterier på en stål overflate. Vask og skrubbing av overflaten ga noe bedre resultat, men ikke overbevisende. Natriumhypokloritt virket bedre. Tekniske og sikkerhetsmessige sider ved bruk av ozon gjør at det ikke anbefales brukt. For å oppnå høy kvalitet på fisk anbefales kortere fisketurer, korrekt håndtering av fisken og god kjøling.

Ozon brukt i fiskelaster for produksjon av mel og olje fra kolmule er undersøkt i et forsøk organisert av SSF (Sildolje- og sildemelindustriens Forskningsinstitutt) (Mjelde 1998). Tre råstoffkategorier ble levert og produsert, 1) uten noen bruk av ozon, 2) ozon brukt før fisk kom i tankene, 3) ozon tilsatt også etter at fisk kom i tankene. Tankene inneholdt ferskvann. I analysene av proteinkvalitet og oksidasjonsgrad var det ikke noen forskjeller mellom kategoriene verken for mel eller olje. Ozon anbefales kun brukt i forbindelse med rengjøring og desinfisering.

Det er påvist at ozon kan brukes til å fjerne uønsket lukt i luft og til å desinfisere overflater i vann. Enkelte studier antyder også at ozon i luften kan kontrollere og desinfisere biofilmer. Som nevnt er det positive resultat i Norge fra mindre forsøk utført med renkulturer av *L. monocytogenes* som biofilm på plater som settes i ozonert vann, (Vogelsang 2001). Biofilmene som dannes i rør, på varmevekslere og filter er et hovedproblem med RSW anlegg. Det ville derfor være gunstig om disse kunne fjernes med ozon. De er imidlertid ikke renkulturer. Det bør derfor dokumenteres om ozon virkelig kan brukes til dette, og i så fall om ozoneringen bør skje via luft, dvs i et tomt anlegg, eller med vann i tanken. NIVA har noen oppdrag som undersøker dette. I dag benyttes ozonert vann til rengjøring og med godt resultat ifølge brukerne.

Det er viktig å være oppmerksom på at ozon som meget sterkt oksidasjonsmiddel virker korrosivt på mange materialer. Derfor må særlig pakninger, men også stål ha spesialkvaliteter.

3.4 Ozonering av sjøvann

3.4.1 Kjemiske reaksjoner

Ozon er svært reaktivt og vil oksidere en rekke organiske og uorganiske forbindelser i vann. Rent sjøvann inneholder 65 mg/l bromid (Br^-). Br^- oksideres raskt til hypobromsyre (HOBr) og hypobromitt-ion (OBr^-). Dette gjør at det er svært vanskelig å etablere målbare konsentrasjoner av oppløst ozon (O_3) i sjøvann. Mengdeforholdet mellom HOBr og OBr^- er pH avhengig. I sjøvann vil ca. 60% foreligge som HOBr og 40% som OBr^- . Summen av HOBr og OBr^- , som ofte betegnes som aktivt Brom, har sterk desinfiserende effekt og er svært giftige for fisk ved lave konsentrasjoner. HOBr og OBr^- kan måles i vannet i flere timer etter ozonering. Dette gjør tilsats av ozon til sjøvann med levende fisk lite aktuelt, også for desinfisering av sjøvann som skal brukes til levende fisk. Aktivt brom kan fjernes ved filtrering gjennom aktivt kull eller ved tilsetning av et reduksjonsmiddel, f. eks natriumthiosulfat.

Da ozon brukes opp i reaksjon med bromid, og fordi ozon reagerer sakte med klorid og iodid, vil aktive klor- og iodforbindelser bare dannes i ubetydelig grad. Det er derfor de aktive bromforbindelsene (HOBr og OBr^-) som utgjør hovedmengden av oksidanter i ozonert sjøvann, og som benevnes TRO (total residual oxidants).

Hypobromitt-ion (OBr^-) kan oksideres videre av ozon til bromat (BrO_3^-) (Westerhoff *et al.* 1998). BrO_3^- er lite nedbrytbar i vann og har vist seg å være kreftfremkallende i forsøksdyr. Det er derfor ønskelig å holde konsentrasjonen av denne forbindelsen så lav som mulig. Det er satt en lav grenseverdi for bromat i drikkevann (5 $\mu\text{g/l}$), (Sosial- og helsedepartementet, 2002), Drikkevannsforskriften. Imidlertid er det vanskelig å måle lave konsentrasjoner av bromat i sjøvann. I ferskvann er måling forholdsvis enkelt. Det finnes heller ingen god metode for fjerning av bromat fra sjøvann når forbindelsen først er dannet (Kruithof and Schippers 1993). I forsøk utført av NIVA på oppdrag fra Ozotech Norway AS er det funnet bromatkonsentrasjoner i sjøvann på 50 og 70 $\mu\text{g/l}$ etter henholdsvis 20 og 80 minutter ved en TRO konsentrasjon på 0,9 mg/l ved 9,5°C.

I tillegg til de uorganiske biproduktene kan det også dannes bromaminer og halogenerte organiske forbindelser i lave konsentrasjoner ved ozonering av sjøvann. I forsøk utført ved NIVA på oppdrag fra Ozotech Norway AS ble det analysert m.h.p. 7 ulike halogenerte organiske forbindelser etter 20 og 80 minutter ved en TRO konsentrasjon på 0,9 mg/l i naturlig sjøvann (9,5°C). Det var bare bromoform (CHBr_3) som ble funnet i noen grad, i konsentrasjoner på henholdsvis 7,7 og 16,0 $\mu\text{g/l}$. I forsøkene som er gjennomført her, og omtalt i kap. 5.4.1, ble det målt 34 og 77 $\mu\text{g/l}$ bromoform etter 120 og 145 minutters ozoneringstid i vann som inneholdt organisk materiale. Selv om bromoform ikke er akutt giftig for fisk i sjøvann, er det vist at forbindelsen har carcinogene og mutagene effekter i forsøksdyr. Da nedbrytningen av bromoform foregår langsomt med en halveringstid på mer enn 100 år (Harboe og Poleo 1997), er fortykning med rent sjøvann viktigst når det gjelder reduksjon i konsentrasjoner nær utslippsstedet.

3.4.2 Giftighet av ozon, TRO og andre biprodukter overfor marine organismer

Ozon og de aktive bromforbindelsene (HOBr og OBr⁻) som dannes ved ozonering av sjøvann er akutt giftige for vannlevende dyr. Wedemeyer *et al.* 1979 angir at en ozonkonsentrasjon på 0,009 mg/l gir akutt dødelighet hos regnbueørret. Tabellen nedenfor viser toksisiteten til total mengde oksidanter (TRO) og brom i sjøvann overfor dafnier, amfipoder og regnbueørret (Fisher *et al.* 1999).

	LC ₅₀ µeqTRO/l (± 95% konfidensintervall)	LC ₅₀ , µg brom/l (± 95% konfidensintervall)
Dafnier (<i>Daphnia magna</i>)	<0,48	<38
Amfipoder (<i>Hyalella azteca</i>)	<0,39	<32
Regnbueørret (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0,85 (0,68-1,02)	68 (54-81)

µg brom/l = µeq TRO/l x 79,9

Når det gjelder giftighet av bromat overfor marine dyr er det store sprik i publiserte resultater. Stewart *et al.* (1979) rapporterte at lave bromatkonsentrasjoner (0,05-1,0 mg/l) ga dødelighet hos østerslarver (*Crassostrea virginica*), mens Cercelius (1979) fant at 30 mg/l førte til 50% dødelighet (LC₅₀) i løpet av 48 timer hos larver av en annen østersart (*C. gigas*). Imidlertid har fisk vist forholdsvis høy toleranse for bromat i 24-timers LC₅₀ tester (Crecelius 1979). For laks (*Oncorhynchus keta*) var LC₅₀-verdien 512 mg/l.

Selv om bromoform ikke er akutt giftig for fisk i sjøvann (LC₅₀-verdi på 24,4 mg/l) (Harboe og Polero 1997), er det vist at forbindelsen har carcinogene og mutagene effekter i forsøksdyr. Marine dyr vil kunne bioakkumulere bromoform. Det er vist at konsentrasjonen i dyr kan være opptil 50 ganger høyere enn i sjøvannet (Gibson *et al.* 1980). Det er derfor et poeng å holde bromoformkonsentrasjonen så lav som mulig, også fordi forbindelsen har svært lang halveringstid.

3.5 Måling av oksidanter

3.5.1 Måling av redokspotensialet

Redokspotensialet er forkortelse for reduksjons- og oksidasjonspotensialet. Når dette skal måles i en løsning måles elektronaktiviteten eller forskjellen i elektrisk potensiale i mV mellom en elektrode (normalt en platinaelektrode) og en referanseelektrode (normalt en kalomelektrode).

For at det skal være en elektronaktivitet må det være tilstede forbindelser som kan motta elektroner og forbindelser som kan avgi elektroner. En forbindelse som kan motta elektroner kalles et oksidasjonsmiddel eller oksidant, f.eks. ozon. En forbindelse som kan avgi elektroner kalles et reduksjonsmiddel. I sjøvann kan dette være ioner som blir oksidert av ozon, f.eks. bromid (Br⁻) til bromat (BrO₃⁻), eller ulike typer organisk stoff. I en redoksreaksjon vil oksidasjonsmiddelet motta elektroner og bli redusert, mens reduksjonsmiddelet avgir elektroner og blir oksidert. For å kunne måle redokspotensialet (elektronaktivitet) kreves altså tilstedeværelse av både oksidasjonsmiddel og reduksjonsmiddel.

Redokspotensialet er avhengig av saltholdighet. En og samme TRO-verdi vil gi ulike redoksavlesninger avhengig av saltinnholdet. Redokspotensialet er også avhengig av temperatur, så temperatur bør oppgis sammen med måledata. Atmosfærisk oksygen vil

influere på redoksmålinger, men normalt er dette ikke noe problem i forbindelse med de relativt høye redoksnivåene som måles i forbindelse med ozonering.

3.5.2 Måling av TRO (Total mengde oksidanter)

Som samleparameter for oksidanter i sjøvann benyttes ofte TRO. De aktive bromforbindelsene (HOBr og OBr^-) utgjør hovedmengden av TRO. Det finnes flere metoder for måling av TRO. Følgende er vanlig å benytte og beskrevet i Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater (American Public Health Association 1989):

N,N-dietyl-p-fenylendiamin (DPD) er en forbindelse som reagerer med oksidanter som ozon, brom, klor, jod, og oksiderte former av mangan. Rødfargen som dannes, har intensitet som er direkte proporsjonal med mengden oksidant i prøven, og måles spektrofotometrisk som absorbansen ved 530 nm. DPD-metoden, framstår som en sensitiv og godt egnet metode for måling av TRO i sjøvann. Denne metoden er benyttet i våre målinger.

Ved indigometoden benyttes et blått fargestoff (indigo) som mister sin farge proporsjonalt med mengden av ozon tilstede i prøven under sure betingelser. Nedgangen i lysabsorbans er lineær med økende ozonkonsentrasjon som måles fotometrisk ved en bølgelengde på 600 nm. Ifølge litteraturen vil også aktivt brom (HOBr og OBr^-) bli målt med denne metoden. Ett mol HOBr korresponderer med 0,4 mol ozon. Indigo-reagenset er tilsatt malonsyre som maskerer påvirkning av klor, og buffer som skal stabilisere pH til ca. 2,5.

Jodometrisk titrering bygger på prinsippet om at oksidanter (ozon, brom og klor, samt oksiderte former av mangan) vil frigjøre fritt jod fra kaliumjodid (KI) ved pH verdier under 8. Fritt jod blir så titrert med en standardløsning av natriumtiosulfat med stivelse som indikator. Titreringen skal foregå ved pH verdier mellom 3 og 4. Nøyaktigheten til metoden er ikke god ved TRO-verdier under 1 mg/l.

4 MATERIALER OG METODER

4.1 Analysemetoder

4.1.1 Måling av TRO

TRO ble målt v.h.a. DPD-metoden som beskrevet i Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater (American Public Health Association 1989). N,N-dietyl-p-fenylendiamin (DPD) er en forbindelse som reagerer med oksidanter som ozon, brom, klor, jod, og oksiderte former av mangan. Rødfargen som dannes, har intensitet som er direkte proporsjonal med mengden oksidant i prøven, og måles spektrofotometrisk (Hack fotometer) som absorpsjonen ved 530 nm.

4.1.2 Måling av red-oks potensiale

Redokspotensialet er forkortelse for reduksjons- og oksidasjonspotensialet. Når dette skal måles i en løsning måles elektronaktiviteten eller forskjellen i elektrisk potensiale i mV mellom en elektrode (normalt en platinaelektrode) og en referanseelektrode (normalt en kalomelektrode). Redokspotensialet ble målt med et potensiometer.

4.1.3 Måling av totalkim

Antall bakterier i fiskekjøtt vokser i løpet av en ukes kjølelagring fra ca 100 til ca 100 millioner bakterier per gram. Det totale bakterieinnholdet kan derfor gi en indikasjon på hvor lenge fisken har vært lagret. Vekstbetingelsene for bakteriene avhenger sterkt av hvilke lagringsbetingelser fisken utsettes for. I fisk vil en stor del av bakterieveksten finne sted i polysakkaridslim i fiskeskinnet. Under pumping av fisk og lagring i RSW-tank vil en stor del av dette slimet bli fysisk fjernet og antall bakterier på overflaten til fisken reduseres. Ozon i RSW-tanken kan ytterligere øke frigjørelsen av dette slimet og ozonets toksiske effekt vil ved kontakt medføre nedgang i antall bakterier.

Totalkim bestemmes ved å dyrke ulike fortyninger av fiskeprøven opp på et agarmedium som gir vekst for flest mulige typer bakterier. Hver bakterie i prøven som kan vokse på mediet danner en koloni. Mediet brukt i analysene var SPCA – Standard Plate Count Agar med 1,5% NaCl.

4.1.4 Sensorisk vurdering av silda – QIM

De sensoriske vurderingene av silda ble gjort etter kvalitets indeks metoden ved bruk av et QIM-skjema for sild. Ved QIM-vurdering gis det poeng etter ulike karakteristika ved fisken. En plettfri kvalitetsegenskap får 0 poeng. Ulike egenskaper kan ha ulik høyeste verdi fra en til tre, avhengig av viktighet for egenskapen. Det vurderes utfra skinn, blod på gjellelokk, konsistens, lukt, øyne, farge på gjeller og lukt på gjeller.

Vurderingen ble gjort på råstoff (Dag 1-2), etter to døgn RSW-kjøling (Dag 3-4), etter ytterligere tre døgn islagring i kasser (Dag 6-7) og til slutt etter fem døgn islagring i kasser (Dag 9-10). De sensoriske vurderingene ble utført av et ekspertpanel som bestod av erfarne

forskere ved Fiskeriforskning. Tidsangivelsen er basert på fangst på dag 0 og råstoff med ulik ferskhet ved levering på dag 1 eller dag 2.

4.1.5 Harskning

Harskningsgraden ble bestemt ved å måle mengden av thiobarbitursyrereaktive stoffer (TBAR). Metoden er basert på måling av malondialdehyd (MDA), et sekundært oksidasjonsprodukt fra umettede fettsyrer. TBA vil reagere med MDA og danne ett rødfiolett kompleks som kvantifiseres. Metoden er spesielt tilpasset prøver med høyt fettinnhold.

4.1.6 Andre målinger

I forsøket med desinfeksjon av overflater i tanker på lakseslakteriet ble det også tatt ut vannprøver for analyse m.h.p. pH, salinitet, turbiditet, suspendert stoff og organisk karbon ved NIVAs laboratorium i Oslo.

Trihalometaner (THM) ble analysert av MILJØ-KJEMI, Oslo.

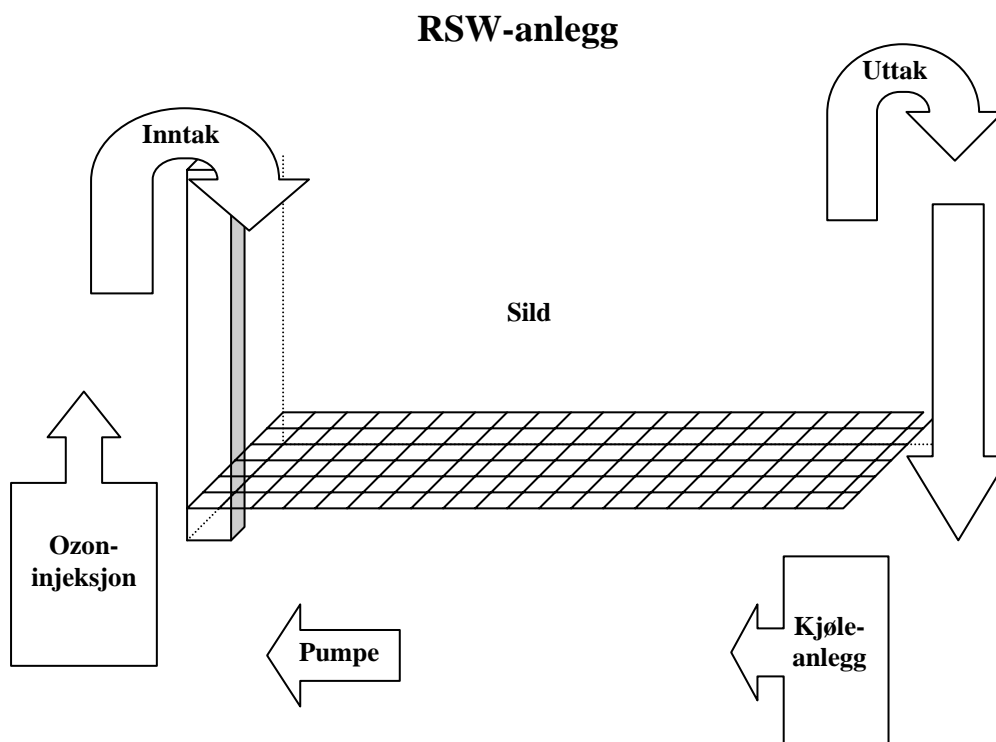
4.2 Forsøk med sild i RSW- tank

Gjennomføring:

- Innkjøp av sild og vurdering av kvalitet til silda (QIM), dag 1 og dag 2.
- RSW-kjøling av tre prøvepartier i to døgn - ett uten ozon (kontroll) og to med ozon tilsatt i RSW-vannet i intervaller i to ulike konsentrasjoner, 0,5 og 1,0 mg ozon/l.
- Under RSW-kjølingen ble det tatt vannprøver som ble analysert for total kimtall. En prøve før ozonering og før silda kom i anlegget og en prøve ved avslutning av RSW kjølingen.
- Det ble analysert totalkim på silda under lagringsforsøket – før RSW (Dag 1-2) og etter RSW (Dag 3-4) og under islagring (Dag 6-7 og Dag 9-10).
- Etter to døgn RSW-kjøling ble det frosset inn sild fra hvert prøveparti til fryselagring i to måneder. Harskningsmålinger og sensorisk bedømmelse ble utført.
- En del av silda ble etter RSW-kjølingen iset i kasser. Silda ble iset i seks døgn. Før islagring ble det tatt ut prøver til harskning og det ble foretatt sensorisk bedømmelse. Under islagringen ble det tatt ut prøver ved dag 6-7 og etter at islagringen ble avsluttet ved dag 9-10 til harskningsmålinger og totalkim.

4.2.1 RSW-anlegget

RSW-anlegget som ble brukt i forsøket var i modellskala. Kapasiteten var på 100 liter sjøvann med 100 kilo sild. Figur 1 viser en skisse av modellanlegget.



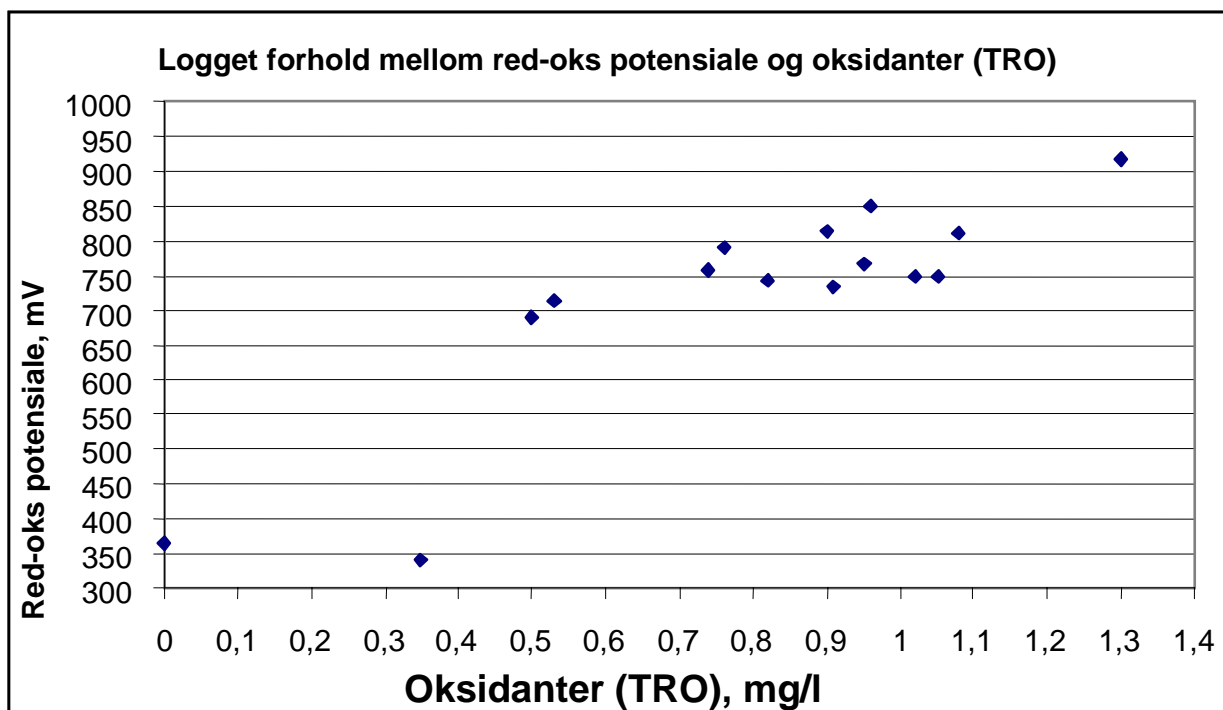
Figur 4.1 Figuren viser en skisse av RSW-anlegget som ble brukt i forsøket. Kapasiteten til anlegget var på 100 liter sjøvann med 100 kilo fisk. Temperaturen i sjøvannet ble innstilt på 0-1 °C (Tabell 7.1 i Vedlegg). Under ozonering ble det lagt lokk med vifte på karet for å ventilere bort ozongass i overskudd.

4.2.2 Ozonering i RSW tank

Ozonering av saltvann medfører en del praktiske problemer. Til dels vil målemetodene for ozonnivået i vannet ikke gi entydige resultater og til dels vil fisk i tanken medvirke til at ozonet raskt reagerer med salter, skinn og annet organisk materiale. Under ozonering vil bare en del av ozonet fra generatoren bli tatt opp i vannsøylen, mens resten bobler opp og forsvinner som gass. Dette ble fjernet fra forsøkshallen via en avtrekksvifte.

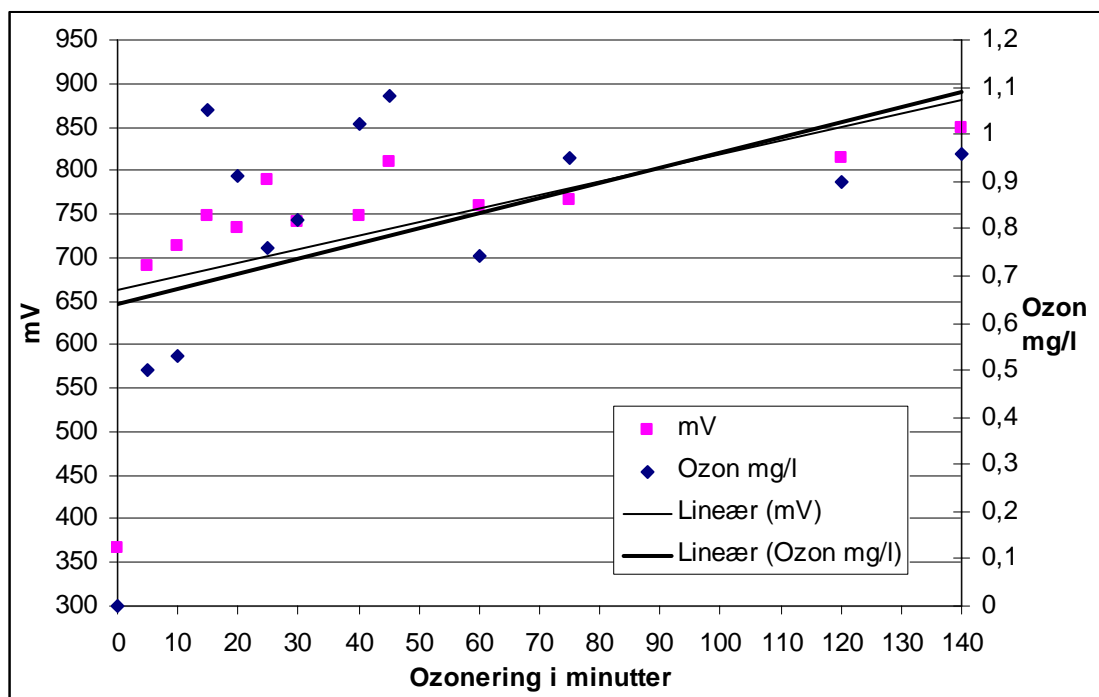
For best mulig å kunne bestemme ozonopptaket i RSW-tanken ble ozonnivå i rent sjøvann uten fisk logget under ozonering. Ozongeneratoren ble innstilt på en gitt effekt og utviklingen av ozonnivået i tanken ble fulgt med måling av ozon i mg/l med Hack fotometer og måling av redoxpotensiale i mV.

Under ozonering benyttes ORP elektrodene til man oppnår ønsket ORP. Sammenhengen mellom mV målt med elektrodene og ORP ble kryssjekket med Hack fotometer (Angir ozonnivå i mg/l).



Figur 4.2 Måling av oppløst ozon i RSW prøvetanken med rent sjøvann, ($t=0,5^{\circ}\text{C}$). Verdiene er angitt som sammenheng mellom ozon målt som Red-Oks-potensialet målt i mV og kolorimetrisk målt ozon i mg/l. Figuren er en referanse til forsøk i RSW-anlegget når ozonering skjer med fisk i anlegget.

Standardkurver for forholdet mellom mV og mg/l finnes ikke og må etableres eksperimentelt. Forholdet avhenger av temperatur som påvirker Red-Oks potensialet (mV) i stor grad og saltinnhold i sjøvannet som påvirker ozonopptaket. Temperaturen under ozonering var rundt 0°C i det kjølte sjøvannet. Saltinnholdet i sjøvannet som ble benyttet var 3 baumegrader, som tilsvarer i underkant av 3% salt. Under måling av Red-Oks potensialet (mV) vil verdiene variere og metoden gir ikke nøyaktig informasjon. De kan brukes som ett anslag på ozoninnhold i mediet. I forsøk bør nivået ligge på 750 – 800 mV. Kolorimetrisk måling med Hack fotometer gir ett bra anslag for ozoninnhold i mediet. I forsøkene våre erfarte vi at målingen bør foretas umiddelbart etter at prøven er tatt ut.



Figur 4.3 Sammenhengen mellom mengde ozon løst i RSW-tanken, målt som Red-Oks potensialet (i mV) og kolorimetrisk måling (i mg ozon per liter) som funksjon av ozonering i minutter. Målingene er foretatt på rent sjøvann uten fisk.

Det viste seg at det var problematisk å ozonere rent sjøvann høyere enn 1 mg/l. Det er sannsynlig at konstruksjonen av RSW-anlegget ikke er optimal hva angår ozonopptak. Det er tenkelig at en stor del av ozonen bobler opp av RSW-vannet og forsvinner som gass. Dersom man skulle ønske høyere ozonverdier i forsøk i fremtiden bør konstruksjonen av anlegget og spesielt innblandingsmåten av ozonen revurderes.

4.3 Råstoff til forsøk i RSW tank

Råstoffet ble kjøpt ferskest mulig etter levering til Troms Pelagics anlegg på Solstrand i Tromsø. Vi kjøpte tre ganger i perioden 15.11.00 – 24.11.00. Se tabell 4.1 for nærmere beskrivelse av innkjøpsdato og anvendelse. Da det var umulig å gjøre forsøkene om bord på en båt måtte vi desverre benytte sild som allerede var holdt 1 eller 2 døgn i RSW om bord før vi kunne benytte den i ozon forsøkene i forsøkshallen til Fiskeriforskning.

Tabell 4.1 Innkjøp av sild til de tre forsøkene.

Forsøk	Fangsttidspunkt	Tidspunkt for kjøp
1) Lagring med 1,0mg ozon/l	13.11.00 klokken 14:00	15.11.00 kl. 13:00
2) Lagring med 0,5mg ozon/l	21.11.00 klokken 08:00	22.11.00 kl. 13:00
3) Kontroll – uten ozontilsats	23.11.00 klokken 13:00	24.11.00 kl. 13:00

4.4 Bruk av ozonert sjøvann for desinfeksjon av bløde- og kjølevannstank i et lakseslakteri

4.4.1 Mål for forsøket

For å undersøke om ozon kan benyttes for rengjøring og desinfeksjon av tanker med tilhørende rørledninger ble det gjennomført forsøk ved lakseslakteriet til Nils Snekvik & Sønner, Kyrksæterøra.

Hensikten med forsøkene var følgende:

- Undersøke om ozon kan benyttes for å desinfisere tanker i rustfritt stål uten forutgående spyling. I disse forsøkene var det viktig å avklare hvordan organisk stoff i vann og på tankvegger virket inn på desinfiseringseffekten.
- Undersøke hvordan forutgående spyling påvirker effekten av ozon.

4.4.2 Ozonering av sjøvann til bløde- og kjøletanken

Ved lakseslakteriet er det installert en stor blødetank og en kjøletank. Blødetanken er for utblødning av fisken, mens kjøletanken er for å kjøle fisken ned etter slakting. Begge tankene er i rustfritt stål. For rengjøring og desinfeksjon av tankene etter bruk er det installert et ozoneringsanlegg. Etter slakting rengjøres normalt blødetanken og kjøletanken med vaskemidler og spyles. Deretter tilsettes sjøvann som ozoneres kontinuerlig i en sløyfe med rundpumping. Normal praksis ved anlegget er å ozonere til et TRO-nivå på 0,5 mg/l og en holdetid på 1,5 time. I brev fra Veterinærinstituttet til Ozotech er det anbefalt at TRO-konsentrasjonen skal være minimum 0,5 mg/l i minimum 1 time (Husby 1999).

Målingene ble gjort på et lakseslakteri med en 8 m³ blødetank og en 12 m³ kjøletank. I blødetanken blør fisken ut etter bløgging, mens kjøletanken kjøler fisken ned etter slakting og utblødning. Begge tankene er i rustfritt stål. For rengjøring og desinfeksjon etter dagens bruk fylles tankene med ozonert sjøvann. Ozon tilføres vannet i en sirkulasjonssløyfe gjennom en injektor slik at totalmengden av oksidanter (TRO) gradvis stiger til 0,5 mg/l.

Hensikten med forsøkene var å undersøke om ozonert sjøvann kan benyttes for å desinfisere tanker i rustfritt stål, samt vurdere effekten av forutgående spyling med rent sjøvann. Spylingen vil fjerne store mengder med organisk materiale som ligger igjen i tanken og på dens overflater. For å vurdere dette ble kjøletanken først spylt og så fylt med ozonert sjøvann av god kvalitet. Blødetanken ble bare tømt og fylt opp med ozonert sjøvann.

Det er installert 2 stk. ozongeneratorer i anlegget. De filtrerer og tørker innsugd luft før denne sendes gjennom et felt med høy spenning for ozondannelse. Ozongeneratorene har hver en maksimal kapasitet på 16 g O₃/time. Ozon tilføres vannet i bløde- og kjøletanken i en sirkulasjonssløyfe gjennom en injektor.

Vannkvaliteten i de to tankene var forskjellige ved oppstart av ozoneringen. Etter at slaktingen var avsluttet for dagen ble vannet i blødetanken tappet ut og fylt opp igjen med sjøvann. Det ble ikke foretatt noen spyling eller annen rengjøring av tanken. Det var fortsatt rødfarge på vannet og høyt innhold av organisk stoff og partikler (turbiditet og TSS) som vist i tabell 4.2. Kjøletanken ble imidlertid spylt og rengjort etter bruk, og så fylt opp igjen med sjøvann. Vannkvaliteten var bedre, med lavere innhold av organisk stoff og partikler.

Tabell 4.2 Vannkvaliteten i blødetanken og kjøletanken ved oppstart av ozoneringen

	PH	Salinitet, ‰	Turbiditet, FNU	Suspendert stoff, mg/l	Organisk karbon, NPOC, mg/l
Blødetank	7,13	31,6	4,0	7,56	3,1
Kjøletank	7,85	32,1	0,60	0,98	1,6

NPOC - non-purgeable organic carbon

4.4.3 Målinger av vannkvalitet

Bakteriologiske prøver á 10 ml ble tatt fra vannet etter ulike ozoneringstider, og fra vegger i tankene. Prøvene fra tankveggene ble tatt som avskrap med sterile podenåler og direkte strøket ut på agarskåler. Vannprøvene ble membranfiltrert etter standard metodikk (Norges Standardiseringsforbund 1989). Filtrene med avsatte bakterier ble så lagt på skåler med ulike typer agar. Tryptone soya agar (TSA) (Oxoid) tilsatt ekstra salt (10 g/l) ble benyttet som et generelt medium for å gi et bilde av det totale antall bakterier (kimtall). Cholera medium (TCBS) (Oxoid) ble benyttet for selektering av vibrio-bakterier etter metode beskrevet av Storset (1991). Bakterier innen genus *Vibrio* er dominerende i det marine miljø, både i vannet, i sedimenter og i fiskens tarmflora. mFC-medium ble anvendt for å måle eventuelle forekomster av koliforme bakterier. Vekst på dette mediet ved dyrking ved 20 °C betyr ikke nødvendigvis at det er sykdomsframkallende bakterier tilstede i prøven.

Alle de bakteriologiske prøvene ble tatt ut i duplikat og inkubert ved 20 °C. Typiske kolonier ble talt etter 2 og 3 dager. Det ble ikke gjort forsøk på nærmere identifisering av de ulike koloniene.

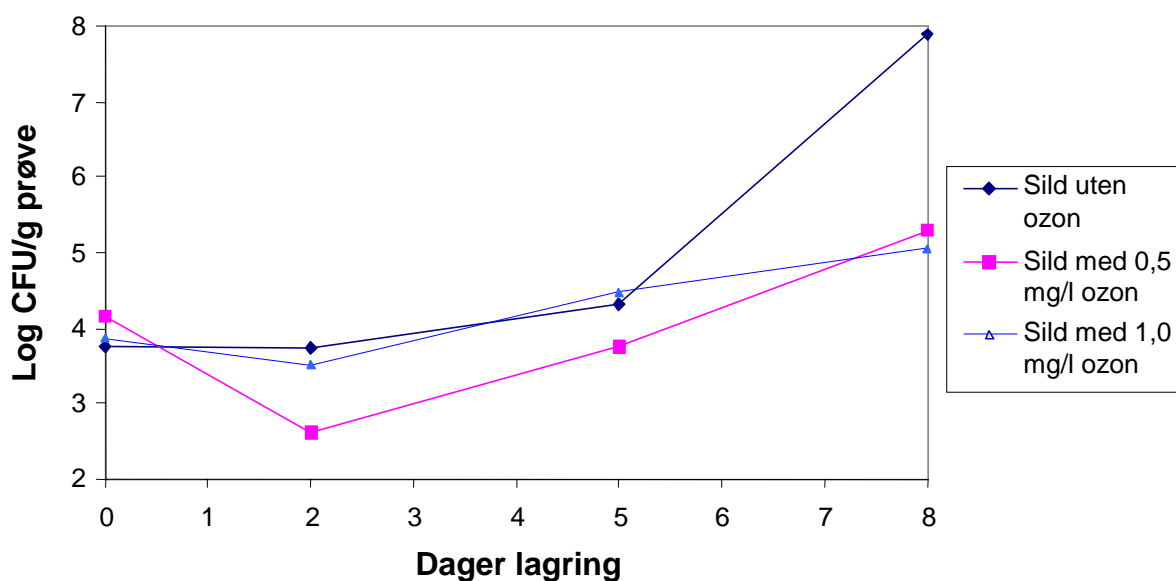
5 RESULTATER OG DISKUSJON

5.1 Forsøk med sild i RSW- tank

Ozoneringsforsøkene i en modell-RSW tank i Fiskeriforsknings forsøkshall ble gjennomført med sild som ble kjøpt på et kommersielt anlegg 1-2 dager etter fangst. Årsaken var at vi ikke kunne gjøre forsøkene om bord i en snurper/tråler da det ville kreve store mengder sild. Etter ozonering er det ikke lovlig å omsette silda og kostnadene ble for store. Silda ble derfor håndtert mer enn vanlig gjennom pumping og to opphold i en RSW-tank, om bord og i forsøket.

Modelltanken fungerte godt selv om kjølekapasiteten var noe begrenset. Vi holdt temperaturen på 0,5 – 0,9 °C i forsøk 3. Tabell over målingene som ble gjort hver halve time er vist i vedlegg. I forsøk 1 og 2 ble temperatur logget manuelt fordi loggerne ikke fungerte korrekt. Temperaturen holdt seg hele tiden under 1°C

5.1.1 Totalkim



Figur 5.1 Utvikling i totalkimtall under 8 dagers lagring av silda. De første to døgnene ble silda RSW-kjølt, mens den de siste seks døgnene lå islagret i kasser.

Analyser av total kimtall på sildas skinn ble utført ved ankomst til forsøkshallen før ozonering, etter ozonering i to dager, etter islagring i tre og seks dager. Resultatene er vist i figur 5.1 og tabell 5.1. Kontrollprøven endrer ikke nivå vesentlig i løpet av oppholdet i RSW-tanken og påfølgende 3 dager i is. De tre siste dagene i is gir en betydelig økning i kimtall og verdien er klart over det akseptable for kommersiell omsetning. Sild som er mer en 5 – 6 dager gammel etter fangst er erfaringsmessig ikke akseptabel for menneskemat. Dette er også bekreftet fra de sensoriske vurderingene.

Sild som ble tilsatt ca 0,5 mg ozon/l i RSW tanken hadde en reduksjon i antall bakterier på skinnen etter 2 dagers ozonbehandling. Under den videre islagringen økte antall bakterier noe, men ikke dramatisk. Det var tilnærmet samme utvikling for silda som var to døgn i RSW tanken med ca 1,0 mg ozon/l. Det var ikke nedgang fra start til avslutning av ozonering på dag to, men sluttnivået på dag 8 var det samme som for silda fra forsøk 2 (0,5 mg ozon/l).

Det kjølte RSW vannet hadde en klar økning i bakterietall uten tilsats av ozon, 2,2 til 4,0 Log CFU/g prøve, mens det var noe reduksjon når ozon ble tilsatt RSW tanken. Nivået var det samme enten ozon mengden var 0,5 eller 1,0 mg ozon/l, ned fra 2,2 til 1,9 Log CFU/g prøve.

Ozonering i modell RSW-tanken ga ikke store effekter på bakterietallet. Det var heller ikke store mengder bakterier i vannet, noe som kan skyldes at silda allerede hadde vært i en RSW tank om bord på båten. Derfor var mye organisk materiale og slim vasket av silda som vi undersøkte. Dette skulle imidlertid ha kunnet gi en større effekt på fjerning av bakterier, noe vi ikke registrerte. Forsøket og resultatene kan derfor ikke umiddelbart overføres som representativt for forholdene kommersielt om bord på en fiskebåt.

Tabell 5.1 Log CFU/g prøve ved hvert uttak. Silda var lagret 1 – 2 dager i RSW om bord før forsøksstart. Ozonbehandlet i 2 dager i RSW, så lagret i kasser med is i 6 dager.

	Fangst	Ozonering i 2 dgr			Islagring – dag 3 - 9				
		Dag 0	Dag 1	Dag 2	Dag3	Dag 4	Dag 6	Dag 7	Dag 9
Sild uten ozon	RSW	3,7			3,7		4,3		7,9
Sild med 0,5 mg/l ozon	RSW	4,2			2,6		3,8		5,3
Sild med 1,0 mg/l ozon	RSW	-	3,9		-	3,5	-	4,5	5,0 (dag10)
RSW-vann uten ozon		2,2			4,0				
RSW-vann m. 0,5 mg/l ozon		2,2			1,9				
RSW-vann m. 1,0 mg/l ozon		-	2,2		-	1,9			

Tabell 5.2 Kimtall under forsøket uten ozon

Prøve	Dato	CFU/g
Rent sjøvann	31/10	165
Sild før forsøk	31/10	744
RSW-vannet etter to døgn	2/11	945
Sild etter to døgn i RSW	2/11	
Sild etter forsøk (Dag 8)	8/11	4,48*10 ⁶

Tabell 5.2 viser resultater fra et innledende forsøk uten ozon. Sjøvannet var meget rent ved start og kimtallene økte forsiktig under lagringen i to dager. Silda hadde en markert økning fra start i RSW til etter lagringen, 8 dager. Dette var forventet.

5.2 Sensorisk vurdering av silda - QIM

Silda ble vurdert av ekspertpanel på tre fagpersoner fra Fiskeriforskning etter standard skjema for kvalitetsindeks metoden, QIM. Denne sensoriske vurderingen utføres ved å gi poeng. En plettfri kvalitetsegenskap får 0 poeng. Ulike egenskaper kan ha ulik høyeste verdi fra en til tre, avhengig av viktighet for egenskapen. Råstoff til forsøk 1 var eldst, 2 døgn ved levering til Fiskeriforskning.

Tabell 5.3 Sensorisk QIM-vurdering av silda før og etter ozonering i RSW-anlegget

	Forsøk 1		Forsøk 2		Kontroll	
	Før RSW	Etter 2 dgr ozon 1,0mg/l	Før RSW	Etter 2 dgr ozon 0,5mg/l	U/ozon Før RSW	U/ozon Etter RSW
Dato for fangst:	13.nov		21.nov		23.nov	
Fangsttidspunkt:	14:00	14:00	08:00		06:00	
Tidspunkt for kjøp:	15.nov	17.nov	22.nov	24.nov	24.nov	26.nov
Tidspunkt for vurdering:	15.nov 14.:0	17.nov 14:00	22.nov 14:00	24.nov 14:00	24.nov 14:00	26.nov 14:00
Utseende:						
Skinn	0,67	1	0,5	1,33	0	1
Blod på gjellelokk	1	1	0,5	1	1	1
Konsistens:						
Konsistens på hel sild	1	1,33	1	1	1,33	1,5
Konsistens, buk	0,5	0,67	0	1	0,67	1
Lukt:						
Hel sild	0,67	2	0,5	2*	1,33	2,5
Øyne:						
Klarhet	1	1	0	1	0,67	1
Form	1	2	0,5	1,33	0,5	1
Gjeller:						
Farge	0	0,67	0,5	1	1	1
Lukt	0	2	0	2*	3	3
Totalt:	5,84	11,67	3,5	11,67	9,5	13

*Metallisk avvikende lukt (ozonaktig) på hel sild og gjeller.

Som det framgår av tabellen er råstoffet til forsøkene innkjøpt på ulike tidspunkt, men nært i tid. Kvaliteten på silda ansees å være tilnærmet lik da den også kommer fra samme fangstområde i Nord-Norge. Fisken ble levert en eller to dager etter fangst.

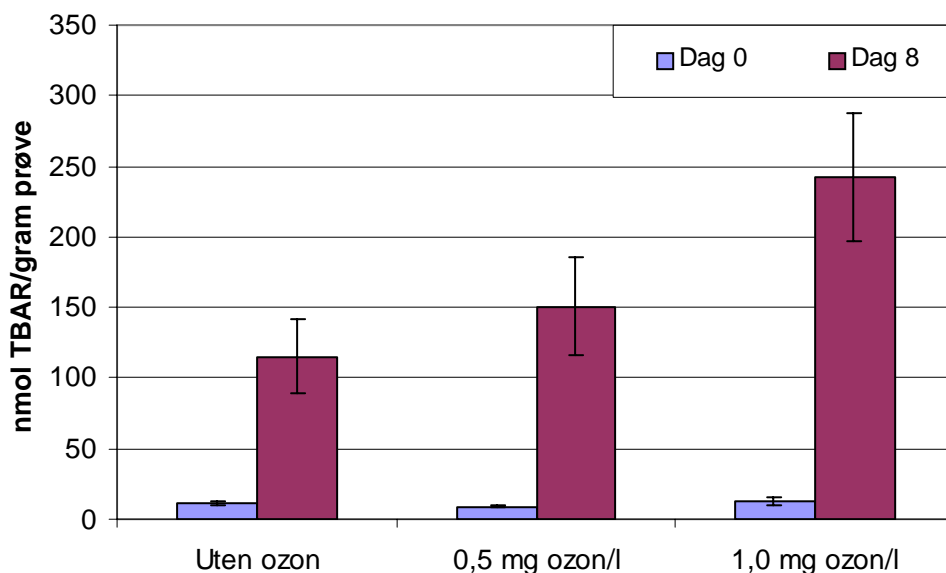
Kvaliteten ved levering var allerede redusert. Særlig gjelder det kontrollprøven, forsøk 3, der lukt var vurdert negativt. Imidlertid var forskjellen mellom silda før og etter RSW lagring i modelltanken mindre enn for silda i forsøk 1 og 2. Forskjell i totale QIM poeng var for kontrollen 3,5, mens lite ozon ga 8,2 i forskjell og mye ozon (1,0 mg/l) ga 5,8 poeng i forskjell. Det er altså en klar kvalitetsforringelse i løpet av lagringstiden enten det skjer med eller uten ozon. Sild som er 3 - 4 dager etter fangst har meget sjelden topp kvalitet. Dette forhold er kjent og også en årsak til at en ønsker å bedre lagringsbetingelsene i RSW anlegg

om bord. I disse forsøkene har ikke behandling med ozon i RSW-vannet gitt fordeler med hensyn til sensorisk kvalitet vurdert på hel sild.

I tillegg til lukt var utseende på skinn og blod på gjellelokk utslagsgivende allerede ved levering. En skal da være oppmerksom på at silda allerede hadde vært i RSW en eller to dager og ved pumping og håndtering har silda mistet skjell og slim, noe som reduserer glans og utseende på fisken. I denne sammenheng hadde det første RSW-oppholdet en vaskeeffekt på silda slik at mengden forurensning i det andre RSW-vannet ble redusert. Dette medvirket til at forsøket ikke ble fullt sammenlignbart med fangstpraksis.

5.2.1 Harskning

Prøver ble frosset fra hvert uttak til analyse av harskning. Harskning ble målt på prøver tatt ut på dag 0 (Før RSW) og ved dag 8 (når lagringsforsøket ble avsluttet).



Figur 5.2 Harskning målt i nmol TBAR/gram prøve. Harskningen ble målt i råstoffet (Dag 0) og etter avsluttet kjølelagring (Fra dag 2 til 8). Bemerk at silda var fanget 1 – 2 dager før forsøket startet. Forsøksstart er angitt som dag 0 i denne figuren.

Tabell 5.4 Harskningsprodukter målt som nmol TBAR/gram prøve, (SA = std avvik).

Forsøk	Dag 0 – før RSW		Dag 8 – etter 2 dgr i RSW + 6 dgr i is	
	Dag 0 – før RSW	SA	Dag 8 – etter 2 dgr i RSW + 6 dgr i is	SA
Uten ozon	11,3	1,9	115,2	26,4
0,5 mg ozon/l	9,0	0,3	150,5	34,6
1,0 mg ozon/l	12,5	3,0	242,8	45,3

Figur 5.4 viser analyseresultatene for harskning, oksidasjonsprodukter målt som TBAR, på prøver av sild før ozonering og etter ozonering i to dager med tillegg av islagring i seks dager. Målepunktene er angitt som dag 0 og dag 8.

Før ozonering har silden samme oksidasjonsnivå, ca 10 nmolTBAR/gram prøve. Dette er akseptable verdier for en god kvalitet fersk sild. Etter ozon lagring og islagring til dag 8 øker verdiene svært mye, til 150 og 242 nmol/gram prøve henholdsvis for 0,5 og 1,0 mg ozon/l i RSW tanken. Økningen er betydelig. Interessant er det at kontrollprøven ikke øker på samme måte, dog også den til 115 nmol/gram prøve. Dette indikerer at alle prøvene er oksidert og med en ikke akseptabel kvalitet. Dette ble også bekreftet av de sensoriske undersøkelsene, QIM-vurderingene beskrevet over der alle prøvene hadde markert utvikling av lukt.

Ved QIM-vurderingen hadde kontrollen et noe dårligere utgangspunkt, men endret seg minst under ozonering og islagring. Den kom dårligst ut i QIM-vurderingen, men best ut mht kjemisk målte oksidasjonsprodukter.

Figuren viser tydelig at det er utvikling i TBAR verdiene og at de øker fra ubehandlet sild via ozonert med 0,5 til ozonert med 1,0 mg ozon/l i vannet. Dette tyder på at behandling med ozon i RSW er lite ønskelig mht utvikling av oksidasjonsprodukter (harskning) i kjølt sild. Resultatene viser at de kjemiske reaksjoner som oksiderer umettet fiskefett går raskere når fett utsettes for det sterke oksidasjonsmiddelet ozon.

Prøver av hel sild fra forsøkene ble fryst inn i mindre parti på 2,5 kg og fryselagret i ca 2,5 måneder ved -18°C og -30°C i frysebokser ved Fiskeriforskning.

Tabell 5.5 Harskningsprodukter målt som nmol TBAR/gram prøve i prøver fersk før ozonering og etter fryselagring i 2,5 mnd ved to temperaturer

Behandling	Ved forsøks start	Fryselagring i ca 2,5 mnd	
	nmol TBAR/g prøve	nmol TBAR/g prøve v/ -18°C	nmol TBAR/g prøve v/ -30°C
Kontroll – uten ozon	11,3	59,3	28,4
Forsøk 2 – 0,5 mg/l ozon	9,0	71,9*	27,4
Forsøk 1 – 1,0 mg/l ozon	12,5	62,6	30,2

* en av de tre måleverdiene var meget høy, 102,4 nmol TBAR/g prøve. Denne silda luktet meget dårlig.

Resultatene som er vist i tabell 5.5 indikerer at lagringstemperaturen har betydning for oksidasjon som skjer under fryselagring. Det dannes mer TBAR ved høye, dårlige fryselagringstemperatur enn ved den lave (-30°C).

Disse prøvene viser ikke så høye verdier som de kjølte prøvene som ble målt etter 8 dager, (2+6 dgr), se figur 5.2. Det er fordi disse prøvene ble tatt ut og fryst like etter ozoneringsperioden på 2 dager og så fryselagret i ca 2, 5 mnd. Fryselagring reduserer oksidasjonen betydelig i forhold til kjølelagring av sild. Dette er ikke ukjent fordi sild har stor andel umettet fett som lett oksideres ved kjølelagring. Under fryselagring er det ikke målbare forskjeller mellom kontrollprøven og de ozonerte prøvene. Lav fryselagringstemperatur

bekreftes å være bedre enn den høye temperaturen, dokumentert allerede etter 2,5 mnd lagring. Ut fra disse måleresultatene, spesielt kjølelageringen, er det ikke tilrådelig å ozonere sild i RSW tanker fordi kvaliteten på silda blir betydelig forringet ved oksidasjon.

Den samme silda som ble analysert etter fryselagring ble også vurdert sensorisk av et ekspertpanel på fire personer fra Fiskeriforskning. Alle sildeprøvene hadde et lite tiltalende utseende. Skinnet var ganske "slitt" og de hadde mistet mye skjell. De var matt og uten glans som er typisk for en høy kvalitet sild. Det var dårlig og harsk lukt fra nesten alle prøvene, likevel var totalen ikke vesentlig forskjellig. Den som luktet minst hadde tilstrekkelig lukt til å være nedgradert, videre var den lite pen på grunn av stort skjelltap. Dette var prøve fra lav ozon, fryselagret ved -30°C . En spesiell observasjon som tidligere ikke er referert var at de fiskene som hadde blitt ozonert hadde en markert knudrete overflate på skinnet. Dette lignet på små bobler, jevnt fordelt på skinnoverflaten. Dette var ikke tilstede på fisken som ikke var ozonert.

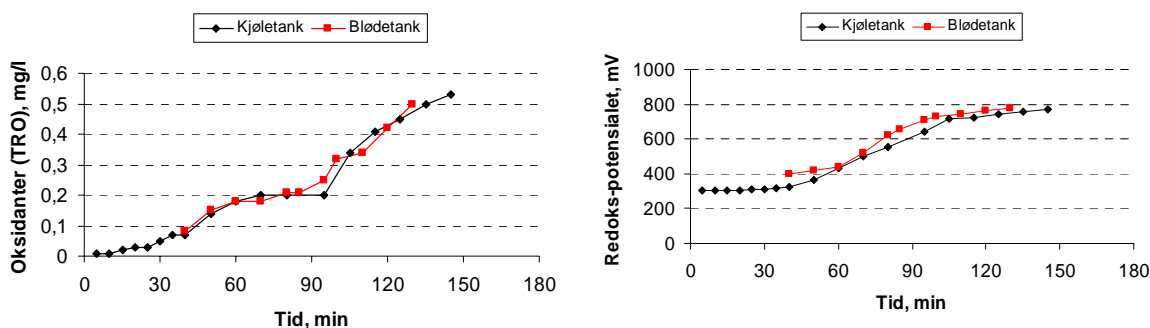
Da all silda ble ansett å være av ikke akseptabel kvalitet etter 2, 5 mnd på fryselager ble fryselagringen avsluttet. Den ozonerte silda var av noe dårligere kvalitet enn kontrollen, men dette var ikke av betydning på dette tidspunkt fordi alle var dårlige.

5.3 Desinfeksjon av sjøvann med ozon i kjøletanker

5.3.1 Effekter av ozoneringen m.h.p. redokspotensial, TRO og annen vannkvalitet

Som vist i figur 5.3 ble det registrert en økning i TRO og redokspotensial ved økende ozoneringstid både i blødetanken og i kjøletanken. Som det framgår var TRO-verdiene tilnærmet like i de to tankene ved lik ozoneringstid. Redokspotensialet i blødetanken var jevnt over litt høyere enn verdiene i kjøletanken. I blødetanken ble rødfargen på sjøvannet gradvis borte ved økende ozoneringstid. Det ble målt en svak reduksjon i organisk karbon, fra 3,1 mg/l ved start til 2,5 mg/l ved avslutning av forsøket (tabell 5.7).

Det framgår også at økningene for TRO og redokspotensialet ved økende ozoneringstid ikke er lineære. For TRO framkommer et lite platå ved ca. 0,2 mg/l. Kurvene for redokspotensialet har en typisk S-form.

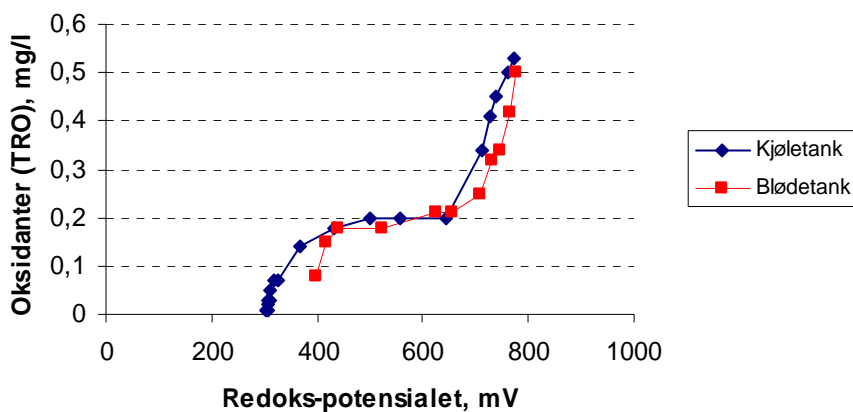


Figur 5.3 Oksidanter (TRO) og redokspotensialet ved økende ozoneringstid i blødetanken og i kjøletanken ved lakselakteriet til Nils Snekvik & sønner.

I figur 5.3 er TRO-konsentrasjon som funksjon av redokspotensialet vist. Kurvene karakteriseres ved en svak økning i redokspotensialet ved økende TRO-verdi innledningsvis. Deretter framkommer et platå hvor redoksverdiene øker kraftig med liten eller ingen økning i TRO-verdiene. Ved økende TRO-verdier over 0,2 mg/l blir kurvene igjen bratte, noe som tilsier en svak respons i redokspotensialet.

Basert på målingene er det grunn til å stille spørsmålstegn ved hvor godt egnet redoksmålinger er som et mål for vannets innhold av oksidanter. Dette er begrunnet med følgende:

- manglende lineær sammenheng mellom redoks og TRO-konsentrasjon,
- svak responsen i redoks ved økende TRO, spesielt fra TRO-verdier fra 0,2 mg/l og oppover.
- målinger fra andre anlegg hvor sjøvannet ozoneres tilsier at det er store forskjeller mellom TRO-verdi og korresponderende redoksverdi mellom anlegg (ulike vannkvaliteter) og mellom måleinstrumenter/elektroder. Dersom redokspotensialet skal benyttes som en styringsparameter må det lages kurver som viser forholdet mellom TRO-konsentrasjon og redokspotensialet ved hvert enkelt anlegg. Dersom det byttes instrument/elektroder bør det lages ny kurve. Ut fra alle de ovennevnte svakheterne er det også grunn til å stille spørsmålstegn ved å sette et generelt krav til redokspotensialet i forbindelse med godkjenning av anlegg.



Figur 5.4 TRO-konsentrasjon som funksjon av redokspotensialet.

For å kartlegge mulig dannelse av halogenerte organiske forbindelser ved ozoneringen, ble konsentrasjonen av trihalomethaner (THM), målt i kjøletanken og blødetanken ved et TRO-nivå på henholdsvis 0,53 og 0,42 mg/l (145 og 120 minutters ozoneringstid). Resultatene er vist i tabell 5.6.

Tabell 5.6 Tri-halomethan (THM)-konsentrasjoner målt i blødetanken og kjøletanken ved et TRO-nivå på henholdsvis 0,42 og 0,53 mg/l (120 og 145 minutters ozoneringstid)

Parameter	Blødetank	Kjøletank	Deteksjonsgrense
Kloroform, µg/l	<0,1	<0,1	0,1
Bromdiklormetan, µg/l	<0,1	0,13	0,1
Dibromklormetan, µg/l	0,39	0,43	0,1
Bromoform, µg/l	34	77	0,1

Resultatene viser at bromoform er den organiske halogenforbindelsen som dominerer, og er den eneste som ble funnet i betydelige mengder. Til sammenlikning kan det nevnes at EUs grenseverdi for summen av THM i drikkevann er 100 µg/l. I den nye norske drikkevannsforskriften er det satt en grenseverdi på 50 µg/l (Sosial- og helsedepartementet 2002).

Bromoformkonsentrasjonene i blødetanken og kjøletanken utgjør henholdsvis 8 og 14% av TRO-konsentrasjonene. Det er lite trolig at disse konsentrasjonene og de daglige utslippene fra lakseslakteriet vil representere noe miljøproblem.

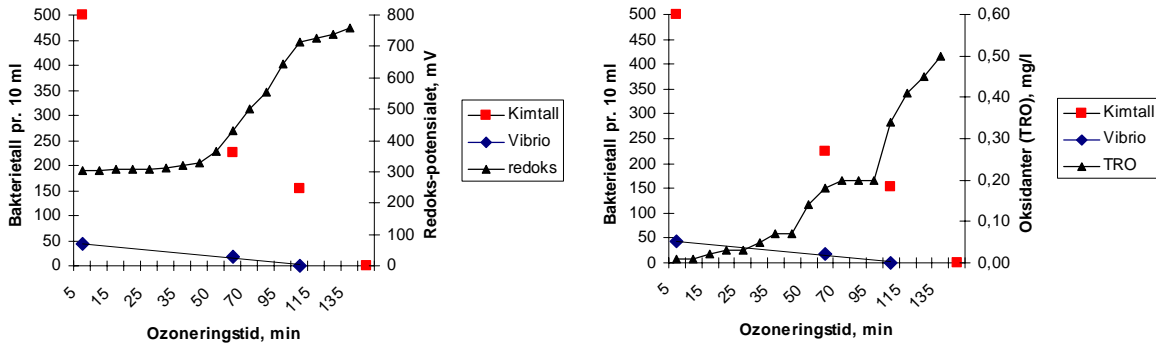
I forhold til bromoform er det større fare for at TRO-utslippet (HOBr og OBr^-) vil ha effekter lokalt i resipienten. Oksidantene er akutt giftige for marine organismer i så lave konsentrasjoner som noen få hundredels mg/l. Fortynning og nedbrytning vil imidlertid være viktige faktorer for reduksjon av TRO-konsentrasjonene i resipienten.

Nedbrytningen skjer ved en rekke ulike kjemiske reaksjoner som foregår parallelt, men med ulike reaksjonshastigheter. Nedbrytningen deles i to faser. Det skjer først en rask reduksjon i TRO-mengden som følge av reaksjoner med lett nedbrytbare organiske forbindelser og enkelte uorganiske forbindelser, pluss fotokjemisk spalting i nærvær av sollys. Det blir bl.a. dannet CO_2 og bromid. Deretter foregår en langsom reaksjon som kan pågå i flere døgn. Denne skyldes reaksjoner mellom TRO og organiske forbindelser som vanskeligere lar seg oksidere.

5.3.2 Effekt overfor bakterier

5.3.2.1 I vann

I sjøvannet i kjøletanken ble det målt en nedgang i både det generelle bakterietallet (kimtall) og i antall vibrio med økende ozoneringstid (figur 5.5). Imidlertid måtte man høyt i redokspotensialet for å oppnå god bakteriereduksjon. Ved 714 mV (tilsvarende en TRO-verdi på 0,34 mg/l) ble det registrert en kimtallsreduksjon på ca. 70%, mens antall vibrio var redusert til 0. Ved å øke redokspotensialet til 760 mV (tilsvarende en TRO-verdi på 0,50 mg/l) ble også kimtallet redusert til 0.



Figur 5.5 Det generelle bakterietallet (kimtall), antall vibrio og redokspotensialet/TRO-verdi i kjøletanken ved økende ozoneringstid.

I blødetanken, hvor vannet inneholdt mer bakterier, organisk stoff og partikler, var det ikke mulig å eliminere bakteriene i løpet av ozoneringen. Det var fortsatt >500 kim og >50 vibrio pr. 10 ml ved en redoksverdi på 766 mV (tabell 5.7). Ved tilsvarende redoksverdi i kjøletanken, hvor vannet ved start var av bedre kvalitet, ble både kim og vibrio redusert til 0 (figur 5.5).

Dette illustrerer viktigheten av å spyle/rengjøre tankene før ozonering. Dersom dette gjøres blir innholdet av bakterier, partikler og organisk materiale lavere, og det er lettere å eliminere bakteriene i vannfasen i løpet av ozoneringstiden.

Tabell 5.7 Bakterietall ved ulike redoks- og TRO-verdier i blødetanken

Ozoneringstid, min	Redoks, MV	TRO, mg/l	Kimtall Pr. 10 ml	Vibrio pr. 10 ml	NPOC, mg/l
0		0	>500	>500	3,1
60	430	0,18	>500	>500	
120	766	0,42	>500	>500	2,5

5.3.2.2 På tankvegger og i sprekker mellom plater

Ved å skrape av tilnærmet like lengder på tankveggene og mellom tankveggens plater med podenål og overføring til agarskåler, ble det målt et omtrentlig bakterietall pr. lengdeenhet før og etter ozonering. Tallene i tabell 5.8 viser antall bakterier for avskrap mellom tankveggens plater i blødetanken og i kjøletanken før og etter ozonering, mens tabell 5.9 viser tilsvarende for avskrap på tankveggene. Som vist i tabellene var det generelt lavere bakterietall i kjøletanken enn i blødetanken. Dette forklares i hovedsak med at kjøletanken var spylt før ozonering, mens blødetanken ikke var spylt. Spylingen har redusert bakterietallet og gjort at tilsatt ozon var mer virksomt. Tallene viser også høyere bakterietall mellom tankenes plater (tabell 5.8) enn på platene (tabell 5.9), noe som er naturlig da det lett blir liggende partikler i sprekken, selv etter spyling. Bakterier har en evne til å feste seg til partikler, eller være innbakt i partikler, og derved oppnå beskyttelse mot desinfeksjonsmidler.

Som det framgår var det relativt moderate effekter av ozoneringen mellom tankveggens plater i blødetanken (tabell 5.8). M.h.p. kimtall dyrket på TSA-medium og antall coliforme på

mFC-medium var det en liten nedgang, mens vibrio på TCBS-medium ikke ble redusert i blødetanken. På tankveggene synes effekten av ozoneringen å være klarere (tabell 5.9).

I kjøletanken var bakterietallene gjennomgående lavere etter ozonering enn før ozonering (tabell 5.8 og 5.9). Nå skal det imidlertid bemerkes at det generelt lave bakterietallet i kjøletanken i utgangspunktet, både mellom tankveggenes plater og på tankveggene, gjør det vanskelig med sikkerhet å bestemme effekten av ozoneringen. Effekten av spyling er meget klar.

Tabell 5.8 Antall bakterier i skrapeprøve, ca. 30 cm lang, mellom tankveggenes plater i blødetanken og kjøletanken før og etter ozonering, dyrket på ulike agar ved 20 °C.

	Kimtall (TSA)		Vibrio (TCBS)		Coliforme (mFC)	
	Før ozon	Etter ozon	Før ozon	Etter ozon	Før ozon	Etter ozon
Blødetank	410	315	12	12	196	22
Kjøletank	10	3	5	0	3	1

Tabell 5.9 Antall bakterier skrapeprøve, ca. 30 cm på tankveggene i blødetanken og i kjøletanken før og etter ozonering, dyrket på ulike agar ved 20 °C.

	TSA		TCBS	
	Før ozon	Etter ozon	Før ozon	Etter ozon
Blødetank	193	46	11	1
Kjøletank	1	0	0	0

6 REFERANSER

- American Public Health Association 1989. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th edn. American Public Health Association, Washington, DC.
- Crecelius, E. 1979. Measurements of oxidants in ozonized seawater and some biological reactions. Jour. Fish. Res. Board. Can. 36, 1006-1008.
- Fiskaren 23.09-98
- Fiskeridirektoratet 2002. Personlig meddelelse.
- Glaze 1997. Expert Panel report fra Electric Power Research Institute.
- Gibson C.I. 1980. Bioaccumulation and depuration of bromoform in five marine species. In: Jolley R.L. et al. (eds): *Water chlorination: Chemistry, environmental impact and health effects*. Vol.3. Lewis Publisher Inc. Chelsea, Mich. USA.
- Fisher D.J., Burton D.T., Yonkos L.T., Turley S.D. and Ziegler G.P. 1999. The relative acute toxicity of continuous and intermittent exposures of chlorine and bromine to aquatic organisms in the presence and absence of ammonia. *Water Research*, 760-768.
- Harboe M. og Poleo B.S. 1997. Halogenforbindelser i det marine miljøet: Forekomst, kjemi, og giftighet. Rapport, Biologisk Institutt, Universitetet i Oslo, 55 s.
- HSE Guidance note EH38 (revised 1996). "Ozone: Health Hazards and Precautionary Measures".
- Kruithof J.C. and Schippers J.C. 1993. Removal of bromate. *Water Supply*, 11, 149-155.
- Liltved og Norgaard 1997. "Desinfeksjon av avløpsvann fra bedrifter som tilvirker oppdrettsfisk". Rapport LNR 3600-97. NIVA. (ISBN-82-577-3155-2).
- Liltved og Norgaard 1998. "Desinfeksjon av inntaksvann til fiskeforedlingsindustrien". Rapport LNR 3774-98. NIVA. (ISBN 82-577-3347-4).
- Mjelde, A. 1998. "Bruk av ozon på fiskebåter ved leveranse av mel og olje". Fiskaren 29. juli 1998.
- Nelson, W. 1982. "The Use of Ozonated Ice to extend the Shelf Life of Fresh Alaskan fish". Report submitted to the Alaskan Department of Commercial Economic Development Office, Commercial Fish development, Anchorage.
- Norges Standardiseringsforbund 1989. Vannundersøkelse. Teknikker for kvantitativ bestemmelse av mikroorganismer fra vann, sedimenter og kloakkslam. Generelt utstyr, valg av analyseteknikk, lagring av data. NS 4790 del 1. 27 s.
- Ravesi, E. 1987. "Ozone Treatmentsof Fresh Atlantic Cod, *Gadus morhua*". *Marine Fisheries review* 49 (4), pp.37-42.
- Sosial- og helsedepartementet 2002. Forskrift om vannforsyning og drikkevann (Drikkevannsforskriften).
- Stewart M.E., Blogoslawski W.J., Hsu R.Y., and Helz G.R. 1979. By-products of oxidative biocides: toxicity to oyster larvae. *Marine Pollution Bulletin*, 10, 166-169.
- Storset A. 1991. Desinfeksjon av sjøvann - metode for bakteriologisk kontroll. *Norsk Veterinærtidsskrift* 103, 1025-1027.

- Vogelsang C. 2001. Effekt av ozonering på *Listeria monocytogenes* i biofilm.
Norsk Fiskeoppdrett, nr.12, årgang 20, 86-87.
- Vyncke, W. 1981. "Ozonated washing water. No effect on shelf life of cod fillets".
Paper presented at 11th meeting of WEFTA, (West European Fish technologist Association).
- Watson, R.B. 1996. "Initial Trials to Extend the Storage Life of Cod and Mackerel using Sodium Hypochlorite or Ozone to Treat ice and Refrigerated Water".
Seafish Report no 498. Sea Fish Industry Authority, Grimsby, UK.
- Watson, R.B. 1997. "Further Trials to extend the Storage Life of Cod and Mackerel using Sodium Hypochlorite or Ozone".
Seafish Report no 501. Sea Fish Industry Authority, Grimsby, UK.
- Wedemeyer G.A., Nelson N.C. and Yasutake W.T. 1979. Physiological and biochemical aspects of ozone toxicity to rainbow trouts (*Salmo gairdneri*). Jour. Fish. Res. Board Can. 36, 605-614.
- Westerhoff P., Song R., Amy G. and Minear R. 1998. Numerical kinetic models for bromide oxidation to bromine and bromate. Water Research, 32, 1687-1699.
- Wignall. 1988. "An Evaluation of ozonated Ice as preservative for Fish". Confidential report., TRS/4/19/36. Torry research station, Aberdeen, Scotland.

7 VEDLEGG

7.1 Tabeller

Tabell 7.1 Viser temperaturlogging av RSW-kjølingen av partiet uten ozon. Temperaturen ble logget hver halve time. På grunn av problemer med temperaturloggerene ble det ikke anledning til å få temperaturlogget RSW-kjølingen til partiene med ozon, men manuell måling av temperaturen viste at temperaturen i tanken var lik for alle tre partiene.

Dato	Tid	°C	Tid	°C	Tid	°C	Tid	°C	
31.10.00	14:00	0,7	16:30	0,8	19:00	0,5	21:30	0,8	
	14:30	0,8	17:00	0,9	19:30	0,7	22:00	0,8	
	15:00	1	17:30	0,9	20:00	0,5	22:30	0,6	
	15:30	0,8	18:00	0,8	20:30	0,8	23:00	0,5	
	16:00	0,7	18:30	1	21:00	0,7	23:30	0,8	
	01.11.00	00:00	0,8	06:00	0,5	12:00	0,5	18:00	0,5
00:30		0,5	06:30	0,8	12:30	0,4	18:30	0,7	
01:00		0,8	07:00	0,5	13:00	0,8	19:00	0,7	
01:30		0,8	07:30	0,9	13:30	0,5	19:30	0,5	
02:00		0,5	08:00	0,5	14:00	0,4	20:00	0,6	
02:30		0,8	08:30	0,9	14:30	0,8	20:30	0,7	
03:00		0,6	09:00	0,6	15:00	0,7	21:00	0,5	
03:30		0,5	09:30	0,3	15:30	0,5	21:30	0,5	
04:00		0,9	10:00	0,7	16:00	0,6	22:00	0,8	
04:30		0,6	10:30	0,8	16:30	0,5	22:30	0,4	
05:00		0,6	11:00	0,4	17:00	0,8	23:00	0,6	
05:30		0,6	11:30	0,5	17:30	0,7	23:30	0,5	
02.11.00		00:00	0,7	03:30	0,6	07:00	0,8	10:30	0,7
		00:30	0,8	04:00	0,5	07:30	0,7	11:00	0,8
	01:00	0,4	04:30	0,8	08:00	0,5	11:30	0,7	
	01:30	0,8	05:00	0,8	08:30	0,6	12:00	0,7	
	02:00	0,6	05:30	0,6	09:00	0,8	12:30	0,8	
	02:30	0,5	06:00	0,8	09:30	0,7	13:00	0,6	
	03:00	0,8	06:30	0,5	10:00	0,5	13:30	0,7	

7.2 Seafish Investigating Ozone



Seafish Investigating Ozone

A number of companies are now marketing ozone generators for use within the fish industry. Claims have been made not only for the disinfection properties of ozone, but also, when fishrooms are gassed, of improvement in fish quality or longer fish storage life.

Seafish is independently investigating the effects of ozone on fish. We are also aware of significant health and safety hazards associated with ozone gas.

Ozone is a highly reactive oxidant. It is a known disinfectant and is quite widely used for disinfecting water supplies. In this application the gas is bubbled into the water and it rapidly reacts with any organic material present including bacteria. However, all living creatures are composed of such organic material and so ozone gas, in any significant concentration, is also highly toxic to man. If the water is to be drunk or used for applications such as live shellfish holding, then any remaining free ozone has to be removed.

The merits of using free ozone gas in fishrooms are less clear and the potential health and safety risks to unprotected fishroom workers breathing an ozone atmosphere are far greater. The Health and Safety Executive's Occupational Exposure Standard sets a limit to ozone concentration in the atmosphere of only 0.2 parts per million. Exposure to higher levels would contravene COSHH regulations and, as a matter of good practice, employers are encouraged to minimize any exposure to such toxic materials. Any person responsible for the operation of ozone gassed installations should very carefully monitor and control concentrations and exposure. The usual Health and Safety Legislation may not apply at sea, but a fisherman's health is just as important as that of a factory worker ashore.

At very low concentrations of ozone the risk to health is not considered to be significant. It is known that even at these very low levels, ozone can have an effect in reducing atmospheric odours. However, this effect may be largely cosmetic. If such low concentrations do not threaten us, then it seems less likely that they will threaten bacteria or have a significant preservative effect on the fish.

Seafish has for some time been investigating the use of ozone for seawater treatment. More recently we have been monitoring ozone concentration in a gassed fishroom and carrying out controlled trials to determine any effect on fish quality. The results of this work are currently being analysed and will be reported on. In the meantime, the industry should be cautious in its approach to the use of ozone.

Further information can be obtained from Sea Fish Industry Authority, Fish Technology Department, Tel: 01482 327 837, E-Mail Fishtech@Seafish.co.uk.

Rapport fra 1996 og 1997.

Sea Fish Industry Authority
Seafish House
St Andrew's Dock, Hull HU3 4QE
Tel: 01482 327837 Tx: 597261
Fax: 01482 223310



Fiskeriforskning

Hovedkontor Tromsø:
Muninbakken 9-13
Postboks 6122
N-9291 Tromsø
Telefon: 77 62 90 00
Telefaks: 77 62 91 00
E-post: post@fiskeriforskning.no

Avdelingskontor Bergen:
Kjerreidviken 16
N-5141 Fyllingsdalen
Telefon: 55 50 12 00
Telefaks: 55 50 12 99
E-post: office@fiskeriforskning.no

Internett: www.fiskeriforskning.no

ISBN 82-7251-495-8
ISSN 0806-6221