

# **CO<sub>2</sub> -Mangel in der Forellenproduktion**

## **Ursachen, Auswirkungen und Möglichkeiten der Therapie**

### **I - Wasserchemische Grundlagen**

Kurt Bauer-Schiemenz, Tiergesundheitsdienst Bayern e.V. - Fischgesundheitsdienst  
Senator-Gerauer-Str. 23, 85586 Poing

#### **Zusammenfassung:**

Um die Bedeutung von CO<sub>2</sub> im Wasser von Forellenzuchtbetrieben zutreffender verständlich zu machen, werden die quantitativen Beziehungen zwischen Carbonathärte, pH-Wert und CO<sub>2</sub> dargestellt. Deren zeitlicher Vorrang vor den Wirkungen des Kalkgleichgewichtes führt zu Ergebnissen, die nicht mit gängigen Vorstellungen in der Teichwirtschaft übereinstimmen.

#### **Summary:**

For a better understanding of the importance of CO<sub>2</sub> in trout farming some quantitative relations between alkalinity, pH and CO<sub>2</sub> are discussed. Their temporal priority over the effects of the calcium carbonate equilibrium shows results which differ from the usual view in fish farming.

#### **1. Einleitung**

In der Fischerei herrscht die Meinung vor, die geringstmögliche Konzentration an CO<sub>2</sub> im Wasser sei optimal für die Atmung der Fische. Wie DETTMANN (nachfolgender Beitrag) zeigt, kann aber unter Praxisbedingungen der Forellenproduktion ein zu geringer CO<sub>2</sub>-Gehalt des Wassers bei den Fischen leicht zu einer "respiratorischen Alkalose" führen (vgl. DETTMANN, 2000). Damit sind schwere Probleme der Ammoniak-Ausscheidung verbunden. Es kommt zu Kiemenentzündungen, die schon SCHRECKENBACH et al. (1975, 1978) auf erhöhte pH-Werte im Wasser zurück führten. Erhöhte pH-Werte bedeuten fast immer auch eine geringe Konzentration an CO<sub>2</sub>.

Nachfolgend sollen die quantitativen Zusammenhänge im Kohlensäure- und Härte-System des Wassers vorgestellt werden. Dies soll als Grundlage dienen für eine präzisierte Sicht dieser Zusammenhänge und für die in der Praxis zu beachtenden Vorkehrungen. Bereits PIA (1933) hat diese Zusammenhänge von Hand errechnet. Heute sind sie mit dem PC, nach den Rechenvorschriften der DIN 38 404 D8 unter Verwendung der genaueren Konstanten nach DIN 38 404 C10, eingängig darstellbar (BAUER 1991). PIA ließ es auch nicht an einer kritischen Anmerkung zu den Auffassungen von SCHÄPERCLAUS fehlen, die dieser später in seinem Lehrbuch der Teichwirtschaft dargelegt hatte und die (deshalb) bis heute die Ansichten über die Wirkungen von Kalk und Kohlensäure in der Fischerei prägen.

#### **2. Die Herkunft von CO<sub>2</sub> und Härte im Wasser.**

Der CO<sub>2</sub>-Anteil der Luft liegt nur bei 0,03%. Daher beträgt der CO<sub>2</sub>-Gehalt eines mit Luft ins Gleichgewicht gebrachten Wassers nur 0,5 mg/l bei 20°C bis 1,0 mg/l bei 0°C, obwohl CO<sub>2</sub> in Wasser sehr viel besser löslich ist als Sauerstoff oder Stickstoff. Jede CO<sub>2</sub>-Konzentration, die über diese Werte hinaus geht, stammt aus Atmungsvorgängen im Boden oder im Gewässer.

Mit Luft im Gleichgewicht stehendes Regenwasser fällt zu Boden. Dort trifft es auf biologische Aktivität, die seinen Sauerstoffgehalt vermindert und im Gegenzug seinen Kohlensäuregehalt erhöht. Beim Einsickern als Grundwasser in den Boden trifft es auf Erdalkali-Carbonate, also Kalk und Dolomit, die sich spontan in Spuren lösen, entsprechend ihren sehr kleinen Löslichkeitsprodukten.

CO<sub>2</sub> bildet mit Wasser zu etwa 0,15% Kohlensäure im engeren Sinn (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Diese kann ein H<sup>+</sup> abgeben und wird dabei zu Hydrogencarbonat. Gelöstes Carbonat aus dem Bodenkalk nimmt dieses H<sup>+</sup> auf und wird ebenfalls zu Hydrogencarbonat. Somit stammt das Hydrogencarbonat im Wasser zur Hälfte aus der Atmungskohlensäure und zur Hälfte aus den Bodengesteinen.

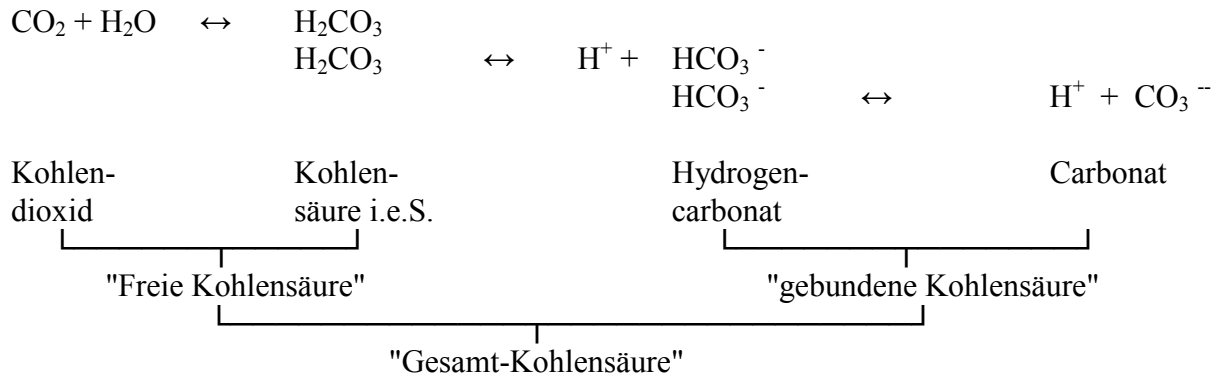


Abb. 1.: Die Dissoziationsformen („Spezies“) der Kohlensäure

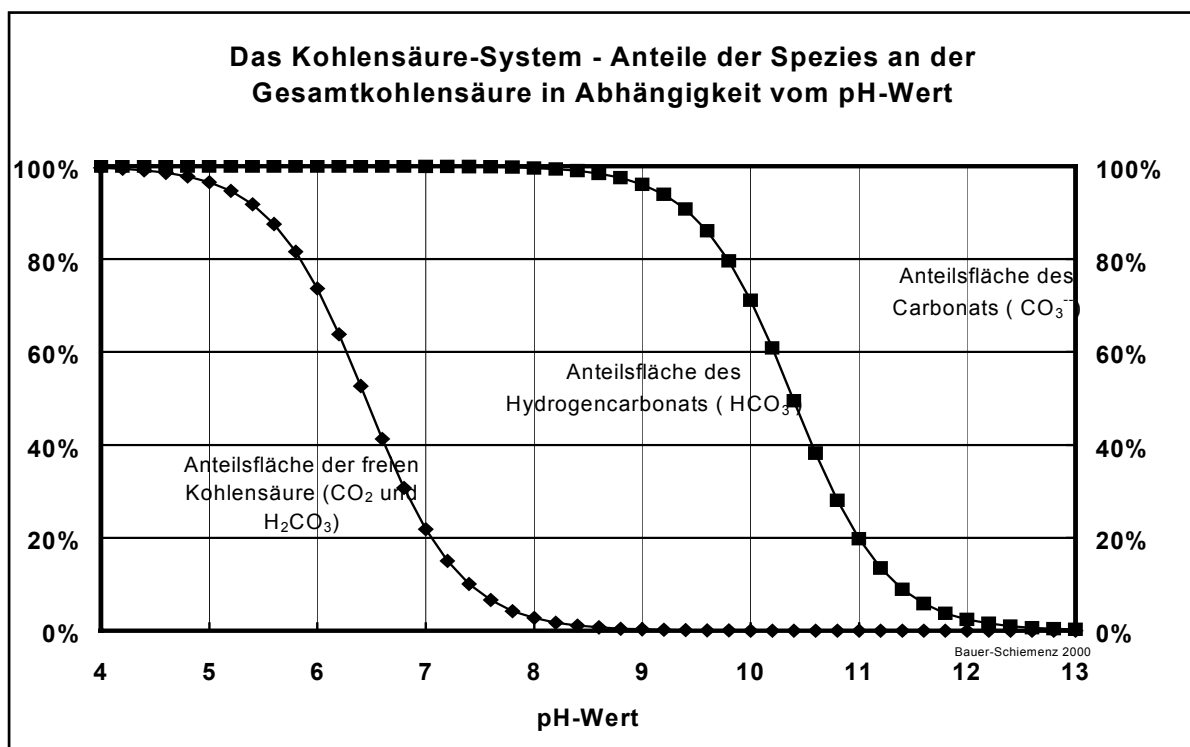


Abb.2: Anteile der Spezies der Kohlensäure in Abhängigkeit vom pH-Wert. Berechnet nach DIN 38404 D8 und C10 (Rechenbasis: t=15°C und LF(25°C) = 160 µS/cm.)

Gelöstes Carbonat, Hydrogencarbonat und „freie Kohlensäure“ (die Summe von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) bilden zusammen mit den als pH-Wert gemessenen H<sup>+</sup>-Ionen ein zweistufiges Dissoziations- oder Puffersystem. Das bedeutet, dass das Massenverhältnis von Hydrogencarbonat und freier Kohlensäure zwingend den pH-Wert (und den Carbonatgehalt) einstellt und umgekehrt (vergl. Abb. 2).

### 3. Das pH-Regime eines Gewässers

Hydrogencarbonat wird analytisch als SBV („Säure-Bindungs-Vermögen“) oder Carbonathärte bestimmt. Diese Gleichsetzung kann (nach einem Korrekturabzug von 0,05 mval/l) gelten, wenn nicht andere Puffer (Phosphat, Ammoniak, Silikat) in Sonderfällen ebenfalls wesentlichen Anteil am SBV haben. Mit einem Faktor von 2,8 wird aus dem SBV häufig die sog. Carbonathärte (in °dH) errechnet.

Diese Bestimmungsmethode beruht auf der sog. „Pufferung“ des pH-Werts: die zugefügte Salzsäure kann den pH-Wert nicht unmittelbar ihrer Menge entsprechend absenken. Vielmehr werden die von ihr gelieferten  $H^+$ -Ionen zum größten Teil verbraucht, um Hydrogencarbonat in freie Kohlensäure umzuwandeln. Erst danach wirkt sich die Salzsäure wieder ungehindert auf den pH-Wert aus.

Dieses Pufferungsvermögen bezieht sich aber auf die Zufuhr von Säuren (oder Laugen) von außen! Es darf nicht verwechselt werden mit der Einstellung des pH-Wertes durch das Verhältnis der beteiligten "Pufferkomponenten"! Dies sind hier Hydrogencarbonat und freie Kohlensäure.

Alle Veränderungen setzen beim  $CO_2$  an:

- Durch die von der Atmung bestimmte Konzentration im Zulauf ist es vorgegeben.
- Durch Berührung mit der Luft nimmt es (in der Regel) ab.
- Durch die Photosynthese von Algen nimmt es ab.
- Durch die Atmung der Wasserorganismen, insbesondere durch die Fische, nimmt es zu.

Alleine diese Einwirkungen bestimmen den Bestand an  $CO_2$ . (Die Veränderungen durch Kalkfällung werden später behandelt; sie wirken sich nur sehr verzögert aus.)

Dabei verändert sich der Bestand an Hydrogencarbonat nur unwesentlich:

Um bei einem  $CO_2$ -Verlust neues  $CO_2$  aus Hydrogencarbonat nachbilden zu können, werden  $H^+$ -Ionen benötigt. Deren verfügbare Menge ist aus dem pH-Wert ersichtlich: bei pH 7 sind es z.B. nur  $10^{-7}$  Mol/l. In den Einheiten des SBV ausgedrückt, sind das nur  $10^{-4}$  mval/l. Die möglichen Veränderungen des Hydrogencarbonats durch diesen Vorgang sind deshalb um drei bis vier Größenordnungen kleiner als sein Bestand. Hydrogencarbonat kann als praktisch konstant betrachtet werden.

Das Wasser behält also kurzfristig seine Härte. Die Veränderungen des  $CO_2$  bestimmen die Veränderungen des pH-Werts !

Auf dieser Voraussetzung beruhen die für Abb.3 berechneten Kurven. Sie zeigen einige bemerkenswerte Eigenschaften:

- Sie verlaufen parallelversetzt; d.h. gleiche Veränderungen des  $CO_2$  bewirken gleich große Änderungen des pH-Werts.
- Je höher das SBV ist, desto höher ist auch der pH-Wert (bei gleichem  $CO_2$ ). Jede Verdoppelung des SBV steigert den pH-Wert um 0,3 (das ist  $\log 2 = 0,30103$ ).

Je höher das  $CO_2$  ist, desto geringer ist der pH-Wert (bei gleichem SBV). Jede Verdoppelung des  $CO_2$  senkt den pH-Wert um 0,3.

In harten Wässern herrschen also regelmäßig höhere pH-Werte als in weichen Wässern !

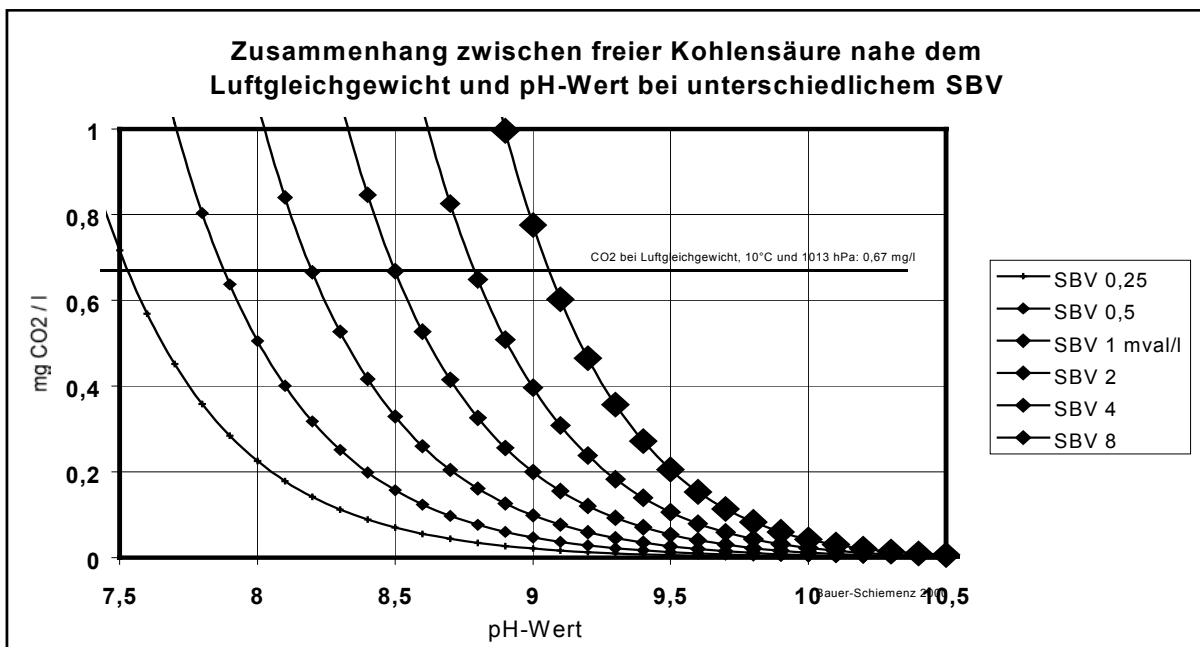
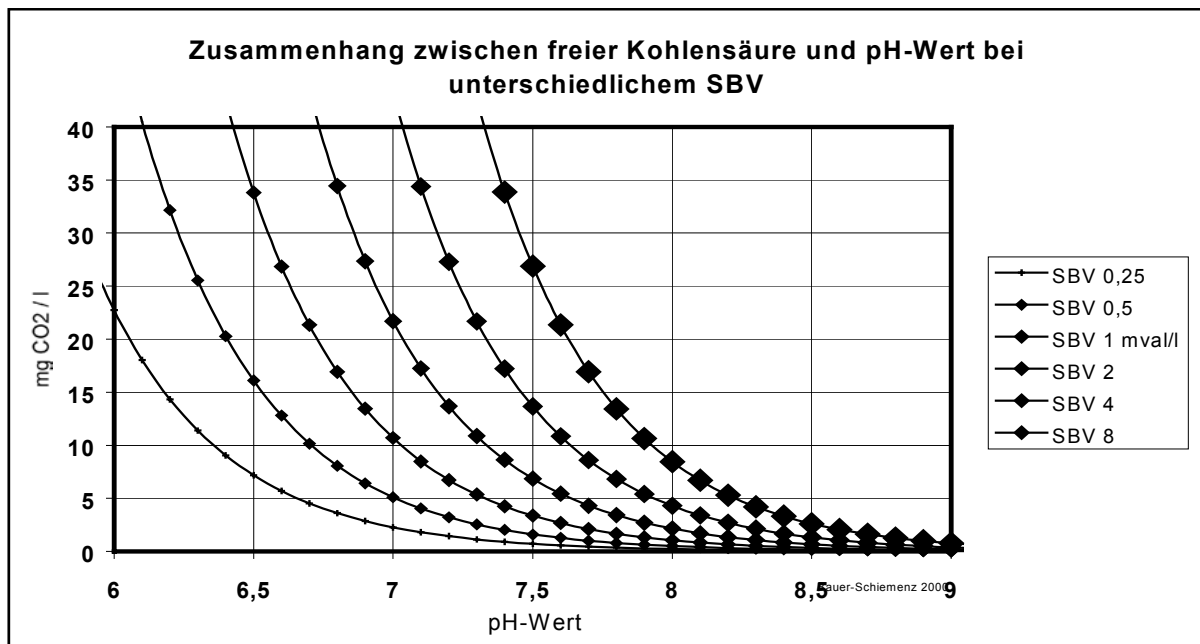


Abb.3 Kurvenscharen für den Zusammenhang zwischen pH-Wert und  $\text{CO}_2$ , errechnet für Wässer mit unterschiedlichen SBV (in Verdoppelungsschritten). Abb. 3a für  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen im Praxisbereich von Quellwässern. Abb. 3b herausvergrößert der Konzentrationsbereich, den  $\text{CO}_2$  bei Wässern im Gleichgewicht mit der Luft erreicht. Die Photosynthese von Algen, die nur  $\text{CO}_2$  verwerten können, kommt ebenfalls in diesem Bereich zum Erliegen.

Diese Tatsachen widersprechen der gängigen Auffassung, ein hohes SBV stabilisiere den pH-Wert, und zwar insbesondere gegen Steigerungen. In Wirklichkeit aber unterscheiden sich die pH-Werte in Gebieten mit harten bzw. weichen Wässern in dem oben genannten Sinn. Dennoch hat die Meinung vom Segen des SBV einen nachvollziehbaren Ursprung, nämlich in den Auswirkungen des Kalk – Gleichgewichts.

#### 4. Das Kalk - Gleichgewicht

In Abb. 2 ist zu erkennen, dass bei jedem beliebigen pH-Wert alle Spezies der Kohlensäure vorhanden sind. Allerdings ist der Anteil der freien Kohlensäure über pH 8,8 und der Anteil des Carbonats unter pH 8,0 grafisch nicht mehr als von 0 verschieden darstellbar. Tatsächlich bedeutet aber auch hier noch jeder pH-Schritt von 0,3 jeweils eine Halbierung bzw. Verdoppelung.

Bei der eingangs behandelten Entstehung der „Härte“ war von spontaner Lösung des Kalks die Rede. Das rechnerische Produkt der molaren Konzentrationen von Calcium,  $[Ca^{++}]$ , und von Carbonat,  $[CO_3^{--}]$ , konnte dabei das „Löslichkeitsprodukt“ von Calciumcarbonat nicht überschreiten. Es beträgt ca.  $10^{-8,3} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ . Das bedeutet, dass in einem von Kohlensäure freien Wasser eine Konzentration von knapp 0,1 mmol/l an Calciumcarbonat gelöst sein kann.

Aus der Dissoziation der freien Kohlensäure zu Hydrogencarbonat erhält das Carbonat ein  $H^+$ -Ion und wird ebenfalls zu Hydrogencarbonat. Dabei wird die Konzentration  $[CO_3^{--}]$  kleiner und deshalb darf die Konzentration  $[Ca^{++}]$  größer werden. Also kann sich immer mehr Kalk lösen.  $CO_2$  wird dabei verbraucht - also weniger - und Hydrogencarbonat nimmt doppelt zu. Also steigt der pH-Wert. Damit nimmt auch der relative Carbonatanteil zu. Die Lösung von Kalk geht so lange, bis dieses vermehrt verbleibende Carbonat mit dem vermehrt gelösten Calcium gerade wieder das Löslichkeitsprodukt erreicht. Die Konzentration an freier Kohlensäure, die dann zur Erhaltung des gerade noch hinreichend niedrigen pH-Werts notwendig ist, wird als „zugehörige Kohlensäure“ bezeichnet. Das Wasser ist dann im "Kalk-Gleichgewicht".

Die Zahlen hinter der Abbildung 4 gelten für reines Calciumcarbonat. Die meisten Kalkgesteine und die ihnen entspringenden Wässer sind in unterschiedlichem Maß dolomitisiert, enthalten also Mischcarbonate aus Calcium und Magnesium. Deren Löslichkeiten sind verschieden. Deshalb kann die Abbildung 4 auch nur ein Prinzip darstellen. Die wirklichen Zahlen für das jeweilige Gleichgewicht weichen davon ab.

Die geschilderten Vorgänge bei der Kalkfällung zeigen scheinbar eine stabilisierende Wirkung des SBV und gleichzeitig eine senkende Wirkung auf den pH-Wert. Zwar wäre hier der Begriff „Pufferung“ im chemischen Sinn nicht exakt benutzt, aber der Effekt entspräche etwa der umgangssprachlichen Bedeutung dieses Wortes.

Aber die Beobachtung belegt, dass die pH-Werte weitgehend dem ebenfalls in Abb. 4 eingezeichneten Gleichgewicht mit der Luft und nicht dem Kalkgleichgewicht folgen. Auch BREHM et al. (1990) bilden Messwerte des pH von Gebirgsbächen mit unterschiedlichem SBV ab, die diesem Luftgleichgewicht folgen. Warum?

Wie Abbildung 4 zeigt, nimmt die zugehörige Konzentration an Kohlensäure mit dem SBV stark zu. Dafür liegt der jeweilige Gleichgewichts-pH-Wert umso niedriger, je höher das SBV ist.

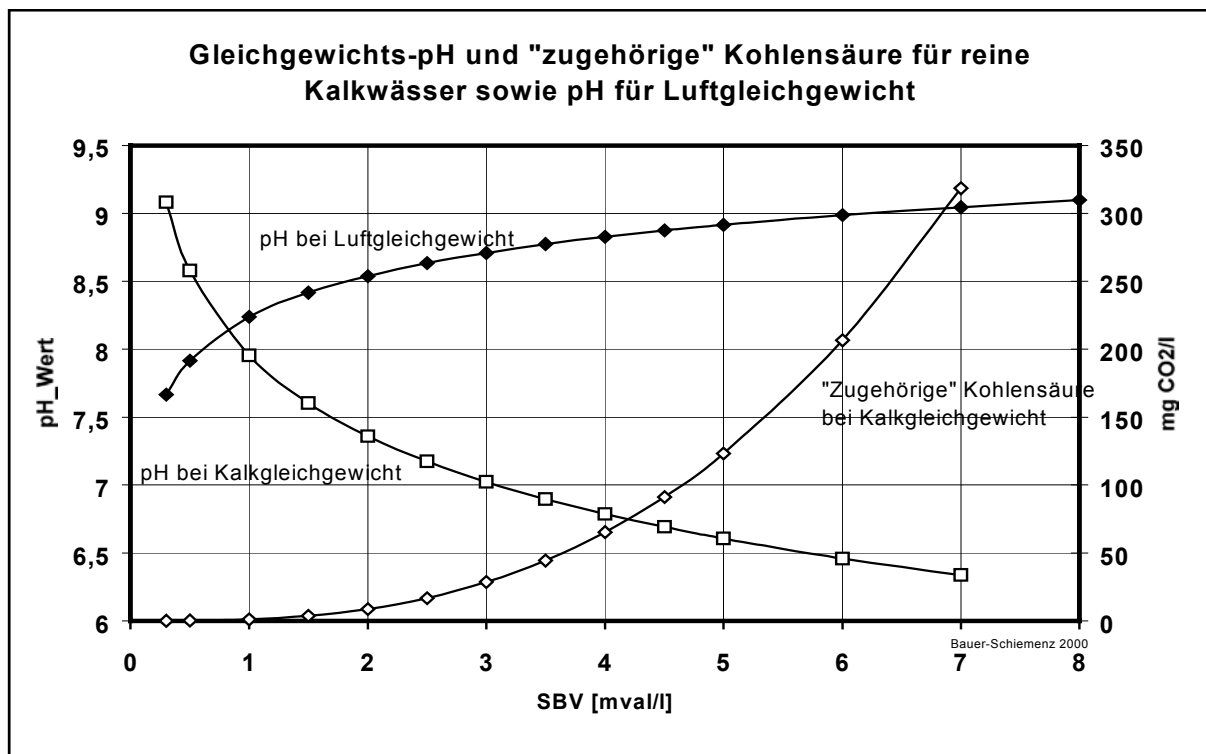


Abb.4: pH-Wert und zugehörige Konzentration an Kohlensäure bei  $\text{CaCO}_3$ -Gleichgewichtsbedingungen, nach SCHÄPERCLAUS (neu berechnet nach DIN 38404 C10) sowie pH-Wert des Wassers bei Lösungsgleichgewicht von  $\text{CO}_2$  mit der Luft ( $10^\circ\text{C}$ :  $0,67 \text{ mg CO}_2/\text{l}$ )

Verliert ein solches Gleichgewichts-Wasser, durch Luftkontakt oder Photosynthese, einen Teil seines  $\text{CO}_2$ , so ist die erforderliche - „zugehörige“- Konzentration an Kohlensäure nicht mehr vorhanden, um den pH-Wert niedrig genug zu halten, damit auch  $[\text{CO}_3^{2-}]$  niedrig genug bleibt, um mit der dem SBV theoretisch gleichen Konzentration  $[\text{Ca}^{++}]$  nicht das Löslichkeitsprodukt zu überschreiten. Das Löslichkeitsprodukt wird also doch überschritten; das Wasser ist „übersättigt“ mit Kalk und der Kalk beginnt, sich in kristalliner Form abzuscheiden. Dieser Vorgang ist als Entkalkung bekannt - wenn die Photosynthese der Auslöser ist, als „biogene Entkalkung“. Hierbei fällt so lange Kalk aus, bis die verbliebene Konzentration an  $\text{CO}_2$  mit einem neuen, verminderten SBV wieder im Gleichgewicht steht.

Dieser Vorgang ist die exakte Umkehrung der Lösung von Kalk durch  $\text{CO}_2$  -haltiges Wasser. Hierbei wird gefälltes Carbonat aus Hydrogencarbonat nachgebildet und die hierbei freigesetzten  $\text{H}^+$  -Ionen liefern zusammen mit weiterem Hydrogencarbonat wieder freie Kohlensäure. Die Hälfte des Hydrogencarbonat wird also wieder „zu Stein“, die andere Hälfte bleibt zur photosynthetischen Bildung von Biomasse verfügbar, aus deren Veratmung sie ursprünglich kam.

Nach der Entkalkung ist der pH-Wert zwar niedriger als zwischendurch, nach dem  $\text{CO}_2$  - Verlust, aber höher als beim vorherigen Gleichgewicht.

## 5. Die Dissoziation ist viel schneller

Die Ursache liegt darin, dass die Einstellung des Kalk-Fällungsgleichgewichtes selbst im Labor ca. 24 Stunden dauert. KLEINER (1990) hat dies in ansonsten reinem Wasser für ca. 50-fache Kalkübersättigungen nachvollzogen, wie er sie regelmäßig im Bodensee fand. Bei Zusatz geringer Mengen organischen Materials aus dem See verzögerte sich dieser Vorgang sogar auf annähernd 14 Tage. Dagegen ist die Einstellung des Dissoziationsgleichgewichts der Kohlensäure eine Sache von Sekundenbruchteilen. Der langsamste Vorgang ist noch die Verbindung von CO<sub>2</sub> und Wasser zu Kohlensäure im engeren Sinn.

Natürlich findet ein Teil der Kalkfällung in der kurzen Zeit statt, in der das Wasser im Forellenteich ist. Aber der sofortige Effekt wird fast ausschließlich durch die Dissoziation, nicht durch die Entkalkung bestimmt. Praktisch befindet sich kaum je ein Wasser im Kalkgleichgewicht!

## 6. Folgerung und Ausblick

Aus den einleitend genannten Gründen ist die Entstehung erhöhter pH-Werte möglichst zu vermeiden. Dies bedeutet, daß zu große Verluste an CO<sub>2</sub> beim Belüften oder durch Algen vermieden werden müssen. DETTMANN (nachfolgender Beitrag) wird sogar zeigen, daß ein CO<sub>2</sub>-Mangel unmittelbar schädlich ist. Das Problem verschärft sich deutlich mit zunehmender Wasserhärte.

Der vom Kohlensäure-System erzeugte pH-Wert beeinflusst z.B. den Dissoziationsgrad des Ammoniums. Wie CO<sub>2</sub>, ist auch das freie Ammoniak ein elektrisch neutrales Molekül, das Kiemen- und Zellmembranen durch Diffusion überwindet, während die Ionen daran weitgehend gehindert sind. Dies ist eine grundlegende Schnittstelle zwischen der Wasserchemie und der Gesundheit der Fische.

### Literatur:

- Bauer, K. (1991): Zur Bedeutung der Kohlensäure in Karpfenteichen. Österreichs Fischerei 44 (1991), 49-64
- Brehm, J., M.P.D. Meijering (1990): Fließgewässerkunde : Einführung in die Limnologie der Quellen, Bäche und Flüsse. 2.Auflage, Heidelberg, Wiesbaden; Quelle und Meyer. (Abb. 39, S 87)
- Dettmann, L. (2000): Einflüsse von Sauerstoff und Kohlendioxid im Wasser auf die Entstehung von Kiemenschwellungen/Kiemenerkrankungen. Fischer und Teichwirt 12/2000, 466 - 469
- Kleiner, J. (1990): Calcite Precipitation – Regulating Mechanisms in Hardwater Lakes. Verh. Internat. Verein. Limnol. 24, 136 – 139
- Pia, J. (1933): Kohlensäure und Kalk. Einführung in das Verständnis ihres Verhaltens in den Binnengewässern. Die Binnengewässer Bd. XIII, Stuttgart; Schweizerbart.
- Schäperclaus, W. (1961): Lehrbuch der Teichwirtschaft. 2.Auflage, Berlin, Hamburg; Parey
- Schreckenbach, K., R.Spangenberg, S.Krug (1975): Die Ursache der Kiemennekrose. Z.Binnenf.DDR 22, 257-288
- Schreckenbach, K., R.Spangenberg (1978): pH-Wert-abhängige Ammoniakvergiftungen bei Fischen und Möglichkeiten ihrer Beeinflussung. Z.Binnenf.DDR 25, 299-315

### CO<sub>2</sub> -Mangel in der Forellenproduktion: Ursachen, Auswirkungen und Möglichkeiten der Therapie - Wasserchemische Grundlagen (Kurt Bauer-Schiemenz)

Vortrag gehalten bei der VIII. Tagung der Deutschen Sektion der European Association of Fish Pathologists zum Thema Fischkrankheiten, 19. – 21.September 2000 in Potsdam.