

DIE ÖKOLOGISCHEN FAKTOREN DES DURCH H_2S UND AMMONIAK BEDINGTEN FISCHSTERBENS

R. VÁMOS und R. TASNÁDI

Institut für Pflanzenphysiologie und Mikrobiologie der Universität Szeged; Staatliche Landwirtschaft Szeged

(Eingegangen am 1. Februar 1972)

Auszug

In den toten Armen der Tisza (Theiss) und ihren Nebenflüssen ist zeitweilig ein massenhaftes Fischsterben zu beobachten. Es handelt sich dabei um eine allgemeine Vergiftung, deren Ursache das im Schlamm durch Sulfatreduktion gebildete H_2S ist, das dort den Untergang aller Lebewesen bewirken kann. In den toten Armen der Duna (Donau) ist diese Erscheinung unbekannt, da dort der Kalk die Entstehung von H_2S in konzentrierter Form verhindert.

Einleitung

In einigen Fischteichen Ungarns und auch in den toten Armen mancher Flüsse kommt es mitunter zum meistens schnellen Untergang der Fische; in manchen Jahren beträgt der Schaden bis zu 20—30 Tonnen pro Teich. Solche Fischsterben kamen in den toten Armen des Theisses bei Atka und Nagyfa vor (Abb. 1).

Fremde, verunreinigende Stoffe waren in keinem einzigen Fall in das Wasser gelangt, so dass das eigentlich einer Massenvergiftung gleichkommende Fischsterben nur durch irgendwelche in der Biotopen entstandene Substanzen verursacht gewesen sein kann. Vor 10—15 Jahren vermutete man die Ursache für das Sterben der Fische einfach in einem Sauerstoffmangel. Die Untersuchungen haben aber ergeben, dass die unmittelbare Ursache die toxische Wirkung des H_2S oder des Ammoniak ist, denen sich natürlich auch noch ein Sauerstoffmangel hinzugesellen kann.

Die Verfolgung der geographischen Ausbreitung des Fischsterbens, oder besser gesagt seiner Beschränktheit auf gewisse Bodentypen, sowie des Zeitpunktes seines Auftretens und Ablaufes hat interessante Ergebnisse gezeigt.

Der H_2S wirkt schädigend im Wasser der toten Arme von Theiss und Nebenflüssen sowie in Fischteichen, die auf Wiesen- und Solonetzböden, das heisst auf dem Sediment dieser Flüsse entstanden sind, ferner in solchen anderweitigen Seen, die auf lehmigen, sauren, ausgelaugten Waldböden eingerichtet wurden. Die Sedimente der Theiss sind sauer, weil dieser Fluss aus Eruptivgestein und Sandstein-Bergen kommt.

In den Teichen auf Bodensedimenten und den toten Armen der Donau ist das H_2S -bedingte Fischsterben unbekannt. Die Sedimente der Donau sind nämlich kalkhaltig, und der Kalkgehalt begünstigt die Entstehung von H_2S — bzw. seine Anreicherung in Form von FeS — nicht (Abb. 2).

Das durch Ammoniak bedingte Eingehen der Fische ist aber gerade in den soda-haltigen Seen auf Kalkboden häufig. In solchen Gewässern hat es wegen dem hohen Ammoniakgehalt oft jahrelang keine Fische gegeben. Solche Teiche sind z. B. die Sodagewässer über dem Kalkboden im Zwischenstromland zwischen Donau und Theiss. Ein besonders gutes Beispiel hierfür ist der nahe bei Kiskunhalas gelegene Kunfehértó, der Jahre hindurch bis 1965 keine Fische enthielt. Bis dahin betrug der pH-Wert des Wassers 9,5 bis 10,3 und der freie Ammoniak machte das Leben der Fische unmöglich (Abb. 3).

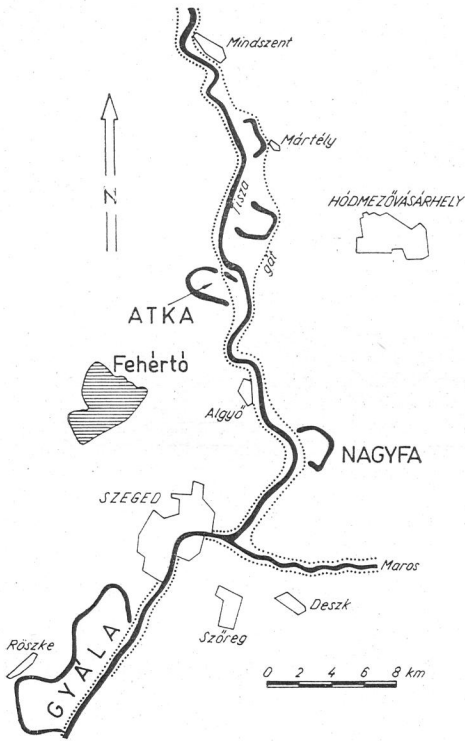


Abb. 1. Toten Arme der Theiss im Umgebung Szeged

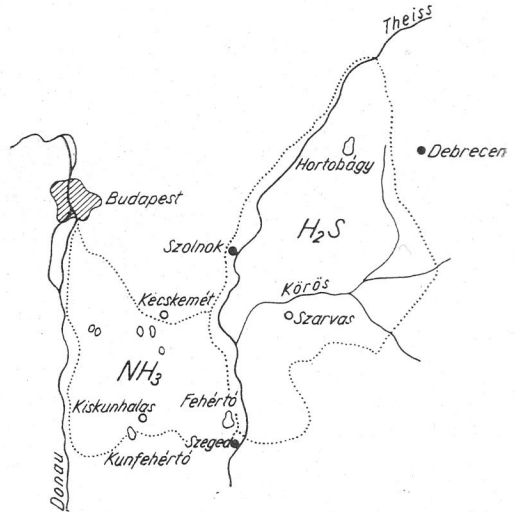


Abb. 2. Geographische Ausbreitung des bei NH_3 - und H_2S -verursachten Fischsterbens

Der niederschlagsreiche Frühling des Jahres 1965 aber bewirkte eine erhebliche Vermehrung der Wassermasse und das pH ging auf 8,5 zurück. Seither haben sich die Fische vermehrt und es findet hier systematische Karpfenzucht statt.

Auch was den Zeitpunkt des Auftretens des Fischsterbens anbetrifft, sind wir zu interessanten Feststellungen gekommen: Während der ammoniakbedingte Untergang der Fische in der Regel durch die erste sommerliche Erwärmung im Juli ausgelöst wird, spielt in dem durch Schwefelwasserstoff verursachten Fischsterben auch die erste stärkere Abkühlung nach der grossen Sommerhitze eine Rolle. Diese ist gewöhnlich in der zweiten Augushälfte zu erwarten. Es konnte auch festgestellt werden, dass in beiden Fällen die Luftdruckerniedrigung einen steigernden Faktor darstellt (VESZPRÉMI 1964).

Beim Ammoniak- und H_2S -bedingten Fischsterben ist das Wasser vorübergehend so stark mit den obigen Verbindungen gesättigt, dass es bereits toxisch bzw. tödlich wirkt. Im Zustandekommen der giftigen Konzentration sind die Hauptfaktoren die Menge der entstehenden giftigen Produkte, die Tiefe der Wasserschicht und die Temperatur (VÁMOS 1963).

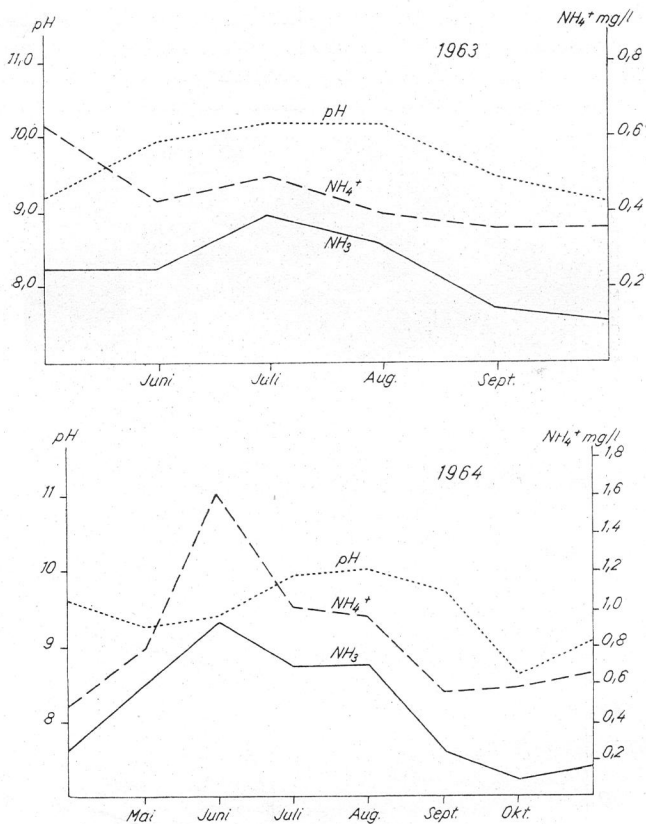


Abb. 3. Veränderungen der pH-Werte, NH₄⁺ und NH₃ im Kunfehér-Teich, wo bis 1965 keine Fische waren.

Die Verbreitung des Fischterbens

1. In den toten Armen der Donau bleibt das Fischsterben konsequent aus, und hierbei sind mehrere Faktoren mit am Werk. So zum Beispiel die Anwesenheit des Kalkes.

In Gegenwart von Kalk werden die organischen Substanzen wesentlich schneller zersetzt als im Schlamm der sauren Böden. Der Kalk begünstigt die Nitrifikation, welche die Sulfatreduktion hemmt (Abb. 4). Ausserdem wird im Beisein von Kalk im Verlauf des anaeroben Zersetzungsprozesses der pflanzlichen Überreste mehr Essigsäure gebildet als auf den sauren Böden. (KÖVES, VAMOS 1959). Die sulfatreduzierenden Bakterien vermögen die Essigsäure nicht nutzbar zu machen (STARKEY 1965). Vermutlich trägt auch dieser Umstand dazu bei, dass hier durchschnittlich 4 bis 5 mal weniger Sulfid gebildet wird als in den Böden jenseits der Theiss und die entstehende Sulfidmenge unter 10 mg/100 g bleibt (Abb. 5).

2. Der pH-Wert der auf den kalk- und sodahaltigen Böden befindlichen Seen bewegt sich zwischen 8,5 und 10,3. Dies macht verständlich, dass wenn mit der sommerlichen Erwärmung entstehende freie Ammoniak 0,2 mg pro liter übersteigt, der Untergang der Fische unvermeidlich einsetzt. Obwohl auch im Schlamm dieser

Gewässer eine intensive Sulfatreduktion stattfindet, kommt es wegen des hohen pH-Wertes des Wassers doch nicht zur Entstehung von molekulärem Schwefelwasserstoff. Nachdem im Wasser auch kein Sauerstoffmangel besteht, ist das massenhafte Sterben der Fische einzig auf die giftige Wirkung des freien Ammoniaks zurückzu-

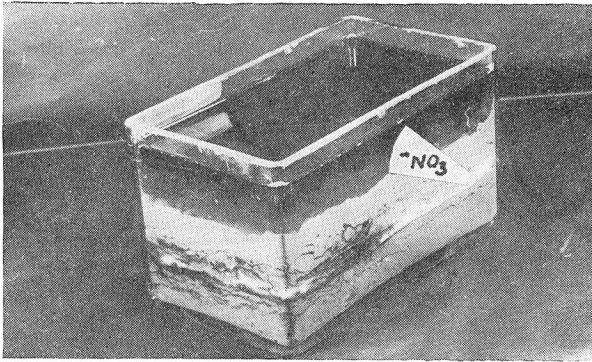


Abb. 4. Die Nitrat-Ionen hemmen die Entstehung des Schwefelwasserstoffes.

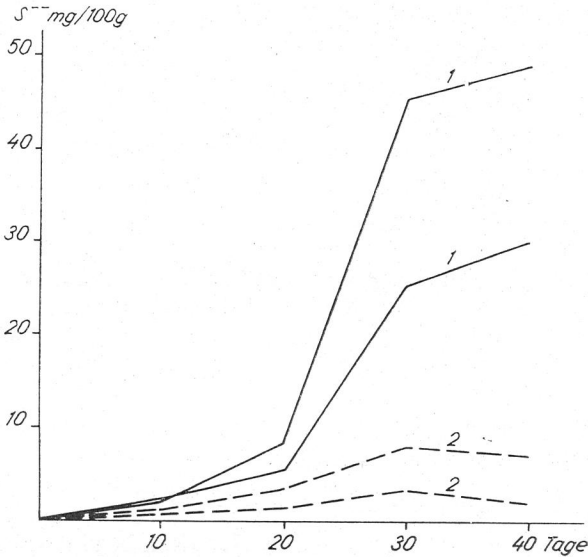


Abb. 5. Die entstehende Sulfidmenge in Theiss- (1) und Donau (2.)-Böden.

führen. Im Laufe des Sommers entweicht ein Grossteil des Ammoniaks in die Luft. Dieser Stickstoffverlust ist auch deshalb beachtenswert, weil eine Anwendung ammoniakhaltiger Kuntsdünger wegen der Gefahr gar nicht in Frage kommen kann.

Da in diesen Wässern der alkalibedingte Nährstoffmangel für die Vermehrung der Algen ungünstige Bedingungen schafft, kommen intensive Wasserblüten nie vor und so stösst auch die Sauerstoffversorgung auf keine Schwierigkeiten.

3. In den toten Armen der Theiss und ihrer Nebenflüsse sowie in anderen sauren Böden geht die Zersetzung der organischen Substanzen langsamer vor sich. Die

Reduktion ist eine intensivere. Über die Menge der zur Entstehung gelangenden ferro- und mangano-ionen orientiert Abb. 6 und Abb. 7. Die gebildete Sulfidmenge kann in der zweiten Sommerhälfte bis zu 40—50 mg/100 g erreichen. Unter der seichten Wasserschicht ist der Schlamm mit einer typisch grünlich-braunen eisenhal-

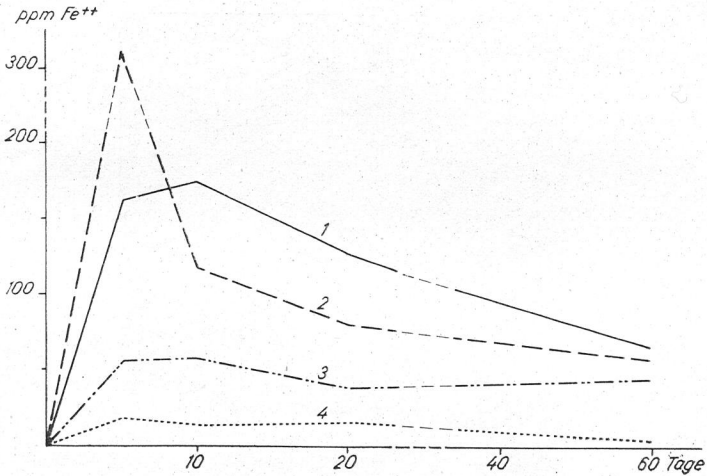


Abb. 6. Kinetik der Fe⁺⁺-Ionen in wasserbedeckten sauren Theissböden (1, 2, 3) und kalkhaltigen Donaueböden (4, 5).

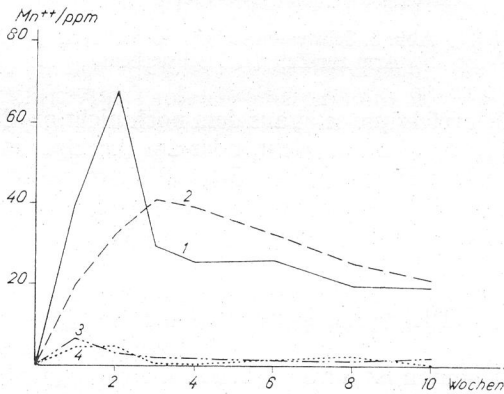


Abb. 7. Kinetik der Mn⁺⁺-Ionen in wasserbedeckten sauren Theissböden (1, 2) und in kalkhaltigen Donaueböden (3, 4).

tigen Schichte bedeckt. Das Zugrundegehen der Fische pflegt schnell zu erfolgen: die am Vortage noch gesunden, das Futter mit gutem Appetit verzehrenden Fische können tags darauf sozusagen binnen Stunden Opfer des Schwefelwasserstoffes werden.

Die H₂S-Freisetzung aus dem Schlamm

Die rasche Abkühlung in der zweiten Sommerhälfte setzt den Schwefelwasserstoff aus dem Schlamm frei, der dann durch die Luftdrucksenkung in die Wasserschicht gehoben wird. Deshalb ist die auf anhaltende Hitze folgende schnelle Luft-

druck- und Temperaturniedrigung gefährlich. Die die H_2S -Freisetzung begünstigenden Faktoren haben wir experimentell geklärt und erklären sie folgendermassen. Mit der Abkühlung steigt der Sauerstoffgehalt des Wassers an, das Redox-Niveau sinkt und in der oberflächennahen Schicht des Schlammes wird das Eisensulfid zu Schwefel-



Abb. 8. Schwefelausscheidung im toten Arm zur Zeit des Fischsterbens.

säure oxydiert. Die Schwefelsäure setzt aus dem noch nicht oxydierten FeS Schwefelwasserstoff frei, der in die Wasserschicht, oder aus ihr sogar in die Luft aufsteigen kann (VÁMOS 1964). Der H_2S kann die Schwefelsäure reduzieren und neben der Schwefelausscheidung kann ebenfalls giftiges SO_2 entstehen. Die Schwefelausscheidung im Wasser ist als typische gelbliche Schleierbildung sichtbar (Abb. 8).

Die physiologische Wirkung des H_2S

Der Schwefelwasserstoff ist für die Fische ein Nervengift; in den Algen und anderen Pflanzen inaktiviert es alle Enzyme, die Schwermetalle enthalten. Er hemmt die Nahrungs- und Sauerstoffaufnahme wie auch die Translokation der Zucker. Die schwefelige Säure (SO_2) wiederum hebt die Semipermeabilität der pflanzlichen Zellmembranen auf und der Zellinhalt der Algen und Laichpflanzen kann ins Wasser wandern. Die mit Stoffwechselstörungen kämpfenden Algen geben Aminosäuren und Zucker in die Umgebung ab. Diese Produkte dienen den im Wasser lebenden Bakterien als Nährstoffe, deren Vermehrung und intensive Sauerstoffkonsumption den Sauerstoffmangel konstant gestalten. In dieser Phase ist die Oberfläche des Schlammes kohlschwarz. Durch die Desaminierung der Aminosäuren steigt der Ammoniakgehalt und die stimulierte Atmung der die Algen abbauenden, zersetzenden, zahlreich vermehrten Bakterien und der noch lebenden Algen kann totalen Sauerstoffmangel herbeiführen. Zu den Giftstoffen gesellt sich also in diesem Falle auch noch ein Sauerstoffmangel. In dem so entstandenen giftigen Milieu ist jedes flucht-

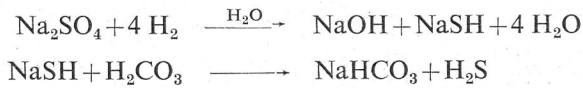
unfähige Lebewesen zum Untergang verurteilt. Nach unseren Beobachtungen sind die ersten Opfer die Weissfische, dann folgen die Raubfische; Zwergwels und Aal widerstehen am längsten (Abb 9). Der aus dem Wasser aufsteigende Schwefelwasser-



Abb. 9. Fischsterben im toten Arm bei Endröd.

stoff ist auch für die Blätter der umstehenden Bäume von ungünstigem Einfluss. Der H_2S hat Störungen in der Eiweissynthese verursacht, die Aminosäuren in den Blättern sind vermehrt. Am Papierchromatogramm der Aminosäuren deutet der blaue Fleck der Pipecholinsäure zwischen γ -Aminobuttersäure und dem Valin auf die physiologische Störung hin. Nachdem die Pipecholinsäure wasserlöslich ist, kann sie auch im Wasser nachgewiesen werden, sofern darin Algen und Wasserpflanzen leben. Mit dieser Methode weisen wir die H_2S -Vergiftung auch dann noch nach, wenn der H_2S bereits aus dem Wasser entwickelt ist, also mehrere Tage nach dem Absterben der Fische.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass im Falle des Ammoniak der Anstieg, und im Falle des H_2S das Sinken des pH die Schädigung einleitendes Moment ist. Der Vorgang ist nun folgend:



Das $NaHCO_3$ und $NaOH$ in der Wasserschicht nehmen zu, der pH-Wert steigt. Der H_2S bildet im Schlamm FeS , das sich vermehrt und seine spätere Oxydation führt zur Freisetzung des die Vergiftung verursachenden H_2S .

Verhütung

Die Verhütung dieser Vergiftungen und die Methode des Schutzes ist vor allem die Abwandlung der ungünstigen Bodenbeschaffenheiten.

Einwandfreie Entwässerung und Lüftung nach dem Abfischen sind unerlässliche Aufgaben bei jedem Fischteich. Sie bezwecken nicht nur die Entfernung des alkali-

sehen Wassers, sondern auch die Induktion der oxydativen Prozesse im reduzierten Schlamm. Inzwischen werden die reduzierten Verbindungen oxydiert und ihre erschliessende Wirkung steigert die Produktivität des betreffenden Teiches.

Bei den Seen mit saurem Boden hat die Kalkung — ebenso wie bei der Melioration — bereits gute Ergebnisse gezeitigt. In den Teichen mit soda- und kalkhaltigen Böden kann die Anwendung von Schwefel und allen seinen anorganischen Verbindungen die Lebensumstände der Fische hebende Veränderungen herbeiführen, wobei das Soda in das von physiologischen Gesichtspunkten neutrale Glaubersalz zurückverwandelt wird.

Zusammenfassung

In den Fischteichen Ungarns und in den toten Armen der Theiss kommt es in manchen Jahren zu einem plötzlichen, massenhaften Absterben der Fische. Der Schaden beläuft sich dabei oft auf über 30—40 Tonnen. Obwohl der Untergang der Fische in den auf saurem, wie auch in den auf alkalischem Boden befindlichen Seen gleichermassiger zu verzeichnen war, dies im Falle der Seen mit alkalischem Wasser gewöhnlich zur Zeit der ersten sommerlichen Erwärmung zu beobachten, während in den auf saurem Boden befindlichen Seen die erste spätsommerliche Abkühlung und die im Anschluss daran auftretende Luftdrucksenkung das Zugrundegehen der Fische auslöste.

Da äussere Verunreinigungen nicht in die Seen gelangt waren, musste sich das giftige Agens offenbar im Schlamm gebildet haben. Wir konnten nachweisen, dass das in den Seen mit alkalischem Wasser infolge Anstieg der pH-Werte und der Temperatur gebildete 0,2 mg/l freie Ammoniak schon binnen kurzer Zeit ein rapides Absterben der Fische verursachen kann.

Wir stellten auch fest, dass die letale Menge mit dem Abnehmen des Sauerstoffgehaltes im Wasser kleiner wird. In den Seen und toten Flussarmen auf saurem Boden verursacht der H_2S Probleme. Der Schwefelwasserstoff entsteht durch bakteriologische Sulfatreduktion und reichert sich unter anaeroben Verhältnissen als unschädliches Eisensulfid an.

Im aeroben Milieu, d.h. wenn infolge der auf anhaltende warme Witterung folgenden intensiven Abkühlung der Sauerstoffgehalt des Wassers ansteigt, setzt die durch Oxydation aus dem Eisenoxyd gebildete Schwefelsäure Schwefelwasserstoff frei, der ebenfalls zu einem massenhaften Fischsterben führen kann.

Literatur

- KÖVES, E., VÁMOS, R. (1959): Hidrogénis erjedés szerepe a szulfátredukcióban. — II. Magyar Mikrobiol. Kongr. Összefoglalások 8.
- POSTGATE, J. R. (1959): Sulfate reduction by bacteria. — *Ann. Rev. Microbiol.* 13, 505—520.
- STARKEY, L. R. (1966): Oxidation and reduction on sulphur compounds in soil. — *Soil Science* 101, 297—306.
- VÁMOS, R. (1963): Ammonia poisoning in carp. *Acta Biol. Szeged* 9, 291—297.
- VÁMOS, R. (1964): The release of hydrogen sulphide from mud. *Soil Sci.* 15, 103—109.
- VÁMOS, R., STEFANDEL, I. (1958): Inhibition of sulfate reduction in waterlogged soils. — *Acta Biol.* 4, 173—178.
- VESZPRÉMI, B. (1964): Adatok a kénhidrogén okozta halpusztulás ismeretéhez. *OMMI évkönyv* 6, 255—262.