
Über die fischereibiologische Bedeutung des Ammonium- und Ammoniakgehaltes fließender Gewässer

Von

K. WUHRMANN, F. ZEHENDER und H. WOKER

(Mitteilung aus der Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz an der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.)

(Mit 1 Abbildung im Text)

Mit der Einleitung von häuslichem Abwasser gelangen dauernd erhebliche Mengen von Ammoniumverbindungen in unsere Flüsse und Seen. Zum überwiegenden Teil

entstehen sie bei der hydrolytischen Spaltung des Harnstoffes, in kleineren Mengen auch beim biologischen Abbau von Polypeptiden und Eiweissen. Das nur mecha-

nisch gereinigte Abwasser der Stadt Zürich führt z. B. der Limmat täglich rund 3000 kg Stickstoff in Form von Ammoniumverbindungen zu. Als Stickstoffquelle spielt das Ammoniumion für autotrophe und heterotrophe Gewässerorganismen eine hervorragende Rolle. Ebenso wird ihm gelegentlich im Zusammenhang mit fischereibiologischen Fragen grosse Wichtigkeit beigemessen, weil zum mindesten dem undissoziierten Ammoniumhydroxyd (oder hydratisiertem Ammoniak) schon bei geringen Konzentrationen giftige Wirkungen auf Organismen zukommt. Da gerade bei den am wirtschaftlichsten arbeitenden Abwasserreinigungsverfahren die Stickstoffverbindungen des Abwassers zur Haupt-

sache nur bis zu Ammoniumverbindungen abgebaut werden, kommt deshalb einer genaueren Untersuchung ihres Einflusses auf Flora und Fauna der Gewässer grosse praktische und theoretische Bedeutung zu. Man darf nämlich nicht ausser acht lassen, dass bei der Abwasserreinigung die Überführung der Ammoniumverbindungen in Nitrate zusätzliche grosse Anlage- und Betriebskosten verursacht, weil eine längere Aufenthaltszeit des Abwassers in der Reinigungsanlage, oder mit andern Worten eine geringere spezifische Belastung der Reinigungskörper notwendig ist, damit eine intensivere biologische Oxydation erfolgen kann.

1. Das Verhältnis von Ammoniumsalz und Ammoniumbase in Abhängigkeit vom pH

Die genaue Abklärung der fischtoxikologischen Eigenschaften ammoniumhaltiger Wasser verlangt die Berücksichtigung der gegenseitigen Mengenverhältnisse von dissoziiertem und undissoziiertem Ammoniumhydroxyd in den Versuchslösungen. Nach BRÖNSTED¹⁾ kann man das durch Protonenanlagerung entstandene NH_4^+ (Säure) einerseits, und das elektrisch ungeladene NH_3 (Base) andererseits unterscheiden. Die bei zahlreichen Versuchen angestellten Beobachtungen veranlassen uns heute, die in der Hydrobiologie allgemein übliche Zusammenfassung aller Ammoniumverbindungen als «Ammoniak» einer Kritik zu unterziehen. Weiterhin ergab sich, dass auch bei anderen physiologischen Untersuchungen das Mengenverhältnis von Ammoniumsalz zu Ammoniumbase nähere Beachtung verdient.

In verdünnter wässriger Lösung (wie dies bei natürlichen Gewässern immer vorausgesetzt werden kann) ergibt sich die Dissoziation von Ammoniumhydroxyd gemäss Gleichung (1), wobei wir die Formulierung der undissoziierten Molekel als $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bevorzugen²⁾ (vergl. GMELIN³⁾) und sie kurz als A m m o n i a k bezeichnen, im Gegensatz zum A m m o n i u m i o n.



¹⁾ J. N. BRÖNSTED, Ber. dtsh. Chem. Ges., 61, 2049 (1928).

²⁾ Die Existenz dieses Monohydrates ist allerdings nicht bewiesen.

³⁾ GMELIN, Handb. anorg. Chem. Syst. Nr. 23, S. 74 (1936).

Bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes für den Gleichgewichtszustand folgt:

$$\frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = K_B = 1,75 \cdot 10^{-5} \quad (2)^4$$

Aus der Beziehung (2) lässt sich der prozentuale Anteil an NH_4^+ bzw. ungeladenem NH_3 in einer wässrigen Lösung jederzeit berechnen, wenn die OH-Ionenkonzentration bekannt ist. Die Berechnung gilt unabhängig von den sonst noch in der Lösung vorhandenen Ionen (z. B. Ca^{++} , Mg^{++} , SO_4^{--} , NO_3^- , Cl^- usw.), abgesehen vom geringen Einfluss ihrer Aktivitätskoeffizienten, welcher aber vernachlässigt werden kann. Ebenso wird sie durch die Ca-Bikarbonationen eines Wassers nicht beeinflusst. Die mittels pH-Messung feststellbare OH-Ionenkonzentration bestimmt allein das Gleichgewicht (immer verdünnte Lösungen vorausgesetzt). Die Härte-Ionen des Wassers spielen in dieser Beziehung erst eine Rolle, wenn ihr Pufferungsvermögen bei pH-Änderungen des Wassers erschöpft ist.

Nach Gleichung (2) ergibt sich für Ammoniak der jeweilige Dissoziationsgrad als Funktion des pH gemäss den Abb. 1a und 1b. In Abb. 1b wurde für verschiedene Konzentrationen von Ammoniumsalzlösungen ihr Gehalt an Ammoniak als Funktion

⁴⁾ Dissoziationskonstante bei 25° nach J. M. KOLTHOFF, Die Massanalyse. Berlin 1925.

des pH aufgetragen (Gesamtkonzentration des Ammoniumradikals als Parameter).

Die Kurven zeigen, dass in den pH-Bereichen, welche für natürliche Gewässer praktisch in Frage kommen (d. h. pH 7—8,3), das Ammoniak (unter dieser Bezeichnung wird in Zukunft ausschliesslich die ungeladene, hydratisierte Molekel verstanden) lediglich in prozentualen Anteilen von 0,5 bis maximal 10 % des gesamten, mittels der üblichen Bestimmungsmethoden (NESSLER's Reagens oder Destillation aus alkalischer Lösung) erfassten Stickstoffs vorhanden ist. Bei den in Gewässern im allgemeinen vorkommenden Mengen von 0,1 bis 1,5 mg NH₃/L ergeben sich deshalb verschwindend kleine Konzentrationen undissoziierter Molekeln.

Angesichts dieser Umstände erachten wir es als falsch und irreführend, wenn die mit NESSLER's Reagens in Gewässern bestimm-

ten Verbindungen einfach als «Ammoniak» bezeichnet werden. Sie müssen durch die korrekten chemischen Begriffe Ammoniumion resp. Ammoniak charakterisiert und mengenmässig einzeln in Analysenprotokollen aufgeführt werden. Dies ist im Hinblick auf die verschiedene physiologische Wirksamkeit der beiden Verbindungen unerlässlich.

Die Diskussion über biologische Wirkungen ammoniumhaltiger Lösungen entbehrt deshalb solange einer einwandfreien Grundlage, als nicht über die pH-Verhältnisse genaue Angaben vorliegen. Abb. 1b zeigt beispielsweise, dass durch Konzentrationsänderungen einer Ammoniumsalzlösung bei konstantem pH grosse Unterschiede im Gehalt an Ammoniak auftreten und umgekehrt. Aus Abb. 1a ist auch eine rasche Zunahme des Ammoniakgehaltes einer Lösung gegebener Konzentration bei

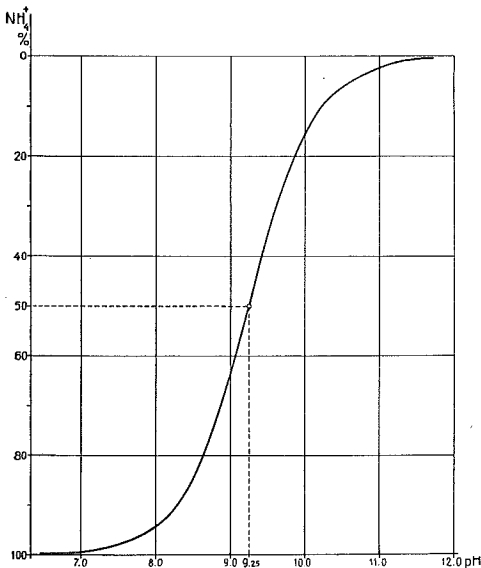


Abb. 1a

Prozentualer Dissoziationsgrad der Ammoniumbase in Abhängigkeit vom pH der Lösung. Abszisse: pH-Wert; Ordinate: prozentualer Anteil der Ammoniumionen.

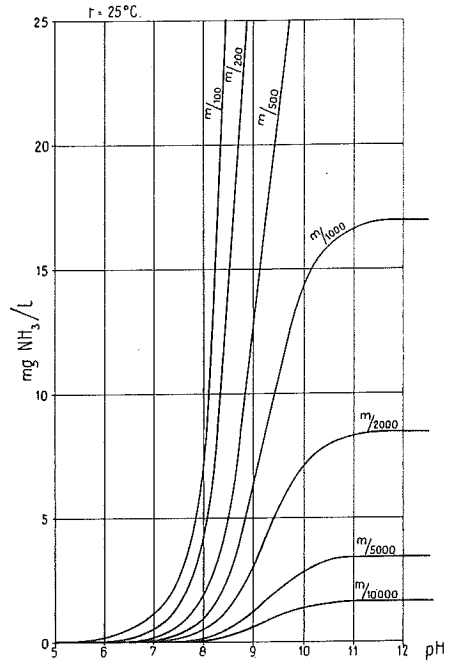


Abb. 1b

Absoluter Gehalt an Ammoniak in Ammoniumsalzlösungen als Funktion des pH der Lösung. Salzkonzentration als Parameter. Abszisse: pH-Wert; Ordinate: Ammoniakgehalt mg NH₃/L.

geringen pH-Verschiebungen besonders im Bereich zwischen pH 8,5 und 10 abzuleiten. Da die untere Grenze von pH 8,0—8,5 noch im Bereich der pH-Stufen physiologischer Untersuchungen liegt, ist dieser Tatsache Rechnung zu tragen, besonders wenn bei solchen Versuchen ziemlich konzentrierte Lösungen (häufig m/50—m/200) Verwendung finden.

In diesem Zusammenhang muss kurz darauf eingegangen werden, in welchem Umfang sich das Pufferungsvermögen unserer Gewässer auswirken kann, denn aus dem Vorstehenden geht hervor, dass bei pH-Steigerungen über pH 8,5 rasch ein erheblicher Prozentsatz

der im Gewässer gelösten Ammoniumsalsze als Ammoniak auftreten. Die rechnerische Erfassung des Pufferungsvermögens eines natürlichen Gewässers ist kompliziert, da mehrere Ionengleichgewichte zu berücksichtigen sind. Ohne auf die Details der Berechnungen und Versuche einzutreten, geben wir in Tab. 1 einige Werte bekannt, die als Anhaltspunkte dienen können, um die Alkalimengen abzuschätzen, welche einem Fluss bestimmter Härte und gegebener Wasserführung zuzusetzen sind, um pH-Steigerungen von beispielsweise 1,0 pH-Einheiten zu erzwingen. Auf die praktischen Folgerungen dieser Feststellung werden wir später nochmals zurückkommen.

Tab. 1. Pufferungsvermögen von Leitungswasser gegenüber Sodazusatz

	experimentell					berechnet		
	Härte des Versuchswassers frz. H°	16,7					0	10
Anfangs-pH	7,3						8,1*)	7,55*)
Soda-Zusatz, mg/L	0	35,2	70,4	105,6	140,8	50	50	50
pH sofort } nach Zusatz						10,4	9,7	9,4
30 Min. }	7,30	8,26	8,65	8,80	8,67			
pH nach 20 Std.	7,40	8,21	8,07	8,10	8,20			
pH beim theoret. Endzustand			CaCO ₃ beginnt sofort auszufallen				8,34	7,70

*) Gültig für theoretisches Gleichgewicht

2. Zur Giftigkeit des Ammoniaks für Flussfische

Die folgenden Ausführungen sollen in erster Linie zur Illustration der vorstehend geschilderten, unterschiedlichen physiologischen Wirkung der Ammonium-Ionen resp. des Ammoniaks auf Fische dienen. Die Beobachtungen entstammen toxikologischen Untersuchungen, die demnächst an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht werden sollen.

Über die physiologische Wirkung von Ammoniak auf Tiere und isolierte lebende Organe enthält besonders die ältere pharmakologische Literatur viele Angaben (vgl.

Zusammenfassung bei TRENDELENBURG⁵⁾ und HÖBER⁶⁾). Aus zahlreichen Arbeiten geht hervor, dass NH₃-Ionen im allgemeinen viel langsamer in die tierische Zelle permeieren als ungeladene Ammoniakmolekeln. Dementsprechend tritt eine physiologisch schädliche Anreicherung des Ammoniumradikals in einzelnen Organen lebender Tiere viel langsamer ein, wenn Ammonium-

⁵⁾ P. TRENDELENBURG, in Handb. exp. Pharmakologie, Berlin 1923.

⁶⁾ R. HÖBER, Physikalische Chemie der Zellen und der Gewebe, Leipzig 1926.

salzlösungen appliziert werden, die keine oder nur wenige Ammoniakmolekeln enthalten. Die experimentellen Befunde an grossen und kleinen Flussfischen bestätigen diese Anschauungen vollständig, wie dies aus der Zusammenstellung in Tab. 2 ersichtlich ist. Bei unseren Versuchen wurden jeweils mehrere Fische in steigenden Konzentrationen von Ammoniumsulfatlösungen unter konstanten Versuchsbedingungen gehalten, wobei lediglich durch verschiedene Einstellung des pH im Versuchswasser (innerhalb physiologisch unschädlicher Bereiche von pH 7–9) die Konzentration des

Ammoniaks variiert wurde. Als Maßstab für die Giftwirkung diente die sog. Manifestationszeit, d. h. die Zeitdauer, während welcher die Versuchslösung auf die Fische einwirken musste, bis sie dauernden Gleichgewichtsverlust erlitten. Bei der Ammoniakvergiftung ist dieses Stadium durch einen auch bei anderen Tieren bekannten charakteristischen Krampfzustand leicht zu ermitteln. Aus den an einem grossen Fischmaterial gesammelten Beobachtungen stellen wir folgende Zahlenbeispiele zusammen:

Tab 2. Giftigkeit von Ammoniaklösungen für ausgewachsene Weissfische (Alet, *Squalius cephalus*)

Gesamtgehalt $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ als mg NH_4/L	Mittlerer pH-Wert im Wasser	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als mg NH_3/L	Manifestationszeit t_{51} , in Minuten
10,1	9,41	4,63	70
10,08	8,84	2,33	209
9,77	8,27	1,10	∞
39,3	9,3	16,2	27
39,4	8,78	7,92	67
38,4	8,16	2,07	330
37,3	7,77	1,1	∞
187,0	8,43	23,8	26
167,0	7,52	2,99	170

Die Tabelle zeigt, dass man mit ein und derselben Ammoniumsulfat-Einwaage Lösungen von ganz verschiedener Giftigkeit herstellen kann. Massgebend ist allein das pH derselben, wobei wir nochmals betonen, dass in zahlreichen Kontrollversuchen die OH-Ionenkonzentration zwischen pH 7 und pH 9,5 als ganz unschädlich gefunden wurde. Besonders drastisch sind die Ergebnisse mit Lösungen, deren Ammoniumsulfatkonzentration weit über der Grenze liegt, welche in der Fischtoxikologie bisher als «toxische Grenze» für «Ammoniak» bezeichnet wurde. Die Ungiftigkeit solcher Lösungen beruht nur darauf, dass sie bei genügend niederen pH-Werten keine physiologisch wirksamen Konzentrationen von Ammoniak enthalten.

Die in Tab. 2 zusammengestellten Beobachtungen gelten sowohl für sehr empfindliche Edelfische, wie auch für widerstandsfähigere Weissfische (es wurde Regenbogenforellenbrut mit ausgewachsenen Alet, *Squalius cephalus*, verglichen). Aus den experimentellen Beobachtungen, die mit den schon länger bekannten pharmakologischen Wirkungen von Ammoniumsalzlösungen übereinstimmen, geht hervor, dass eine fischereibiologische Beurteilung des Ammoniumgehaltes eines freien Gewässers ohne gleichzeitige Berücksichtigung des Dissoziationsgrades sinnlos ist. Viele Beobachtungen weisen darauf hin, dass dies auch dann gilt, wenn man nicht nur die unmittelbar schädliche Wirkung auf die Fische, sondern beispielsweise den Einfluss auf die

Brutentwicklung oder die Standortstreue berücksichtigt. Eingehende experimentelle Untersuchungen über diese letzteren Pro-

bleme wurden bereits in Angriff genommen.

3. Der kritische Ammoniumgehalt in Fischgewässern

Auf Grund der in den beiden vorstehenden Abschnitten dargestellten Tatsachen, sollen nun kurz die Forderungen diskutiert werden, welche THOMAS in dieser Zeitschrift (Heft 3/4, S. 230, 1946) für den Ammoniumgehalt der Limmat unterhalb der Kläranlage Werdhölzli der Stadt Zürich nach erfolgter Reinigung der Abwässer erhoben hat.

Zunächst stellt THOMAS fest: «eine Grenze zwischen den beiden Ammoniakformen (NH_4^+ und $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) zu ziehen ist aber praktisch kaum möglich». Deshalb bezeichnet er dann die Gesamtheit des bestimmten Ammoniumradikals kurz als «Ammoniak» und legt diesen Gesamtgehalt seinen fischeibiologischen Überlegungen zu Grunde. Unter Berücksichtigung der in der Limmat vorliegenden geringen Konzentrationen von Ammoniumradikal gilt das in Abschnitt 1 dargestellte Dissoziationsgleichgewicht ohne Einschränkung. Daraus ergibt sich folgende zahlenmässige Zusammenstellung der Werte für Ammonium-Ion und Ammoniak bei den pH-Verhältnissen der Limmat:

biologischen Anforderungen erheblich überschreitet. In unseren Versuchen haben wir nämlich festgestellt, dass beispielsweise Ammoniakkonzentrationen von 0,1 mg NH_3 /L für alle untersuchten Fische im Dauerversuch weit unterhalb der wirksamen Grenze liegen (vgl. auch Tab. 2). Auf Grund von Fig. 1a kann man aber berechnen, dass bei den üblichen pH-Werten der Limmat (zwischen 7,5 und maximal 8) zur Erreichung einer Ammoniakkonzentration von 0,1 mg/L ein Ammoniumradikalgehalt des Flusses von ca. 2,5–3 mg/L notwendig wäre. Um unter den pH-Verhältnissen der Limmat eine für die empfindlichsten Fische gerade noch schädlich wirkende Ammoniakkonzentration zu erreichen, müsste sie dauernd einen Gehalt von ca. 10–15 mg/L Ammoniumradikal aufweisen.

Irgendwelche Gefahren für das Auftreten giftig wirkender Ammoniakmengen sind in unseren Flüssen also nicht vorhanden (direkte Einleitung von Ammoniaklösungen, Jauche etc. natürlich ausgenom-

Tab. 3. Ammoniakgehalt der Limmat bei verschiedenen pH-Werten

Probenahme-Stelle	Gesamtgehalt $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ als mg NH_4/L^*	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als mg NH_3/L bei pH-Werten von:			
		7,4	7,6	7,8	8,0
Hönggerbrücke	0,1	0,002	0,003	0,004	0,005
Gaswerk Schlieren					
links	1,8	0,027	0,045	0,063	0,090
rechts	0,1	0,002	0,003	0,004	0,005
Oetwil					
links	0,75	0,011	0,019	0,026	0,037
rechts	0,70	0,010	0,017	0,024	0,035

*) Umgerechnet aus den Messungen von THOMAS (Vierteljahrsschr. Naturf. Ges. Zürich, 91, 1946, S. 216).

Tab. 3 zeigt, dass die Forderung von THOMAS, die Limmat dürfe unterhalb der Kläranlage der Stadt Zürich nicht mehr als 0,3 mg/L Ammoniumradikal enthalten, nicht gerechtfertigt ist, und die fischeibi-

men), da insbesondere auch ihr hohes Pufferungsvermögen ausschliesst, dass über den Umweg von pH-Steigerungen Ammoniak in höheren Konzentrationen entstehen kann. So müsste man beispielsweise der Limmat

bei Niederwasser (Wasserführung 20 m³/sec) gemäss Tab. 1 ungefähr 700 kg Soda/sec zufügen, um ihr pH auf 8,6 heraufzusetzen, wobei lediglich ca. 10—15 % der Ammoniumionen in Ammoniakmolekeln umgewandelt würden.

Im Interesse einer richtigen Beurteilung des Chemismus von Fischgewässern muss noch auf die Argumente eingegangen werden, welche THOMAS zur Stütze seiner Auffassungen beibringt. Er zieht hierzu Vergleiche mit typischen Edelfischgewässern des Kantons Zürich heran, und betrachtet dabei ihren geringen Ammoniumradikal-Gehalt als kausal für die dauernde Besiedlung mit Edelfischen. Viele Erfahrungen (vgl. z. B. SCHEURING⁷⁾ und auch unsere Untersuchungen lassen diese Ansicht als fragwürdig erscheinen. Wenn ein mit häuslichem Abwasser verunreinigter Vorfluter von Edelfischen gemieden wird und als Laichgewässer ausfällt, so ist die Ursache bei den in ihn gelangenden organischen Schlammstoffen, Gärungsprodukten verschiedener Art, sowie niedrigen Sauerstoffgehalten zu suchen. Sobald man einem Abwasser jedoch vermitteltst irgendeines Reinigungsverfahrens die flokkulierbaren

⁷⁾ L. SCHEURING, Z. Fischerei, 34, 289 (1936).

Stoffe entzieht und es von intermediären Gärungsprodukten (z. B. organischen Säuren, etc.) befreit, so spielt sein eventueller Ammoniumgehalt fischereibiologisch im Vorfluter keine Rolle mehr, sofern nicht toxische Ammoniakmengen (bei sehr geringer Verdünnung oder hohen pH-Werten) entstehen können, und unter der Voraussetzung, dass das Abwasser nicht noch andere Organismengifte enthält.⁸⁾

Wir sind der Auffassung, dass die Abwasserreinigung soweit getrieben werden muss, dass sie den auf soliden Unterlagen aufgestellten Forderungen unbedingt genügt, dass aber wie bei allen Bauwerken, jeder zusätzliche Aufwand an einer Reinigungsanlage aus wirtschaftlichen Gründen nicht verantwortet werden kann. Im Hinblick auf diese praktischen Folgerungen für den Bau von Abwasserreinigungsanlagen betrachteten wir deshalb eine Korrektur der Angaben von THOMAS als notwendig.

⁸⁾ Die fischereibiologische Bedeutung einer sog. sekundären Verunreinigung der Gewässer durch stark gesteigertes Pflanzenwachstum unter dem Einfluss erhöhten Stickstoffgehaltes des Wassers (in Form von NH₄⁺ oder NO₃⁻) steht in diesem Zusammenhange nicht zur Diskussion.

4. Zusammenfassung

a) Es wird darauf hingewiesen, dass bei physiologischen Versuchen mit Ammoniumsalzlösungen die durch den Dissoziationsgrad der Base gegebenen Konzentrationen an Ammoniak und Ammoniumion zu berücksichtigen sind.

b) An Hand von fischtoxikologischen Untersuchungen mit Ammoniumsalzlösungen

kann gezeigt werden, dass deren Giftigkeit im wesentlichen nur von der Ammoniakmenge NH₃·H₂O abhängt, welche sich aus der Konzentration und dem pH der Salzlösung ergibt.

c) Es wird auf die Bedeutung dieser Tatsache für die Beurteilung von Fischgewässern hingewiesen.