

Wiskundige benadering

REEFSECRETS

24



g van water verversen

Inleiding door Germain Leys

Enige tijd geleden las ik in het tijdschrift "Aquariumwereld" een uitgebreid en zeer interessant artikel over de wiskundige benadering van het water verversen. Het artikel was voor 95% bestemd voor de zoetwater aquariumliefhebber, maar ook de zeeaquariumliefhebber kan veel leren uit deze studie. Een goed inzicht in de principes van het water verversen, die in vele gevallen ook bij zeewater van toepassing zijn, is immers één van de voorwaarden om succesvol een aquarium gedurende lange tijd te kunnen onderhouden. Ook een goed inzicht in de waterbiologie draagt bij tot het succes van de aquariumliefhebber.

Nu is er de laatste jaren een trend in opmars die geen of zeer weinig waterverversingen voorschrijft, terwijl de waarden in het zeeaquarium toch behouden blijven. Dit gebeurt dan vrijwel steeds door toevoegingen van mineralen, sporenelementen, aminozuren enzovoort.

De vervuiling die door het voederen in het aquarium wordt ingebracht is voor velen echter een probleem, zeker wanneer je te veel vissen in een te klein aquarium houdt of wanneer je filtersysteem niet optimaal werkt.

Daarom raad ik jullie aan om het onderstaande artikel van Pascal Lefèvre aandachtig te lezen, je zal er baat bij hebben om kennis te hebben van de principes die worden uitgelegd in dit artikel.

Wiskundige benadering van water verversen

Door Pascal Lefèvre

Er is reeds veel geschreven over water verversen, maar over een analytische benadering is er slechts weinig terug te vinden.

Artikels werden gepubliceerd door Randy Holmes-Farley (1) in 2005 en later door David Boruchowitz (2), (3) in 2009. Deze artikels waren zeer interessant en beschreven hoe de afval in een aquarium wordt opgebouwd in functie van toegepaste water verversingen. In deze artikels gebruikten de auteurs simulaties uitgevoerd met PC (een eenvoudig Microsoft Excel bestandje vandaag), waarbij de concentratie in functie van de tijd berekend werd voor een zeer groot aantal tijdstippen. Het resultaat van deze analyse werd gegeven onder de vorm van tabellen of grafieken, waar men de evolutie kon zien van de bevuilingsgraad in functie van de tijd. Ook diende de hoeveelheid afval dat dagelijks toegevoegd werd arbitrair gekozen te worden en niet berekend.

Tot vandaag heb ik nergens een wiskundige benadering van het probleem gelezen die de concentratie aan afval kan weergeven in één enkele formule, die rekening houdt met de bevolkingsdichtheid en het toegepaste schema van water verversingen.

Wel zijn er enkele weinige artikels (1, en andere meldingen op forums) waarin het effect van

achtereenvolgende water verversingen op de initiële vervuiling beschreven wordt. Men verdunt als het ware de initiële concentratie afval. Dit leidt tot een (voor ingewijden in de wiskunde) relatief eenvoudige differentiaalvergelijking.

Dit model staat echter ver van de realiteit. Met een dagelijkse toevoer van vervuiling kon geen rekening gehouden worden. Wanneer men in het model eveneens een continue toevoer van afval wil inlassen, wat essentieel is aangezien deze factor juist zal bepalen hoeveel we moeten verversen, maakt dit het probleem vanuit wiskundig standpunt direct veel ingewikkelder en valt dit buiten het kader van een artikel voor aquaristische doeleinden.

De oorzaak ligt hier bij de benadering van het probleem. Men probeert de verandering in concentratie aan afval te beschrijven in functie van de tijd, wat wiskundig automatisch leidt tot differentiaalvergelijkingen. De aanpak kan veel eenvoudiger zijn wanneer we de probleemstelling evalueren bij evenwicht. Dit betekent in de situatie waar het aquarium als systeem in evenwicht is.

Het is zeker niet de bedoeling om een wetenschappelijk artikel te schrijven. Het is wel de bedoeling om via een eenvoudig model een formule te bekomen die een schatting (deze term is belangrijk) te geven van de te verwachten afvalconcentratie en dit

voor een aquarium met een gegeven bezetting en een toegepast water verversingsschema.

Principe van het dynamisch evenwicht

Men kan het aquarium schematisch vergelijken met een fabriek. Het aquarium is een fabriek dat nitraat aanmaakt. Als grondstof wordt visvoer gebruikt. Er komt visvoer in de fabriek als grondstof en er komt nitraat uit als afgewerkt product. Binnenin de fabriek staan er twee machines.

De eerste machine heet 'vis', deze machine zet voedsel om in halffabricaten zoals organisch afval en ammoniak. De tweede machine heet 'filter'. Deze zet het ammoniak dat uit de eerste machine komt achtereenvolgens om in nitriet en nitraat. Voor een buitenstaander die de fabriek niet binnenkomt en die het nitrificatieproces niet kent, lijkt het dat afval wordt omgezet in nitraat.

De gebruikte aanpak voor het afleiden van de formule is deze van het dynamisch evenwicht binnen ons systeem. We illustreren dit aan de hand van een voorbeeld. We starten een aquarium met een perfect werkende filter en zuiver water. De concentratie aan ammoniak en nitriet is constant gelijk aan nul omdat deze continu worden omgezet. Na een week pas ik een waterverversing toe.

Met deze waterverversing is de absolute hoeveelheid afval (uitgedrukt in gram of milligram) dat ik uit het aquarium verwijder zeer klein. De reden is natuurlijk dat we van zuiver water zijn vertrokken en de concentratie aan afval (uitgedrukt in milligram/liter) nog zeer laag is na één week.

Ik doe verder met mijn wekelijkse waterverversingen, telkens hetzelfde percentage. Na twee maanden zal de hoeveelheid afval dat ik uit het water verwijder met één water verversing een stuk groter zijn omdat ondertussen de concentratie aan afval in mijn water gestegen is.

Dus in functie van de tijd stijgt de concentratie aan afval in het water en hierdoor zal de hoeveelheid afval dat ik uit het water verwijder met mijn wekelijkse constante water verversingen ook groter worden. Elke week haal ik dus meer en meer afval uit het water door een constante hoeveelheid te verversen, gewoon omdat de concentratie aan afval in het water stijgt in functie van de tijd.

Op een bepaald ogenblik zal de concentratie aan afval in het water zodanig zijn dat de hoeveelheid afval (nitraat) dat ik verwijder met mijn water verversing, exact gelijk is aan de hoeveelheid afval (nitraat) dat erbij gekomen is sinds de laatste water verversing.

Op dat moment verwijder ik een hoeveelheid afval door de water verversing, dat precies gelijk is aan de hoeveelheid afval dat er gedurende diezelfde periode is bijgekomen door het voeden van de vissen. Vanaf dat moment bekomt men een dynamisch evenwicht dat constant zal blijven in de tijd.

De concentratie aan afval kan niet toenemen, want we verwijderen dezelfde hoeveelheid als deze die tussen twee water verversingen werd toegevoegd. De concentratie zal ook niet dalen, want we verwijderen nooit meer dan deze hoeveelheid. Voor zover dat alles constant blijft natuurlijk zoals zelfde voedingsschema of aantal vissen, zelfde hoeveelheid water verversen met zelfde frequentie, enz...

Tussen twee water verversingen zal er een kleine stijging aan

afvalconcentratie zijn, maar dit patroon zal zich continu herhalen.

Wat is de relatie tussen afval en nitraatconcentratie?

Voedsel bestaat uit 4 hoofdbestanddelen : water, proteïnen, vetten en koolhydraten. Proteïnen geven aanleiding tot nitraat. In dit artikel beschouwen we enkel 'droog voer'. Hiermee wordt bedoeld enkel de droge fractie in het voer. Bijvoorbeeld als ik 10g artemia gebruik met een vochtgehalte van 90%, breng ik 1g droog voer in mijn aquarium. Enkel deze hoeveelheid geeft aanleiding tot afval en nitraat, de rest is water. Gemiddeld kunnen we stellen dat visvoer 45% proteïnen bevat. Sommige voedsels bevatten meer proteïnen, zoals artemia, andere minder, zoals daphnia. We spreken hier uiteraard in percentage droog voer, na eliminatie van het water. De meeste droogvoerders zoals granulaat of vlokken, bevatten deze hoeveelheid proteïnen, we gebruiken deze dus als gemiddelde waarde. Dit betekent dat 1 g droog voedsel (na wegrekenen van de hoeveelheid vocht), 0.45g proteïnen bevat. Proteïnen zijn chemisch opgebouwd uit kleinere moleculen, aminozuren.

Deze aminozuren bevatten stikstof en deze stikstof zal door vertering en stofwisselingsprocessen omgezet worden in ammonium, nitraat en vervolgens nitraat. Aminozuren bevatten gemiddeld 16% stikstof (deze waarde vind je zo op internet, dit is een gemiddelde waarde voor de aminozuren die in de natuur voorkomen). Dus 1 gram droog voedsel zal $1 \text{ gram} \times 0.45 \times 0.16 = 0.072\text{g}$ stikstof bevatten.

Wanneer deze stikstof de stikstofcyclus heeft doorlopen en werd geoxideerd tot nitraat (NO_3^-), zal deze 0.072g stikstof aanleiding geven tot 0.32g nitraat. Dus nu weten we dat 1 gram droog voedsel aanleiding kan geven tot maximaal 0.32g nitraat wanneer de stikstofcyclus doorlopen werd.

Opbouwen van de formule

We hebben uitgelegd dat na een bepaalde inlooptijd er zich een dynamisch evenwicht zal instellen. Dit betekent dat met de gegeven visbezetting en de toegepaste water verversingen, de hoeveelheid nitraat dat we verwijderen gelijk is aan de hoeveelheid nitraat dat erbij gekomen is sinds de laatste water verversing.



Foto van ons klein rifaquarium, een 10-tal maanden geleden opgestart.

Wekelijkse 10-15% water verversingen, samen met een degelijke eiwitafschuimer en toevoegen van nodige supplementen voor anaëroë afbraak, zorgen voor een goed draaiend geheel.

Alleen dan kunnen we spreken van een dynamisch evenwicht. Eenvoudig uitgedrukt : wanneer de hoeveelheid nitraat dat wordt geëlimineerd met een water verversing gelijk is aan de hoeveelheid nitraat dat gedurende de laatste waterverversing erbij gekomen is (via voedsel), enkel dan zal de concentratie nitraat constant blijven.

Beschouw dat we dagelijks een hoeveelheid D gram droog voeren, dan stemt dit overeen met het dagelijks toevoegen van maximaal (D x 0,32) gram nitraten aan het aquarium. Dat de omzetting niet onmiddellijk gebeurt is niet belangrijk, we verkeren in een evenwichtssituatie : nitraat dat vandaag wordt gevormd kan afkomstig zijn van voedsel dat 1 uur geleden werd gevoed, maar evengoed 2 dagen geleden. Op dezelfde manier zal voedsel dat nu wordt toegediend afgebroken worden tot nitraat binnen 1 uur respectievelijk 2 dagen. Uitgedrukt in milligram wordt deze waarde 1000 maal groter : (D x 320) mg. Dit stelt eveneens de bio-load van het systeem voor. Hoe meer vissen of hoe groter de vissen, hoe meer voedsel en hoe meer vervuiling. Het is handig om de visbezetting van het systeem uit te drukken in hoeveelheid voedsel toegediend i.p.v. van hoeveelheid vissen.

Stel dat ik sinds lang een bepaalde hoeveelheid water ververs met constante frequentie (systeem verkeert in dynamisch evenwicht). Elke "p" dagen doe ik een water verversing van "v" % van het totaal volume "V". De hoeveelheid water dat ik ververs is uiteraard (v/100 x V). Bijvoorbeeld, in een aquarium van 300 liter (V) ververs ik 25% (v), de hoeveelheid water ververs is dan 25/100 x 300 = 75 liter.

We weten dat, eens het evenwicht bereikt is, de absolute hoeveelheid nitraat dat ik zal elimineren uit het aquarium door de water verversing gelijk is aan de hoeveelheid nitraat dat toegevoegd werd sinds de laatste water verversing. We kennen immers de hoeveelheid nitraat die over een periode p werd toegevoegd : door dagelijkse voeding van de vissen en in de veronderstelling dat alle stikstof uit het voedsel uiteindelijk in nitraat

zal worden omgezet, voeg ik dagelijks een hoeveelheid nitraat aan het water toe dat gelijk is aan D x 320 (milligram). Over een periode van p dagen wordt dit p x D x 320 milligram. Dus met mijn wekelijkse waterverversing zal ik een absolute hoeveelheid van p x D x 320 milligram nitraat uit het water verwijderen.

Een voorbeeld: als p = 7 dagen, D = 0.2g, dan zal de hoeveelheid nitraat dat ik elimineer met een wekelijkse water verversing gelijk zijn aan p x D x 320 = 7 x 0.2 x 320 = 448 mg nitraat. Deze hoeveelheid is, hoe bizar het mag klinken, onafhankelijk van de hoeveelheid dat ik ververs, wel van de frequentie. Als ik wekelijks 1% water ververs, zal er 448 mg nitraat zitten in 1% van het totaalvolume (in enkele liters dus), wat betekent dat de nitraatconcentratie in het aquarium zeer hoog zal zijn. Wanneer ik wekelijks 100% water zou verversen, zou deze 448 mg nitraat de enige vervuiling zijn dat in mijn aquarium aanwezig is en verdeeld zitten over gans het volume.

Indien er (p x D x 320) mg nitraat aanwezig is in een volume gelijk aan (v/100 x V) liter (dit is het volume dat ververs wordt), dan is de concentratie aan nitraat in het water, uitgedrukt in mg/l gelijk aan (p x D x 320) gedeeld door het volume water (v/100 x V) waarin deze hoeveelheid nitraat zich bevindt.

De maximaal aanwezige nitraatconcentratie in functie van de hoeveelheid voedsel toegediend en rekening houdend met de hoeveelheid en frequentie van water verversingen wordt dan :

$$n = \frac{p \times D \times 32000}{v \times V}$$

Waarin :

- n: maximum concentratie aan nitraat in het aquarium, te wijten aan het toedienen van voedsel, uitgedrukt in mg/l
- p: periode tussen twee waterverversingen, uitgedrukt in dagen
- v: percentage water dat per keer ververs wordt, uitgedrukt als % van het totaal volume water
- D: hoeveelheid voedsel dat dagelijks toegediend wordt, uitgedrukt in

gram droog voer.

- V: volume water in liter. Maak eventueel de correctie voor decoratie, zand, filtermateriaal.

Een voorbeeld :

Ik ververs wekelijks 50% in mijn 300l aquarium en geef elke dag 1 gram droog voedsel.

- p = 7 dagen
- D = 1 gram
- v = 50%
- V = 300 l

De maximum nitraat concentratie wordt dan $n = (7 \times 1 \times 32000) / (50 \times 300) = 15$ mg/l. Na de water verversing zal de nitraatconcentratie gelijk zijn aan $15/2 = 7,5$ mg/l. We gaan nu na wat het effect zou zijn wanneer eenzelfde hoeveelheid water per week ververs wordt, maar gespreid over dagelijkse kleine hoeveelheden.

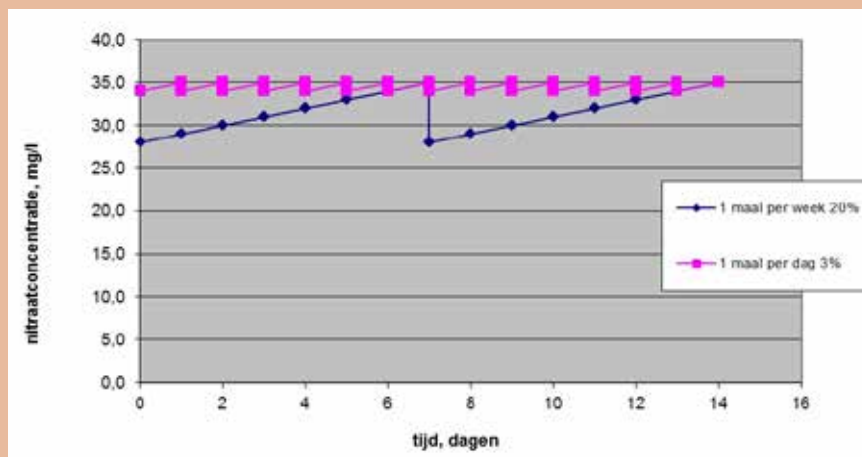
Indien ik kleine porties van 7% per dag ververs wordt dit :

- p = 1 dag
- v = 7%

Ik bekom terug dezelfde maximumconcentratie $n = 15$ mg/l. Na de dagelijkse waterverversing wordt de nitraatconcentratie dan $15 \times (100 - 7) / 100 = 14$ mg/l en deze wordt nooit lager. Dat betekent dat de dagelijkse waterverversing minder efficiënt is dan de wekelijkse wat betreft elimineren van afval.

Minder efficiënt betekent daarom nog niet slechter in het algemeen. Er zijn immers andere factoren zoals constante waterparameters, stress die mee een rol spelen. Deze lagere efficiëntie kan bijvoorbeeld gecompenseerd worden door wat meer te verversen. Ook wordt het verschil kleiner naarmate kleinere hoeveelheden ververs worden (bv in zeewater aquaria zal dit verschil minder doorwegen omdat doorgaans minder grote hoeveelheden ververs worden).

In grafiek 1 wordt een voorbeeld weergegeven voor een aquarium waar 20% per week wordt ververs wekelijks of gespreid dagelijks. Wekelijkse verversingen zijn inderdaad efficiënter, maar het verschil is voor dit percentage toch beperkt.



Grafiek 1 : evolutie van de nitraatconcentratie in een aquarium waarin 20% per week wordt verversed in wekelijkse en dagelijkse water verversingen.

Wanneer men continu verversed, kan men dezelfde redenering maken. In ons voorbeeld zal dan de nitraatconcentratie continu gelijk zijn aan de maximum concentratie, $n = 15 \text{ mg/l}$. De gemiddelde concentratie over de periode van p dagen geeft een beeld van de efficiëntie van de toegepaste waterversingen in functie van de bezetting (hoeveelheid voedsel) van het aquarium. We kunnen de oefening uitvoeren voor verschillende percentages en dit voor wekelijkse, tweemaal per week of dagelijkse waterversingen. Deze berekeningen werd uitgevoerd voor een aquarium van 300 liter waarin dagelijks 1,2 gram droog voer wordt toegediend. Resultaat wordt weergegeven in grafiek 2.

We kunnen inderdaad besluiten dat wekelijkse water verversingen efficiënter zijn dan equivalente dagelijkse. Het verschil laat zich immers voelen naarmate de verversed hoeveelheden groter worden.

Wanneer ik de toereerbare hoeveelheid nitraat in ons voorbeeld vastleg op 20 mg/l , dan kan ik uit deze grafiek afleiden dat voor deze opstelling, een 40% - 50% per week (al naargelang de frequentie) kan volstaan en beantwoordt aan de vereisten. In een aquarium kan en zal de nitraatconcentratie meestal lager zijn dan deze waarde. Planten kunnen nitraat gebruiken als voeding. Anaërobe afbraakprocessen kunnen nitraat reduceren tot stikstofgas en uit het

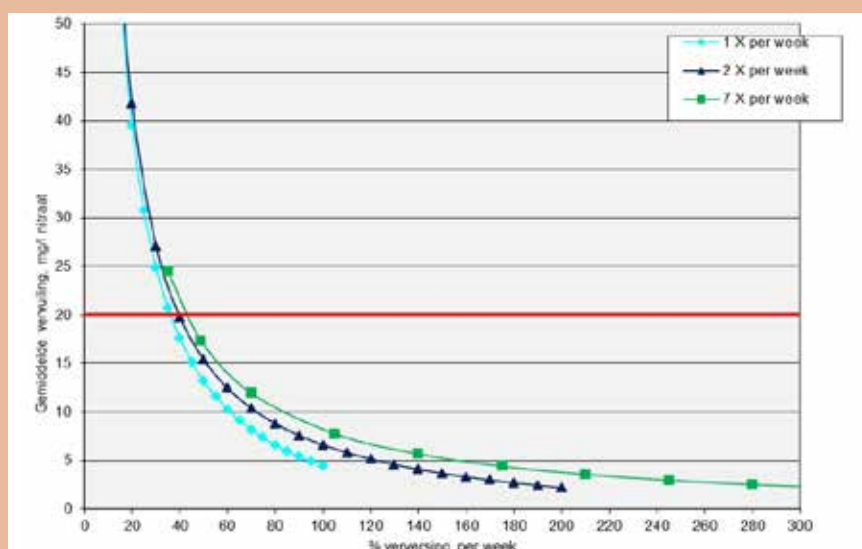
systeem elimineren. Ook wordt alle afval of voedsel niet noodzakelijk omgezet tot nitraat. In zeewater zal de eiwitafschuimer reeds een groot deel van de afval uit het systeem elimineren vooraleer er afbraak is naar nitraat. De gemeten waarde zal dus lager zijn. We kunnen onze formule aanpassen door deze te vermenigvuldigen met een correctiefactor k , gelegen tussen 0 en 1. We kunnen deze bepalen door voor een goed lopend aquarium de maximale nitraatconcentratie te berekenen en deze vervolgens een aantal keren te meten over een langere periode. Ik heb deze oefening gedaan voor mijn discussarium (300liter, 5 discussen) en bekom een waarde rond $k = 0.5$ alsook voor ons klein rifaquarium, zie foto 1 (Red Sea MaxD 130l, 8 vissen en lagere dieren – teveel dus) met een waarde $k = 0.1$. De lage k -waarde voor het rifaquarium is te wijten aan de werking van de eiwitafschuimer enerzijds en het toedienen van organische stoffen voor anaërobe afbraak van nitraat ($\text{NO}_3\text{PO}_4\text{X}$ van Red Sea) anderzijds. Men kan zich in dit geval afvragen of de nitraatconcentratie wel een goede indicator is voor het afval aanwezig in het aquariumwater, misschien zou fosfaat beter geschikt zijn.

De formule wordt dan:

$$N = \frac{k \times p \times D \times 32000}{v \times V}$$

Waarin k de correctiefactor is voor de mate waarin het systeem nitraat elimineert. De geschatte nitraatconcentratie in het aquarium wordt dan N , uitgedrukt in mg/l , waarbij N kleiner is dan n . De waarde k is niet noodzakelijk constant en kan afhangen van de hoeveelheid of frequentie waterversingen. In eerste benadering beschouwen we ze constant voor een bepaald systeem. Wanneer leidingwater gebruikt wordt, heeft het water een startconcentratie aan nitraat, dat we gelijk stellen aan N_0 . De uiteindelijke formule wordt dan :

$$N = \frac{k \times p \times D \times 32000}{v \times V} + N_0$$



Grafiek 2 : maximale nitraatconcentratie in functie van hoeveelheid en frequentie van water verversen voor een aquarium van 300l waaraan dagelijks 1.2 g droog voedsel wordt toegediend.



waarin :

- N: Geschatte concentratie aan nitraat in het aquarium, te wijten aan het toedienen van voedsel, uitgedrukt in mg/l
- p: Periode tussen twee waterverversingen, uitgedrukt in dagen
- v: Percentage water dat per keer verversst wordt, uitgedrukt als % van het totaal volume water
- D: Hoeveelheid voedsel dat dagelijks toegediend wordt, uitgedrukt in gram droog voer.
- V: Volume water in liter.
- N0: de nitraatconcentratie in het vers water, mg/l. Voor osmosewater is deze in principe 0.
- k: de correctiefactor voor eliminatie van nitraat, waarbij $0 < k < 1$.

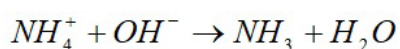
Beperking

Bij verversen van grote hoeveelheden, moet men aandacht besteden aan bepaalde aspecten.

Wanneer men water verversst rechtstreeks uit de kraan, wordt de druk uit de leiding herleid van enkele bar tot atmosferische druk. Gassen zijn beter oplosbaar in een vloeistof naarmate de druk stijgt. In het water binnenin de leiding, zal de concentratie aan gas hoger kunnen zijn dan de maximaal toelaatbare concentratie van dit gas bij atmosferische druk. Wanneer het water uit de leiding komt en onderhevig is aan de atmosferische druk, zal het overtollige gas ontsnappen uit het water. Dit gebeurt wanneer men een fles spuitwater opent. Toch gebeurt dit niet allemaal op deze eenvoudige manier. Het creëren van een gasbel is moeilijk en tijdelijk kan de concentratie aan gas de verzadigingswaarde overschrijden. Dit overtollig gas zal zich zo spoedig mogelijk tot gasbellen verzamelen aan het oppervlak van beschikbare objecten zoals stenen, planten maar ook vissenschubben, kieuwen. Dit kan tot problemen en zelfs de dood leiden van de vissen (cf. caissonziekte bij duikers). We kunnen dit verhelpen door het instromende water te laten 'botsen' tegen de ruit of een spons, een aanzuigkorfje te bevestigen op de slang, enzovoort.

Ook wanneer men een grote hoeveelheid verversst in een aquarium waar niet veelvuldig wordt verversst, kan

dat potentieel gevaarlijk zijn. Bij de oxidatie van ammonium NH_4^+ naar nitriet NO_2^- komen H^+ ionen vrij, wat aanleiding geeft tot een verlaging van de pH. In zuur milieu blijft het ammonium onder deze vorm, dat vrij onschadelijk is. Wanneer men ineens een grote hoeveelheid verversst, zal de pH waarde stijgen. Hierbij wordt het ammonium (gedeeltelijk of geheel, al naargelang de pH waarde) omgezet in ammoniak (NH_3), wat wel zeer toxisch is :



Wanneer men dus water verversst in een aquarium waar de concentratie aan afval groot kan zijn, moet men hierbij opletten. Eerst de pH en het ammonium gehalte meten en liefst kleine zeer frequente verversingen toepassen tot alles properder is. Tenzij de noodzaak om alles te verversen zeer dringend is natuurlijk.

Besluit

Als men zich informeert over water verversen, kom je diverse standpunten tegen : voorstanders van dagelijks kleine verversingen, voorstanders van grote wekelijkse verversingen. Argumenten over efficiëntie die worden aangehaald, zijn dikwijls niet echt relevant. We hebben aangetoond dat wanneer men weinig verversst, het verschil tussen

dagelijkse en wekelijkse verversingen klein is. Het verschil wordt wel significant wanneer men grote hoeveelheden verversst. Maar wat maakt het verschil dan uit als men toch veel verversst? Efficiëntie is niet doorslaggevend in dit opzicht. Belangrijk is dat men genoeg verversst.

Dit eenvoudig model laat toe een raming te maken van de nitraatconcentratie voor een aquarium met een gegeven bezetting en een gegeven waterverversingsschema (hoeveelheid en frequentie) en omgekeerd een berekening te maken van de hoeveelheid die dient verversst te worden in een geveen aquarium om beneden een vastgelegde nitraatconcentratie te blijven. Door zijn eenvoud is dit model slechts een raming van de werkelijke waarde, deze laatste zal steeds moeten gemeten worden.

Literatuur :

- (1) Randy Holmes-Farley (2005), "Waterchanges in Reef Aquaria", <http://reefkeeping.com>, November 2005.
- (2) - Boruchowitz, David E. (2009), "Time for a Change: A Mathematical Investigation of Water Changes – part I," Tropical Fish Hobbyist, November 2009
- (3) - Boruchowitz, David E. (2009), "Time for a Change: A Mathematical Investigation of Water Changes – part II," Tropical Fish Hobbyist, December 2009.



Grote foto links en hierboven; aquarium Robert Worst