

Leitfähigkeit, Redoxpotential und pH-Wert Oldenburger Niederschlagswassers - ein Beitrag zur Niederschlagsanalyse

Thomas Weber und Dieter Schuller

Abstract: Conductivity, redox-potential and pH-values of rainwater-samples from Oldenburg have been determined over a few months. The results of our measurements show the important role of seaspray in the northwest region. The effect of seaspray is a much higher pH-value than of rainwater from seaspray-loss air masses.

Einleitung

Der Begriff „saurer Regen“ spielt seit geraumer Zeit in der öffentlichen Umweltdebatte eine wesentliche Rolle und wird mit vielen aktuellen Umweltproblemen in Verbindung gebracht, so für das Waldsterben in Mitteleuropa und die Versauerung von nicht nur europäischen Seen. Der „saure“ Regen ist seiner Herkunft nach anthropogener Natur, da es Salpeter- und Schwefelsäure sind, die im wesentlichen zur Acidifizierung des Niederschlages beitragen und die aus NO_x und SO_2 stammen, deren Anwesenheit in der Atmosphäre weit überwiegend ein Produkt menschlicher Tätigkeit ist.

Die im folgenden für Oldenburger Niederschlagswasser dargestellten und diskutierten Ergebnisse wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens Niederschlagsanalytik gewonnen, dessen Ziel es ist, durch automatische Meßstationen großflächig die Belastung der Atmosphäre zu erfassen.

Material und Methoden

Seit November 1985 werden kontinuierlich Niederschlagsanalysen durchgeführt. In diesem Bericht werden die Ergebnisse bis April 1986 ausgewertet. Es wurden auf dem Gelände der Universität drei Probenahmestellen ausgewählt, von denen zwei (A und B) sich in der Nähe von Gebäuden befanden und von ihnen auch deutlich beeinflusst wurden, wie die Analysen zeigen. Durch die Art der Probenahme (Abbildung 1) konnte nur die Gesamtd deposition gemessen werden.

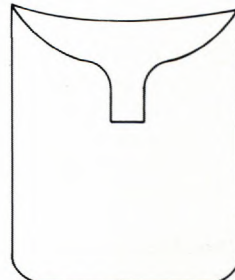


Abb. 1: Probenahmegefäß

Tab. 1: Probenahmestelle A

Datum	pH-Wert	Leitfähigkeit (μS)	Redoxpotential (mV)	rH-Wert
4. 11.	5,95	-	275	-
6. 11.	5,9	74	290	21,7
11. 11.	6,2	57,9	290	22,3
12. 11.	6,5	24,2	289	22,8
25. 11.	4,2	115,0	360	20,5
28. 11.	6,85	59,6	275	23,0
29. 11.	6,3	42,9	330	23,7
5. 12.	5,3	33,0	286	20,1
9. 12.	5,0	48,5	335	21,3
11. 12.	5,2	28,4	310	20,6
16. 12.	4,8	31,5	330	20,8
18. 12.	4,3	69,9	350	20,4
20. 12.	5,4	65,5	334	22,1
27. 12.	4,7	33,9	339	20,9
6. 1.	4,8	38,5	335	22,3
13. 1.	4,6	72,5	314	22,3
15. 1.	5,0	46,9	337	21,4
17. 1.	6,0	18,4	320	22,8
20. 1.	5,05	38,8	359	22,2
24. 1.	5,5	34,0	303	21,3
31. 1.	5,1	86,2	310	20,7

Tab. 2: Probenahmestelle B

Datum	pH-Wert	Leitfähigkeit (μS)	Redoxpotential (mV)	rH-Wert
4. 11.	6,26	87,0	235	20,5
6. 11.	6,3	73,5	200	19,4
11. 11.	6,4	64,1	285	22,4
12. 11.	6,73	26,1	295	23,4
25. 11.	4,29	96,0	320	19,4
28. 11.	7,16	51,1	281	23,8
29. 11.	6,73	42,4	315	24,1
5. 12.	5,99	39,4	310	22,5
9. 12.	6,32	53,5	275	21,9
11. 12.	5,27	32,5	300	20,7
16. 12.	6,2	32,5	290	22,2
18. 12.	4,6	53,5	348	21,0
20. 12.	6,8	57,9	350	25,4
27. 12.	7,05	59,5	324	25,1
6. 1.	5,1	46,0	335	21,5
13. 1.	5,0	60,0	300	20,1
15. 1.	7,0	38,2	301	24,2
17. 1.	6,3	16,0	339	24,1
20. 1.	5,8	27,0	328	22,7
24. 1.	5,5	38,2	320	21,8
31. 1.	5,4	74,8	304	21,1

Die Analyse der Proben wurde sofort nach erfolgtem Niederschlag durchgeführt. Die Messung der physikochemischen Parameter (pH-Wert, Redoxpotential und Leitfähigkeit) wurde bei 25° C in einer ganz bestimmten Reihenfolge durchgeführt. So darf der pH-Wert nicht vor der Leitfähigkeit gemessen werden, da eine Einstab-Glaselektrode an die Probelösung Ionen abgibt und bei ionenarmen Lösungen wie Niederschlagswasser dann substantielle Fehler bei der Leitfähigkeitsmessung auftreten.

Die Messung des pH-Wertes und des Redoxpotentials erfolgte mit Einstabmeßketten von Ingold, die Leitfähigkeit wurde mit einer Meßzelle von Metrohm gemessen.

Tab. 3: Probenahmestelle C

'87 DROSERA

Datum	pH-Wert	Leitfähigkeit (μS)	Redoxpotential (mV)	rH-Wert
29. 11.	7,16	46,8	295	24,3
5. 12.	6,1	39,0	270	21,3
9. 12.	5,32	53,5	310	21,1
11. 12.	4,79	31,5	310	20,1
16. 12.	4,8	34,5	331	20,8
18. 12.	4,4	66,0	347	20,5
20. 12.	6,4	62,8	316	23,5
27. 12.	4,5	43,2	339	20,5
6. 1.	4,4	40,2	316	19,5
13. 1.	4,7	70,2	306	19,7
15. 1.	4,5	48,9	331	20,2
17. 1.	5,7	19,4	335	22,7
20. 1.	5,1	39,0	346	21,9
24. 1.	5,5	38,2	320	21,8
31. 1.	5,2	82,0	280	19,9
20. 2.	6,3	14,2	293	22,5
7. 3.	6,0	210,0	259,9	20,8
11. 3.	3,6	155,0	337,8	18,6
19. 3.	3,7	140,5	413	21,4
21. 3.	6,45	71,2	276,5	22,2
24. 3.	6,6	35,0	317,6	23,9
26. 3.	4,8	46,5	298	19,7

Ergebnisse und Diskussion

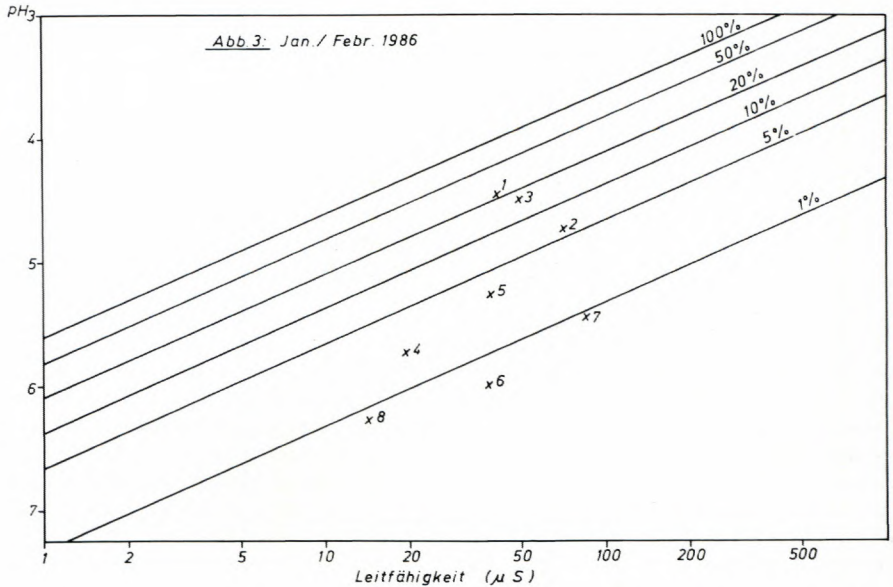
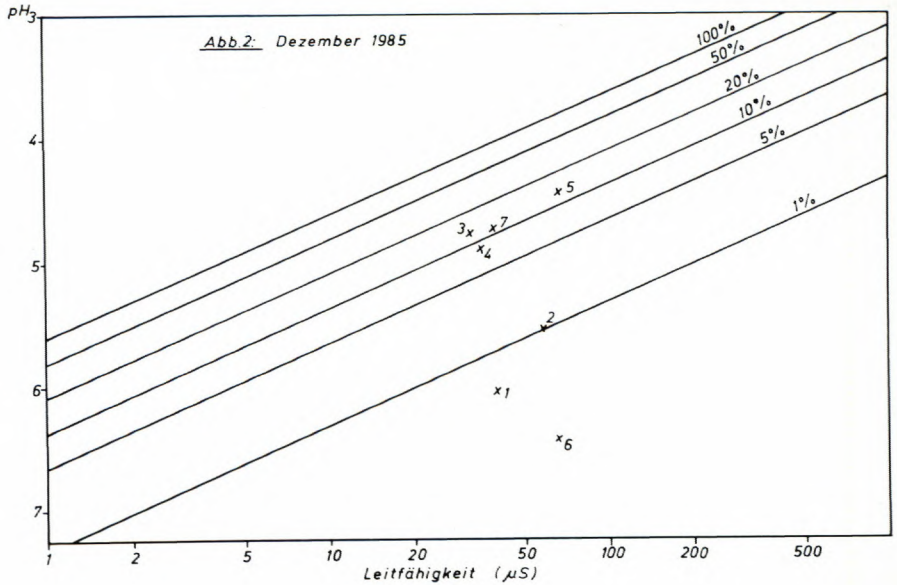
Die Tabellen 1-3 zeigen die pH-Werte, Redoxpotentiale und Leitfähigkeiten des Niederschlages der Probenahmestellen A,B und C während der Meßzeit.

Bei der Analyse der Meßergebnisse fällt auf, daß Oldenburger Niederschlag, wenn wir außergewöhnliche Wetterlagen unberücksichtigt lassen, nicht den Charakter eines sauren Regens hat. Vielmehr stellen sich oft pH-Werte ein, die weitaus höher, also alkalischer sind als die Lösung von Kohlendioxid in Wasser, die sich im Gleichgewicht mit der Atmosphäre einstellt, welche einen pH-Wert von 5,6 aufweist. Der Grund für diese hohen pH-Werte liegt im Einfluß der Seewasseraerosole (Seaspray), die, schwach basisch, einen Teil der Acidität abfangen. Die gefundenen hohen Konzentrationen an Natrium und Chlorid unterstreichen diesen Einfluß.

Nach WINKLER (1982) ist es möglich, aus der Leitfähigkeit und dem pH-Wert Aussagen über den Anteil der Säuren am gelösten Material zu machen. Die Grundüberlegung bei der Aufstellung der Beziehung geht davon aus, daß eine verdünnte Lösung einer starken Säure wie HNO_3 oder H_2SO_4 , durch deren Konzentration der pH-Wert gegeben ist, eine bestimmte spezifische Leitfähigkeit κ aufweist. Sind zusätzlich Salze gelöst, so wird sich die Leitfähigkeit erhöhen, während der pH-Wert nahezu konstant bleibt. So kann ein Satz von Geraden berechnet werden, der den Beitrag der Säuren zum gesamten gelösten Material beschreibt. Wenn dieser Geradensatz für das CO_2 -freie Wasser berechnet worden ist, so muß eine Korrektur erfolgen, da gelöstes CO_2 auch H_3O^+ -Ionen produziert. Der Korrekturwert kann aus der Gleichung



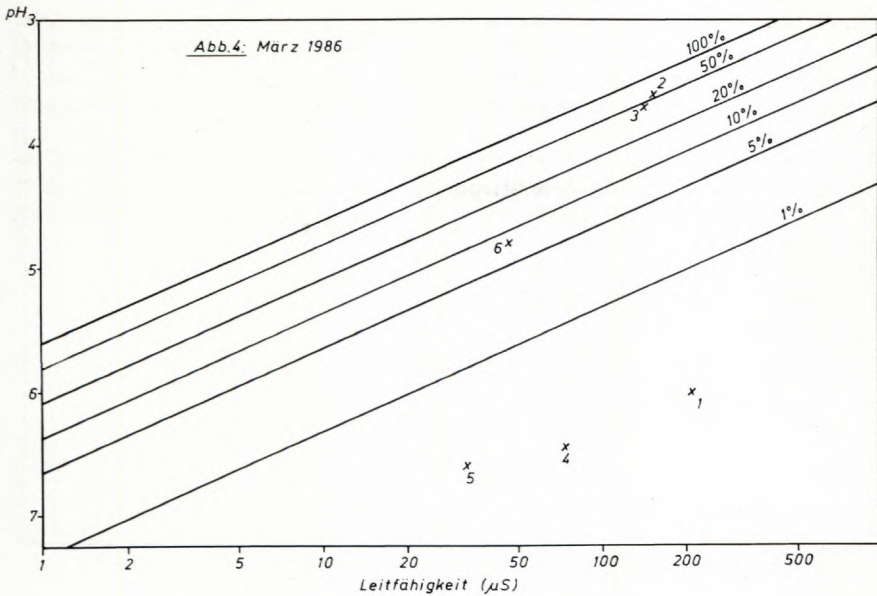
hergeleitet werden und entspricht einer H_3O^+ -Ionenkonzentration von $2,11 \times 10^{-6}$ mol/l. Dieser Wert muß von der gemessenen H_3O^+ -Ionenkonzentration abgezogen wer-



den und spielt erst oberhalb pH5 meßbar eine Rolle. Wie aus dem Zahlenwert hervorgeht, wird das Niederschlagswasser oberhalb von pH5,6 nicht mehr von Säuren beeinflusst.

In den Abbildungen 2-4 ist für die Probenahmestelle C die Beziehung zwischen pH-Wert und Leitfähigkeit dargestellt. Die Zahlen bei den Punkten in den Diagrammen beziehen sich auf die Probennummern des jeweiligen Monats in Tabelle 3. In Klammern eingetragene Meßpunkte weisen einen pH-Wert über 5,6 auf und können nicht mehr als von Säuren beeinflusst angesehen werden.

Wie die Abbildungen zeigen, ist der Anteil der Säure an den Elektrolyten in Oldenburger Regenwasser in der Regel gering und macht selten mehr als 10% aus. Hier ist der Grund wieder in der Anwesenheit schwach basischer Seewasseraerosole zu suchen, die bei im Nordwestraum häufigen westlichen und nordwestlichen Winden weit



Tab. 4: Verhältnis Nitrit zu Nitrat im Oldenburger Niederschlagswasser

Probe	Verhältnis
15. 1. 86 C	1:118
17. 1. 86 A	1: 68
17. 1. 86 B	1: 36
17. 1. 86 C	1: 39
20. 1. 86 A	1: 58
20. 1. 86 B	1: 34

ins Landesinnere transportiert werden. Seewasseraerosolfreier Ostwind dagegen weist weitaus höhere Anteile der Säuren am Elektrolyten auf, wie dies die Meßpunkte 2 und 3 in Abbildung 3 zeigen (vgl. auch Tabelle 3). Daneben zeichnete sich die Wetterlage auch durch eine vorhergehende lange Trockenperiode aus.

Daß der relativ hohe pH-Wert Oldenburger Niederschlagswassers im wesentlichen durch Seewasseraerosole bestimmt wird, läßt sich auch durch die Anwendung eines Modells von GRANAT (1972) zeigen. Die Anwendung dieses Modells auf Oldenburger Niederschlagswasser zeigt, daß der pH-Wert ohne Seewasseraerosole wesentlich niedriger sein würde. Zwei Beispiele sollen dies zeigen:

- a) Am 11. 11. 1985 wies das Niederschlagswasser der Probenahmestelle A einen pH-Wert von 6,2 auf. Wendet man die GRANAT'schen Formeln an, so ergibt sich ein von Seewasseraerosolen bereinigter pH-Wert von 4,9, ein eindeutig saurer Wert.
- b) Ähnliche Ergebnisse erhalten wir für das Niederschlagswasser der Probenahmestelle C am 20. 12. 1985. Es wurde ein pH-Wert von 6,4 gemessen. Ohne Seewasseranteil würde sich nach GRANAT ein pH-Wert von 4,45 einstellen.

Bei für Oldenburger Verhältnisse außergewöhnlichen Wetterlagen stellt sich dagegen eine ganz andere Situation ein. Die Wetterlage, die sich durch Niederschlag bei länger andauerndem Ostwind und teilweise längerer Trockenperioden auszeichnet, führt zu deutlich niedrigeren pH-Werten. Diese Wetterlage trat im Berichtszeitraum zweimal auf, wobei im November ein pH-Wert von 4,1 und im März ein pH-Wert von 3,6 gemessen wurde. An diesen Werten erkennt man deutlich das Fehlen des Einflusses der Seewasseraerosole auf den pH-Wert des Niederschlages. Der Ostwind ist Land-

wind und trägt deshalb keine Seewasseraerosole, die puffernd wirken können, mit sich, was dazu führt, daß die durch SO_2 und NO_x -Emission hervorgerufene Versauerung des Niederschlages voll zur Geltung kommt.

Die aus dem pH-Wert und dem Redoxpotential erhaltbaren rH-Werte deuten auf eine chemisch indifferente Lösung hin, d. h., die Redoxprozesse, die zur Konversion von SO_2 und NO_x in SO_4^{2-} und NO_3^- führen, sind bei der Probenahme schon abgeschlossen, die Oxidationsmittel liegen schon in reduzierter Form vor. Dafür spricht auch, daß das Verhältnis Nitrit zu Nitrat klein ist, wie Tabelle 4 zeigt, und daß bisher kein Sulfid gefunden wurde.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Literatur

GRANAT (1972): *Tellus*, **24**: 550.

WINKLER, P. (1982): Deposition of Acid in Precipitation; in: Georgii/Pankrath (ed.); Deposition of Atmospheric Pollutants; Reidel Publ. Comp. 1982: 67-76.

Anschrift der Verfasser: Prof. Dr. Dieter Schuller und Thomas Weber, Universität Oldenburg, FB 9, Ammerländer Heerstraße 67-99, D-2900 Oldenburg