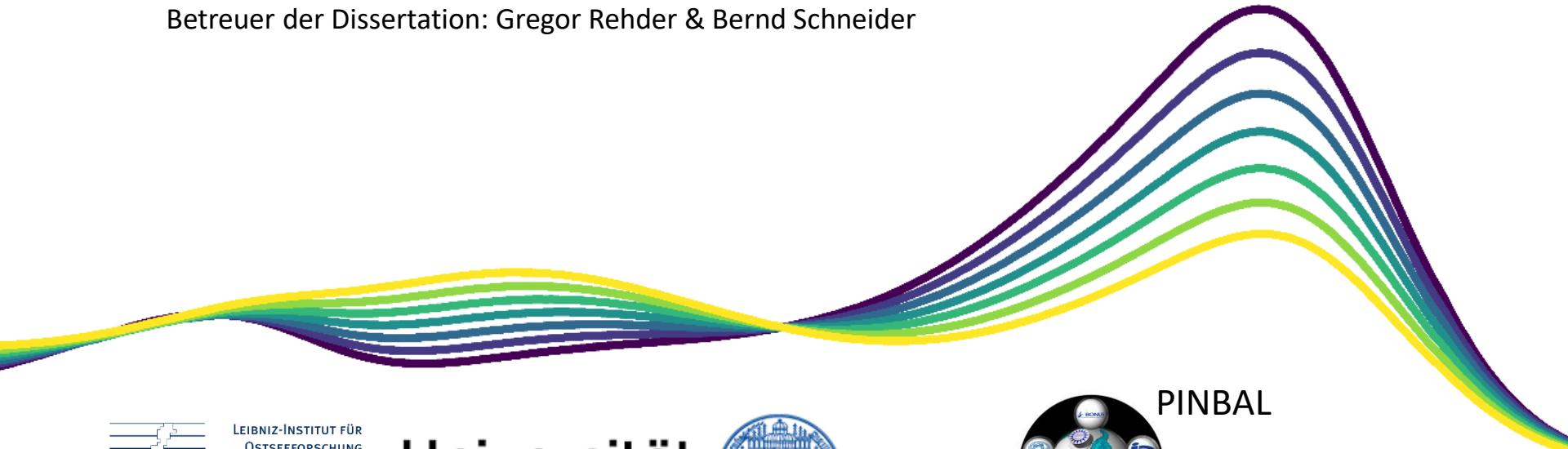


Ozeanversauerung in der Ostsee

pH-Veränderungen mit neuer Messtechnik und Langzeit-Studien auf der Spur

Vortrag anlässlich der Verleihung des 9. BRIESE-Preises für Meeresforschung
Dr. Jens Daniel Müller
Februar 2019

Betreuer der Dissertation: Gregor Rehder & Bernd Schneider



LEIBNIZ-INSTITUT FÜR
OSTSEEFORSCHUNG
WARNEMÜNDE

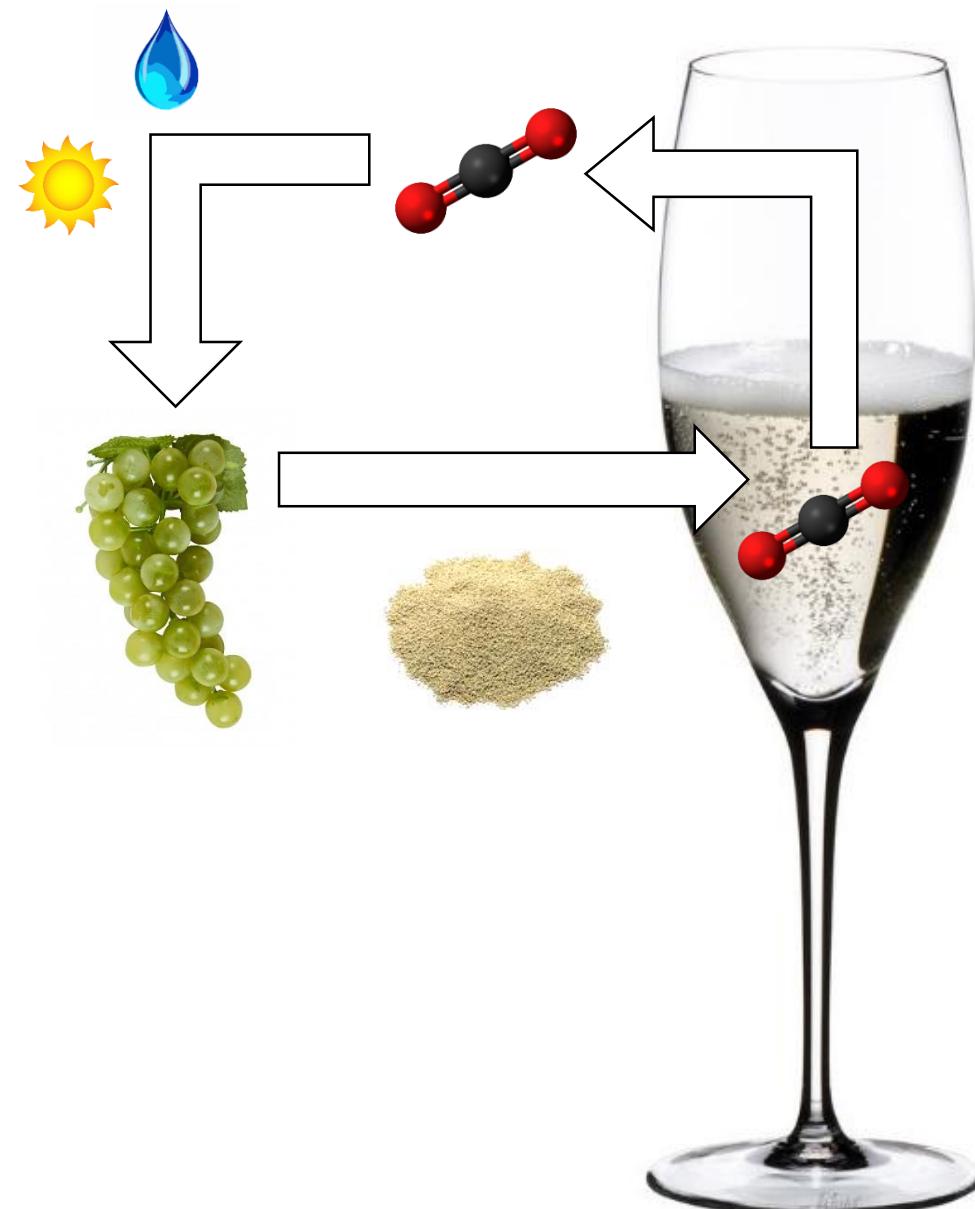
Universität
Rostock



PINBAL

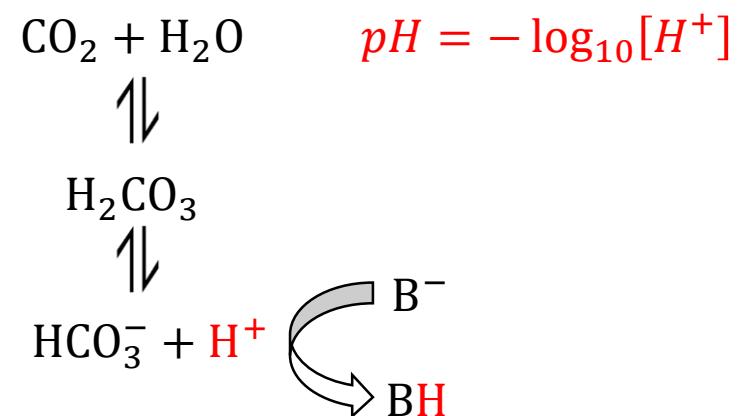


BONUS
SCIENCE FOR A BETTER FUTURE OF THE BALTIC SEA REGION



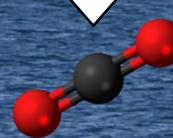
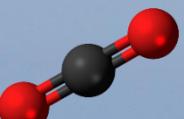
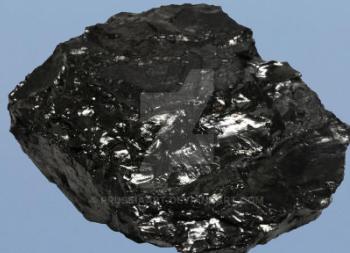
Gasaustausch entsprechend
Partialdruckdifferenz

Kohlensäure-Gleichgewichte im wässrigen
Medium



Alkalinität

- Protonenakzeptoren (B⁻)
- Erhöht pH-Wert und CO₂-Aufnahme



Gasaustausch entsprechend
Partialdruckdifferenz

Kohlensäure-Gleichgewichte im wässrigen
Medium



$$p\text{H} = -\log_{10}[a(\text{H}^+)]$$

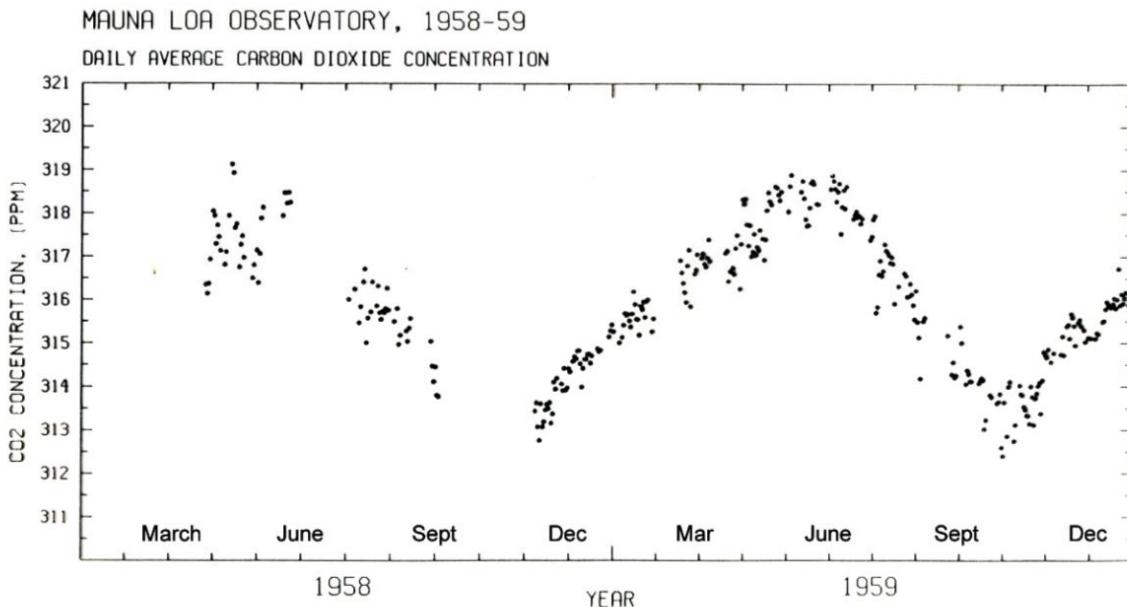
Alkalinität

- Protonenakzeptoren (B^-)
- Erhöht pH-Wert und CO_2 -Aufnahme

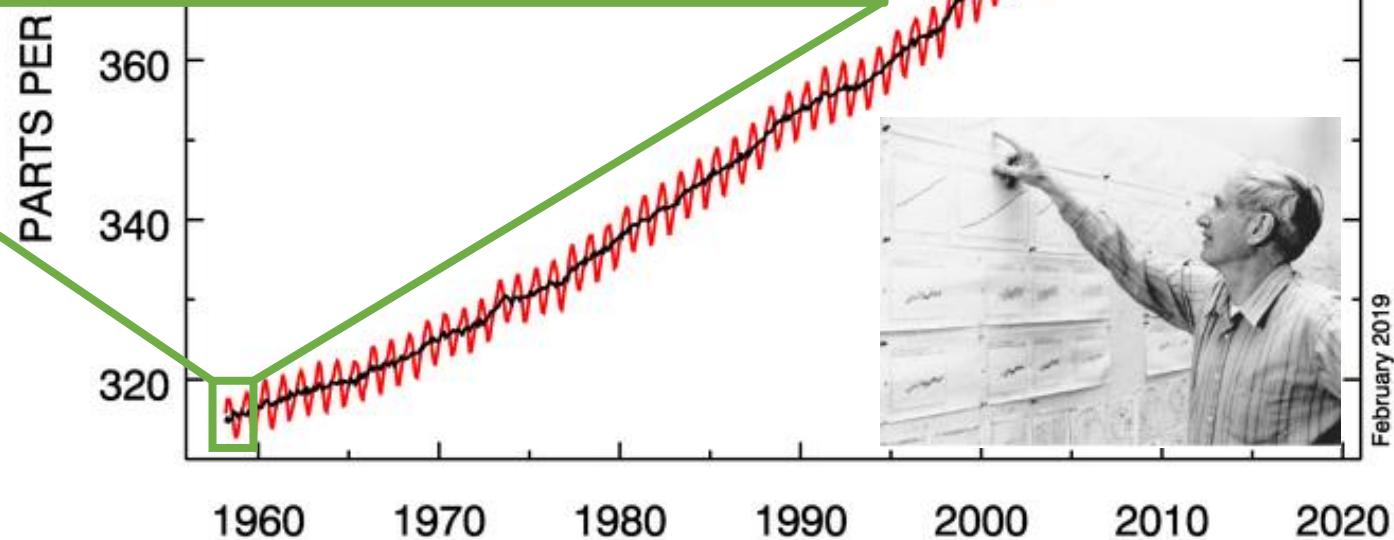


Mauna Loa

Keeling-Kurve: Globaler CO₂-Anstieg in der Atmosphäre



Mauna Loa Observatory



Anthropogene Kohlenstoff-Flüsse

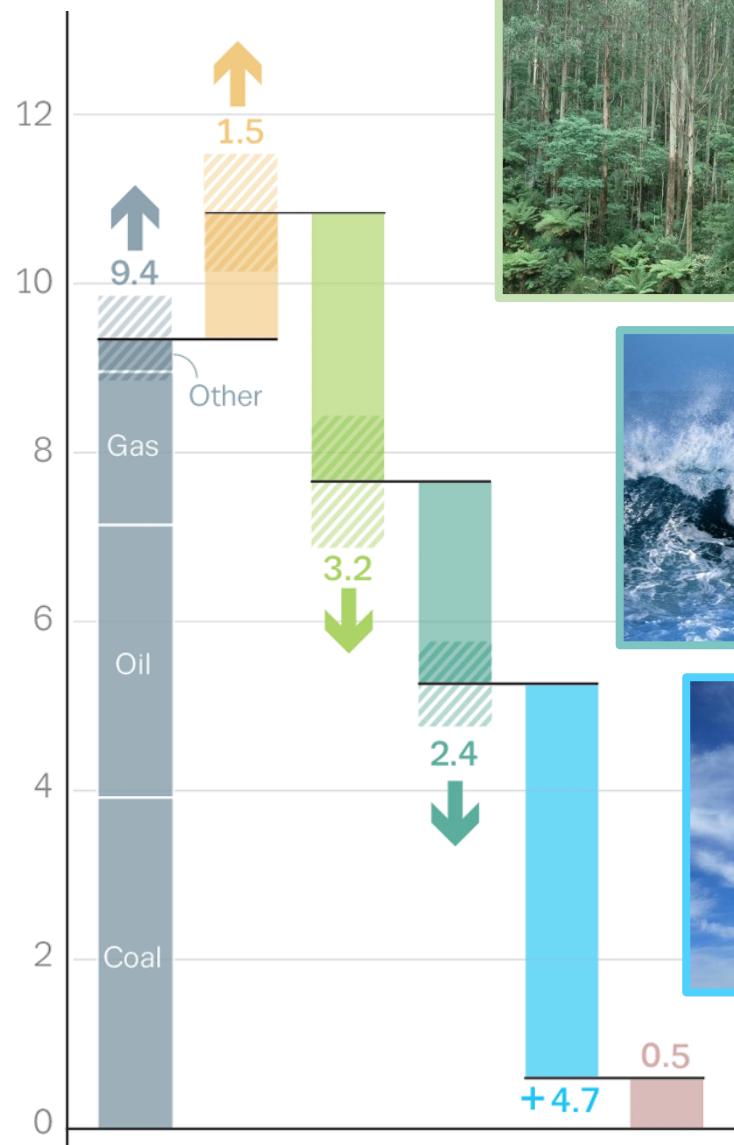
Veränderte Landnutzung



Verbrennung fossiler Energieträger



Mittlere Flüsse 2008-2017
GtC / Jahr



Land



Ozean

Gegenwärtig: ~25%
Langfristig: ~90%



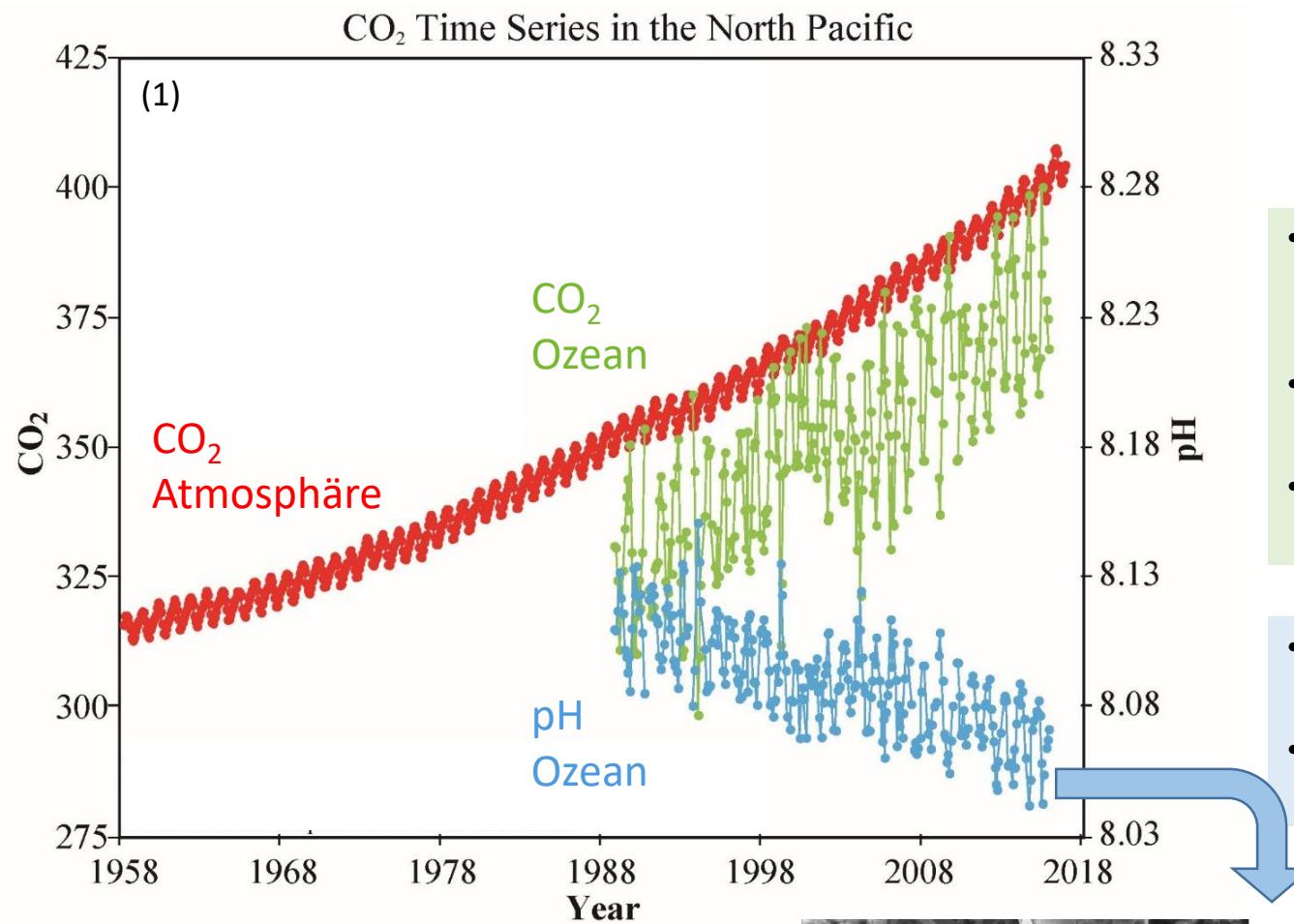
Atmosphäre



Ahloa

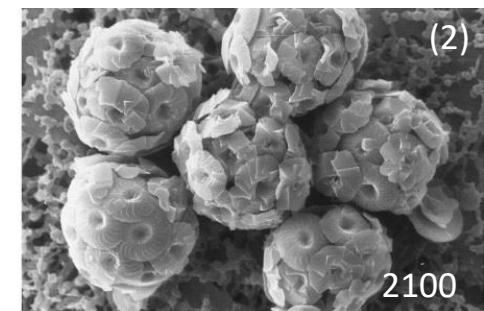
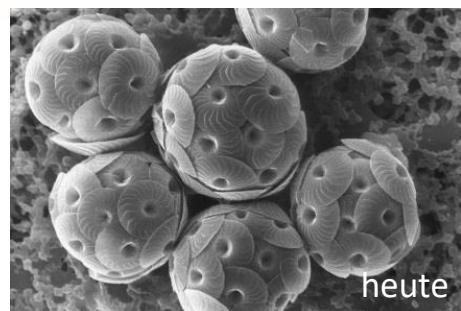
Mauna Loa

Ozeanversauerung: Die globale Perspektive



- Direkte Korrelation CO₂-Anstieg und pH-Verringerung
- Entspricht theoretischer Erwartung
- Ursache: Alkalinität nahezu unverändert

- Versauerung ~ 0.002 pH Einheiten pro Jahr
- Folge: Verschlechterte Kalzifizierungsbedingungen

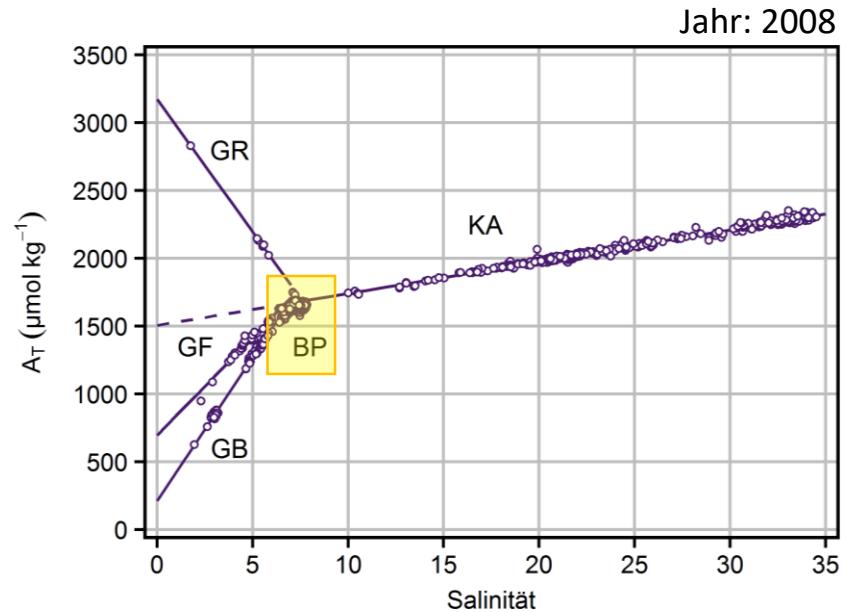
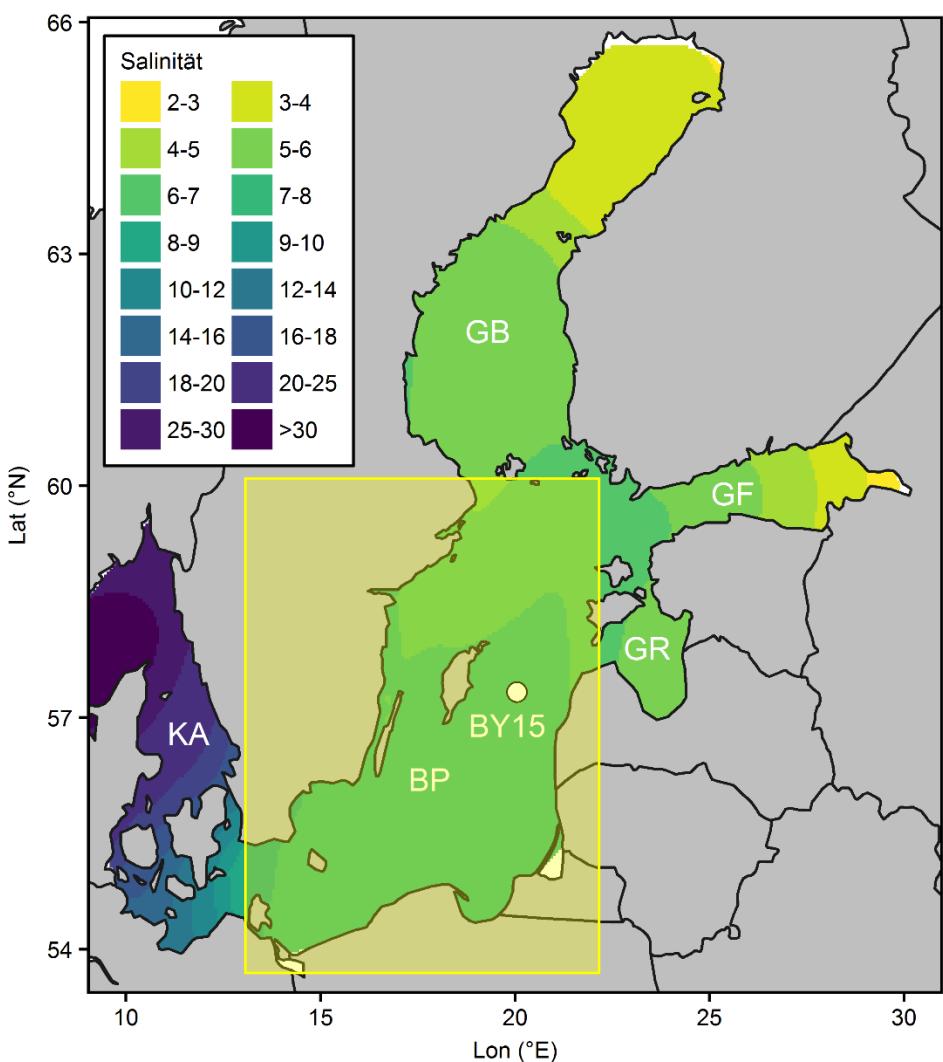


Steckbrief Ostsee

- Estuarines System
- Mehr Flusswassereinträge als Einstrom von Nordseewasser
- Netto-Ausstrom
- Wasserresidenzzeit ~30 Jahre
- Starker Einfluss der Flusseinträge auf chemische Zusammensetzung des Ostseewassers



Besonderheiten der Ostsee: Salzgehalt und Alkalinität (A_T)



- Salinität und Alkalinität zeigen konservatives Mischungsverhalten
- Flusseinträge bestimmen A_T -S-Beziehung

Ändert sich die Alkalinität auf Zeitskalen der Ozeanversauerung?

Komplizierter Alkalinitäts-Datensatz¹⁻³

- Zeitraum: 1906 - 2015
- 31436 Messungen
- Oberflächenwasser <20 m

Alkalinitätsentwicklung in der zentralen Ostsee

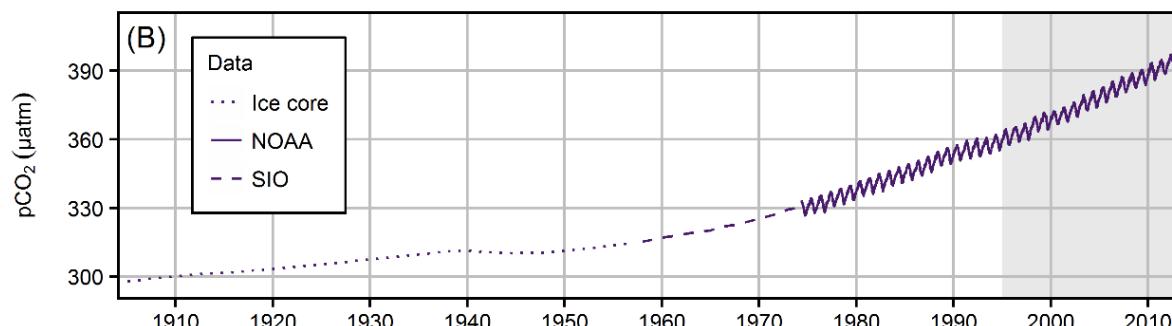
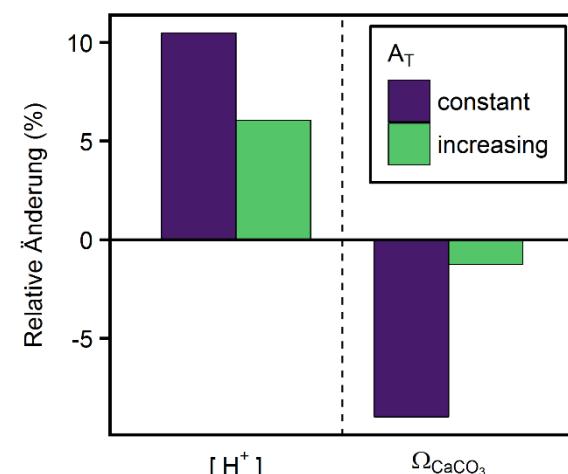
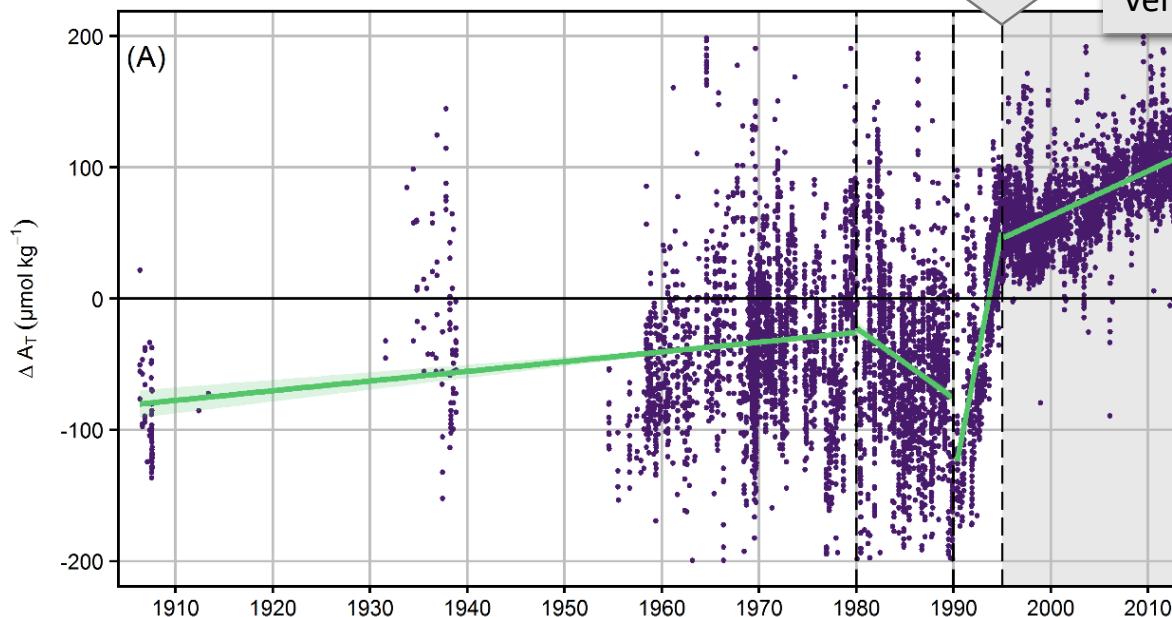
Einführung von Referenzmaterialien!

1995 - 2014

Rate: $+3.4 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{yr}^{-1}$

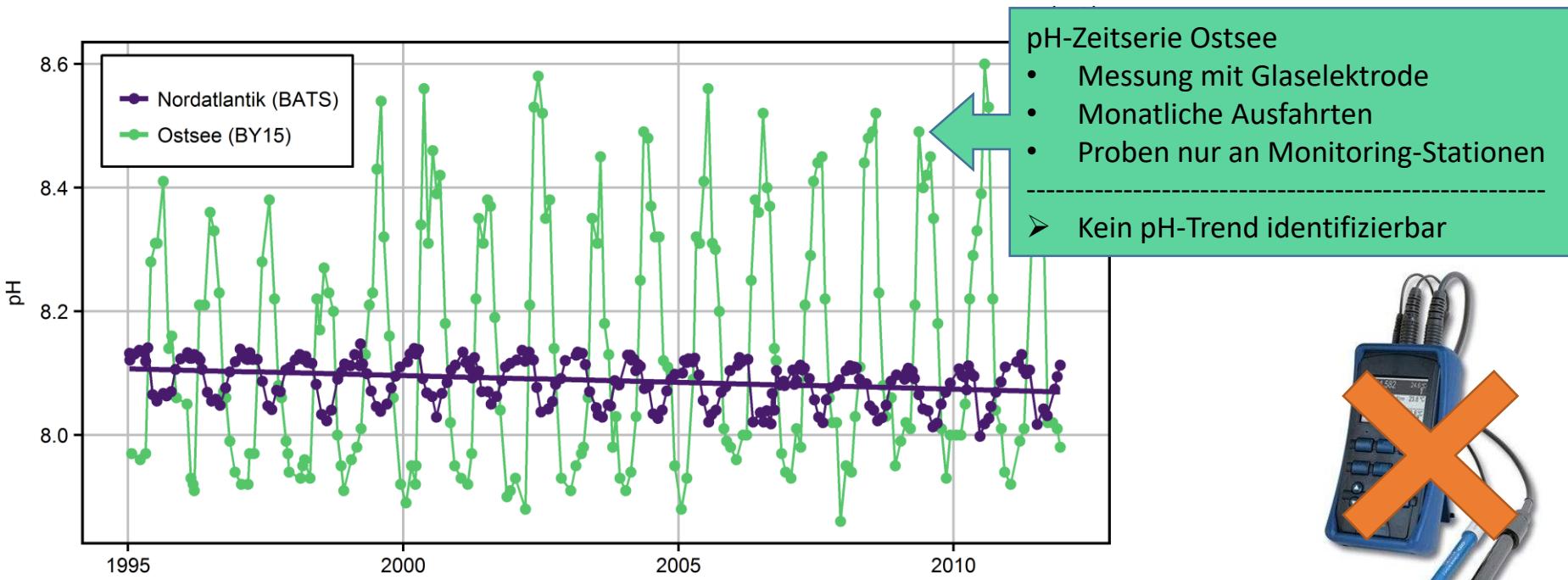
Relative Änderung: +5%

Vergl. Nordatlantik: +0.1%



A_T -Anstieg wirkte
Ozeanversauerung durch
 CO_2 -Aufnahme entgegen!

pH Variabilität: Vergleich Nordatlantik (BATS¹) und Ostsee (BY15²)



Fazit Ostsee

- Alkalinitätsanstieg pufferte Ozeanversauerung, Prognose unmöglich
- Starke pH-Schwankungen überlagern möglichen Langzeit-Trend
- Bisher keine adäquate pH-Messtechnik

➤ Zeitlich und räumlich hochauflöste, genaue pH-Messungen erforderlich

pH-Messungen: Kurzer Einblick in die Geschichte

1725

Louis Ferdinand Comte
de Marsilli



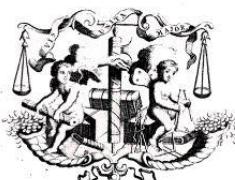
HISTOIRE
PHYSIQUE
DE LA MER.

Ouvrage enrichi de figures
dessinées d'après le Naturel.

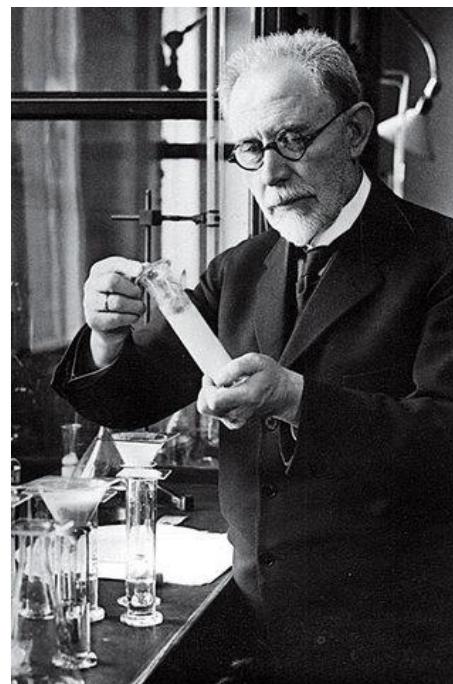
PAR

LOUIS FERDINAND
COMTE DE MARSILLI,

MEMBRE DE L'ACADEMIE ROTATVE DES
SCIENCES DE PARIS;



A AMSTERDAM,
Aux DETEINS DE LA COMPAGNIE.
M. DCC. XXV.



1909

Søren Sørensen
Carlsberg Laboratorien
Kopenhagen

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$

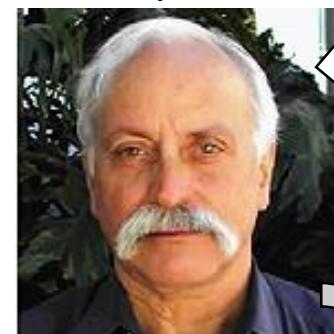
Rückführbarkeitskette

A.G. Dickson

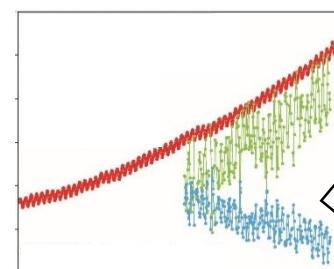


1998
pH-Puffer

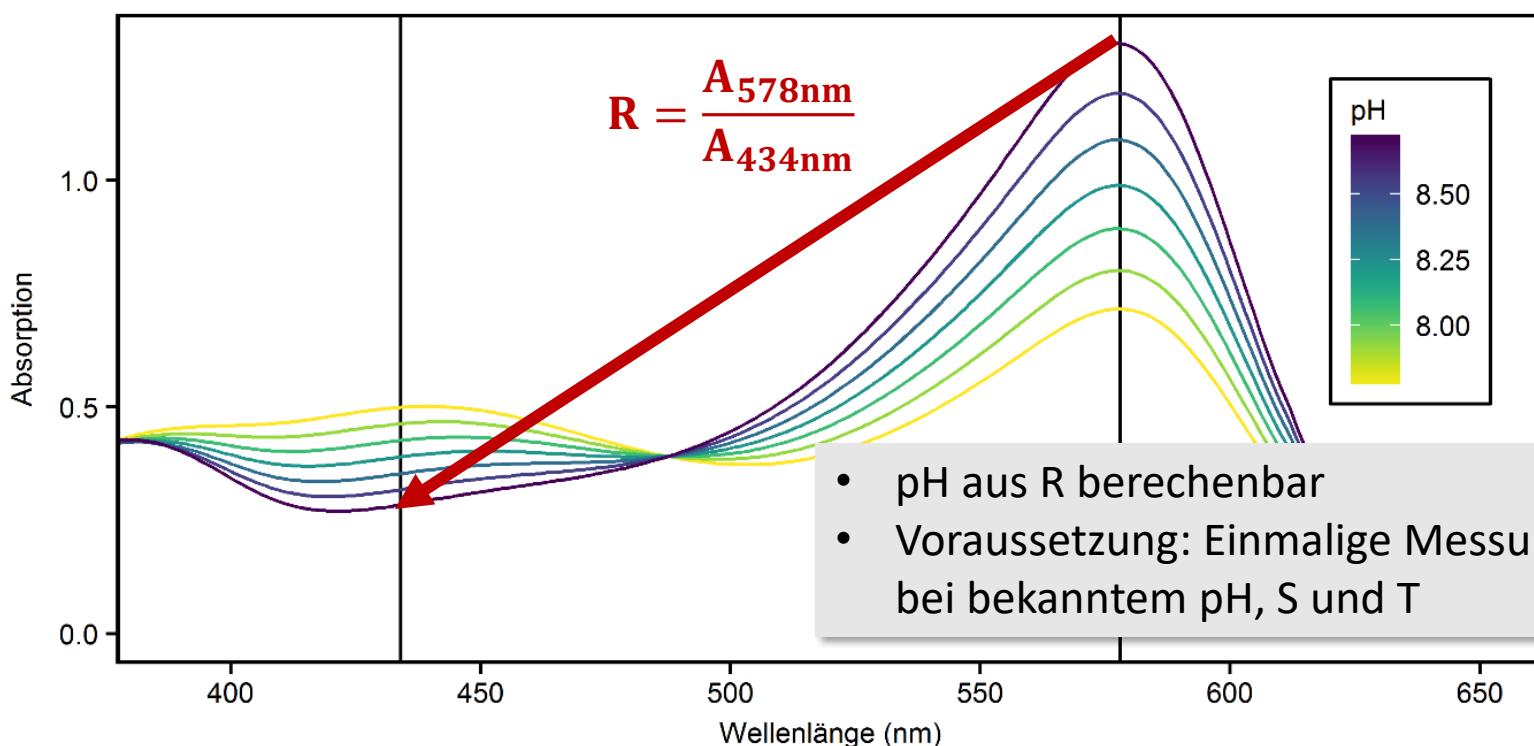
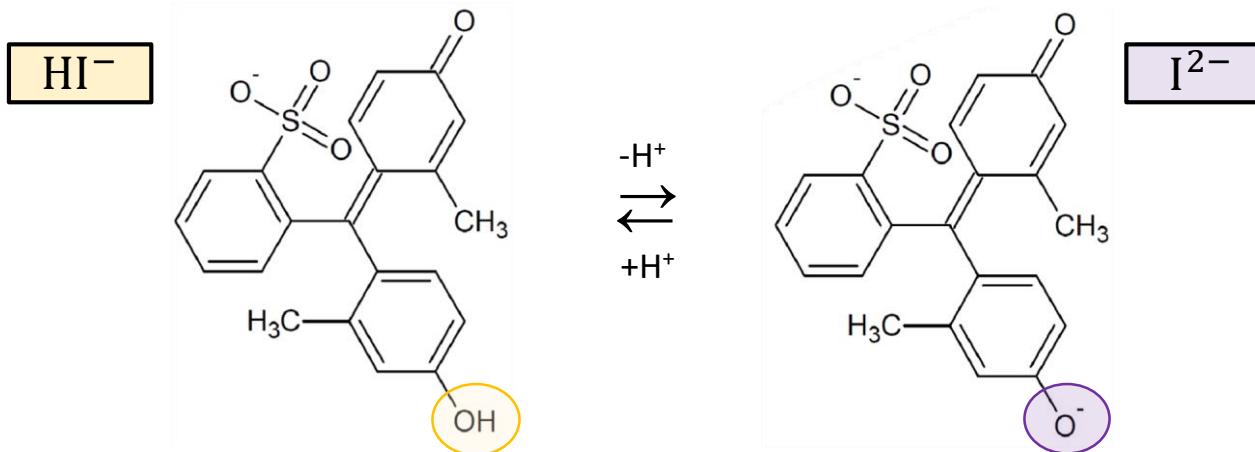
R.H. Byrne



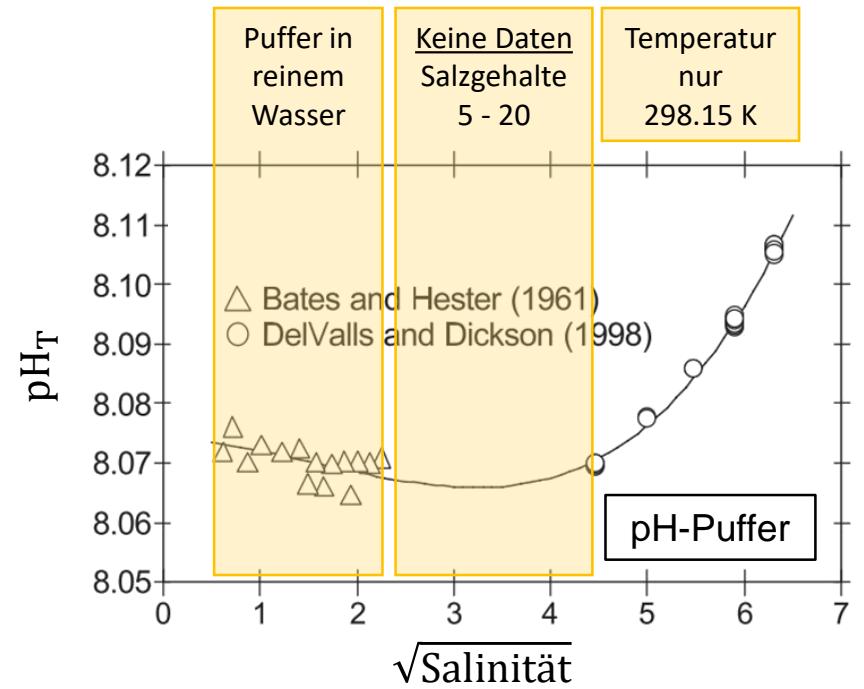
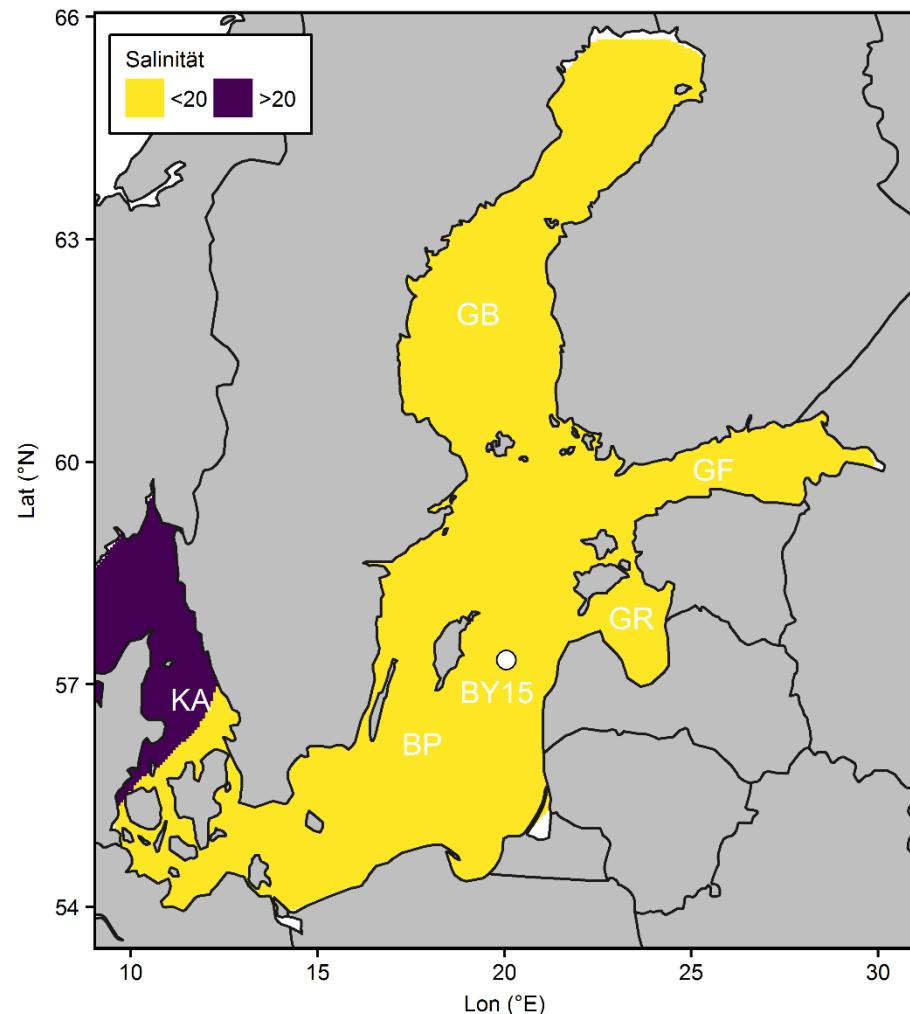
1993, 2011
Spektro-
photometrische
pH-Messung



Spektrophotometrische pH-Messung mit *m*-Kresolpurpur (mCP)



Probleme der Rückführbarkeit von pH-Messungen im Brackwasser

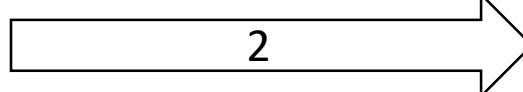
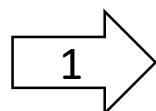


Interimslösung für Brackwasser



Harned-Zelle (PTB)

- Primäre Referenzmethode
- Auf SI-Einheiten rückführbar
- Messunsicherheit ca. 0.003



Salzgehalt
5 – 20 (+ 35)
Temperatur
5 – 45 °C
TRIS-Konzentration
 $0.01, 0.025, 0.04 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

Spektrophotometer (IOW)

- Reguläre Seewasser-Messungen
- Farbstoff m-Kresolpurpur

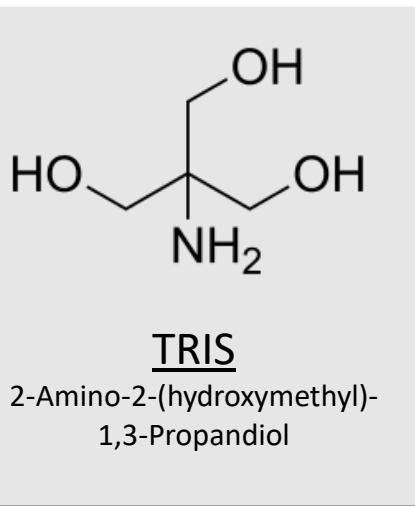


$$\text{pH} = f(S, T, R)$$



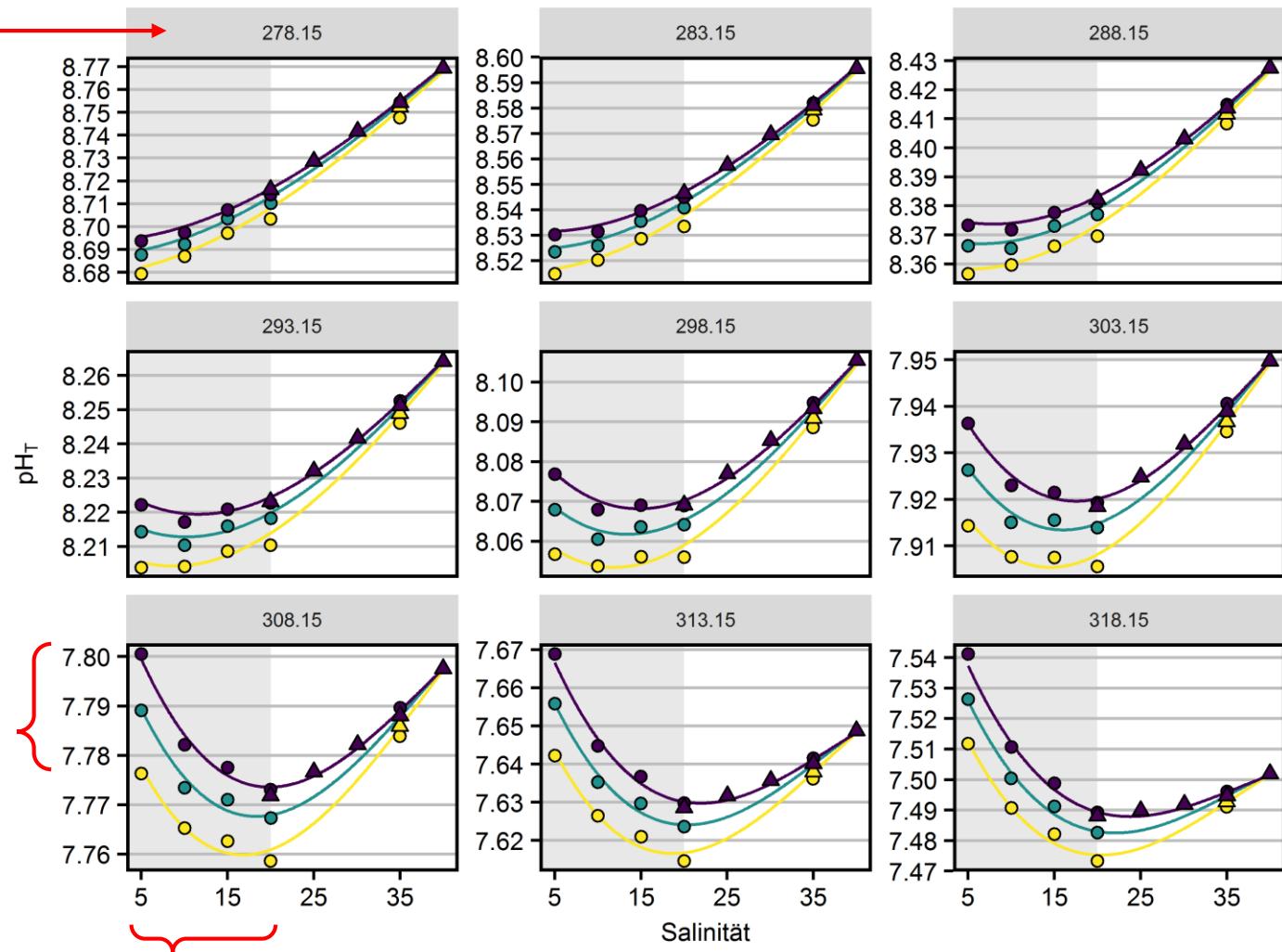
Keine Interferenzen durch gelöste organische Substanzen oder Schwefelwasserstoff

pH_T-Bestimmung von niedrig-salinen Pufferlösungen mit der Harned-Zelle



Temperatur
 $278.15 - 318.15 \text{ K}$
 $(5 - 45^\circ \text{C})$

TRIS-Molalität
 $0.01, 0.025, 0.04 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$



Salinität
 $5, 10, 15, 20, 35$

Studie

- △ DelValls & Dickson (1998)
- Müller et al. (in press)

$b_{\text{TRIS}/\text{TRISH}^+} (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$

- 0.01
- 0.025
- 0.04

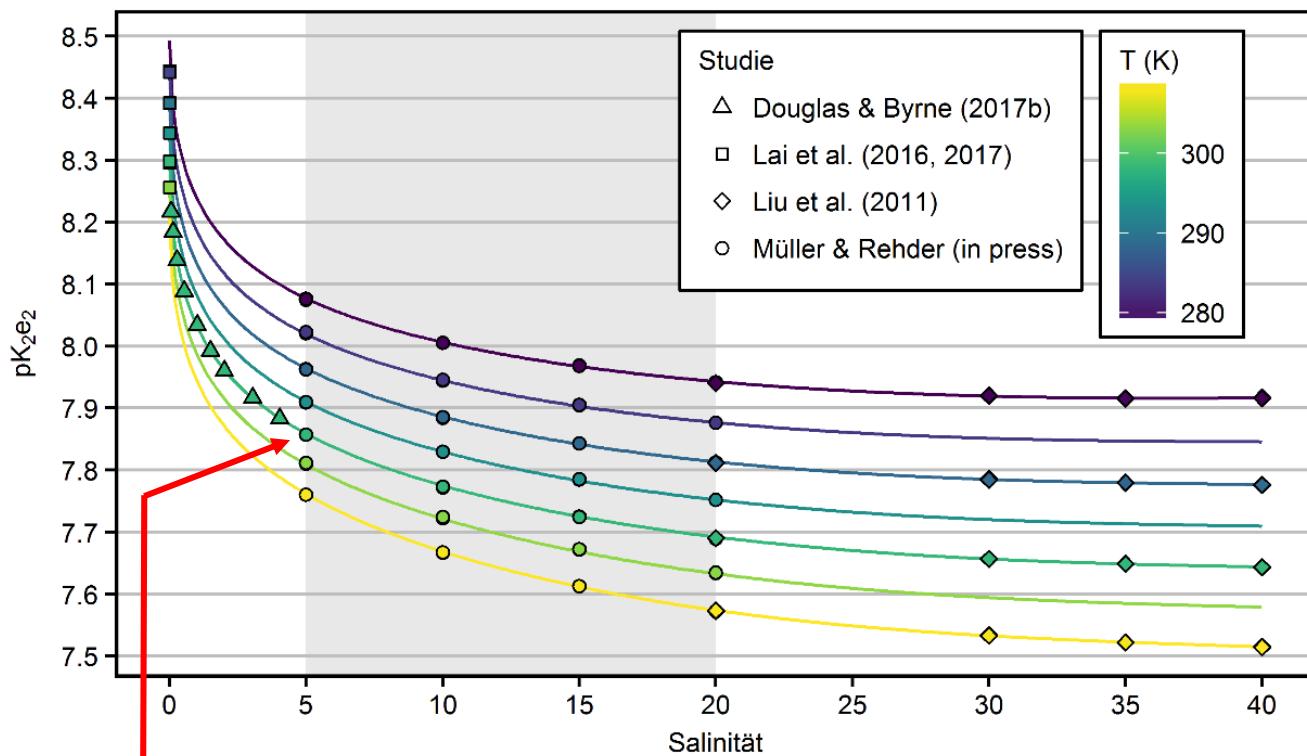
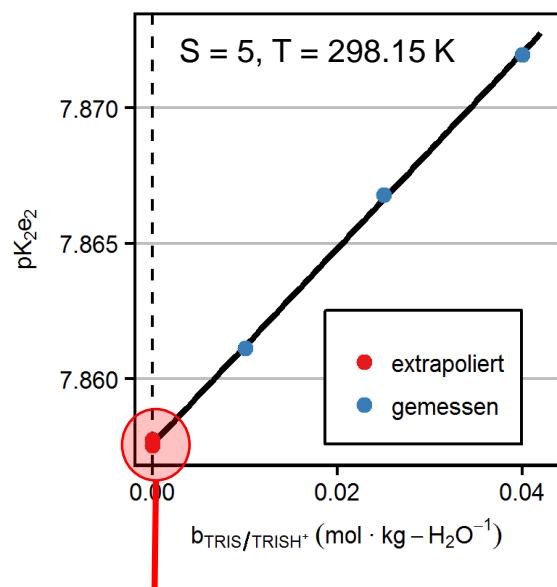
pK_2e_2 -Bestimmung von mCP im Brackwasserbereich

Spektrophotometrische Messungen

Salinität:
5, 10, 15, 20

Temperatur:
278.15 – 308.15 K
(5 – 35 °C)

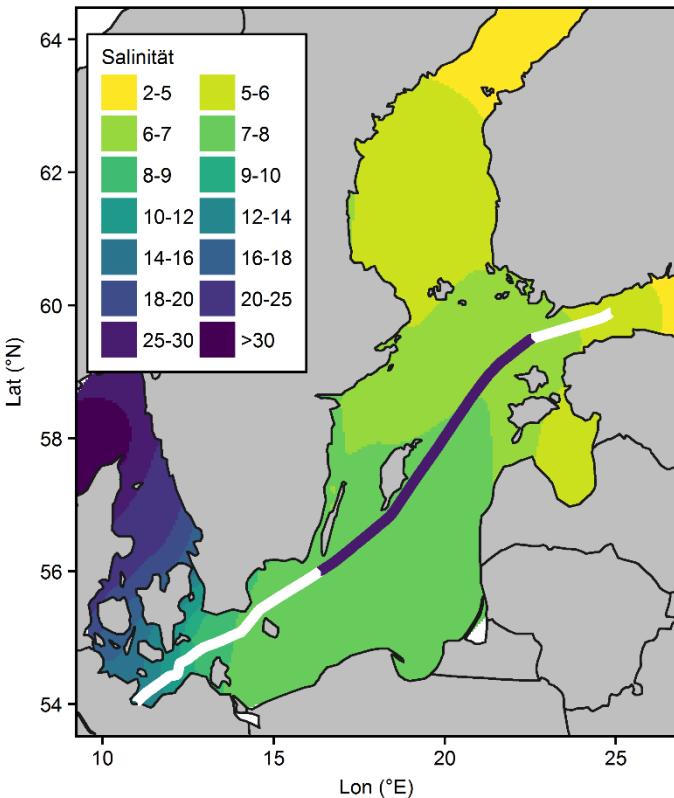
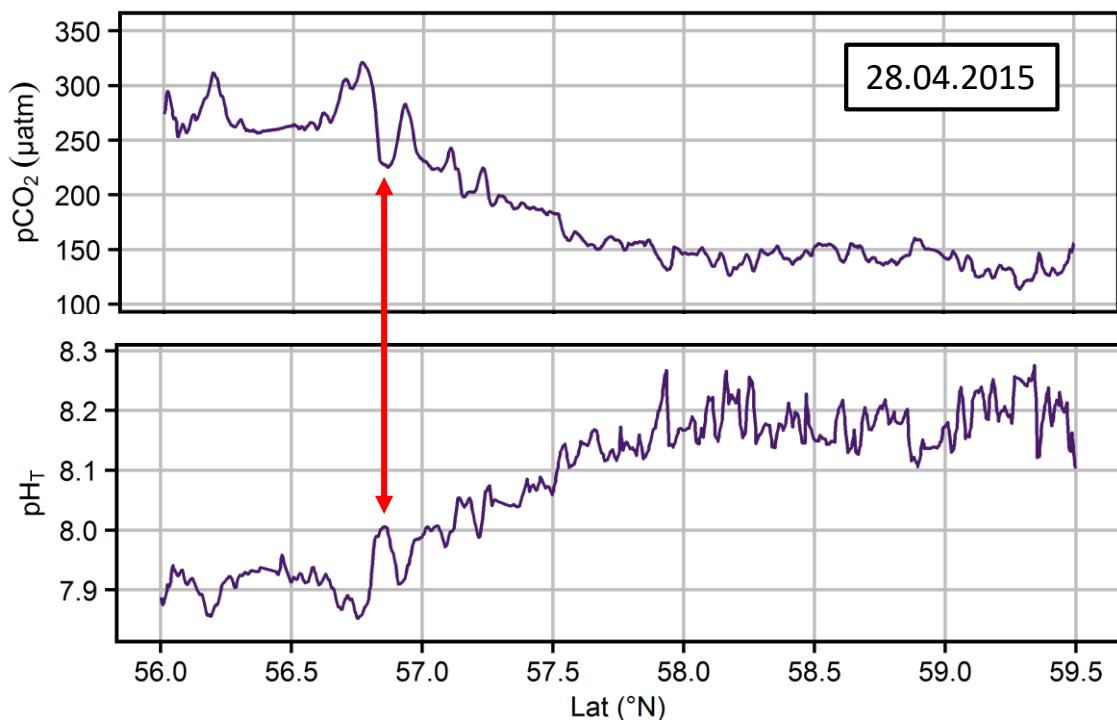
TRIS Molalität:
0.01, 0.025, 0.04 mol·kg⁻¹



Bedeutung der TRIS- und mCP-Charakterisierung

- Rückführbarkeit spektrophotometrischer Messungen auf TRIS pH-Puffer erweitert bis $S \geq 5$
- pK_2e_2 -Modell erlaubt hochgenaue pH-Messungen für $5 \leq S \leq 40$ und $5 \leq T \leq 35^\circ\text{C}$
- Für $S < 5$ weiterhin (konzeptionelle) Einschränkungen

Ausblick: Spektrophotometrische pH-Messungen im Einsatz



Vision

Automatisierte pH-Messungen
für ein beckenweites,
hochauflöstes
Versauerungs-Monitoring

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Besondere Dank gilt:

Gregor Rehder, Bernd Schneider, Stefan Otto und der gesamten AG Spurengase
Frank Bastkowski, Beatrice Sander, Steffen Seitz (PTB Braunschweig)
David Turner (University of Gothenburg)
Andrew Dickson (SCRIPPS)
Steffen Aßmann und Peer Fietzek (KM Contros)