

# Ozeanversauerung in der Ostsee

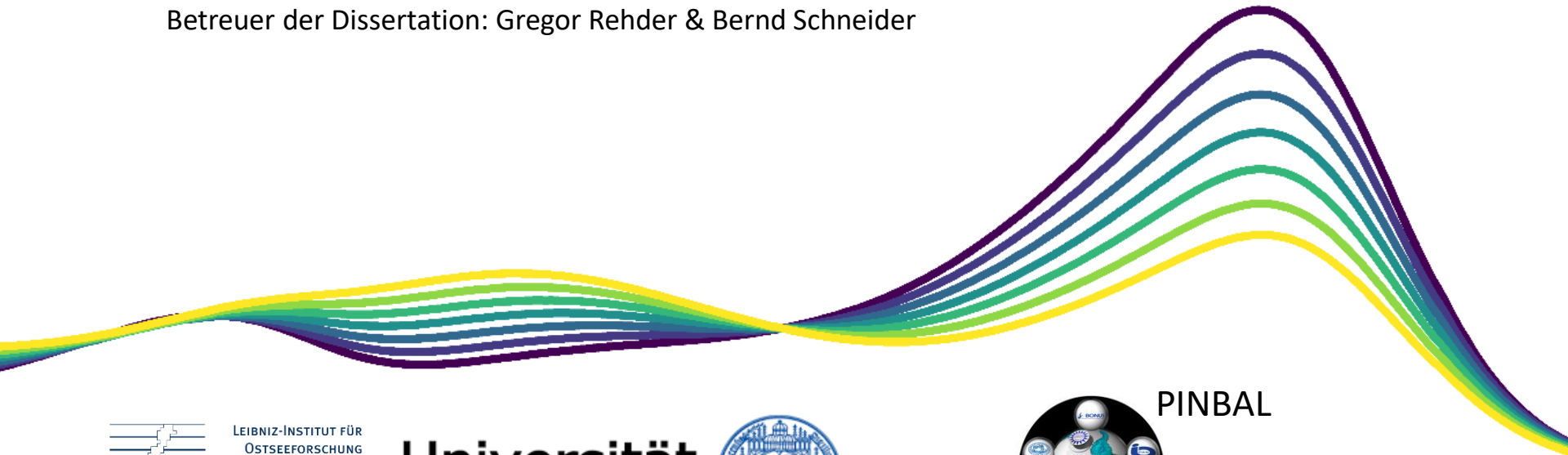
pH-Veränderungen mit neuer Messtechnik und Langzeit-Studien auf der Spur

Vortrag anlässlich der Verleihung des 9. BRIESE-Preises für Meeresforschung

Dr. Jens Daniel Müller

Februar 2019

Betreuer der Dissertation: Gregor Rehder & Bernd Schneider



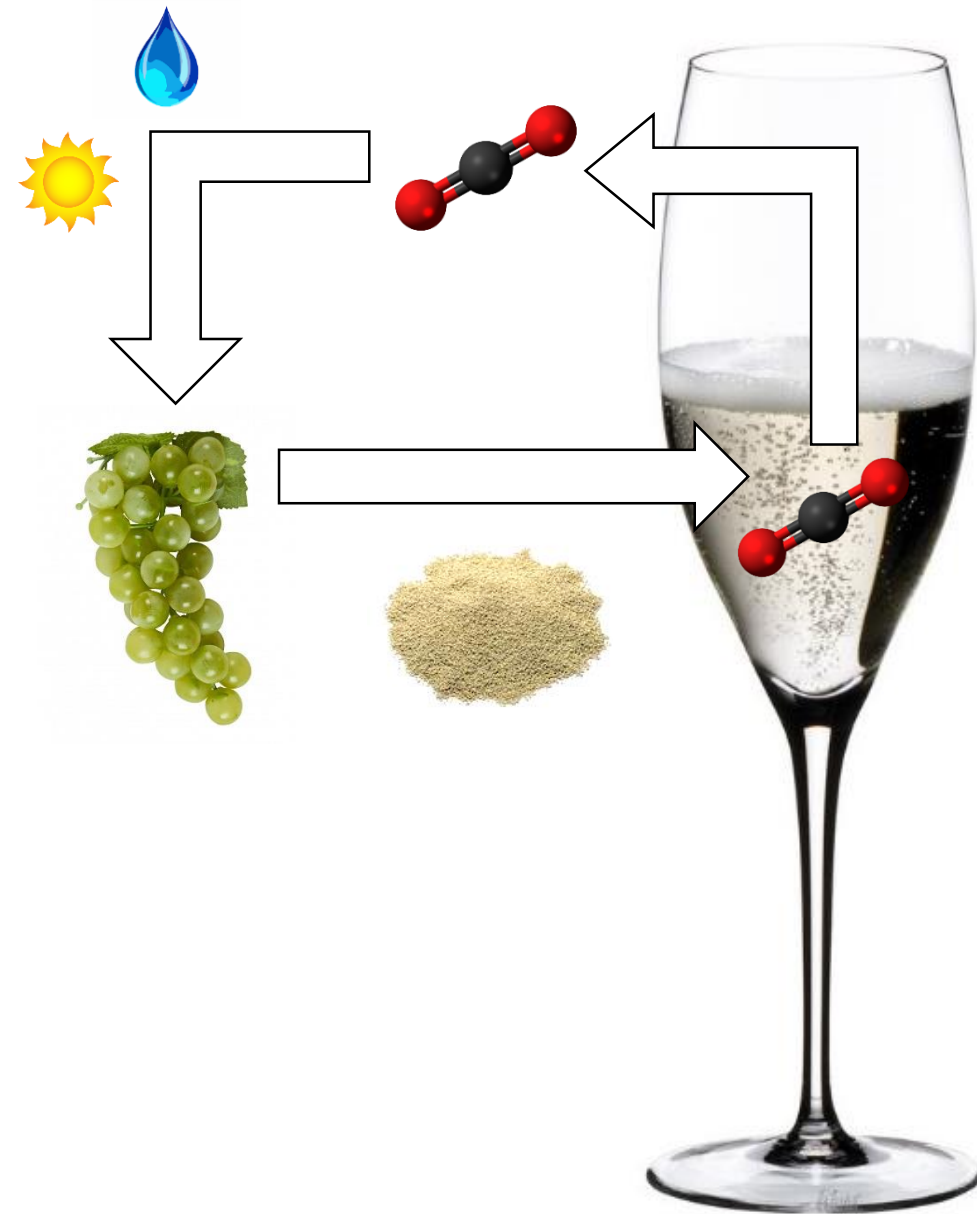
Universität  
Rostock



PINBAL

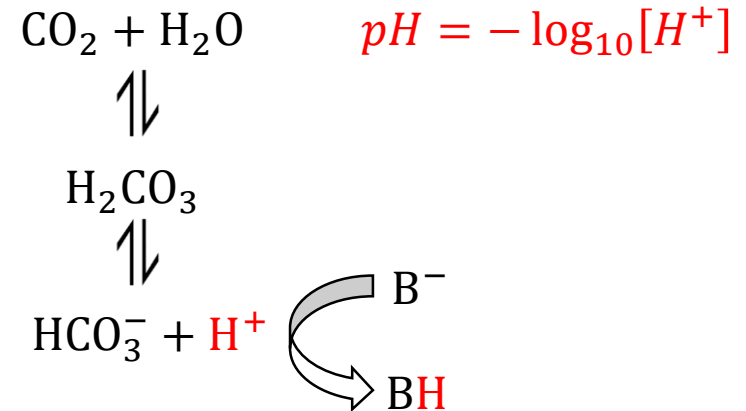


**BONUS**  
SCIENCE FOR A BETTER FUTURE OF THE BALTIC SEA REGION



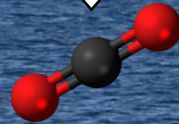
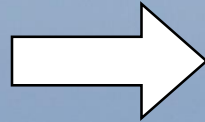
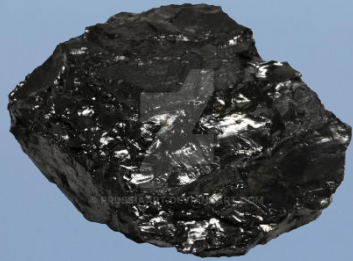
Gasaustausch entsprechend  
Partialdruckdifferenz

Kohlensäure-Gleichgewichte im wässrigen  
Medium



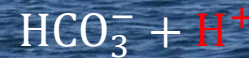
Alkalinität

- Protonenakzeptoren (B<sup>-</sup>)
- Erhöht pH-Wert und CO<sub>2</sub>-Aufnahme

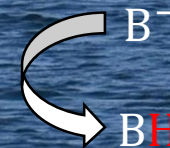


Gasaustausch entsprechend  
Partialdruckdifferenz

Kohlensäure-Gleichgewichte im wässrigen  
Medium



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



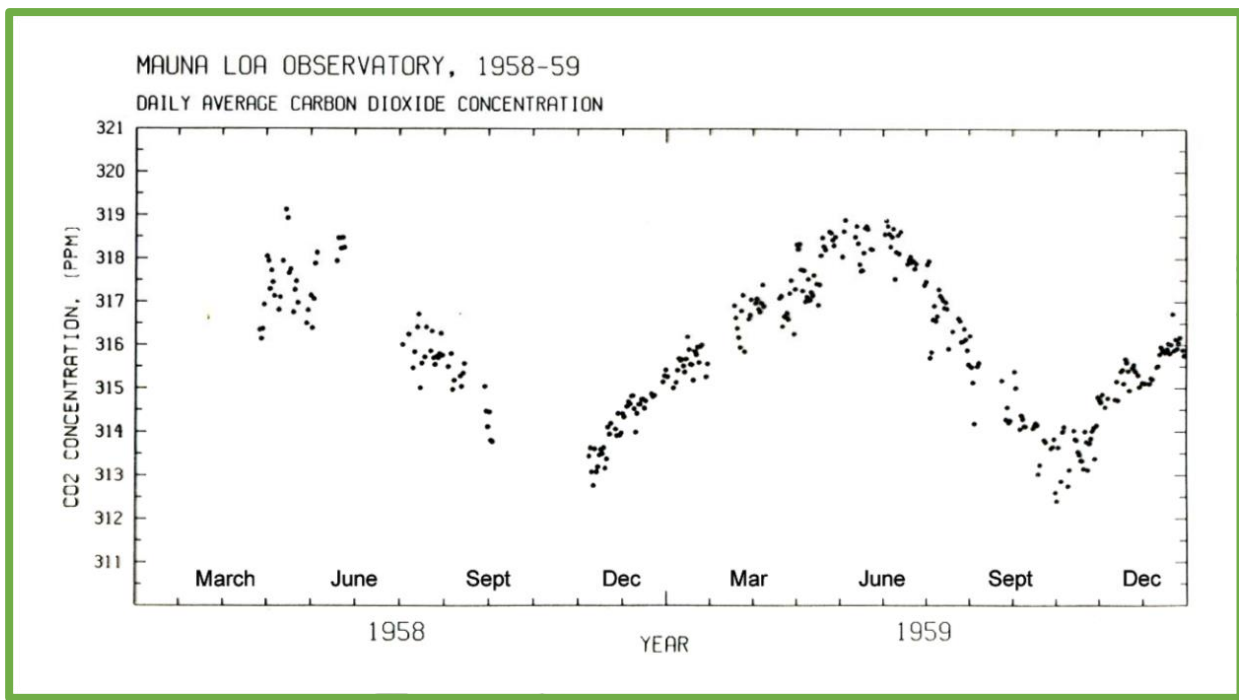
Alkalinität

- Protonenakzeptoren (B<sup>-</sup>)
- Erhöht pH-Wert und CO<sub>2</sub>-Aufnahme

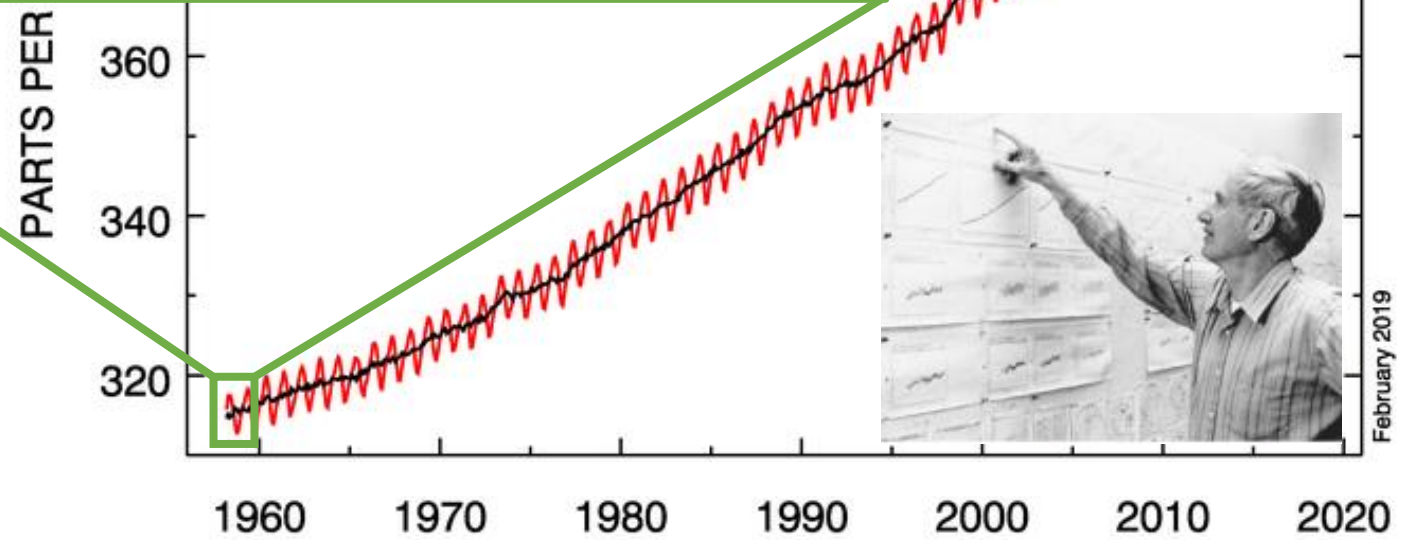


Mauna Loa

# Keeling-Kurve: Globaler CO<sub>2</sub>-Anstieg in der Atmosphäre



Mauna Loa Observatory



# Anthropogene Kohlenstoff-Flüsse

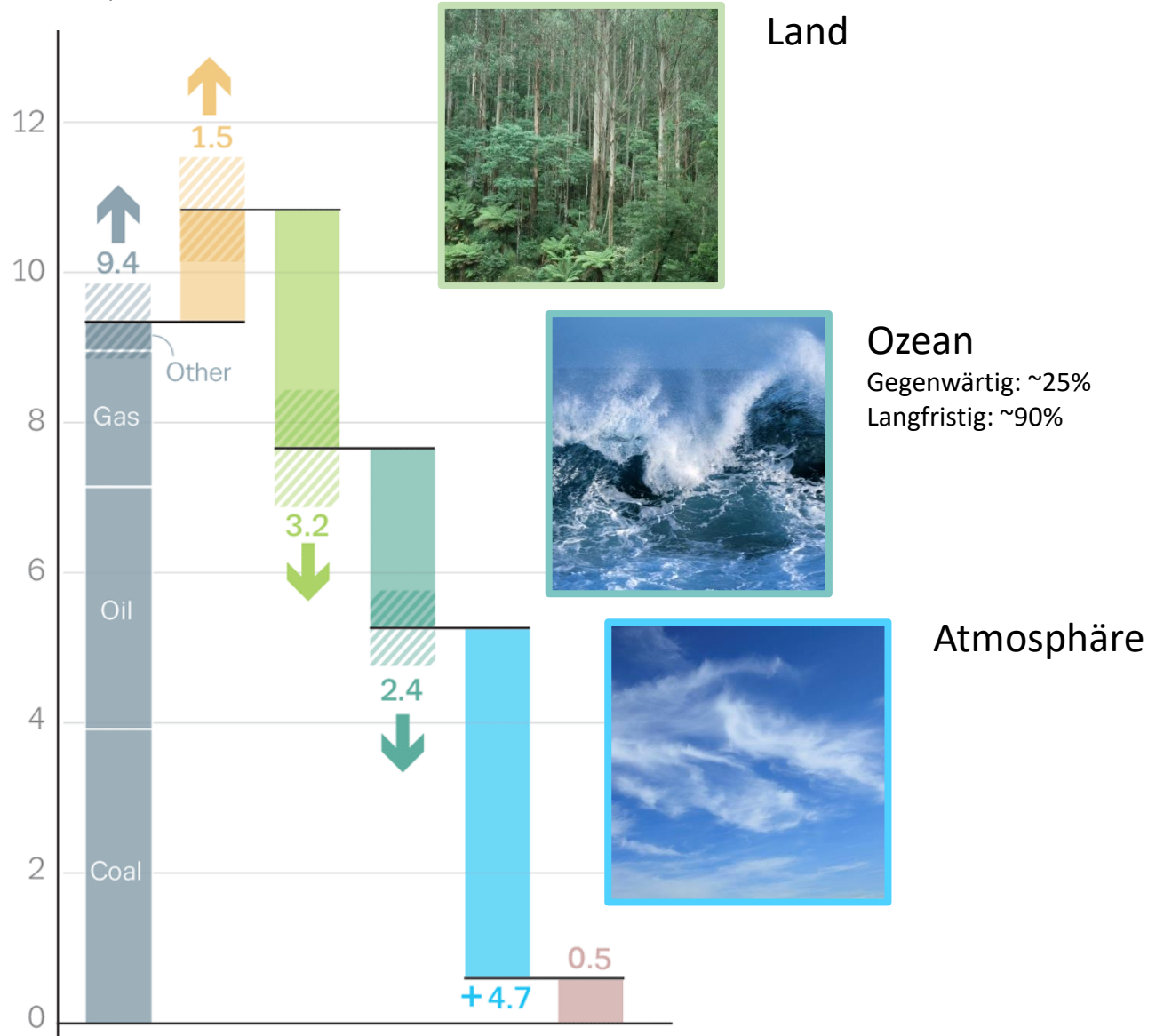
## Veränderte Landnutzung



## Verbrennung fossiler Energieträger



Mittlere Flüsse 2008-2017  
GtC / Jahr



Land

Ozean

Gegenwärtig: ~25%  
Langfristig: ~90%

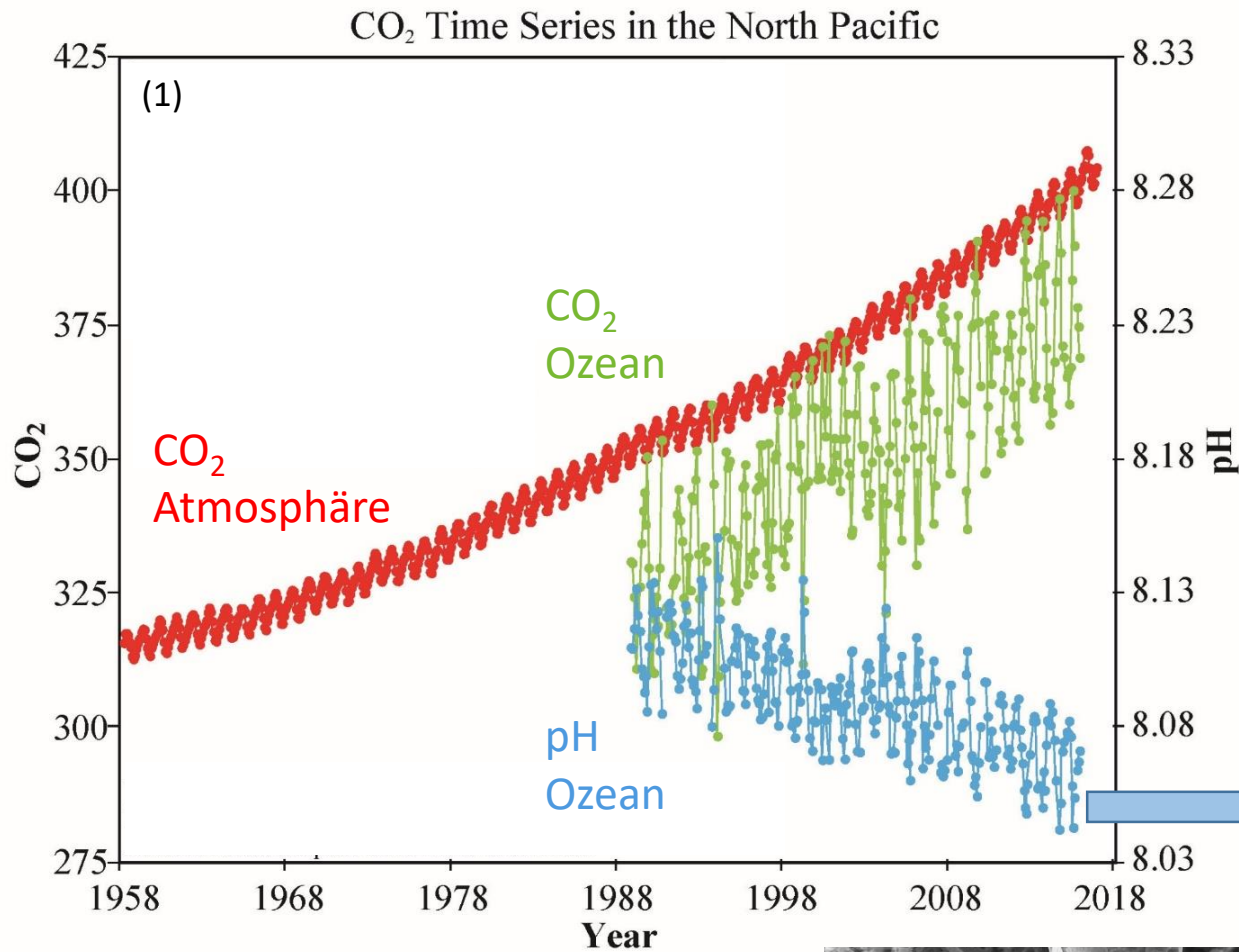
Atmosphäre



Ahloa

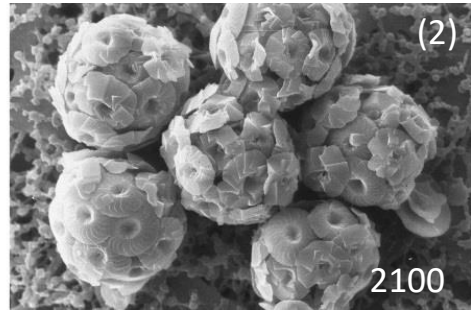
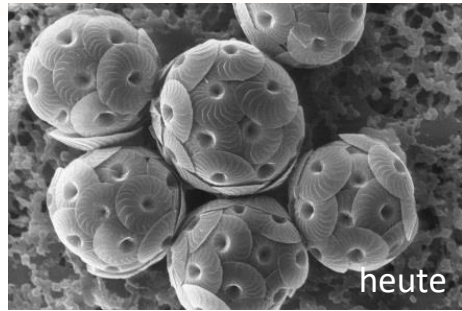
Mauna Loa

# Ozeanversauerung: Die globale Perspektive



- Direkte Korrelation CO<sub>2</sub>-Anstieg und pH-Verringerung
- Entspricht theoretischer Erwartung
- Ursache: Alkalinität nahezu unverändert

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

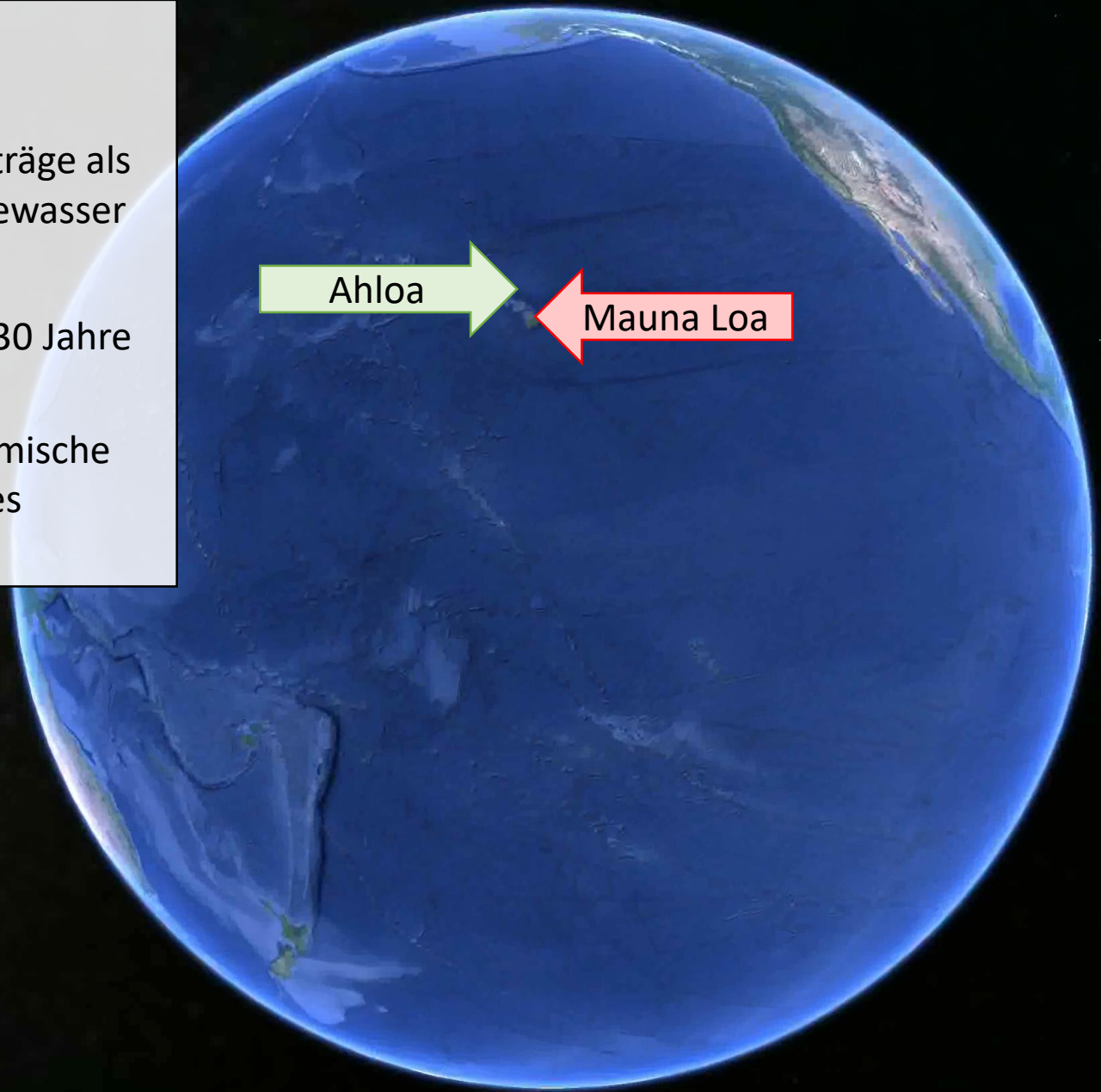


<sup>1</sup>Dore et al. (2009) | <sup>2</sup>Riebesell et al. (2000)

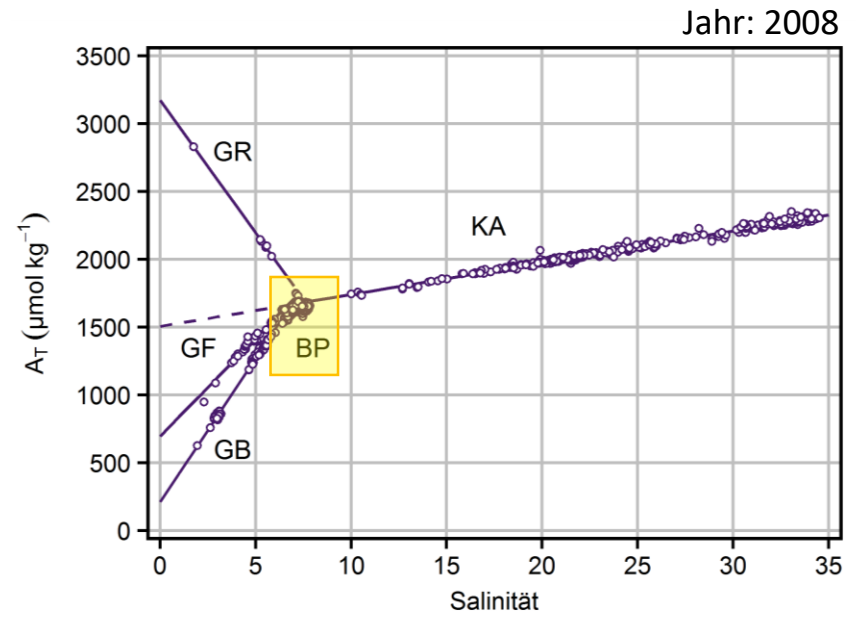
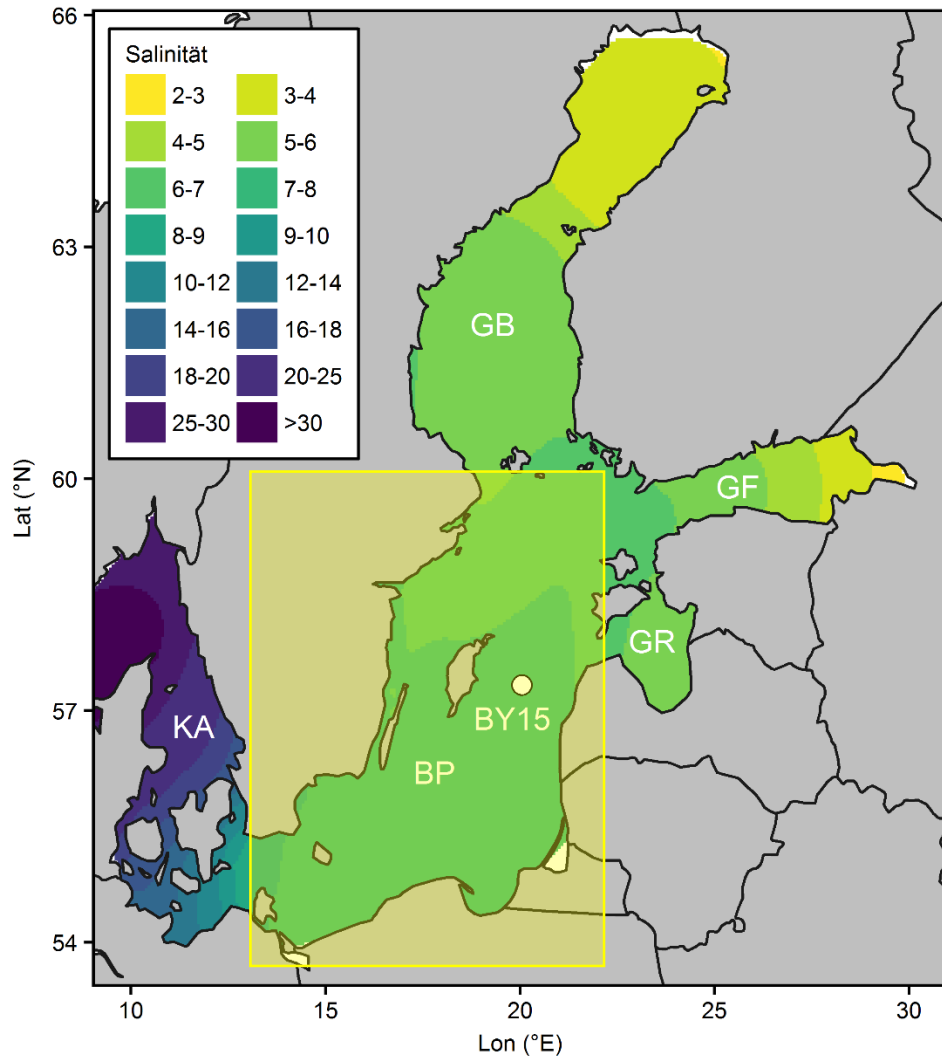


## Steckbrief Ostsee

- 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

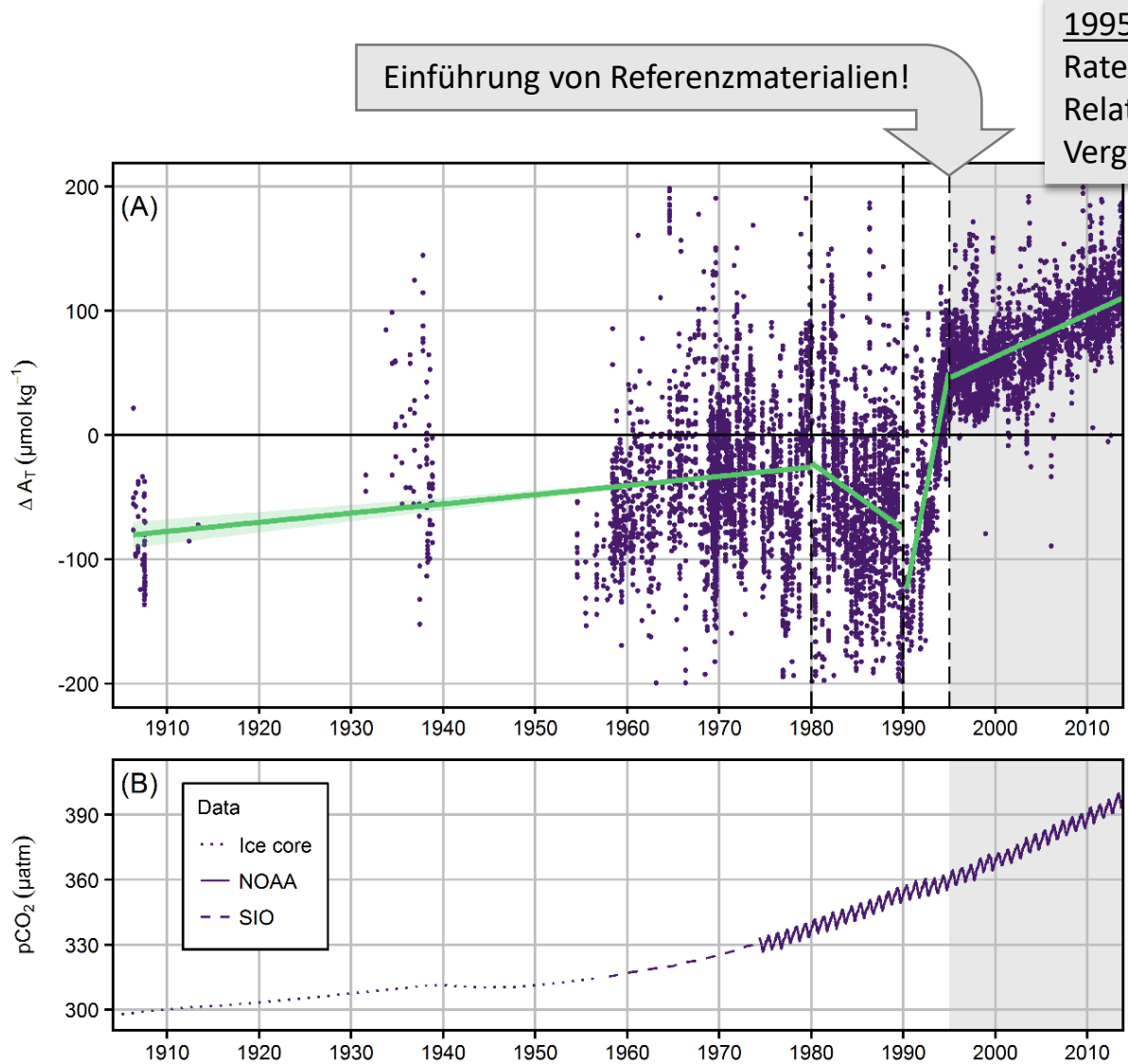
Ändert sich die Alkalinität auf Zeitskalen der Ozeanversauerung?

### Kompilierter Alkalinitäts-Datensatz<sup>1-3</sup>

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

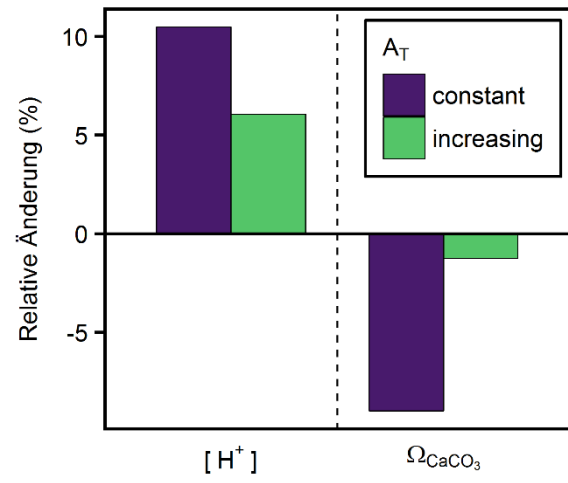
<sup>1</sup>Hjalmarsson et al. (2008) | <sup>2</sup>SHARK data base (2015) | <sup>3</sup>M. Pertilla (pers. comm.)

# Alkalinitätsentwicklung in der zentralen Ostsee



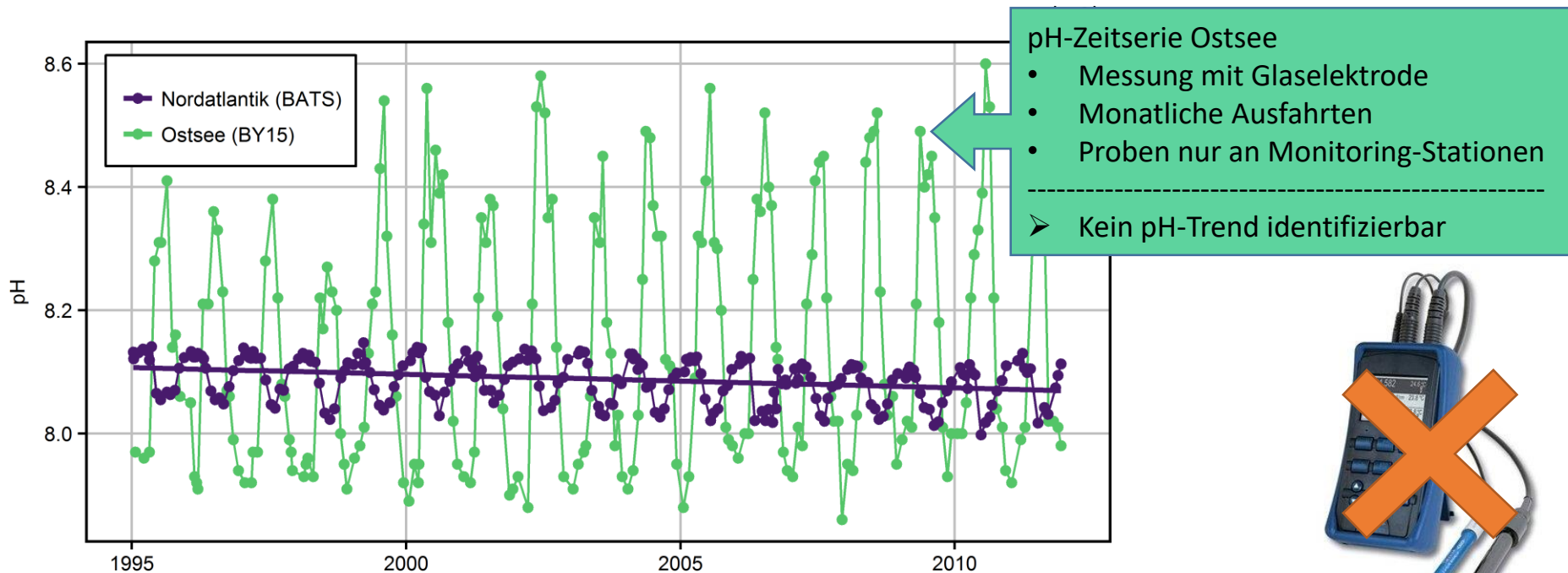
Einführung von Referenzmaterialien!

**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  
 $\text{CO}_2$ -Aufnahme entgegen!

# pH Variabilität: Vergleich Nordatlantik (BATS<sup>1</sup>) und Ostsee (BY15<sup>2</sup>)



## Fazit Ostsee

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

➤ **Zeitlich und räumlich hochaufgelöste, genaue pH-Messungen erforderlich**

1725

Louis Ferdinand Comte  
de Marsilli



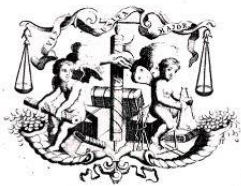
HISTOIRE  
PHYSIQUE  
DE LA MER.

Ouvrage enrichi de figures  
dessinées d'après le Naturel.

PAR

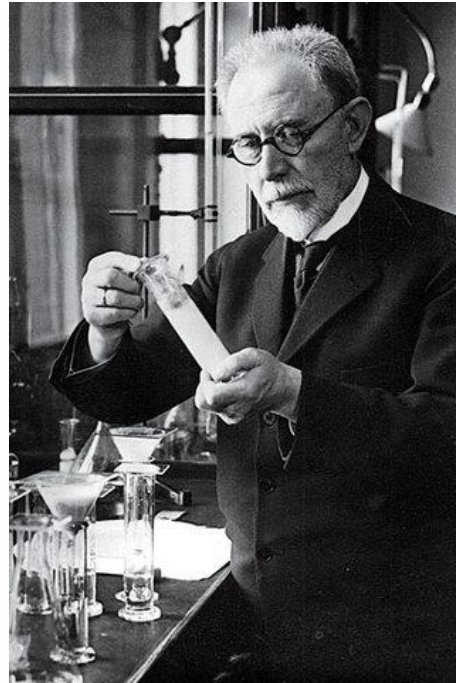
LOUIS FERDINAND  
COMTE DE MARSILLI,

MEMBRE DE L'ACADEMIE ROYALE DES  
SCIENCES DE PARIS.



A AMSTERDAM,  
Aux DEPENS DE LA COMPAGNIE.

M. DCC. XXV.



1909

Søren Sørensen  
Carlsberg Laboratorien  
Kopenhagen

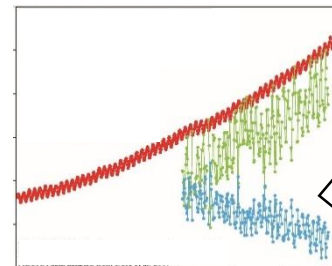
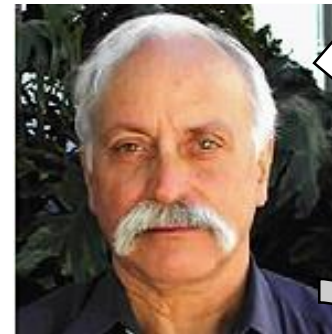
$$pH = -\log_{10}[H^+]$$

## Rückführbarkeitskette

A.G. Dickson



R.H. Byrne



1998

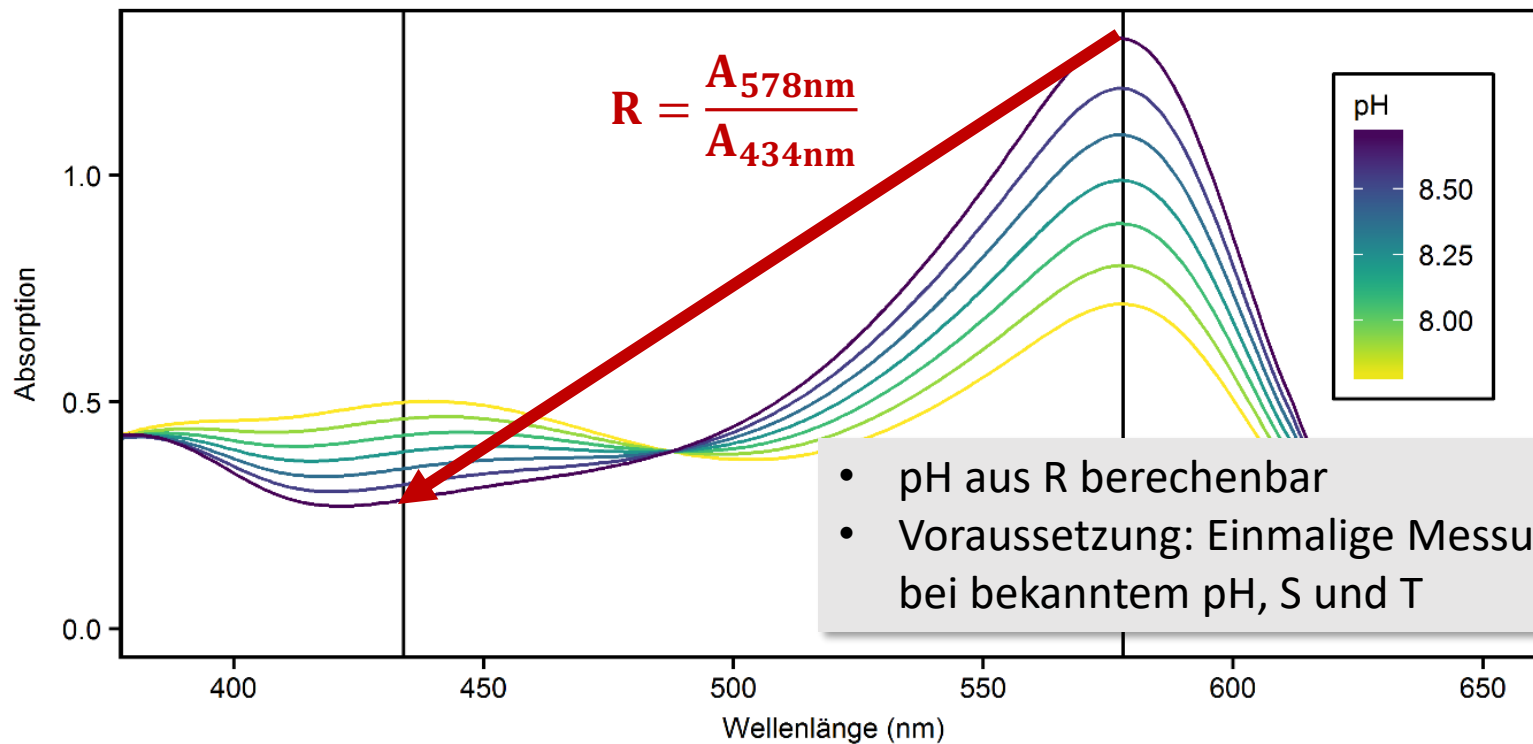
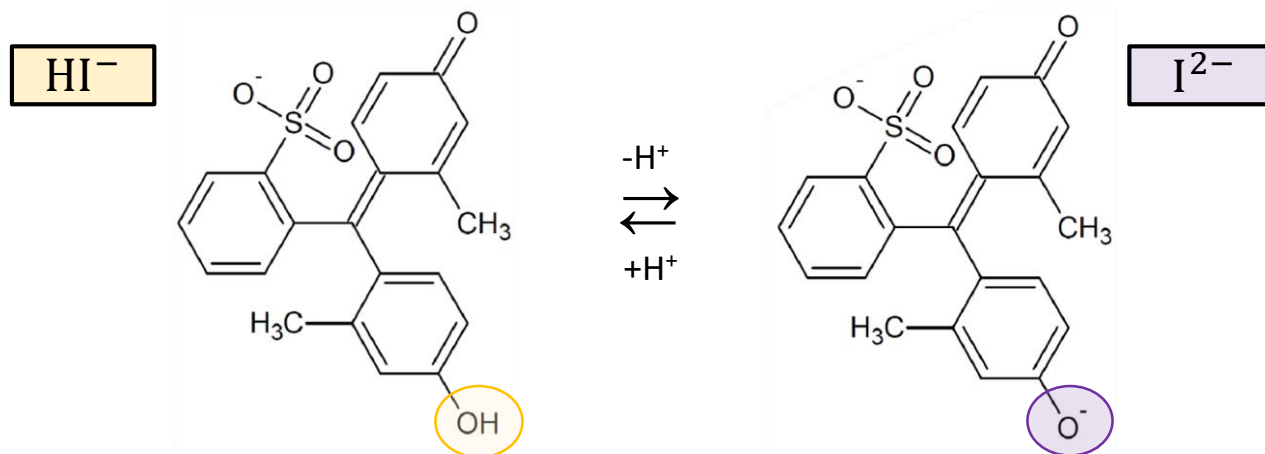
pH-Puffer



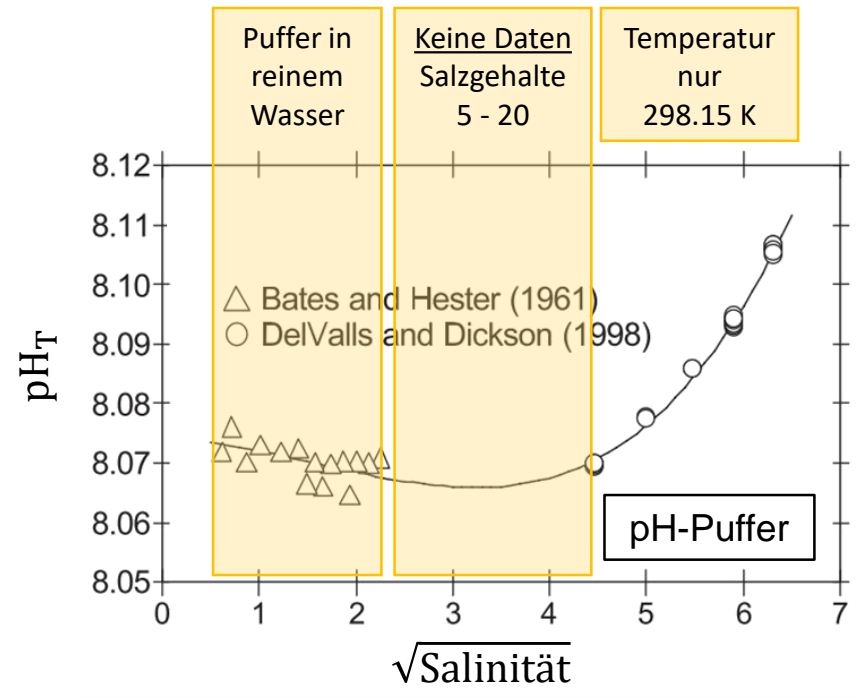
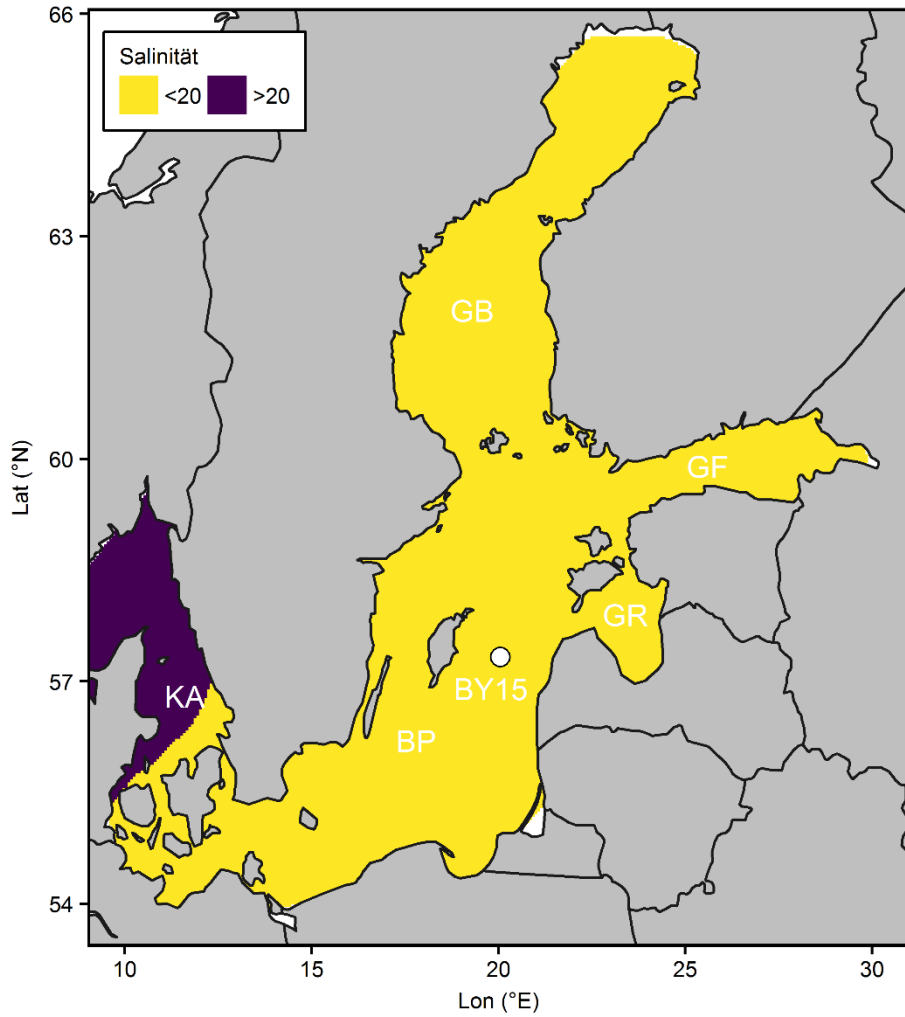
1993, 2011

Spekto-  
photometrische  
pH-Messung

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



# Probleme der Rückführbarkeit von pH-Messungen im Brackwasser

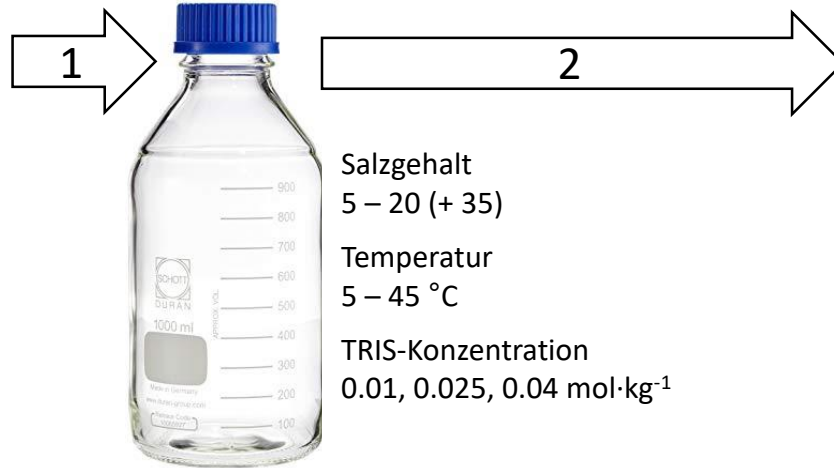


Interimslösung für Brackwasser



## Harned-Zelle (PTB)

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



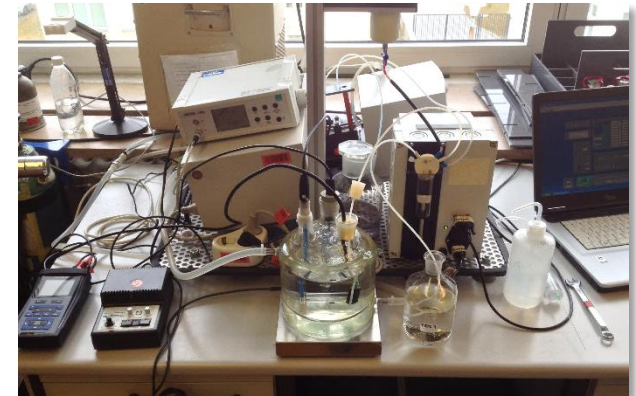
Salzgehalt  
5 – 20 (+ 35)

Temperatur  
5 – 45 °C

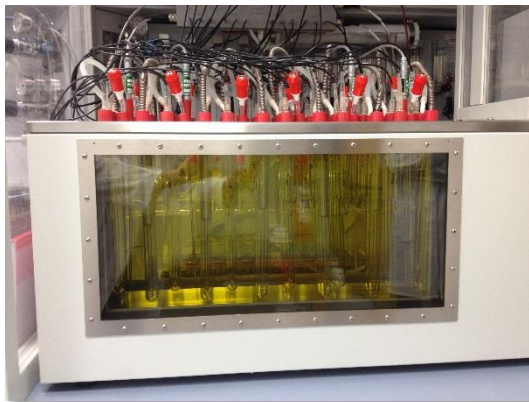
TRIS-Konzentration  
0.01, 0.025, 0.04 mol·kg<sup>-1</sup>

## Spektrophotometer (IOW)

- Reguläre Seewasser-Messungen
- Farbstoff m-Kresolpurpur



pH = f(S, T, R)

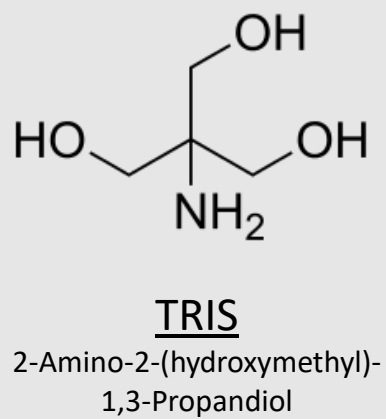


Keine Interferenzen durch gelöste organische Substanzen oder Schwefelwasserstoff

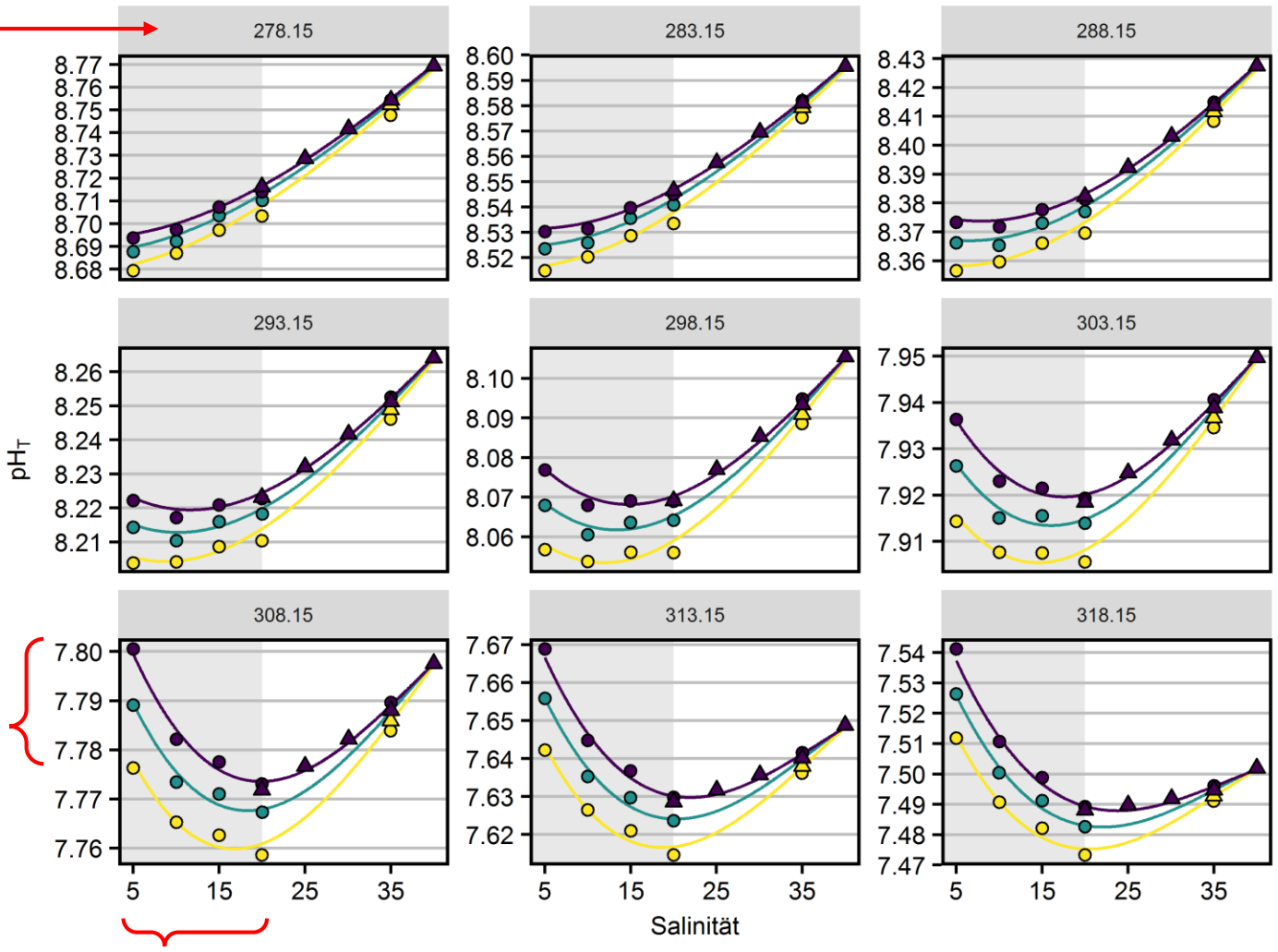


# pH<sub>T</sub>-Bestimmung von niedrig-salinen Pufferlösungen mit der Harned-Zelle

Temperatur  
278.15 – 318.15 K  
(5 – 45 °C)



TRIS-Molalität  
0.01, 0.025, 0.04 mol·kg<sup>-1</sup>



Salinität  
5, 10, 15, 20, 35

Studie

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

b<sub>TRIS/TRISH<sup>+</sup></sub> (mol · kg<sup>-1</sup>)

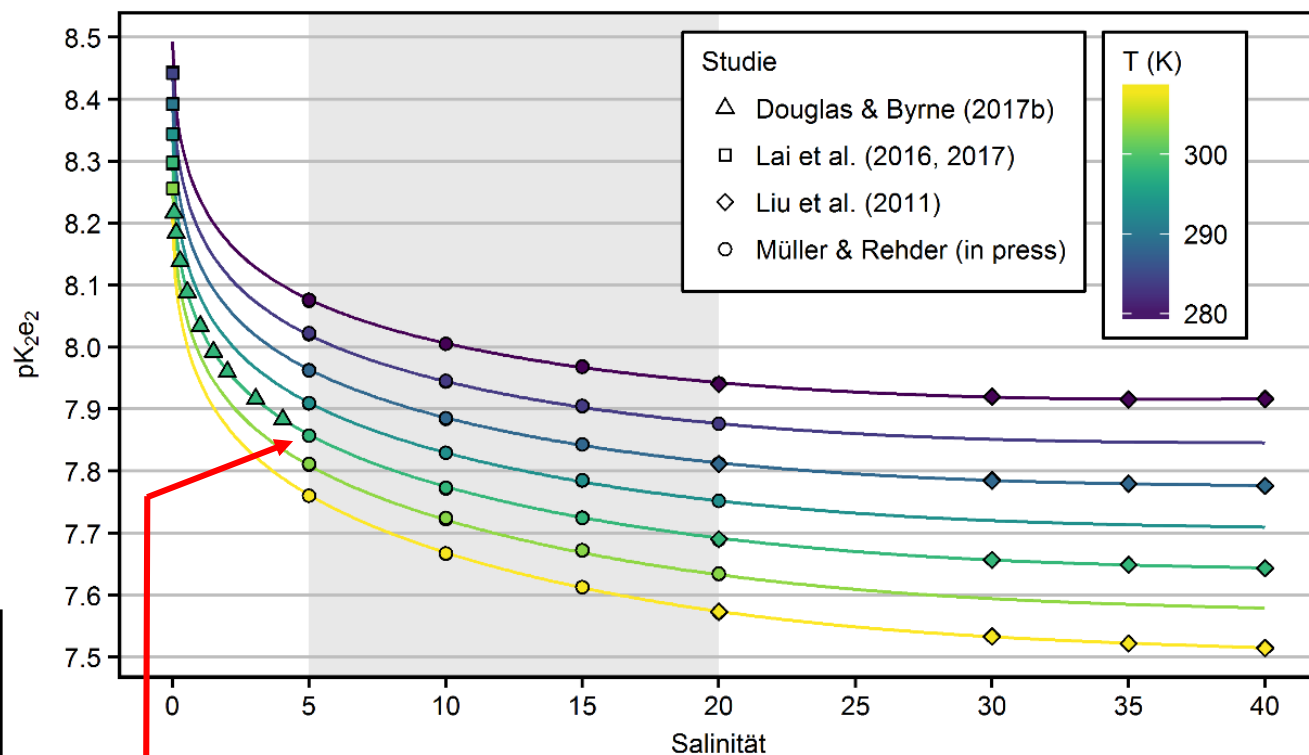
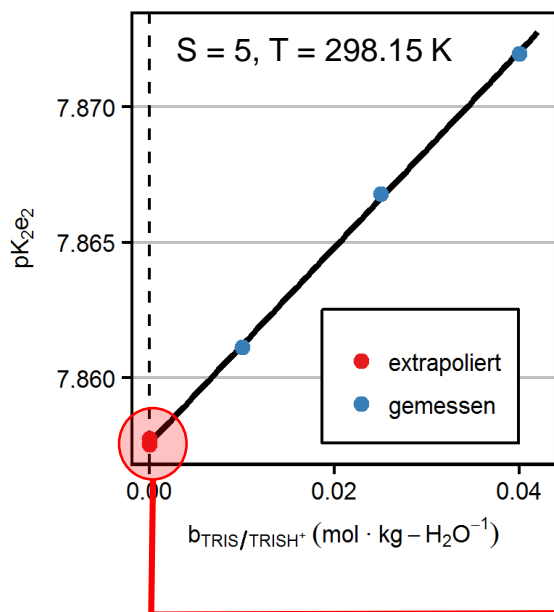
- 0.01
- 0.025
- 0.04

## Spektrophotometrische Messungen

Salinität:  
5, 10, 15, 20

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

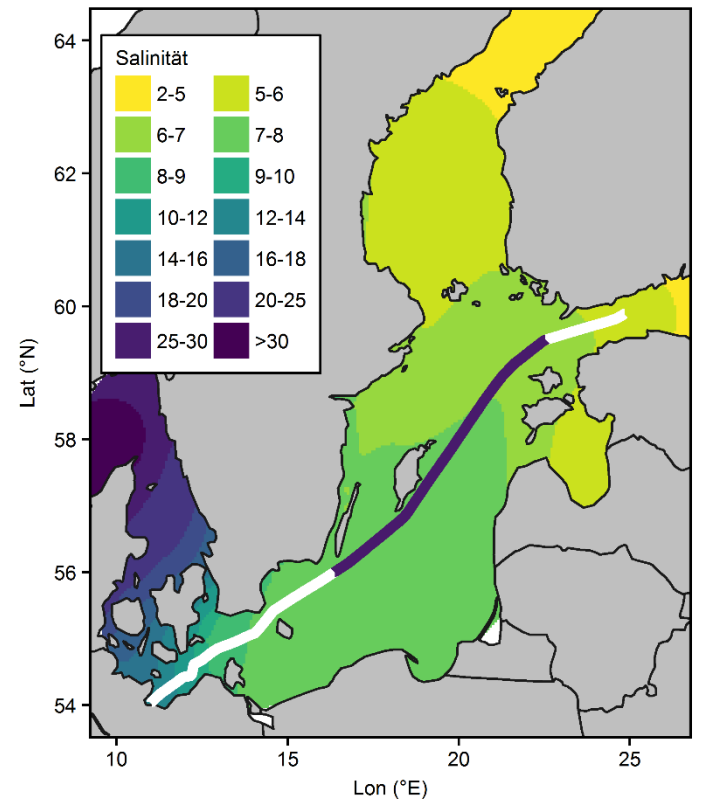
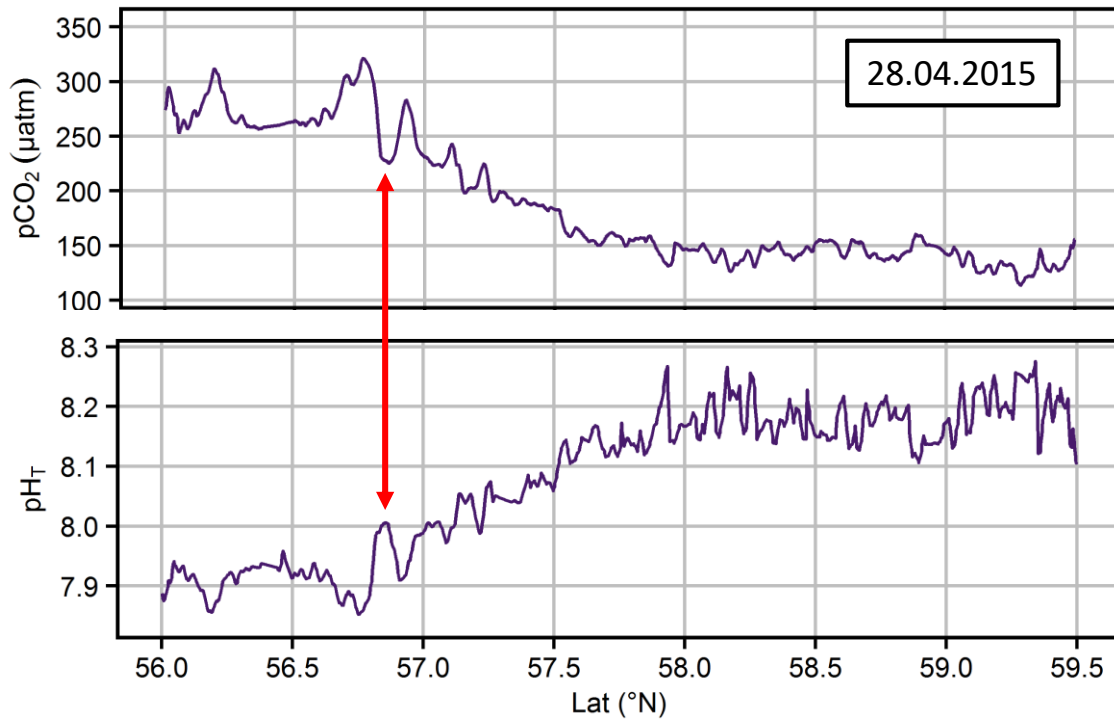
TRIS Molalität:  
0.01, 0.025, 0.04 mol·kg<sup>-1</sup>



## Bedeutung der TRIS- und mCP-Charakterisierung

- Rückführbarkeit spektrophotometrischer Messungen auf TRIS pH-Puffer erweitert bis  $S \geq 5$
- pK<sub>2e2</sub>-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,  
hochaufgelöstes  
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)