

Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth, Bundesrepublik Deutschland

Wie ändern sich pH-Werte im Regen- und Nebelwasser beim Abtrocknen auf Pflanzenoberflächen?

T. Frevert und O. Klemm

Mit 2 Abbildungen

Eingegangen am 5. Dezember 1983

Zusammenfassung

Nebel- und Regenwasserproben aus dem Frankenwald nahe Bad Steben (N-Bayern) wurden wöchentlich gesammelt und milde eingedampft. Dabei wurde die Änderung des pH-Wertes gemessen. Regenwasserproben mit anfänglichen pH-Werten um 4,3 zeigten pH-Wert-Erniedrigungen, die aufgrund entsprechender theoretischer Überlegungen bezüglich des Einflusses von Säurestärken und Volumeneinengung zu erwarten waren. Geringfügige Abweichungen hiervon wurden im Nebelwasser bei $\text{pH} < 4$ gefunden. Eine Regenwasserprobe mit anfänglich $\text{pH} = 5,7$ änderte ihren Wert nur um $-0,2$ Einheiten, was eine Säureanhydridentgasung (CO_2) vermuten läßt.

Im Hinblick auf säurebedingtes Waldsterben kann dabei folgendes festgestellt werden:

- pH-Werte am Einwirkungsort auf der Pflanze können wesentlich niedriger sein als im Regen- bzw. im Nebelwasser gemessen;
- Nadelbäume sollten gegenüber Laubbäumen in höherem Maße pH-Erniedrigungen ausgesetzt sein, da die Benetzungsfläche und die Benetzungsdicke ganzjährig größer sind;
- Trockenphasen im Anschluß an Niederschlagsereignisse sollten die Einwirkungszeit erniedrigter pH-Werte auf die Pflanze verlängern und damit die direkte Säureschädigung noch verstärken.

Summary

Will There Be a Drop in pH of Rain and Fog Water When Drying Up on Plants?

Samples of fog and rain water have been weekly collected near Bad Steben/Frankenwald Mountains (N-Bavaria) and evaporated while the corresponding pH-changes have been detected. Rain waters with initial pH's about 4.3 showed theoretical value depressions corresponding to the decreased sample volumes. The detected slopes of fog water pH's deviated slightly when below $\text{pH} = 4$ while still dropping until pH's below 2. In one rain water sample the initial pH of 5.7 dropped only for .2 units which fits well to the assumption of degassing action of CO_2 as the predominant gaseous acid component in

the solution. Considering forest dying as caused by impact of strong acid deposition, the results suggest that

- pH's on leaf surfaces may be much lower than in the original rain or fog waters
- coniferous trees should be more endangered by decreased pH's than deciduous trees because they usually have larger wetting surfaces and longer wetting times
- periods of dry weather after rainfall should enhance the pH-dependent damages.

1. Einleitung

Bei Mitteilungen über pH-Werte in Regen- und Nebelwasser (z.B. [1, 2, 3]) wird allenfalls qualitativ angegeben, in welchem Ausmaß sich pH-Werte bei Abtrocknen des Niederschlagswassers auf Pflanzenoberflächen ändern können.

Nimmt man z.B. eine anfänglich 2 mm dicke Benetzungsschicht an, die während einer anschließenden Trockenphase auf 2 μm eingeeengt wird, so ergibt sich eine Konzentrationserhöhung um den Faktor 1000. Bei Nadelbäumen können dabei sicherlich höhere Volumeneinengungen auftreten als bei Laubbäumen, da die Benetzungsoberfläche bei ersteren durch die vernetzte Anordnung der Nadeln meistens größer sein wird.

Sind im Benetzungswasser Säuren unterschiedlicher Stärke (pK_a -Werte) als auch unterschiedlicher Flüchtigkeit (Fugazitäten) ihrer Anhydride (Sauerstoffsäuren) bzw. ihrer protonierten Spezies (Halogenwasserstoffsäuren) anwesend, so ist eine unterschiedlich starke pH-Wert-Erniedrigung zu erwarten:

Starke *und* schwache Säuren mit schwer flüchtigen Anhydriden (z.B. H_2SO_4 , viele organische Säuren) werden bei Volumeneinengung als Folge der Säurekonzentrierung pH-Werte bis nahe 0 verwirklichen können, die Lösung wird also nicht oder nur ganz geringfügig durch das gasförmige Entweichen von Säureanhydriden bzw. protonierten Säurespezies entlastet. Man kann dies anhand des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes zeigen, wenn man das Massenwirkungsgesetz der Säuredissoziation (Protolyse) über den Protolysegrad α beschreibt:

$${}^c K_a = \frac{\alpha C_{\text{HX}} \cdot \alpha C_{\text{HX}}}{(1 - \alpha) C_{\text{HX}}} \quad , \quad (1)$$

wobei ${}^c K_a$ = Protolysenkonstante (bezogen auf Konzentrationen und gegebene Temperatur) der Säure HX, α = Protolysegrad, C_{HX} = Gesamtkonzentration der Säure HX in $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Bei Volumeneinengung wird C_{HX} entsprechend $C_{\text{HX}} = \frac{\text{mol HX}}{V}$ ansteigen, wodurch die vereinfachende Bedingung $C_{\text{HX}} > {}^c K_a$ und damit $\alpha \ll 1$ angenommen werden darf. Für den Protolysegrad α gilt dann

$$\alpha = \sqrt{\frac{{}^c K_a}{C_{\text{HX}}}} \quad . \quad (2)$$

Ist HX die stärkste (und damit pH-Wert regulierende) Säure in der Lösung, so gilt nach Gl. (1) $[10^{-\text{pH}}] \simeq [X^-]$ und $[X^-] = \alpha C_{\text{HX}}$, wobei $[10^{-\text{pH}}]$ der Hydroniumionenkonzentration $[H_3O^+]$ entspricht. Mit Gl. (2) folgt

$$[10^{-\text{pH}}] \simeq \sqrt{\frac{{}^c K_a}{C_{\text{HX}}}} \cdot C_{\text{HX}} .$$

Steigende HX-Konzentrationen führen also zu einem Anstieg von $[10^{-\text{pH}}]$, d.h. zur pH-Wert-Erniedrigung, da C_{HX} rascher ansteigt als $\sqrt{{}^c K_a/C_{\text{HX}}}$.

Tabelle 1. $p^c K_a$ -Werte und Anhydridsiedepunkte von Mineralsäuren (aus [5]), die als potentielle Säurebildner im Benetzungswasser auftreten können

Säure	$p^c K_a$ ¹	Siedepunkte des Anhydrids (bzw. der protonierten Säure), °C
H ₂ CO ₃ *	6,4	- 78,2
H ₂ SO ₃	1,8	- 10,0
H ₂ SO ₄	-3,0	330,0
HNO ₂	3,2	-151,7
HNO ₃	-1,3	32,4
HCl	-7,0	- 84,8
H ₂ O	15,74	100,0

¹ 25 °C, $I > 0$ (vgl. [4]).

bei ansteigendem C_{HX} abfällt. Nimmt man eine beliebig große Volumeneinengung an, wird daher der unterschiedliche Protolysegrad starker und schwacher Säuren letztlich keine Auswirkung mehr auf die pH-Wert-Erniedrigung haben. Anders bei mäßig starken oder schwachen Säuren ($p^c K_a$ -Werte $\geq -1,74$), deren Säureanhydride oder protonierte Spezies so hohe Dampfdrucke haben, daß sie sich bei durchschnittlichen Außentemperaturen und entsprechender Volumeneinengung verflüchtigen können. Dieser Vorgang wird allerdings erst einsetzen, wenn die Säure überwiegend in ihrer protonierten und nicht-ionischen Spezies vorliegt, d.h. bei pH-Werten entsprechend $p^c K_{a,1} - 2$ (bei diesem pH-Wert sind 99% von C_{HX} protoniert). Wie weit dieser pH-Wert unterschritten werden kann, hängt dann nur (Gleichgewicht vorausgesetzt) von der Temperatur sowie dem Partialdruck des betreffenden Säureanhydrids bzw. der betreffenden protonierten Spezies in der umgebenden Atmosphäre ab. In Tabelle 1 sind $p^c K_a$ -Werte (25 °C) und Anhydridsiedepunkte von Mineralsäuren zusammengestellt, die als wichtige potentielle Säurebildner im Benetzungswasser auftreten können (z.B. [1]). Säuren mit positiven $p^c K_a$ -Werten und möglichst niedrigem Siede-

punkt des Anhydrids (wie beispielsweise H_2CO_3^*) sollten daher nur geringfügige, Säuren wie H_2SO_4 dagegen erhebliche pH-Erniedrigungen bei ihrer Konzentrierung durch Volumeneinengung hervorrufen. So läßt sich näherungsweise der minimale pH-Wert einer Lösung, die nur Kohlensäure (H_2CO_3^*) enthält, wie folgt berechnen

$$\text{pH} \approx \frac{p^{\circ}K_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} - \lg [23 \cdot \gamma P_{\text{CO}_2} / 1013 \cdot 1,97]}{2},$$

wobei $p^{\circ}K_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}$ = neg. dek. Logarithmus der ersten Dissoziationskonstante von Kohlensäure ($\text{CO}_2 \cdot \text{aq} + \text{H}_2\text{CO}_3$), 23 = Umrechnungskoeffizient von $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ nach $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, γ = Bunsenkoeffizient von Kohlensäure [4], P_{CO_2} = CO_2 -Partialdruck der Atmosphäre, P_b = barometrischer Außendruck (mbar), $P_{\text{H}_2\text{O}}$ = Wasserdampfdruck (mbar), 1,97 = Umrechnungskoeffizient $\text{ml} \cdot \text{l}^{-1}$ nach $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Spätestens bei Erreichen von $P_{\text{CO}_2} = 0,00033 (P_b - P_{\text{H}_2\text{O}})$ wird die im Wasser gelöste Kohlensäure entweichen und daher keine weitere pH-Absenkung infolge zunehmender Konzentrationserhöhung von H_2CO_3^* durch Volumeneinengung mehr stattfinden.

Bei Außendruck von 1013 mbar und einer Außentemperatur von 25° bzw. 5°C können somit die pH-Werte von 4,1 bzw. 4,0 nicht unterschritten werden.

Es besteht kein Zweifel darüber, daß sowohl Regen- aber insbesondere Nebelwasser neben ansäuernden Inhaltsstoffen auch Neutralsalze wie NaCl, Na_2SO_4 u.a. enthält. Da das Anion solcher Salze häufig konjugierte Base sehr starker Säuren ist, besteht die Frage, ob hierdurch bei Volumeneinengung des Niederschlagswassers eine zusätzliche pH-Wert-Erniedrigung zu erwarten ist.

Daß dies nicht der Fall ist, läßt sich leicht an der Protonenbedingung einer solchen Lösung erkennen. In Lösung sollen sich die Säure HX (z.B. H_2CO_3^*) und das Salz MeY (z.B. NaNO_3) befinden; es gilt

Elektroneutralitätsbedingung:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Me}^{n+}] = [\text{X}^-] + [\text{Y}^{n-}] + [\text{OH}^-]$$

Massenbedingung für die Komponenten X^- und Me^{n+} :

$$C_{\text{X}^-} = [\text{X}^-] + [\text{HX}] \quad \text{und} \quad C_{\text{Me}^{n+}} = [\text{Me}^{n+}] + [\text{MeY}].$$

Die Protonenbedingung erhält man durch Kombination der Elektroneutralitäts- und Massenbedingungen:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + C_{\text{Me}^{n+}} - [\text{MeY}] = C_{\text{X}^-} - [\text{HX}] + [\text{Y}^{n-}] + [\text{OH}^-].$$

Gelangte Y^{n-} wie vorausgesetzt nur über MeY in die Lösung, folgt

$C_{\text{Me}^{n+}} - [\text{MeY}] = [\text{Y}^{n-}]$ oder $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HX}} - [\text{HX}] + [\text{OH}^-]$, d.h. das Hydroniumionen-, „Reservoir“ der Lösung, das zu pH-Wert-Erniedrigungen führen kann, ist unabhängig vom Eintrag an Neutralsalzen.

Werden basische Salze (z.B. Na_2CO_3) ins Niederschlagswasser eingetragen, so werden äquivalente Mengen der anwesenden Säuren neutralisiert. Verbleibt dennoch eine Restkonzentration nicht neutralisierter Säure, erfolgt bei Volumeneinengung eine pH-Wert-Erniedrigung in der beschriebenen Weise.

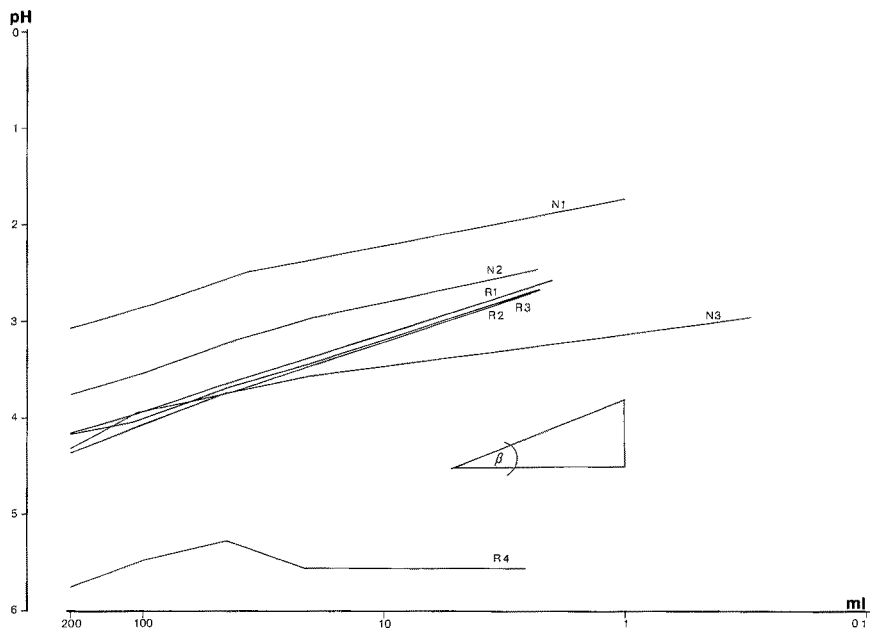


Abb. 1. pH-Wert-Änderung bei Volumeneinengung von Regenwasser (R1–R4) und Nebelwasser (N1–N3), Bad Steben, November 1982 – März 1983. β theoretischer Steilheitswinkel bei Anwesenheit nicht ausgasfähiger starker Säure / pH changes after successive evaporation of the solution of rain water (R1–R4) and fog water (N1–N3) samples. β theoretical slope if acid with low vapor pressure were present

Um die tatsächliche Relevanz der hier diskutierten theoretischen Überlegungen zu bestätigen, bedarf es experimenteller Untersuchungen sowohl über das Verhalten von Säuren und Salzen beim Vorgang der Volumeneinengung einer Lösung (über mögliche Aussalzeffekte wurde hier beispielsweise noch gar nicht gesprochen) als auch über das mögliche Ausmaß einer Volumeneinengung des Benetzungswassers auf der Pflanzenoberfläche. Über erste Ergebnisse entsprechender Volumeneinengungsversuche in Regen- und Nebelwasser wollen wir nachstehend berichten.

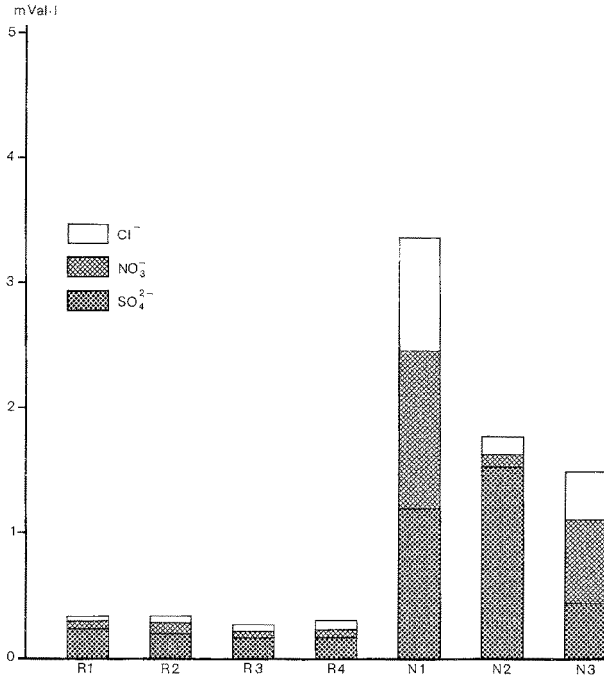


Abb. 2. Konzentrationen konjugierter Basen starker Säuren in Regenwasser (R1–R4) und Nebelwasser (N1–N3), Bad Steben, November 1982 – März 1983, zu Beginn des Volumeneinengungsversuchs / Concentrations of conjugate bases of strong acids in rain (R1–R4) and fog water (N1–N3) samples, prior to evaporation procedures

2. Probennahme und Versuchsdurchführung

Von Anfang November 1982 bis März 1983 wurden nordwestlich von Bad Steben am nordöstlichen Abfall des Frankenwaldes (Nordbayern) wöchentliche Sammelproben von Regen- und Nebelniederschlagswasser eingeholt und auf eine Reihe hydrochemischer Variablen hin analysiert [6].

Ein Teil der Proben wurde in 250-ml-Polyäthylenbechern in einem temperaturkonstanten Raum bei 30–60 °C eingedampft. Nach Einengung auf bestimmte Volumina wurde der pH-Wert mit einer Ingold-Einstab-Glas-elektrodenmeßkette bestimmt (Meßgerät WTW Digi 91 mit Temperaturkompensation über einen Pt-100-Temperaturfühler). Wir sind davon ausgegangen, daß Temperaturen dieser Größenordnung insbesondere bei starker Sonneneinstrahlung auf Blattoberflächen realistisch sind.

3. Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 sind die Ergebnisse der pH-Messungen zusammengefaßt. Die Regenproben R1–R3 zeigen das theoretisch vorhersagbare Verhalten bei Anwesenheit überwiegend starker Säuren (vgl. Steigungsdreieck). Der pH-Wert-Abfall der Nebelwasserproben weicht dagegen nach zwei-(N3) bis fünf-(N1)facher Einengung von der theoretischen Steilheit ab und wird flacher. Ein völlig abweichendes Verhalten zeigt die Regenprobe R4, die nach kurzem Abfall und Anstieg einen konstanten Wert zeigt. Extrapoliert man die pH-Geraden R1–R3 (Regenwasser) auf eine Volumeneinengung von 1:1000, so wird bei einem Ausgangs-pH-Wert von ca. 4,3 ein pH-Wert von 1,8 erreicht, d.h. eine pH-Absenkung von immerhin 2,5 Einheiten. Es findet also offenbar nur geringer Säureverlust statt. Die pH-Kurven der Nebelwasserproben sind wegen ihrer Steilheitsänderungen sinnvollerweise nicht extrapolierbar. Allerdings werden bei unseren Versuchen auch pH-Werte < 2 erreicht. Wir meinen, daß die Kurvenabflachung mit einem höheren relativen Anteil an Cl^- und NO_3^- in den Wasserproben zusammenhängen könnte (Abb. 2). Beim Einengen könnte daher ein Teil der gelösten Säure als HCl -Gas bzw. NO_2 entwichen sein. Besonders Augenmerk verdient die Regenwasserprobe R4. Der Kurvenverlauf entspricht genau dem oben beschriebenen Verhalten beim Einengen einer Lösung, die als Säurekomponente nur H_2CO_3^* bzw. eine leicht ausgasbare Säure enthält; nach kurzem pH-Abfall stabilisiert sich ein volumenunabhängiger pH-Wert. Geht man davon aus, daß Waldsterben durch erhöhten Gehalt an starken Säuren in Regen- oder Nebelwasser gefördert wird (z.B. [1]), erlauben unsere Versuchsergebnisse die in der Zusammenfassung angegebenen Schlüsse.

Literatur

1. Gesamtverband des deutschen Steinkohlebergbaus: Saurer Regen und Forstschäden. Essen, 1983.
2. Rehfuess, K. E.: Walderkrankungen und Immission — eine Zwischenbilanz. Allgemeine Forstzeitschrift 24, 601 (1983).
3. Teuchert, E., Teuchert, I.: Möglichkeiten der Anreicherung von Schwefelsäure in Baumkronen. Forstw. Cbl. 102, 181–186 (1983).
4. D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1967.
5. Weast, R. C., Astle, M. J. (Hrsg.): Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC-Press 1979.
6. Schrimppf, E., Klemm, O., Eiden, R., Frevert, T., Herrmann, R.: Anwendung eines Grunow-Nebelfängers zur Bestimmung von Schadstoffgehalten in Nebelniederschlägen. Staub — Reinhaltung d. Luft 44, 72–75 (1984).

Anschrift der Verfasser: Dr. T. Frevert und O. Klemm, Lehrstuhl für Hydrologie der Universität Bayreuth, Postfach 3008, D-8580 Bayreuth, Bundesrepublik Deutschland.