

R. RUDOLPH: Neue Nachweise seltener Libellen in Westfalen	95
G. BAUSCHMANN: Gomphus pulchellus SELYS (Insecta, Odonata) in Mittelhessen	97
H. VON HAGEN: Unfalltod bei Calopteryx splendens HARRIS	100
D. C. GEIJSKES und J. VAN TOL: De libellen van Nederland - Buchbesprechung -	103
Errata zu Libellula 2 (1/2), 1983	105
Tagungsprogramm zur 4. Jahrestagung deutschsprachiger Odonatologen und Libellenfreunde in Coburg/Bayern (26./27. 2. 1983)	106
Ziele und Aufgaben der Gesellschaft deutschsprachiger Odonatologen (GdO)	107
E. SCHMIDT: Nachruf auf Prof. Dr. Joachim Illies (23. 3. 1925 - 2. 6. 1982)	108

Chemische Wasseranalyse in Moorwasser und ihre Problematik

von Adam Hölzer

EINLEITUNG

Läuft man über eine Moorfläche, so erkennt man ein Mosaik von Gesellschaften. Schon früh fragte man sich, ob Änderungen in der Vegetation auch mit Änderungen chemischer Faktoren parallel gehen. Entsprechende Fragen stellen sich auch bezüglich des Auftretens von Insektenlarven in Moorgewässern. Wie mißt man aber diese Parameter und welche Probleme treten dabei auf?

MESSTECHNIK

1. Meßstellen

Proben aus Sphagnum-Rasen, seien sie relativ trocken oder wie in Schlenken relativ feucht, kann man nicht einfach durch Eindringen einer Probeflasche gewinnen, da durch das Eindringen Ionen aus den Köpfchen, wo sie gegenüber dem freien Wasser angereichert sind, freigesetzt werden (GIES 1972). Am besten richtet man sich deshalb Dauermeßstellen ein, die aus PVC-Rohren bestehen, die mit Löchern versehen sind. Diese Rohre werden senkrecht auf eine Länge von etwa einem Meter in den Torf eingebracht. Nach etwa 4 - 6 Wochen kann man mit der Entnahme von Proben beginnen. Der obere Rand der Rohre dient auch als Bezugspunkt für den Grundwasserstand.

2. Bestimmung der einzelnen Parameter

Die Messung der Parameter spiegelt die Entwicklung der analytischen Technik wider. Am Anfang stand hauptsächlich die Messung des pH-Wertes, der aber allein nicht befriedigte. Später nach der Entwicklung der Atomabsorptions-Spektrophotometrie traten dann mehr Ca und Mg usw. in den Vordergrund.

2.1 pH-Wert

Man unterscheidet hier zwei Methoden:

2.1.1 Die colorimetrische Methode

Indikatoren zeigen bei bestimmten pH-Werten einen Farbumschlag: Phenolphthalein von farblos nach violett bei 8,2 - 9,8; Lackmus von rot nach blau bei 5,0 - 8,0; Thymolblau von rot nach gelb bei 1,2 - 2,8; usw.. Weiter gibt es Mischindikatoren, die entsprechend den pH-Werten unterschiedliche Farben annehmen. Zu erwähnen sind hier z. B. das Hellige-pH-Meter oder die Meßstreifen von Merck. Diese Methodik spielt aber heute keine große Rolle mehr außer bei schnellen Felduntersuchungen. Dies liegt vor allem an dem großen möglichen Fehler bei der Messung. Der Salzfehler ist sehr groß. Weiter spielt es z. B. eine Rolle, ob der Indikator in Alkohol oder Wasser gelöst ist. Zugabe von Alkohol verändert den Umschlagpunkt nach höheren pH-Werten (BLACK 1965).

2.1.2 Die elektrometrische Methode

Vor allem durch die Entwicklung der kombinierten Glaselektroden-Meßkette trat die colorimetrische Methode ganz in den Hintergrund. Dies wurde noch durch die Entwicklung leichter batteriebetriebener Meßgeräte beschleunigt. Die scheinbar problemlose Technik führte zu einer weiten Verbreitung dieser Methodik und bei den meisten ökologischen Untersuchungen werden auch pH-Werte gemessen.

Allerdings wird dabei oft vergessen, daß der pH-Wert auf eine bestimmte Temperatur zu beziehen ist; z. B. 20°C oder 25°C. Mißt man bei einer anderen Temperatur, so muß man die Werte korrigieren, was aber nur in Grenzen möglich ist. Ein pH-Wert von 4,00 ist folgendermaßen zu korrigieren (WIRZ 1974):

15°C: +0,1; 20°C: +0,06; 25°C: 0,0; 30°C: -0,06; 35°C: -0,1

Bei pH 7,00 bei 25°C gilt:

15°C: <0,02; 20°C: <0,02; 30°C: <0,02; 35°C: <0,03

Wie man hieraus sieht, ist es günstiger und mit weniger Fehler behaftet, die Wasserproben in einem Wasserbad auf 25°C

zu bringen und dann den pH-Wert zusammen mit der ähnlich temperaturempfindlichen Leitfähigkeit zu bestimmen.

Ein weiterer vor allem in Hochmoor-Wasserproben auftretender Fehler ist, daß man bei Messungen in Wasser sehr geringer Ionengehalte zu niedrige pH-Werte erhält. Solche Werte finden sich öfter in der Literatur, z. B. GIES (1972), MÜLLER (1973), usw.. Schon SJÖRS (1950) wies bei der colorimetrischen Methode auf solche Fehler hin. Er korrigierte deshalb seine pH-Werte um +0,3 pH-Einheiten. Auch gab er eine Formel zum Errechnen der Leitfähigkeit der H⁺-Ionen aus dem pH-Wert an, die hier auf 25°C modifiziert angegeben ist:

$$(\kappa_{H^+})_{25^\circ C} = \frac{a_{H^+} \cdot (\lambda_{H^+})_{25}}{1000}$$

Da sich die Leitfähigkeit aber genauer als der pH-Wert bestimmen läßt, empfiehlt sich die Umstellung der Formel:

$$pH = -\lg \left(\frac{1000}{350} \cdot \kappa_{H^+} \right)$$

$$pH = -(\lg 1000 - \lg 350 + \lg \kappa_{H^+})$$

$$pH = -3 + 2.544 - \lg \kappa_{H^+} \quad \kappa_{H^+} \text{ in S}$$

Beispiele für verschiedene Leitfähigkeiten:

μS	150	125	100	75	50	25
pH	3,37	3,45	3,54	3,67	3,85	4,15

Basis dieser Umrechnung ist, daß man in meerfernen Gebieten wie z. B. im Schwarzwald bei Hochmoor-Wasser die Leitfähigkeit der restlichen Kationen fast außer Acht lassen kann. 1 mg Na⁺/l entspricht z. B. 2,17 μS bei 25°C. Oft hat man aber nur 0,1 oder 0,2 mg Na⁺/l. Bei den anderen Kationen sieht es ähnlich aus.

Nimmt man also an, daß die Leitfähigkeit nur auf Grund der H⁺-Ionen zustande kommt, kann man sich aus der gemessenen Leitfähigkeit den pH-Wert errechnen. Bezieht man aber die

restlichen Kationen ein, deren Leitfähigkeit man von der Gesamtleitfähigkeit noch abziehen muß, so fällt der errechnete pH-Wert noch höher aus und die Differenz zwischen gemessenem und errechnetem pH-Wert ($=\Delta_{pH}$) wird noch größer. Für zwei Meßstellen aus dem Blindensee-Moor im Mittleren Schwarzwald und zwei weitere aus den Karmooeren der Hornisgrinde im Nordschwarzwald wurde in Abb. 1 die Korrelation zwischen gemessenem und errechnetem pH-Wert dargestellt. Normalerweise müßten die Punkte alle oberhalb der Winkelhalbierenden liegen. Wie weit sie darüber liegen, hängt von den restlichen Kationen außer der H^+ -Ionen ab. Man sieht, daß die Werte vor allem bei den zum Hochmoor zu rechnenden Meßstellen auch unterhalb der Winkelhalbierenden liegen. Aus der Differenz kann man in etwa den Meßfehler ablesen. Er ist bei der gleichen Meßstelle an den verschiedenen Meßterminen unterschiedlich.

2.2 Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit ist ein Parameter, den man recht einfach und sicher bestimmen kann. Zu beachten ist nur die große Temperaturabhängigkeit. Die Werte sind wie schon die pH-Werte auf eine bestimmte Temperatur zu beziehen. Eine Umrechnung ist in Grenzen möglich. Aber eine Thermostatisierung der Proben auf 20 oder 25°C ist sicherer, wobei 25°C vorzuziehen sind, da diese Temperatur auch im Sommer im Raum kaum erreicht wird. Wie stark die Temperatur in die Meßwerte eingeht, zeigt folgendes Beispiel: Eine Leitfähigkeit von 100µS bei 20°C entspricht 110µS bei 25°C.

2.3 Natrium und Kalium

Diese beiden Elemente bestimmt man am besten mit einem Flammenphotometer mit Propangas-Flamme entsprechend der Gebrauchsanweisung des Herstellers. Gegenüber der Atomabsorption hat man damit den Vorteil der Linearität über einen weiteren Bereich.

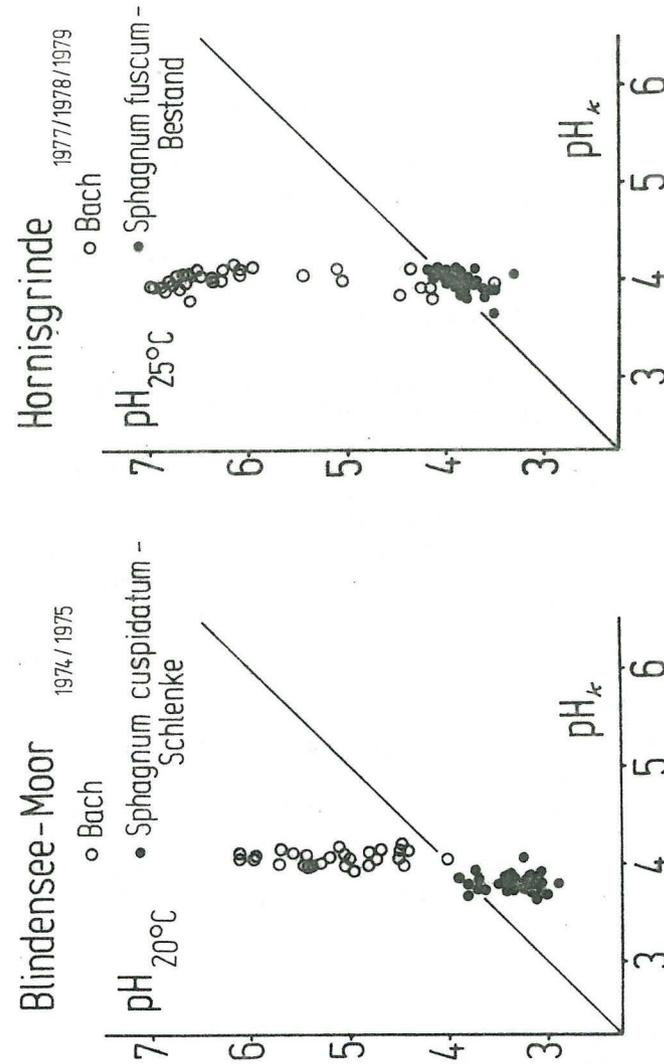


Abb.1 : Korrelation zwischen gemessenem und aus der Leitfähigkeit errechnetem pH - Wert

2.4 Kalzium und Magnesium

Diese beiden Elemente bestimmt man am besten mit einem Atomabsorptions-Spektrophotometer mit Azetylen-Flamme. Oft ist es nicht einmal nötig, Lanthan oder Cäsium zur Kompensation von Störungen zuzugeben, da sie bei Wasser aus dem Hochmoor-Bereich kaum auftreten.

Die ältere Methode der Bestimmung mit dem Flammenphotometer ist für beide Elemente wegen der möglichen Störungen nicht mehr anzuraten. Auch dürfte die Empfindlichkeit bei Magnesium nicht ausreichen.

Auch die komplexometrische Titration mit EDTA ist einerseits zu unempfindlich und andererseits zu störeffindlich.

2.5 Eisen und Mangan

Auch diese bestimmt man am besten mit einem Atomabsorptions-Spektrophotometer. Für Eisen sei noch auf die colorimetrische Methode mit Orthophenanthrolin verwiesen (ALLEN, GRIMSHAW, PARKINSON, QUARMBY 1974), die hinreichend empfindlich und störfrei ist.

2.6 Weitere Parameter

Weitere Parameter, vor allem Anionen, wurden in Moorwasser seltener bestimmt. Dies liegt an der Ernährungsweise der Torfmoose, die ihren Kationenbedarf durch Ionenaustausch decken. Anionenaustausch wurde bisher noch nicht nachgewiesen. Für die Bestimmung weiterer Parameter sei aber auf die Werke von ALLEN, GRIMSHAW, PARKINSON, QUARMBY (1974) und GOLTERMAN, CLYMO, OHNSTAD (1978) verwiesen.

2.7 Basensättigung

Die Basensättigung errechnet man sich nach TOLONEN und SEPPANEN (1976) nach folgender Formel:

$$\text{Me (\%)} = \frac{100 \times (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{K} + \text{Na} + \text{Fe})}{\text{H}^+ + (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{K} + \text{Na} + \text{Fe})}$$

Die Basensättigung hat sich bei den eigenen Arbeiten bei der Unterscheidung der Ansprüche verschiedener Pflanzen als besser erwiesen als Einzelfaktoren.

3 Meßbeispiel

Anhand von zwei Meßstellen von der Hornisgrinde im Nordschwarzwald, einem Sphagnum fuscum - Rasen und einem Bach, werden die Zusammenhänge zwischen Niederschlag, Grundwasserstand und Chemismus der Wasserproben dargestellt (Abb. 2). Man beachte hier die gute Übereinstimmung zwischen Grundwasserstand, Niederschlägen und pH-Wert und zwischen Niederschlägen und Ca-Konzentration im Bach in der zweiten Hälfte 1977 und während des Jahres 1978. Aus diesem Diagramm sieht man auch, daß Einzelmessungen recht wenig Aussagekraft haben, da die Werte innerhalb kurzer Zeit beträchtlich schwanken können. Deshalb sollte man möglichst oft messen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Messung von pH-Wert, Leitfähigkeit, Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn und die Errechnung der Basensättigung und mögliche Fehler dabei werden besprochen. Eingehend werden Fehler bei der pH-Messung behandelt. Da die Unterschiede von einem zum anderen Meßtermin sehr groß sein können, sollten Messungen möglichst oft vorgenommen werden.

SUMMARY

The measurement of pH-value, conductivity, Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn and the calculation of base-saturation and possible mistakes are discussed. Mistakes in the measurement of the pH-value are treated in detail. As the differences from one to the other date of measurement can be very large, one should measure as often as possible.

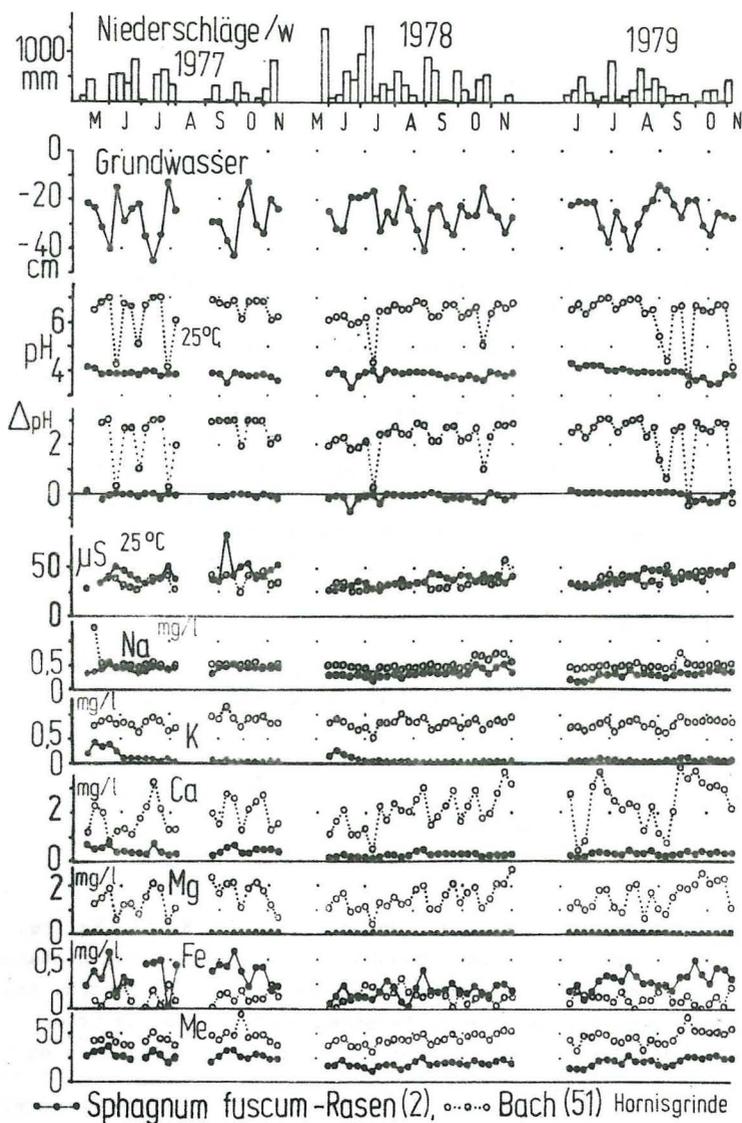


Abb.2: Niederschlag, Grundwasserstand und chemische Parameter an zwei Meßstellen aus den Biberkessel-Mooren (Nordschwarzwald)

LITERATUR

- ALLEN, S. E., GRIMSHAW, H. M., PARKINSON, J. A. und QUARMBY, C. (1974): Chemical Analysis of Ecological Materials.- 565 S., Oxford.
- BLACK, C. A. (1965): Methods of Soil Analysis.- 1572 S., Madison, Wisconsin, USA.
- GIES, T. (1972): Die Vegetation und Ökologie des Schwarzen Moores (Rhön). - Diss. Botanicae, Bd. 20, Lehre.
- GOLTERMAN, H. L., CLYMO, R. S. und OHNSTAD, M. A. M. (1978): Methods for Physical and Chemical Analysis of Fresh Waters. - 2. Aufl., 214 S., Oxford.
- HÖLZER, A. (1977): Vegetationskundliche und ökologische Untersuchungen im Blindensee-Moor bei Schonach (Mittlerer Schwarzwald).- Diss. Botanicae, Bd. 36, 195 S., Vaduz.
- HÖLZER, A. (1982): Beziehungen zwischen chemischen Parametern des Moorwassers und Pflanzen in den Biberkessel-Mooren an der Hornisgrinde (Nordschwarzwald).- Telma, 12: 37 - 46, Hannover.
- MÜLLER, K. (1973): Ökologische und vegetationskundliche Untersuchungen an Niedermoorpflanzen-Standorten des ombrotrophen Moores unter besonderer Berücksichtigung seiner Kolke und Seen in NW-Deutschland. - Beitr. Biol. Pflanzen, 49: 147 - 235, Berlin.
- SJÖRS, H. (1950): On the relation between vegetation and electrolytes in North Swedish mire waters.- Oikos, 2: 241 - 258, Kopenhagen.
- TOLONEN, K. und SEPPÄNEN, P. (1976): Comparison of ombrotrophic mire waters in Finland.- 5th International Peat Congress, New Recognitions of Peatland and Peat, Vol. II, 73 - 89, Poznan.
- WIRZ, W. W. (1974): pH- und pCl-Werte. Handbuch mit Interpretationen und einer Einführung in die pX-Meßtechnik.- 272 S., Solothurn.

Dr. A. Hölzer, Landessammlungen für Naturkunde, Erbprinzenstr. 13, D 7500 Karlsruhe