

# Ovisnost pH vrijednosti od ugljične kiseline i alkaliteta u ribnjacima

J. Popović, D. Mavračić

## UVOD

Za racionalno gospodarenje kako na šaranskom tako i na drugim ribnjacima, neophodno je poznavati svojstva vode i njihove međusobne odnose, kao faktora produkcione sredine. Poznato je, da voda na organizme koji u njoj žive djeluje svojim fizičkim i kemijskim svojstvima. Jedan od bitnih faktora za sastav biocenoze i upravljanja životnim tokovima je reakcija vode, odnosno pH vrijednost. Vodeni organizmi ne podnose jako kisele, a isto tako ni jako alkalične vode. Optimalne vrijednosti reakcije vode kreću se od 7 do 8,5 uz što manja kolebanja. Znatnije sniženje ili pak povećanje pH vrijednosti kod riba izaziva smetnje pa i ugibanje. Tako na pr. (F i j a n 1974) podaci letalnih vrijednosti za kiselu i alkalno područje pH kod pastrva su 4,8 i 9,2, štuke 4,9 i 10,7, te šarana 5,0 i 10,8.

Smanjenje pH vrijednosti nastaje kod voda koje pokazuju slabu moć vezivanja kiselina (titracijski alkalitet). Kod takvih voda vrlo često već i prirodne kiseline zemlje snižuju pH ispod 5. Povećanje pH vrijednosti javlja se obično u zagađenoj vodi i pri intenzivnoj fotosintezi.

Značenje pH vrijednosti u ribnjacima na kvalitetu vode vrlo dobro je prikazao Schaperclaus (1950), koji ujedno ukazuje na utjecaj i značenje slobodne ugljične kiseline i moći vezivanja solne kiseline. Idući za tim postavkama izvršeno je ispitivanje kemijskog sastava vode pokusnih ribnjaka »Draganići« u svrhu utvrđivanja ovisnosti pH vrijednosti od slobodne ugljične i titracijskog alkaliteta.

## METODA RADA

Kemijske analize vode izvršene su standardnim metodama. Prisustvo slobodne ugljične kiseline i titracijskog alkaliteta utvrđeno je titracijskom metodom. Određivanje pH vrijednosti izvršeno je električnim pH metrom.

Iz ukupne mase analiziranih uzoraka tijekom 1979. godine (H a b e k o v i ć, M a v r a č i ć) u vremenskom periodu od travnja do listopada izdvojeni su nasamučnim izborom uzorci koji reprezentiraju vodu šaranskog ribnjačarstva u navedenim kemijskim svojstvima.

Dobiveni podaci kemijskih svojstava vode obrađeni su uobičajenim statističkim metodama (S n e d e c o r 1967). Uz standardnu devijaciju svojstava dati su i variacioni koeficijenti, procjene aritmetičke sredine populacije pomoću uzoraka, linearne regresije između pojedinih obilježja sa pripadajućim korelacionim koeficijentima.

Mr Josip Popović, dipl inž., Drago Mavračić, Istraživačko-razvojni centar za ribarstvo Fakulteta poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu.

Za proučavanje ovisnosti pH od količine prisutne slobodne ugljične kiseline i titracijskog alkaliteta, postavljena je multipna regresija sa dvije nezavisne promjenljive veličine, prikazana općom jednadžbom:

$$y = a + b_1 x_1 + b_2 x_2 + e'$$

gdje su:  $b_1$  i  $b_2$  — koeficijenti parcijalnih regresija  $y$  u odnosu na  $x_1$  odnosno  $x_2$

$e'$  — dio  $y$  koji je raspoređen nezavisno od  $x_1$  i  $x_2$

## REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati izvršenih analiza voda prikazani su u tablici 1. Iz nje se vidi, da je količina slobodne ugljične kiseline kretala od 2,30 do 9,50 mg/l, a titracijskog alkaliteta od 2,24 do 4,20 mval. Reakcija vode nalazila se je unutar intervala od 7,3 — 8,3.

**Multipna regresija pH vrijednosti ovisno o slobodnoj ugljičnoj kiselini  $x_1$  i titracijskog alkaliteta  $x_2$**

Tablica 1.

Uzorak	CO <sub>2</sub> mg/l $x_1$	Alkalitet mval $x_2$	pH $y$	pH $y$	$y - \hat{y}$
1	4,38	3,53	7,5	7,90	-0,40
2	9,31	3,90	7,4	7,40	0
3	6,17	4,10	8,0	7,64	0,34
4	6,89	3,80	7,6	7,63	-0,03
5	9,40	4,01	7,3	7,37	-0,07
6	9,50	3,90	7,3	7,38	-0,08
7	4,75	4,10	7,5	7,76	-0,26
8	9,31	4,20	7,4	7,34	0,06
9	5,83	2,62	8,2	7,96	0,24
10	4,67	2,24	8,1	8,14	-0,04
11	2,30	3,72	8,3	8,06	0,24
	72,51	40,12	84,6	84,6	0,00
$\bar{x}$	6,59	3,65	7,69	—	—

Statističkom obradom  $x_1$  i  $x_2$  i  $y$  izračunata je standardna devijacija (s) variacioni koeficijent (C%) i procjena aritmetičke sredine na 5% nivou signifikantnosti (tablica 2).

**Statistički pokazatelji svojstava vode**

Tablica 2.

	CO <sub>2</sub> mg/l	Tit. alkalit. mval	pH
s	2,497	0,637	0,381
C%	37,88	17,44	4,95
$x \pm t_{05} s_{\bar{x}}$	6,59 ± 1,68	3,65 ± 0,43	7,69 ± 0,26

Iz priložene tablice vidi se, da je najveće standardno variranje utvrđeno kod slobodne ugljične kiseline, dok je najniža devijacija kod reakcije vode. Paralelno s time kretali su se i variacioni koeficijenti. Veći utvrđeni koeficijent kod slobodne ugljične kiseline (37,88%) ukazuje na velik utjecaj vanjskih faktora, odnosno na veće mogućnosti kod titracije sa n/20 NaOH.

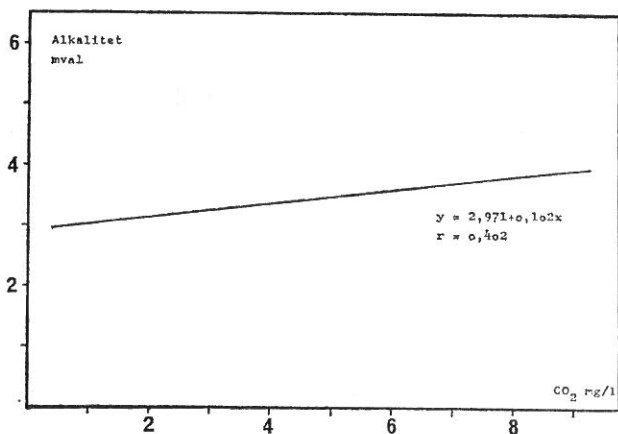
Procjenjena aritmetička sredina za slobodnu ugljičnu kiselinu nalazila se je unutar intervala  $4,91 \leq \mu \leq 8,27$  mg/l; za titracijski alkalitet od  $3,22 \leq \mu \leq 4,08$  mval i za pH od  $7,43 \leq \mu \leq 7,95$ .

U daljnjem postupku ispitan je odnos slobodne ugljične kiseline i titracijskog alkaliteta kroz linearnu regresiju koja za naše uzorke glasi:

$$y = 2,971 + 0,102x \quad r = 0,402$$

y = titracijski alkalitet (mval)  
x = slobodna ugljična kiselina

Grafički prikaz tog odnosa dat je u slici 1. Iz samog (r) koji je pozitivan a ima malu vrijednost zaključujemo, da porast slobodne ugljične kiseline prati porast titracijskog alkaliteta i obrnuto. Jakost veze između tih dviju svojstava je slaba.



Slika 1. Regresija titracijskog alkaliteta i slobodne ugljične kiseline

Kod odnosa slobodne ugljične kiseline i pH prijednosti linearna regresija ima slijedeći oblik:

$$y = 8,43 - 0,112x \quad r = -0,735$$

$$y = \text{pH}$$

$$x = \text{slobodna ugljična kiselina (mg/l)}$$

Iz korelacionog koeficijenta vidi se, da porast slobodne ugljične kiseline dobro prati sniženje pH vrijednosti tj. jakost veze je dobra i negativnog je smjera.

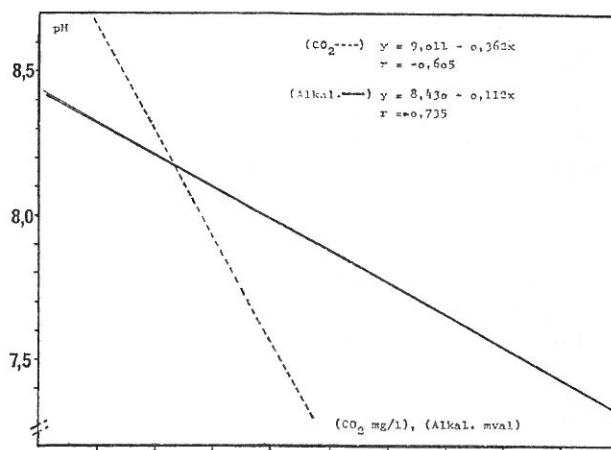
Linearna regresija koja prikazuje kako se mijenja pH u odnosu na mjenjanje titracijskog alkaliteta ima slijedeći oblik:

$$y = 9,011 - 0,362x \quad r = -0,605$$

$$y = \text{pH}$$

$$x = \text{titracijski alkalitet (mval)}$$

I ovdje je korelacija negativnog smjera uz nešto slabije izraženu jakost veze u odnosu na vezu slobodne ugljične kiseline i pH, (vidi grafički prikaz tih odnosa).



Slika 2. Regresija slobodne ugljične kiseline i pH te titracijskog alkaliteta i pH

Kako na pH vrijednost vode djeluje čitav niz fizikalno-kemijskih i bioloških faktora, promjenljivih vrijednosti, koji su međusobno vrlo usko povezani vrlo je teško i neprecizno predvidjeti pH iz samog odnosa prema slobodnoj ugljičnoj kiselini ili titracijskom alkalitetu. Mnoge od faktora koji utječu na pH vrijednost nemoguće je mjeriti, ili nam čak nisu svi ni poznati. Ipak, poznavajući da između ostalih promjenljivih faktora sredine na pH u velikom dijelu učestvuju količina slobodne ugljične kiseline i titracijski alkalitet to ćemo prikazati i ovisnost pH vrijednosti o tim udruženim promjenljivim svojstvima.

Izračunavanjem multipne regresije za dvije promjenljive varijable (tablica 1.) dobiven je regresijski odnos:

$$y = 9,01 - 0,0895x_1 - 0,1999x_2$$

$$y = \text{pH}$$

$$x_1 = \text{slobodna ugljična kiselina (mg/l)}$$

$$x_2 = \text{titracijski alkalitet (mval)}$$

Procjenjeni odnos slobodne ugljične kiseline i titracijskog alkaliteta prema pH izražen kroz  $\bar{y}$  (tablica 1) ukazuje na uspješnost promjenljivih varijabla ( $x_1$  i  $x_2$ ) da procjene  $\bar{y}$ , što se najbolje vidi kod odstupanja ( $y - \bar{y}$ ). Zbira kvadrata odstupanja od regresije iznosi 5,035 sa (7. d. f.).

Pripadajuća standardna greška te multipne regresije iznosi 0,848. Standardne greške za  $b_1$  i  $b_2$  procjenjene su sa 0,117 i 0,460.

## ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenih hidrokemijskih analiza vode pokusnih ribnjaka »Draganići« u periodu od travnja do listopada 1979 godine dobivene vrijednosti za pH, slobodnu ugljičnu kiselinu i titracijski alkalitet su statistički određene, da bi se utvrdio njihov međusobni odnos.

Procjenjene srednje vrijednosti na 5% nivou signifikantnosti bile su za slobodnu ugljičnu kiselinu:

$$\bar{x} \pm t_{05} s_x = 6,49 \pm 1,68, \text{ za titracijski alkalitet:}$$

$$\bar{x} \pm t_{05} s_x = 3,65 \pm 0,43 \text{ te za pH:}$$

$$\bar{x} \pm t_{05} s_x = 7,69 \pm 0,26$$

Najveća vrijednost variacionog koeficijenta utvrđena je kod slobodne ugljične kiseline što je uzrok utjecaja vanjskih faktora.

Ispitivanjem odnosa slobodne ugljične kiseline i titracijskog alkaliteta, ustanovljeno je, da između njih postoji slaba pozitivna korelaciona veza ( $r = 0,402$ ), a taj odnos prikazan je kroz regresijsku jednadžbu:  $y = 2,971 + 0,102 x$ .

Odnos slobodne ugljične kiseline i pH vrijednosti prikazan je kao:  $y = 8,43 - 0,112 x$ ,  $r = -0,735$ . Veza između njih je jaka i negativna.

Kod odnosa titracijskog alkaliteta i pH veza je nešto slabija  $r = 0,605$  i regresija glasi:  $y = 9,011 - 0,362x$ .

Utjecaj slobodne ugljične kiseline i titracijskog alkaliteta na pH vrijednost prikazan je kroz multipnu regresiju slijedećeg oblika:

$$y = 9,01 - 0,0895x_1 - 0,1999x_2.$$

Iz ovog odnosa vidi se, da se za svaki mg/l slobodne ugljične kiseline smanji pH vrijednost za 0,0895, u odnosu na 0,1999 za svaki mval titracijskog alkaliteta.

Ovim odnosom moguće je predvidjeti pH vrijednost u vodi šaranskog ribnjačarstva promatrajući slobodnu ugljičnu kiselinu i alkalitet. Daljnja ispitivanja trebala bi utvrditi koji ostali faktori i u kojoj mjeri također djeluju na visinu pH vrijednosti, te na taj način svesti greške pri predviđanju pH vrijednosti na minimum.

## SUMMARY

### pH dependence on free carbonic acid and alkalinity in fish ponds

In this paper pH dependence value on free carbonic acid and alkalinity in fish-ponds is examined.

At the level of 5% significance, the estimated average values for free carbonic acid were:

$$\bar{x} \pm t_{05} s_{\bar{x}} = 6,49 \pm 1,68, \text{ for titration alkalinity:}$$

$$\bar{x} \pm t_{05} s_{\bar{x}} = 3,65 \pm 0,43 \text{ and for pH:}$$

$$\bar{x} \pm t_{05} s_{\bar{x}} = 7,69 \pm 0,26$$

Owing to external agents, the highest value of variation coefficient was proved to be in the free carbonic acid.

By examining the connection between carbonic acid and titration alkalinity, a feeble positive correlation ( $r = 0,402$ ) was found. The connection is demonstrated by regressive equation:

$$y = 2,971 + 0,102 x$$

The connection between carbonic acid and pH value is strong and negative and it is shown as:

$$y = 8,43 - 0,112 x, r = -0,735.$$

The titration alkalinity and pH value connection is somewhat weaker  $r = 0,605$  and is defined by regression  $y = 9,011 - 0,362 x$ .

The influence of free carbonic acid and titration alkalinity on pH value is shown by multiple regression in the following:

$$x = 9,01 - 0,0895x_1 - 0,1999x_2.$$

This equation explains how each free carbonic acid mg/l reduces pH value for 0,0896 and how each titration alkalinity mval, reduces it for 0,1999.

By observation of free carbonic acid and alkalinity it is possible to foresee pH value in the carp ponds' water. In order to minimize the pH value estimation mistakes, further research should be carried out regarding other agents and their participation in the formation of pH value.

## LITERATURA

Schaperclaus W.,: Gajenje riba u ribnjacima 1950, Beograd, Fijan N., Bolesti riba i rakova 1974, Zagreb, Habeković D., Mavračić D., Izvještaji a pregledu ribnjaka

»Draganići« — Dokumentacija IRC za ribarstvo 1979 g. Zagreb

Snedecor W.,: Statističke metode 1967.

