

Dr I. BALZER, Poljoprivredni fakultet, Zagreb  
Dr B. RŽANIČANIN, Ribnjačarstvo Grudnjak,  
Dr Z. LIVOJEVIĆ i Prof. V. BRALIĆ,  
Institut za slatkovodstvo ribarstvo, Zagreb

## Bakrene i cinkove soli u ribnjačkim vodama i njihova toksičnost na šaranski mlađ

### Uvod

O djelovanju cinkovih i bakrenih soli na šaranski mlađ nismo, u nama dostupnoj literaturi, našli nikakvih podataka. Nešto o djelovanju cinka na ribe nalazimo kod Ebelinga (1928.). Taj autor tvrdi da se granica škodljivosti cinkovih soli na pastrve kreće između 2,3—5 ppm. Czerny (1949.) nalazi tu granicu znatno nižom, oko 1 ppm. Do sličnih rezultata dolaze i Sierp i Ziegler (1943/44.).

Bakrene soli su za ribe, kao i za druge mikro i makroorganizme toksičnije od cinkovih soli. Ebeling (1928.) nalazi da koncentracija već iznad 0,025 ppm djeluje toksično na pastrve. Boch (1954.) navodi da kod koncentracije od 0,4 ppm bakra dolazi do ugibanja pastrva nakon četiri dana, a šarana nakon osam dana. Bakrene soli upotrebljava već Naegeli (1893.) za uništavanje algi, a Schäperclaus (1954.) protiv gnjiloće škrga. Naegeli

navodi da bakar još u koncentraciji od 1:10<sup>8</sup> (0,01 ppm) djeluje na ugibanje algi (oligodinamsko djelovanje).

Unazad nekoliko godina dolazilo je u mrijestilištima nekih naših ribnjaka do povremenih, ne neznatnih gubitaka, ugibanja, šaranskog mlađa. Činilo se vjerojatnim da bi uzrok tome mogla biti slaba kvaliteta vode u mrijestilištima. Analiza je međutim pokazala da su istraživanja vode bogate na kisiku sa vrlo malom količinom organske tvari, što odgovara kvaliteti vrlo dobre vode. Kemijska je analiza međutim pokazala relativno veliku koncentraciju cinka a u nekim slučajevima i povećanu koncentraciju bakra.

Upravo ta prva zapažanja ponukala su nas da iscrpno ispitamo toksičnost cinkovih i bakrenih soli na šaranski mlađ, te da pokušamo razjasniti kako je došlo do povećane koncentracije cinkovih i bakrenih soli u vodama mrijestilišta.

## Métodika rada

Određivanje cinka i bakra u uzorcima voda provedeno je sa ditizonom po Sandelu (1952.). Za fotometriiranje ditizonata cinka i bakra poslužili smo se kolorimetrom »Iskra« uz crveni filtar.  $P_{11}$  je određen na instrumentu »Iskra«, a slobodni kisik i organska tvar uobičajenim kemijskim metodama.

Toksičnost cinka odnosno bakra na šaran-sku mlađ određeno je kod koncentracija od: 500 ppm, 100 ppm, 10 ppm, 1 ppm, 0,1 ppm i 0,01 ppm tih elemenata u vodi. Odnosne koncentracije cinka pripravljene su otapanjem cinkovog acetata —  $Zn/C_2H_3O_2/2 \cdot 2H_2O$  — u vodi. Otopina, koja sadrži u 1000 ml 3,35 g cinkovog acetata, sadrži tačno 1 g cinka. Otapanjem 4 g bakrenog sulfata ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) u vodi dobivamo otopinu koja sadrži u jednoj litri 1 g bakra ili koncentraciju od 1000 ppm.

U jednu litru ribnjačke vode kojoj je dodano toliko koncentrirane otopine cinkovih, odnosno bakrenih soli, da je ta koncentracija iznosila 500 ppm, 100 ppm, 10 ppm, 1 ppm, 0,1 ppm i 0,01 ppm, stavljeno je po 30 komada šaranskog mlađa starog 10 dana. Broj uginulog i preživjelog mlađa praćen je u toku 48 sati.

Kod sasvim malih koncentracija bakra, odnosno cinka (1,0 ppm i 0,1 ppm), toksičnost je određivana u toku trideset dana. U akvarije volumena 30 litara vode stavljeno je po 100 komada šaranskog mlađa starog 12 dana. U toku tog pokusa mlađ je hranjen prirodnom hranom — zooplanktonom — i to tako, da je u akvarije stavljana po 1 litra planktonske vode. Svaka tri dana čišćeno je dno akvarija, izmijenjena voda uz dodatak odgovarajuće količine cinka i bakra, te svježije planktonske vode. Svakih osam dana vršena je dezinfekcija mlađa sa po jednim ml malahitnog zelenila (3 mg/l). Iz čelične boce uveden je u toku pokusa kisik. Po završetku pokusa mlađ je vagan i izmjerena njezina dužina.

### Eksperimentalni dio

U toku 1965. godine izvršene su prve analize voda u mrijestilištu ribnjačarstva Grudnjak na sadržaj bakra i cinka. Analize su pokazale da vode iz »Zuger« aparata pokazuju relativno visoki sadržaj cinka. Rad na tom istraživanju nastavljen je i u 1966. g. Provedena je analiza na sadržaj cinka i bakra u vodi dovodnog kanala, »Zuger« aparata sa drvenim bazenom i u vodi »Zuger« aparata sa željeznim bazenom. Voda iz ribnjačarstva Našice analizirana je također na sadržaj cinka i bakra. Ta analiza je provedena u vodi dovodnog kanala, vodi bazena, »Zuger« aparata, te u vodi iz planktonske jame.

Rezultati analiza prikazani su na tabeli 1.

Tabela 1. — Analize voda iz ribnjačarstva Našice i Grudnjak

Ribnjačarstvo	Vode iz:	Cu ppm	Zn ppm
Našice	kanala za dovod vode bazena	0,015	0,002
	»Zuger« aparata	0,045	0,002
	planktonske jame	0,038	1,44
		0,4	0,4
Grudnjak	»Zuger« aparata (drveni bazen)	0	0,004
	»Zuger« aparata (željezni bazen)	0,015	1,3
	kanala za dovod. vodu	0,008	0,008

Navedene analize pokazuju relativno visok sadržaj cinka u »Zuger« aparatima sa željeznim bazenom. Sadržaj cinka iznosi 1,44 ppm u Našicama, odnosno 1,3 ppm u Grudnjaku. Kada je željezni bazen »Zuger« aparata zamijenjen sa drvenim, sadržaj cinka iznosio je samo 0,004 ppm. Karakteristična je povećana koncentracija cinka u planktonskoj jami (0,4 ppm). U vodi ribnjačarstva Našice povećan je nešto i sadržaj bakra. U bazenu on iznosi 0,045 ppm, u »Zuger« aparatu 0,038 ppm, te u planktonskoj jami 0,4 ppm. U ribnjačarstvu Grudnak povećanu koncentraciju bakra nismo našli.

Navedeni rezultati ponukali su nas, da s obzirom na povećani pomor šaranske mlađi u mrijestilištima ispitamo toksičnost navedenih elemenata. Ti pokusi provedeni su sa vodom iz ribnjačarstva Grudnjak, u koju je stavljeno toliko koncentrirane otopine cinkovog acetata, odnosno bakrenog sulfata, da je njihova koncentracija iznosila 500 ppm, 100 ppm, 10 ppm, 1 ppm, 0,1 ppm i 0,01 ppm. P. vode bio je 8,8, a sadržaj kisika iznosio je 15,8 mg/l. U svaku posudu sa vodom stavljeno je po 30 komada 10 dana starog šaranskog mlađa. Toksičnost je praćena u toku pokusa određivanjem broja uginulog mlađa. Na tabeli 2. i 3. prikazane su toksičnosti cinka odnosno bakra u postavljenom pokusu, a zavisno o koncentraciji tih elemenata u vodi.

Tabela 2. — Intenzitet toksičnosti cinka na šaranski mlađ

Intenzitet toksičnosti	Cink u ppm					
	500	100	10	1	0,1	0,01
Sav mlađ uginuo u toku	5'	44'	24 <sup>h</sup>	—	—	—
Svi živi nakon	—	—	—	48 <sup>h</sup>	48 <sup>h</sup>	48 <sup>h</sup>

Tabela 3. — Intenzitet toksičnosti bakra na šaranski mlađ

toksičnosti Intenzitet	Bakar u ppm					
	500	100	10	1	0,1	0,01
Sav mlađ uginuo u toku	5'	36'	13 <sup>h</sup>	24 <sup>h</sup>	—	—
Sav mlađ živ nakon	—	—	—	—	48 <sup>h</sup>	48 <sup>h</sup>

Kako se sa tabela vidi toksičnost bakra je do 10 puta veća od toksičnosti cinka. Kod koncentracije 1 ppm bakra sav je mlađ nakon 24 sata uginuo, a kod cinka tek kod koncentracije od 10 ppm. Koncentracije od 0,1 i 0,001 ppm cinka, odnosno bakra, nisu unutar 48 sati djelovale letalno na šaranski mlađ. Neobično jako toksično djelovanje pokazuju koncentracije od 500 i 100 ppm cinka i bakra. Tu je sav mlađ uginuo u toku 5 minuta, odnosno kod koncentracije od 100 ppm u toku 44 minuta kod cinka i 36 minuta kod bakra.

Ispitivanje trajnijeg djelovanja niskih koncentracija bakra i cinka na šaranski mlađ provedeno je u staklenim akvarijima. Po 100 komada 12 dana starog šaranskog mlađa stav-

ljeno je u 30 litarske akvarije i dodano toliko koncentrirane otopine cinkovih, odnosno bakrenih soli, da je njihova koncentracija iznosila 1,0 ppm i 0,1 ppm. Šaranski mlađ je u toku tridesetdnevnog pokusa hranjen sa zooplanktonom. Svaka tri dana akvariji su čišćeni, izmijenjena voda i potom dodana po jedna litra planktonske vode, te odgovarajuća količina cinkovih i bakrenih soli. Nakon trideset dana određen je broj živog šaranskog mlađa, izmjerena njihova težina u mg, te duljina u mm. Jedan akvarij bio je bez dodatka soli i služio je kao kontrola.

Rezultati toga pokusa prikazani su na tabeli 4.

Tabela 4. — Utjecaj bakra i cinka (1,0 i 0,1 ppm) na šaranski mlađ u toku 30 dana

	Cink u ppm		Bakar u ppm		Kontrola
	1	0,1	1	0,1	
Broj živog mlađa nakon 30 dana	12	72	5	48	63
Duljina mlađa nakon 30 dana u mm	31—38	42—49	26—30	38—41	40—44
Težina mlađa u mg	380—430 (405)	1800—2120 (1960)	270—350 (310)	590—1100 (845)	1090—1500 (1295)

Broj živog mlađa nakon 30 dana bio je najveći kod pokusa sa 0,1 ppm cinka, 72 komada, a najmanji kod pokusa sa 1 ppm bakra, 5 komada. Vrlo je interesantno, nadalje, da je u kontrolnom akvariju bilo 68 komada živog mlađa, manje nego u pokusu sa 0,1 ppm cinka. Duljina mlađa bila je kod vode sa 0,1 ppm cinka između 42—49 mm, a kod kontrolnog pokusa 40—44 mm. Sve koncentracije bakra djelovale su nepovoljno na prirast duljine. Kod 1 ppm bakra, duljine mlađa kretale su se između 26—30, a kod 0,1 ppm između 38—41 mm.

Težina mlađa bila je najveća kod 0,1 ppm cinka i iznosila je 1800—2120 mg, značajno veća od svih drugih, te i od kontrole (1090—1500 mg). Naročito je voda sa 1 ppm bakra inhibitorски djelovala na prirast težine. Težine kod 1 ppm bakra kretale su se između 270—350 mg. Koncentracija od 1,0 i 0,1 ppm bakra, te koncentracija od 1,0 ppm cinka djelovale su toksički na razvoj šaranskog mlađa. Koncentracija od 0,1 ppm cinka djelovala je međutim stimulatívno na rast, težinu i vitalnost šaranskog mlađa.

#### Diskusija o rezultatima

Rezultati analiza voda ukazuju da je sadržaj bakra i cinka voda dovodnog kanala Našice i Grudnjak relativno nizak. On u Našicama iznosi za bakar 0,015 ppm, za cink 0,002 ppm, a u Grudnjaku i za bakar i za cink 0,008 ppm. Pokazano je međutim da je sadržaj cinka u vodi »Zuger« aparata sa željeznim bazenima i u Našicama i u Grudnjaku neobično visok i da iznosi 1,44 odnosno 1,3

ppm. Kod »Zuger« aparata sa drvenim bazenom u Grudnjaku, sadržaj cinka u vodi iznosio je samo 0,004 ppm, upravo toliko koliko ga je bilo u vodi dovodnog kanala. Očito je da je cink morao doći iz neispravno provedenog cijevovoda, a taj je bio izgrađen iz pocinčanih željeznih i »crnih« željeznih cijevi, dakle iz različitih, makar i samo površinski, metala. Došlo je do stvaranja galvanskog članka, galvanskih struja, pa se je manje plemeniti metal cink otapao i odlazio u otopinu, a na cijevima se taložilo željezo (normalni potencijal cinka iznosi — 0,762 V, a željeza — 0,440 V). Cink će odlaziti u otopinu tako dugo, dok ne nestane potpuno sa površine željeznih cijevi. Da je cijevovod bio načinjen iz željeznih i bakrenih cijevi (normalni potencijal bakra iznosi + 0,345 V) tada bi u otopinu ovaj puta odlazilo željezo a bakar bi se taložio. Razumljivo je, dakle, da u vodama »Zuger« aparata nismo ni mogli naći povećanu koncentraciju bakra. A da smo bakar i doveli, on bi se istaložio kraj manje plemenitog željeza. Otapanje, korozija metala, u neispravno provedenim cijevovodima biti će to veća što je razlika potencijala između metala, iz kojih je izrađen cijevovod, veća. Ta korozija bila bi naročito velika kod cijevovoda izrađenog iz bakra i cinka. To nas upućuje da cijevovode, a naročito kod »Zuger« aparata, izrađujemo samo iz jednog metala. Čini se, da bi i cijevi iz plastičnih masa mogle korisno poslužiti.

Ispitivanje toksičnosti pokazalo je da su bakrene soli do 10 puta toksičnije od cinkovih soli. Kod koncentracije bakra od 500,100,

10 i 1 ppm sav riblji mlad je uginuo u roku od 5 minuta, 36 minuta, 13 sati i 24 sata, a kod cinka istih koncentracija nakon 5 minuta, 44 minute i 24 sata. Koncentracija od 1 ppm cinka nije, međutim, u roku 48 sati djelovala letalno, pao što je to slučaj kod bakra. Koncentracije 0,1 i 0,01 bakra, odnosno cinka, nisu u tom pokusu djelovale letalno na riblji mlad.

Uginuli mlad, naročito kod većih koncentracija, činilo se kao da je poprimila konzistenciju gela, relativno znatne transparentnosti. Nakon dodatka soli mlad je kod većih koncentracija ugibao odmah. Kod manjih koncentracija dizao se prema površini, kao da je tražio kisik. Jednom uginuli mlad padao je na dno posude.

Ispitivanje trajnijeg djelovanja bakrenih i cinkovih soli u koncentracijama od 1 ppm i 0,1 ppm tih metala dala su vrlo interesantne rezultate. U vodi, koja je sadržavala 1,0 ppm bakra bio je najmanji broj preživjelog mlada (5 komada). I koncentracija od 1,0 ppm cinka, također je vrlo nepovoljno djelovala. Broj preživjelog mlada bio je 12.

Ono što je, smatramo, od najvećeg značenja u ovom pokusu, jest povećana duljina i težina mlada u otopini sa 0,1 ppm cinka. U toj otopini mlad je pokazao najveću vitalnost i imao je najveće priraste u duljini i težini. Pokazivao je signifikantno bolje rezultate od svih drugih otopina, pa i kontrole, koja je sadržavala samo vodu iz ribnjaka, bez ikakvih dodataka.

Prosječna težina ribljev mlada u toj otopini iznosila je 1960 mg, bila je, dakle, za 665 mg veća od prosječne težine ribljev mlada, koji se nalazio u čistoj ribnjačkoj vodi. Relativno jako inhibitorno djelovanje, a i toksičnost, pokazale su otopine sa po 1 ppm bakra i cinka. Prosječne težine ribljev mlada bile su ovdje za 1650, odnosno 1555, mg manje od težine ribljev mlada, koji je bio u vodi sa 0,1 ppm cinka.

Vidljivo je, dakle, i u ovom slučaju, da veće količine nekog otrova djeluju toksično, a manje količine stimulativno na mnoge funkcije živog organizma.

Dobiveni rezultati ukazuju da bi moglo biti od ne malog interesa ove mikropokuse provesti i u velikom, na ribnjacima. U koliko bi, kao i u ovom pokusu, i u ribnjacima došlo do sličnih rezultata, tada bi to bilo od ne malog ekonomskog značenja.

Kao i u hranidbi ljudi i životinja očito je, da u hranidbi riba mikroelementi igraju neobično važnu ulogu. Nije isključeno da bi i koncentracije ispod 0,1 ppm cinka djelovale stimulativno na vitalnost i prirast šaranskog mlada. Dobiveni rezultati ukazuju na potrebu daljeg istraživanja.

### Zaključak

Izvršena je analiza voda u mrijestilištima ribnjačarstava Grudnjak i Našice. U vodama »Zuger« aparata nađen je relativno veliki sadržaj cinka 1,3 i 1,44 ppm. Cink je došao u otopinu korozijom pocinčane željezne cijevi, koja je sa »crnom« željeznom cijevi stvarala galvanski članak, što je uvjetovalo otapanje cinka. Ispitivanjem toksičnosti cinkovih i bakrenih soli nađeno je, da su bakrene soli do 10 puta toksičnije od cinkovih. U toku 24 sata djelovale su letalno koncentracije od 500 ppm, 100 ppm, 10 ppm i 1 ppm bakra te 500 ppm, 100 ppm i 10 ppm cinka. Koncentracija od 0,1 ppm cinka u pokusu koji je trajao 30 dana djelovala je stimulativno na prirast težine i vitalnost ribljev mlada. Prosječna težina u tom pokusu iznosila je nakon 30 dana 1960 mg, a kod kontrole (voda bez ikakvog dodatka) prosječna težina iznosila je 1295 mg. Ta se je koncentracija pokazala signifikantno boljom od svih drugih. Koncentracije od 1 i 0,1 ppm bakra, te 1 ppm cinka djelovale su u toku 30 dana toksično na šaranski mlad.

### LITERATURA

1. Ebeling G.: Über die Giftigkeit einiger Schwermetallsalze an Hand eines Falles aus der Praxis. Z. f. Fischerei 36, 49, 1928
2. Czerny R.: Zink, Vorkommen, Nachweis und Wirkung im Vorflut. Abh. aus d. Fischerei. Lief. I. 13, 1949
3. Sierp u. Ziegler: Der Eifluss von Zink auf die Abwasserreinigung. Vom Wasser 16, 72, 1943/44
4. Boch N.: Kupfersalze zur Bakaempfung von Fischegeln. Fischwirt 1954, 255
5. Schaeperclaus W.: Fischkrankheiten. 3 Aufl. Berlin 1954 S. 426
6. Naegeli V.: Oligodynamische Erscheinungen in lebenden Zellen. Naturforscher-Ges. 33, 1893, prema Czerny: Wasser-Abwasser- und Fischereichemie. Leipzig 1961. S. 252.
7. Sandel E. B.: Colorimetric determination of traces of metals. New-York 1959
8. Czerny R.: Wasser-Abwasser- und Fischereichemie Leipzig 1961, S. 259