

»Mladi za napredek Maribora 2020«

37. srečanje

VPLIV OGLJIKOVEGA DIOKSIDA NA ZAKISOVANJE POVRŠINSKIH VODA

Kemija in kemijska tehnologija

Raziskovalna naloga

Avtor: BRINA ZAVRŠNIK, KLARA POLIČ

Mentor: SANJA CVAR

Šola: II. GIMNAZIJA MARIBOR

Število točk: 163/ 170

Maribor, februar 2020

»Mladi za napredek Maribora 2020«

37. srečanje

VPLIV OGLJIKOVEGA DIOKSIDA NA ZAKISOVANJE POVRŠINSKIH VODA

Kemija in kemijska tehnologija

Raziskovalna naloga

Maribor, februar 2020

KAZALO

1. <i>POVZETEK</i>	9
2. <i>ZAHVALA</i>	11
3. <i>UVOD</i>	13
4. <i>TEORETIČNO OZADJE</i>	14
4.1 Kisline in baze	14
4.2 pH lestvica in merjenje kislosti.....	16
4.3 Pufrske zmesi.....	16
4.4 Ravnotežje v površinskih vodah.....	17
4.5 Zgodovinsko ozadje zakisovanja oceanov.....	21
4.6 Kroženje ogljika.....	22
4.7 Zgodovina merjenja pH	23
4.8 Vpliv zakisovanja oceanov na biodiverziteto	25
4.9 Vpliv zakisovanja oceanov na človeško dejavnost.....	26
5. <i>EKSPERIMENTALO DELO</i>	27
5.1 Laboratorijska oprema	27
5.2 Metodologija.....	28
5.3 Rezultati in razprava	31
6. <i>SKLEPI</i>	42
7. <i>DRUŽBENA ODGOVORNOST</i>	44
8. <i>VIRI IN LITERATURA</i>	45

KAZALO GRAFOV

Graf 1: vpliv dovajanja CO ₂ na pH raztopine deionizirane vode in natrijevega klorida (3000 ppm CO ₂ ; 24,8 °C)	32
Graf 2: vpliv dovajanja CO ₂ na pH raztopine deionizirane vode in natrijevega klorida (>100000 ppm CO ₂ ; 24,8 °C).....	32
Graf 3: vpliv dovajanja CO ₂ na pH vodovodne vode (3000 ppm CO ₂ ; 24,8 °C).....	32
Graf 4: vpliv dovajanja CO ₂ na pH vodovodne vode (>100000 ppm CO ₂ ; 24,8 °C)	33
Graf 5: vpliv dovajanja CO ₂ na pH imitacijo morske vode (3000 ppm CO ₂ ; 24,2 °C)	33
Graf 6: vpliv dovajanja CO ₂ na pH morske vode (1000 ppm CO ₂ ; 24,2 °C).....	33
Graf 7: vpliv dovajanja CO ₂ na pH morske vode (>100000 ppm CO ₂ ; 24,2 °C)	33
Graf 8: vpliv dovajanja CO ₂ na pH modelne raztopine 1 (2000 ppm CO ₂ ; 24,5 °C)	37
Graf 9: vpliv dovajanja CO ₂ na pH modelne raztopine 2 (2000 ppm CO ₂ ; 24,5 °C)	38
Graf 10: vpliv dovajanja CO ₂ na pH modelne raztopine 3 (2000 ppm CO ₂ ; 24,5 °C)	38
Graf 11: vpliv dovajanja CO ₂ na pH modelne raztopine 4 (2000 ppm CO ₂ ; 24,5 °C)	39
Graf 12: vpliv dovajanja CO ₂ na pH modelne raztopine 5 (2000 ppm CO ₂ ; 24,5 °C)	40
Graf 13: vpliv dovajanja CO ₂ na pH modelne raztopine 6 (2000 ppm CO ₂ ; 24,5 °C)	40

KAZALO SLIK

Slika 1: Bjerrumov diagram karbonatnega ravnotežja (https://en.wikipedia.org/wiki/Ocean_acidification#/media/File:Carbonate_system_of_seawater.svg , 1. 2. 2020).....	20
Slika 2: ogljikov cikel (Vir: https://pdfs.semanticscholar.org/2c5e/ee92ea7e6dfa80966efc8744fb13af8b045a.pdf?_ga=2.185960425.1588554758.1578755524-654355876.1578755524 , 28. 1. 2020).....	23
Slika 3: aparaturna za merjenje pH raztopine in koncentracije CO ₂ v zraku nad raztopino	30

KAZALO TABEL

Tabela 1: raztopine, uporabljene v eksperimentih.....	29
Tabela 2: sprememba pH v odvisnosti od vzorca vode pri povišanih koncentracijah ogljikovega dioksida v zraku nad raztopino.....	34
Tabela 3: : sprememba pH v odvisnosti od mase kalcijevega klorida v raztopini pri koncentraciji 2000 ppm ogljikovega dioksida v zraku nad raztopino.....	38
Tabela 4: vpliv dovajanja CO ₂ na pH raztopine destilirane vode in kalcijevega klorida z dodanim 0,30 g natrijevega hidrogenkarbonata (2000 ppm CO ₂ ; 24,5 °C).....	40

1. POVZETEK

Že od začetka industrijske revolucije se koncentracija ogljikovega dioksida v atmosferi vztrajno povečuje. Velik del atmosferskega ogljikovega dioksida se raztaplja v svetovnih vodah, zaradi česar postajajo vode domnevno vedno bolj kisle, njihov pH se niža.

Preučili smo fenomen kisanja voda s kemijskega stališča, pri čemer smo se osredotočili na vpliv topljencev, ki lahko delujejo kot pufri pri raztapljanju ogljikovega dioksida. Izvedli smo eksperimente, v katerih smo vzorce vod in modelne raztopine izpostavili zraku s povišano izmerjeno koncentracijo ogljikovega dioksida in pri tem merili spremembo pH.

Ugotovili smo, da se je deionizirana voda pri izpostavljanju povišani koncentraciji ogljikovega dioksida zakisala bolj kot vodovodna ali morska voda. Čim višja je koncentracija hidrogenkarbonatnih ionov, tem manj se pH zniža. Potrdili smo, da ima morska voda zaradi mnogih topljencev veliko pufersko sposobnost in se le neznatno zakisa.

2. ZAHVALA

Mentorici se najlepše zahvaljujemo za vso pomoč, ki nama jo je nudila pri sestavi in oblikovanju raziskovalne naloge ter za čas, ki ga je posvetila našemu delu.

3. UVOD

V zadnjih letih se zmerom pogosteje soočamo s podatki o klimatskih spremembah, zviševanju koncentracije ogljikovega dioksida v ozračju ter možnih posledicah, ki bi jih ti dejavniki lahko imeli na človeštvo in svet, v katerem živimo. Ker si je mnogo teh informacij nasprotujočih, ali pa o njihovi zanesljivosti ne moremo biti prepričani, smo se odločili raziskati enega izmed pogosto omenjenih okoljskih problemov zadnjih let - zakisovanje oceanov. Odločili smo se, da se bomo v nalogi osredotočili na kemijsko ozadje tega fenomena.

Zanima nas delovanje puferskih zmesi oz. pufrov v površinskih vodah ter njihov pomen pri regulaciji sprememb pH v vodnih sistemih. Za našo nalogo smo si zastavili naslednja raziskovalna vprašanja:

1. Ali se površinske vode obnašajo kot puferske zmesi?
2. Kako se pH vzorcev vode z različno vsebnostjo ionov - deionizirane, vodovodne in morske vode - spreminja pri povišani koncentraciji ogljikovega dioksida?
3. Kako prisotnost kalcijevih ionov v vodni raztopini vpliva na spremembo njenega pH ob izpostavljenosti povišani koncentraciji ogljikovega dioksida?
4. Kako prisotnost hidrogenkarbonatnih ionov v vodni raztopini vpliva na spremembo njenega pH ob izpostavljenosti povišani koncentraciji ogljikovega dioksida?

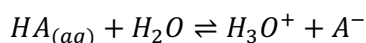
Glede na naša raziskovalna vprašanja in do sedaj pridobljeno znanje smo predlagali naslednje hipoteze:

1. Površinske vode se obnašajo kot puferske zmesi.
2. Deionizirana voda se bo pri izpostavljanju povišani koncentraciji ogljikovega dioksida zakisala bolj kot vodovodna ali morska voda. Izmed teh treh vzorcev vode se bo morska voda zakisala najmanj.
3. Zviševanje koncentracije kalcijevih ionov v vodni raztopini vodi do zmanjšanja spremembe pH pri izpostavljanju raztopine povišani koncentraciji ogljikovega dioksida.
4. Zviševanje koncentracije hidrogenkarbonatnih ionov v vodni raztopini vodi do zmanjšanja spremembe pH pri izpostavljanju raztopine povišani koncentraciji ogljikovega dioksida.

4. TEORETIČNO OZADJE

4.1 Kisline in baze

Kisline so snovi, ki v vodnih raztopinah oddajajo vodikov ion H^+ (proton) in tako tvorijo oksonijev ion H_3O^+ . Kislina je lahko monoprotična, kar pomeni, da v vodni raztopini odda samo en vodikov ion, ali poliprotična, kar pomeni, da v vodni raztopini odda dva ali več vodikovih ionov (Bylikin, in drugi 2014). Kisline lahko opredelimo kot močne ali šibke. Močne kisline so tiste, ki v vodni raztopini popolnoma disociirajo (tj. vse molekule kisline, prisotne v raztopini, oddajo vodikove ione). Po drugi strani so šibke kisline tiste, ki v vodni raztopini samo delno disociirajo. Njihova disociacija je ravnotežnostna reakcija, kar pomeni, da se med molekulami kisline in nastalimi kislinskimi anioni vzpostavi ravnotežje. Jakost kislin v praksi dokazujemo s prevodnostjo, saj močnejše kisline, ki v raztopinah skoraj popolnoma disociirajo, proizvedejo več ionov kot šibke kisline, zaradi česar tudi bolje prevajajo električni tok (Bukovec 2006). Jakost kislin pa lahko določimo tudi z izračunom konstante kisline in primerjanjem različnih kislinskih konstant med seboj (Bukovec 2006). Pri tem je potrebno izpostaviti, da morajo vse kisline, katerih kislinsko konstanto primerjamo, reagirati z isto bazo (največkrat je to voda) (Bukovec 2006). Kislinsko konstanto izračunamo s pomočjo enačbe za konstanto ravnotežja; tako kot vsaka konstanta ravnotežja je tudi kislinska konstanta odvisna od temperature. To pomeni, da so pri višjih temperaturah njene vrednosti večje. V sledečem prikazu izračuna so molekule kisline predstavljene s simbolom $HA_{(aq)}$, kislinski anioni pa s simbolom A^- . Kislinsko konstanto navajamo brez enot.



Konstanto ravnotežja K za dano reakcijo izračunamo po naslednji formuli:

$$K = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HA] \times [H_2O]}$$

Če pomnožimo konstanto ravnotežja s koncentracijo molekul vode, lahko izračunamo konstanto kisline K_a po naslednji formuli:

$$K_a = K \times [H_2O] = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HA]}$$

Značilne lastnosti kislin so njihov kisel okus, pH, ki je zmeraj nižji od 7, ter njihovo značilno obarvanje ob prisotnosti indikatorjev: ob prisotnosti lakmusa ali metiloranža se kisline obarvajo rdeče, ob prisotnosti fenolftaleina pa ostanejo brezbarvne. Kisline znižujejo pH drugih raztopin (npr. morske vode), ko se v njih raztapljajo. Večina kislin reagira s kovinami, kovinskimi oksidi, hidroksidi, hidrogenkarbonati in karbonati, pri vseh teh reakcijah pa nastanejo soli (snovi, ki sestojijo iz kationa in aniona) (Bylikin, in drugi 2014).

Baze običajno označimo za snovi, ki oddajajo hidroksidne ione OH^- , Brønsted-Lovwryjeva teorija pa jih definira kot snovi, ki sprejemajo vodikov ion (Bylikin, in drugi 2014). Prav tako, kot velja za kisline, poznamo tudi močne in šibke baze, ki jih definiramo na podoben način, kot šibke in močne kisline.

Baze imajo na splošno grenek okus, pH, ki je višji od 7, ob prisotnosti indikatorja pa se značilno obarvajo: ob prisotnosti lakmusa postanejo modre, ob prisotnosti fenolftaleina vijolične, ob prisotnosti metiloranža pa dobijo značilno rumeno barvo. Baze zvišujejo pH raztopin, v katerih se raztapljajo (Bylikin, in drugi 2014).

Voda ima posebno lastnost, imenovano amfiprotičnost. To pomeni, da se lahko v kemijskih reakcijah obnaša tako kot kislina, kot tudi baza, zaradi česar lahko reagira z obojimi (Bylikin, in drugi 2014).

Ko kisline in baze reagirajo med seboj, tvorijo soli in vodo. Takšni reakciji rečemo nevtralizacija. Soli so ionske spojine, ki sestojijo iz kislinskega aniona in baznega kationa ter popolnoma disociirajo v vodi. Pri tem pride do reakcije med soljo in vodo, tj. hidrolize, ki povzroči ionizacijo vode. Soli so lahko bodisi popolnoma nevtralne bodisi delno kisle ali bazične, zaradi česar lahko vplivajo na kislost oz. bazičnost raztopin. To je odvisno od tega, kako močna kislina in baza reagirata med seboj. Če sta tako kislina kot baza močni ali šibki, bo

nastala sol nevtralna in na pH raztopin ne bo imela vpliva. Če med seboj reagirata močna kislina in šibka baza, bo nastala sol deloma kislá, zaradi česar bo nekoliko znižala pH raztopine. Nasprotno, če med seboj reagirata šibka kislina in močna baza, bo nastala sol deloma bazična ter bo nekoliko zvišala pH raztopine.

4.2 pH lestvica in merjenje kislosti

pH lestvica je logaritmična lestvica, s katero določimo koncentracijo oksonijevega iona H_3O^+ v raztopini. pH definiramo kot “negativni dekadični logaritem koncentracije oksonijevih ionov” (Bukovec 2006), kar zapišemo z naslednjo enačbo:

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

pH lestvica ima 14 stopenj. Ko sta koncentraciji oksonijevih in hidrokaidnih ionov v raztopini enaki ($[H_3O^+] = [OH^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$), je raztopina nevtralna, njen pH pa je 7. Raztopina je kislá takrat, ko v njej prevladujejo oksonijevi ioni, pH je v tem primeru nižji od 7. Nasprotno, če je raztopina bazična, v njej prevladujejo hidrokaidni ioni, pH pa je višji od 7.

Ker je lestvica logaritemska, predstavlja že majhna sprememba pH vrednosti veliko spremembo v koncentraciji oksonijevih ionov. Če se pH zviša za eno enoto, se koncentracija oksonijevih ionov desetkrat poveča. Tako lahko že majhne spremembe v pH naravnih vodah pomenijo veliko spremembo v njihovi kemični sestavi, kar lahko posledično pomeni tudi veliko spremembo v pogojih za življenje v njih.

4.3 Pufirske zmesi

Pufri so zmesi, ki preprečujejo spremembo pH v raztopinah ob dodajanju majhnih količin močnih kislin ali baz (Bylikin, in drugi 2014). Pufirski sistemi sestojijo iz konjugiranega kislinsko-baznega para - dveh molekulskih oz. ionskih vrst, ki se med seboj razlikujeta samo v prisotnosti vodikovega iona (Bylikin, in drugi 2014). Pri tem se vrsta z več vodikovimi ioni obnaša kot konjugirana kislina, vrsta z manj vodikovimi ioni pa kot konjugirana baza. Pufri

uravnavajo kemijsko ravnotežje v raztopini z delno nevtralizacijo močne kisline oz. baze. Njihovo delovanje upošteva Le Châtelierjevo načelo, ki pravi, da če v uravnoteženem sistemu pride do spremembe, se bo ravnotežje med reakcijo v smeri produktov in reakcijo v smeri reaktantov spremenilo tako, da bo minimaliziralo spremembo (Bylikin, in drugi 2014). Tako v primeru dodatka majhnih količin močne kisline nastane v raztopini prebitek oksonijevih ionov, v primeru dodatka majhne količine baze pa prebitek hidroksidnih ionov. Ker ti novonastali oksonijevi oz. hidroksidni ioni predstavljajo reaktante za povratno reakcijo, se hitrost reakcije v smer prvotnih reaktantov poveča (Bylikin, in drugi 2014).

Puferska kapaciteta oz. učinkovitost pufru je odvisna od molske koncentracije pufru v raztopini. Višja, kot je njegova molska koncentracija, bolje pufer ohranja kemijsko ravnotežje koncentracij ionov v prvotnem stanju (Bylikin, in drugi 2014).

4.4 Ravnotežje v površinskih vodah

V naravnih vodah so prisotne mnoge snovi, pretežno soli, katerih koncentracija je še posebej visoka v oceanih in morjih. Morska voda se v različnih krajih po svetu po svoji sestavi razlikuje. Na splošno velja, da je najnižja koncentracija soli v območjih okoli zemeljskih polov, posebno v toplem vremenu, ko se topijo ledeniki ter ob obalah, kjer se v morje stekajo sladkovodni pritoki. Najvišja je okoli ekvatorja, kjer voda najhitreje izhlapeva. Koncentracija soli je prav tako visoka v skoraj popolnoma zaprtem Rdečem in Sredozemskem morju. Čista voda predstavlja okoli 96% morske vode, preostali delež pa predstavljajo v njej raztopljene soli (Spletna stran podjetja Soltis d.o.o.). Skoraj 80% teh soli predstavlja natrijev klorid, preostalo pa so predvsem kalcijeve, kalijeve in magnezijeve soli, ki so v največ primerih kloridi, bromidi, karbonati ali sulfidi (Spletna stran podjetja Soltis d.o.o.).

Na sestavo sladkih voda, kot so potoki, reke in jezera, predvsem vpliva podlaga, po kateri voda teče, saj se v njej raztapljajo kamninski minerali. Temperatura vode vpliva na njeno sposobnost raztapljanja plinov, biološka dejavnost v vodi pa lahko spremeni njen pH in koncentracijo raztopljenega kisika v njej. Na sestavo stoječih voda prav tako vpliva izparevanje, saj se z njim zvišuje koncentracija raztopljenih snovi v njej, predvsem mineralov (Nelson).

Sposobnost raztapljanja oz. topnost različnih snovi v vodi vpliva na količino te snovi, ki se v vodi še lahko raztopi, preden raztopina postane nasičena. Topnost dobro topnih snovi običajno podajamo z množinsko koncentracijo nasičene raztopine (v enotah mol L⁻¹; ta način je odvisen od temperature) ali v masi topljenca na 100 gramov topila (ta način je neodvisen od temperature), topnost slabo topnih snovi pa pogosto izražamo s topnostnim produktom (Šegatin, Biotehniška fakulteta Univerze v Ljubljani 2015). Razlog za to je dejstvo, da se v raztopini vzpostavi kemijsko ravnotežje med raztopljenim topljencem in oborino. Topnostni produkt je ena izmed konstant kemijskega ravnotežja in ga za sol M_xA_y, sestavljeno iz M^{m+} kationov in A^{a-} anionov, zapišemo kot produkt množinskih koncentracij ionov v nasičeni raztopini s sledečo formulo:

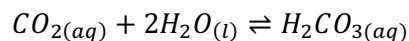
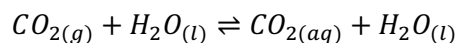
$$K_{sp} = [M^{m+}]^x \times [A^{a-}]^y$$

Kalcijev karbonat CaCO₃ je sol, ki je v vodi slabo topna. Naravno je prisoten v apnencu, ki je pogosta kamninska podlaga slovenskih sladkih voda, zaradi česar je nekaj kalcijevega karbonata vseeno prisotnega v slovenskih vodotokih in jezerih. Topnostni produkt kalcijevega karbonata znaša 4,8 × 10⁻⁹ mol² L⁻² pri 25 °C in ga izračunamo po zgoraj navedeni formuli (Šegatin, Skrt, in drugi 2006):

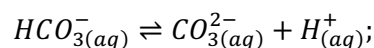
$$K_{sp} = [Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}] = 4,8 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} \text{ pri } 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

V površinskih vodah je prisotnih mnogo puferskih zmesi, saj te pripomorejo k ohranjanju homeostaze oz. stabilnih življenjskih pogojev v okolju. Eden najpogostejših pufrov v naravi je puffer ogljikove kisline H₂CO₃ in hidrogenkarbonatnih ionov HCO₃⁻. Med drugim je prisoten v človeški krvi, prav tako pa ga najdemo v površinskih vodah, kjer pomaga pri stabilizaciji pH (Bylikin, in drugi 2014). Ko se ogljikov dioksid raztaplja v vodi, lahko v kemijski reakciji z molekulami vode tvori ogljikovo kislino H₂CO₃. Ogljikova kislina lahko nato odda vodikov ion H⁺ in tako postane hidrogenkarbonatni ion HCO₃⁻. Tudi hidrogenkarbonatni ion lahko odda vodikov ion H⁺ in tako postane karbonatni ion CO₃²⁻ (Weiner 2013). Ta sistem ravnotežnostnih

reakcij med ogljikovimi spojinami in vodo imenujemo karbonatno ravnotežje, prikažemo pa ga s sledečim nizom reakcij:



$$K_1 = \frac{[H^+] \times [HCO_3^-]}{[H_2CO_3] \times [H_2O]} *$$

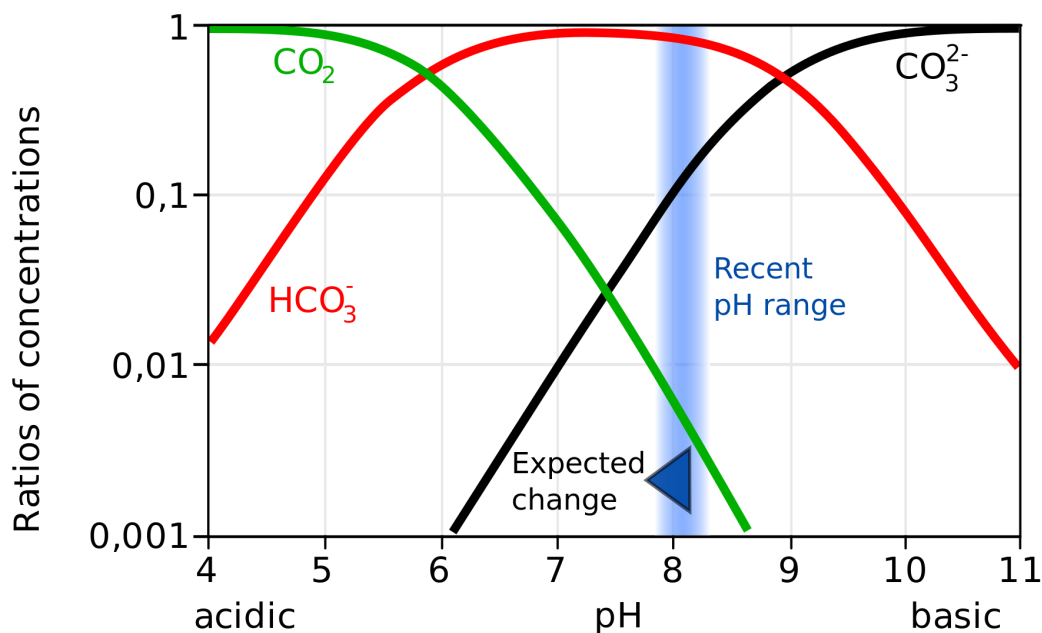


$$K_2 = \frac{[H^+] \times [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-] \times [H_2O]} *$$

* (Čeh 1967)

Karbonatno ravnotežje je v dinamičnem ravnotežju - stanju, v katerem se tako reakcija v smeri produktov kot reakcija v smeri reaktantov odvijata z enako hitrostjo. Če v ravnotežje sedaj dodamo kislino, bo to posledično pospešilo hitrost povratne reakcije, zaradi česar bo nastalo več ogljikovega dioksida, ki bo zapustil raztopino. Nasprotno bo dodatek baze povečal hitrost reakcije v smeri produktov, zaradi česar bo nastalo več hidrogenkarbonatnih in karbonatnih ionov (Bylikin, in drugi 2014).

Spodnji graf prikazuje razmerje med koncentracijami ogljikovih molekulskih vrst karbonatnega ravnotežja ob vzpostavljenem ravnotežju v odvisnosti od pH. Poimenovan je po danskem kemiku Nielsu Jannicksenu Bjerrumu.



Slika 1: Bjerrumov diagram karbonatnega ravnotežja
 (https://en.wikipedia.org/wiki/Ocean_acidification#/media/File:Carbonate_system_of_seawater.svg, 1. 2. 2020)

Puferski sistem deluje, dokler je koncentracija pufru visoka v primerjavi s koncentracijo dodane kisline oz. baze (Bylikin, in drugi 2014). Povečana koncentracija ogljikovega dioksida v ozračju povzroča, da se ravnotežje med atmosferskim ogljikovim dioksidom ter hidrogenkarbonatnimi in karbonatnimi ioni, raztopljenimi v morjih in oceanih pomika proti produktom, zaradi česar se tudi koncentracija hidrogenkarbonatnih in karbonatnih ionov povečuje, dokler se ne vzpostavi novo ravnotežje reakcije. Kljub visoki puferski kapaciteti oceanov to povzroči manjše znižanje pH vrednosti morske vode (Stutsman 2017).

Raztapljanje ogljikovega dioksida je glavni vir zakisanosti naravnih voda (Weiner 2013). Kislost kot posledica drugih vzrokov je v naravnih vodah redko opažena in je običajno pokazatelj onesnaženosti vode (Weiner 2013). Ogljikov dioksid se v površinskih vodah obnaša tako, kot je opisan v podpoglavju 2.3. Kot je razvidno iz niza kemijskih reakcij, ki opisujejo karboksilno ravnotežje, in Bjerrumovega grafa, povišana koncentracija ogljikovega dioksida v ozračju na pH oceanske vode ne bi smela pretirano vplivati. Če se koncentracija ogljikovega dioksida v atmosferi uravna, bo v oceanih sčasoma prišlo do nevtralizacije zaradi delovanja puferskih zmesi in pH se bo povrnil na svojo normalno raven. Tako lahko razložimo zgodovinska

obdobja z visokimi koncentracijami atmosferskega ogljikovega dioksida a brez dokazov o zakisanju oceanov - koncentracija ogljikovega dioksida se je namreč zviševala počasi, zaradi česar so se oceani imeli čas prilagoditi na atmosferske spremembe. Toda v današnjem času se pH oceanov znižuje prehitro, zaradi česar se ti ne utegnejo več prilagajati spremembam v ozračju dovolj hitro. Nevtralizacija bi lahko potekala nekaj tisočletij, kar pa je predolgo za oceanske organizme, ki so prizadeti sedaj ali bodo v bližnji prihodnosti (Bennett, Ocean: Find Your Blue 2018).

4.5 Zgodovinsko ozadje zakisovanja oceanov

Človeški vpliv na kemične procese v površinskih vodah ter druge procese v naravi se je znatno povečal po industrijski revoluciji, z razvojem modernih energijskih sistemov, kemične industrije in kmetijstva. Medtem ko je bila koncentracija ogljikovega dioksida v predindustrijski dobi okoli 280 delcev na milijon (ppm) (Doney 2010), in je v zadnjih 800000 letih nihala med 172-300 ppm (Gattuso in Hansson 2011), je do leta 2018 narasla na 407,4 ppm (Lindsey 2019). V zadnjem desetletju 20. stoletja je bila stopnja povečanja koncentracije ogljikovega dioksida v atmosferi 1,0 % na leto, med letoma 200 in 2008 pa je narasla na 3,4 % na leto (Gattuso in Hansson 2011).

Glavni povzročitelji izpusta ogljikovega dioksida v atmosfero so sežiganje fosilnih goriv, deforestacija in sprememba uporabe zemlje. Človeška dejavnost je prav tako vplivala na kroženje dušika oz. dušikov ciklus z izumom Haber-Bosch procesa, ki veže elementarni dušik in vodik v amonijak, in se uporablja za dušikova gnojila v kmetijstvu in tako znatno poveča pridelek. (Doney 2010)

Ogljikov dioksid pa ne ostane le v atmosferi, ampak ga za procese fotosinteze porabljajo rastline tako na kopnem, kot v vodnih sistemih, veliko pa se ga raztopi v površinskih plasteh oceanov. Zaradi večje koncentracije ogljikovega dioksida v atmosferi po industrijski revoluciji se raztapljajo večje količine ogljikovega dioksida tudi v oceanih, v katerih bi se naj raztopilo od 25 do 30 % vseh antropogenih izpustov ogljikovega dioksida. Predvideva se, da se bo kapaciteta oceanov za sprejemanje ogljikovega dioksida v prihodnosti zmanjšala, saj je ogljikov dioksid

manj topen pri višji temperaturi vode, ki naj bi bila posledica klimatskih sprememb in segrevanja ozračja. (Doney 2010)

Prav raztapljanje atmosferskega ogljikovega dioksida v oceanih pa je omililo posledice prekomernih izpustov ogljikovega dioksida v ozračje. S prehajanjem ogljikovega dioksida v oceane se je zmanjšala njegova količina v ozračju, kar je posledično omililo in upočasnilo klimatske spremembe. (Bijma, in drugi 2009)

Raztapljanje ogljikovega dioksida spremeni kemično sestavo površinskih voda, saj sodeluje v karbonatnem ravnotežju, ki je bilo predstavljeno v podpoglavju 2.4, zaradi katerega se v vodi nekoliko poveča koncentracija oksonijevih ionov, od česar je odvisen pH vode. (Doney 2010)

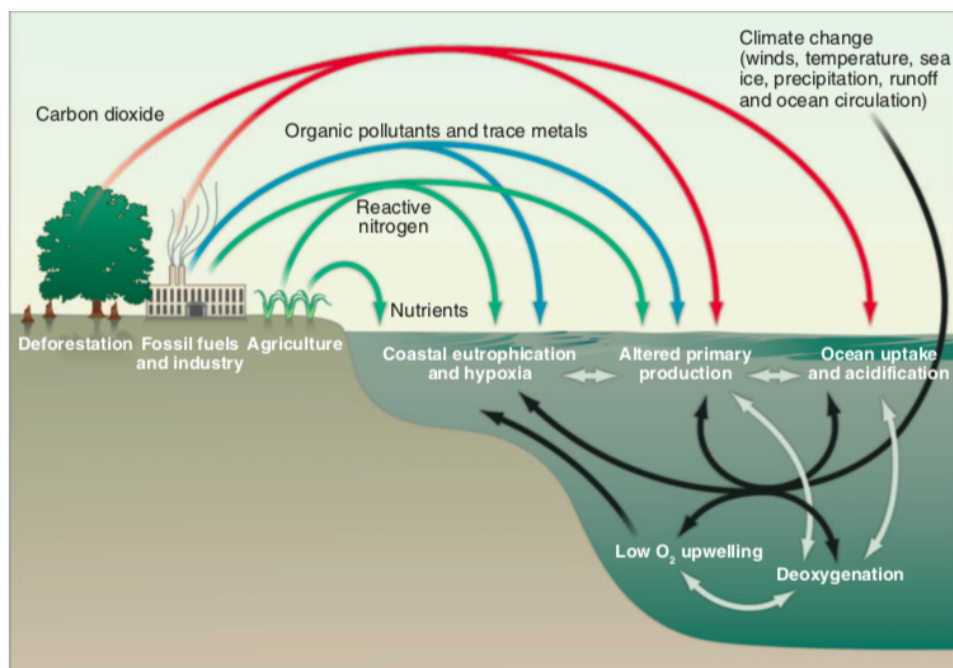
V zadnjih desetletjih se je pH zniževal od 0.0017 do 0.0024 enot na leto (Gattuso in Hansson 2011), tako da bi se naj pH oceanov od predindustrijske dobe skupno znižal za 0,1 enote na pH lestvici, kar je 26 % povečanje oksonijevih ionov (Doney 2010).

4.6 Kroženje ogljika

Ogljik je eden pomembnejših elementov za življenje na Zemlji, saj ga najdemo prav povsod, med drugim tudi kot toplogredna plina ogljikov dioksid in metan . Na Zemlji obstaja naravno, vendar človeška dejavnost njegovo koncentracijo povečuje. Ogljik pa ne ostaja vedno na enem mestu, ampak kroži iz ene oblike v drugo (kot je prikazano na sliki 1), tudi iz atmosfere v prst in oceane, od tam pa deloma preide nazaj v atmosfero, deloma pa v globine morja, kjer se lahko shrani petdeset-krat več ogljika kot v atmosferi, prav tako pa je vgrajen v telesa organizmov. Za prehajanje ogljika iz ene oblike v drugo je odgovoren ogljikov cikel, ki ga sestavlja zaporedje soodvisnih procesov. Že sprememba le enega od teh procesov ima lahko znatne posledice.

Za ogljikov cikel v oceanih oz. prehajanje ogljika iz vrhnjih površin oceanov v globine je zelo pomemben fitoplankton. To so avtotrofni organizmi, ki so sposobni pretvoriti ogljik iz ogljikovega dioksida, raztopljenega v morski vodi, v organski ogljik, ki se shrani v samem organizmu v obliki organskih molekul. Ko ti organizmi poginejo, njihova telesa potonejo na dno oceanov, kjer se ogljik ponovno pretvori v anorganski ogljik ter se shrani, izoliran od atmosfere. (The Ocean Carbon Cycle)

Ker so ti organizmi na dnu prehranjevalne verige, prehaja organski ogljik posredno tudi v tiste (heterotrofne) organizme, ki se prehranjujejo s fitoplanktonom, ali pa tiste, ki se prehranjujejo z organizmi, ki se prehranjujejo z fitoplanktonom. (Bennett)



Slika 2: ogljikov cikel

(Vir:https://pdfs.semanticscholar.org/2c5e/ee92ea7e6dfa80966efc8744fb13af8b045a.pdf?_ga=2.185960425.1588554758.1578755524-654355876.1578755524, 28. 1. 2020)

Kako dolgo bodo oceani še lahko sprejemali tolikšnje količine ogljikovega dioksida, kot ga sedaj, in kaj to pomeni za prihodnost na Zemlji, še vedno ostajata dve izmed največjih vprašanj, s katerimi se ukvarja današnja znanost (Sullivant 2008).

4.7 Zgodovina merjenja pH

Raziskovanje kislosti oceanov se je začelo v začetku 20. stoletja, ko je znanstvenik S. P. L. Sørensen leta 1909 izumil pH lestvico, saj jo je potreboval za raziskovanje vpliva vodikovih ionov na encimske procese. Veliko znanstvenikov ni bilo zadovoljnih s to lestvico, saj je bila

narejena na osnovi negativnega logaritma, ki bi naj bil neintuitiven, saj se ob večji količini vodikovih ionov oz. oksonijevih ionov v snovi pH vrednost dejansko manjša. (Brewer 2013). Zavedanje o nevarnosti zakisovanja oceanov ni bilo nenadno, temveč je trajalo nekaj desetletij, preden so se znanstveniki zavedli nevarnosti zakisovanja oceanov. Čeprav je bila sposobnost oceanov, da sprejemajo velike količine ogljikovega dioksida iz atmosfere že znana, so to dojemali kot prednost, saj je zmanjševala obsežnost klimatskih sprememb. Šele kasneje se je ugotovilo, da to ni prednost, saj sprejemanje ogljikovega dioksida povzroči spremembe kemijskih procesov v oceanih in da je zakisovanje oceanov prav tako škodljivo, kot same klimatske spremembe.

Prve raziskave s pH lestvico so bile osredotočene na vpliv oksonijevih ionov oz. kislosti na organizme oz. biološke sisteme.

O najzgodnejši raziskavi pH vrednosti oceanov je poročal Wattenberg leta 1933, ko so merili pH vode na atlantski ekspediciji 'Meteor'. Prvi je na klimatske spremembe in kemijske spremembe v vodi opozoril Callendar leta 1938, ki je preučil pH vrednost oceanov in njihovo sposobnost sprejemanja ogljikovega dioksida ter na podlagi tega zelo natančno predvidel spremembe pH vrednosti, vrednosti ogljikovega dioksida v atmosferi in dvig povprečne temperature, vendar je stanje, ki ga doživljamo sedaj, predvidel komaj za leto 2200.

Na nevarnost izpustov ogljika iz sedimentov v atmosfero je opozoril Rubey leta 1951. Poudaril je, da je v sedimentih shranjeno 600-krat več organskega ogljika, ter da bi le 1 % tega v ozračju lahko uničilo marsikatero organizme v oceanih. (Brewer 2013)

4.8 Vpliv zakisovanja oceanov na biodiverzitetu

Medtem ko so kemične spremembe raztapljanja ogljikovega dioksida v vodi že precej jasne, so biološke spremembe šele ugibanja in predvidevanja, saj so se resnejše raziskave začele šele leta 2003 (Bennett).

Jasno je, da se na tako znatno spremembo pH mnogi organizmi ne morejo hitro privaditi, saj so se razvijali ob relativno konstantnem pH, ob katerem so sposobni preživeti, zato jim v prihodnosti grozi propad. Po drugi strani so se nekateri organizmi sposobni prilagoditi hitreje, saj njihov obstoj ni nujno povezan s kalcijevimi ioni v vodi, kot na primer raki in morske trave. Sprememba pH lahko vodi v izgubo biotske pestrosti v vodah. (Bijma, in drugi 2009)

Najbolj so prizadeti vodni organizmi, ki za izgradnjo svojih ogrodij potrebujejo kalcijeve in karbonatne ione (tj. korale, ostrige, dagnje, morski ježki, morske zvezde, luknjičarke - foraminifera, pteropodi, alge, ki živijo v simbiozi...).

Koralni grebeni predstavljajo habitat veliko drugim življenjskim vrstam, ki bi bile s propadom teh ogrožene. Nižanje pH vrednosti v oceanih lahko uničuje že obstoječe korale, kakor tudi otežuje rast novim koralam. Posledično bi bile nove, mlade korale manjše in predvsem bolj krhke, torej bi bile manj odporne na erozijo in napadalce. Vse korale niso enako ogrožene, saj so se nekatere vrste bolj sposobne prilagoditi na spremembe pH vrednosti. Primer prilagoditve je uporaba hidrogenkarbonatov namesto ogljikovih ionov za grajenje ogrodja, ali pa sposobnost preživetja brez ogrodij.

Prav tako se bodo s problemom gradnje ogrodij spopadale školjke, morski ježki, morske zvezde ter drugi organizmi z ogrodji s kalcijem, katerih velikost naj bi se posledično zmanjšala. Raziskave s klapavicami so pokazale, da se te pri nižjem pH ne morejo tako uspešno pritrditi na površino (skale).

Za nekatere organizme je povečana koncentracija raztopljenega ogljikovega dioksida v vodi prednost. Zanimivo je, da nekateri raki pod spremenjenimi pogoji gradijo trdnejše oklepe, kar je najverjetneje posledica drugačne zgradbe njihovih ogrodij. Prav tako bolje uspevajo morske trave, saj so avtotrofni organizmi, ki iz okolja vežejo ogljikov dioksid, ki ga je raztopljenega v morski vodi vedno več. Zakisovanje oceanov naj prav tako ne bi vplivalo na meduze, ki bi zaradi tega lahko začele prevladovati v nekaterih ekosistemih, kar je ponekod že problem. Zakisovanje oceanov bi lahko v vsakem primeru spremenilo biotsko raznovrstnost ekosistemov in posledično podrlo prehranjevalne verige, kar bi občutil tudi človek. (Bennett)

Kot že povedano, je znano, da zniževanje pH vrednosti močno škodi organizmom, ki uporabljajo kalcijeve ione za izgradnjo ogrodij, saj ti več niso dostopni, ni pa še dobro znano, ali sprememba pH vpliva tudi na druge procese v organizmih, kot so ravnotežje in orientacija. Oškodovani so tudi organizmi, ki sami niso direktno odvisni od prisotnosti kalcijevih ionov v vodi, vendar se hranijo z organizmi, ki so. (Bijma, in drugi 2009)

4.9 Vpliv zakisovanja oceanov na človeško dejavnost

Zakisanje oceanov ne bo prizadelo le organizmov, ki v njih živijo, ampak tudi vsa živa bitja, ki živijo ob oceanih ali so od njih posredno odvisna, kar vključuje ljudi. Najbolj bo prizadeto ribogojstvo in gojenje drugih vodnih rastlin in živali, kar se bo ob rastoči svetovni populaciji in problemu prehranjevanja te močno poznalo. Prav tako bo prizadet turizem in ostale gospodarske dejavnosti, povezane z vodo. (Bennett)

Kislost oceanov se je do danes povečala za 30 %, v prihodnosti pa nam grozi, da se bo do leta 2100 povečala za do 150 %, če bo hitrost izpustov ogljikovega dioksida ostala podobna tej, ki smo ji priča danes (Gattuso in Hansson 2011).

5. EKSPERIMENTALNO DELO

V okviru raziskovalne naloge smo izvedli eksperimentalno delo, namen katerega je bil demonstrirati, kako prisotnost pufrskih zmesi vpliva na upad pH v vodni raztopini in preveriti hipoteze, ki smo jih postavili v uvodu raziskovalne naloge. Vodnim raztopinam z različno vsebnostjo soli smo dovajali ogljikov dioksid in opazovali spremembo pH v raztopinah.

5.1 Laboratorijska oprema

Za izvedbo eksperimentalnega dela smo uporabili naslednjo laboratorijsko opremo:

- Merilnik plinastega ogljikovega dioksida, Go Direct® CO₂ Gas Sensor, Vernier,
- pH meter, Go Direct® pH Sensor, Vernier,
- vmesnik, LabQuest Mini, Vernier,
- plastično posodo prostornine 2000 ml z dvema odprtinama na pokrovu, BioChamber 2000, Vernier,
- magnetno mešalo, WiseStir,
- tehtnica, Kern,
- programsko opremo Logger Pro,
- prenosni računalnik,
- čaše, 1000 ml,
- dve votli igli,
- Patafix lepilna guma,
- deionizirane vode,
- NaCl, p. a., Honeywell,
- NaHCO₃, p. a., Sigma-Aldrich,
- MgCl₂, p. a., Merck
- CaCl₂, p. a., Merich,
- ogljikov dioksid v jeklenki; Messer,
- pufer za umerjanje pH metra, pH = 4,0 in pH = 7,0,
- deionizirana voda,
- vodovodna vode (zajeta iz mariborskega vodovoda, decembra 2019),
- morska voda (zajeta v Koprskem zalivu, 18. 12. 2019).

5.2 Metodologija

Pripravili smo modelne raztopine površinskih voda, jih izpostavili stiku z zrakom s povečano, merjeno koncentracijo ogljikovega dioksida in pri tem merili spremembo pH v raztopinah.

Najprej smo primerjali proces raztapljanja ogljikovega dioksida v deionizirani, vodovodni in morski vodi, nato smo preučili vpliv koncentracije kalcijevega klorida in natrijevega hidrogenkarbonata na pH raztopine, ki je izpostavljena ogljikovemu dioksidu.

1. Najprej smo pripravili po 500 g vsake raztopine. V vse raztopine, z izjemo vodovodne in morske vode, smo dodali 17,5 g natrijevega klorida, ki je izboljšal prevodnost vode, kar je bilo potrebno narediti za nemoteno delovanje pH metra, ki sicer ne deluje dobro v neprevodnih raztopinah. Za dodatek te mase natrijevega klorida smo se odločili z razlogom, ker je povprečna slanost svetovnih morij 3,5 %, kar pomeni, da za takšen delež soli v naši raztopini potrebujemo 17,5 g natrijevega klorida (Science Daily). Poudariti moramo, da natrijev klorid ne vpliva na pH raztopin in ne reagira z ogljikovim dioksidom. Pripravili smo naslednje raztopine:

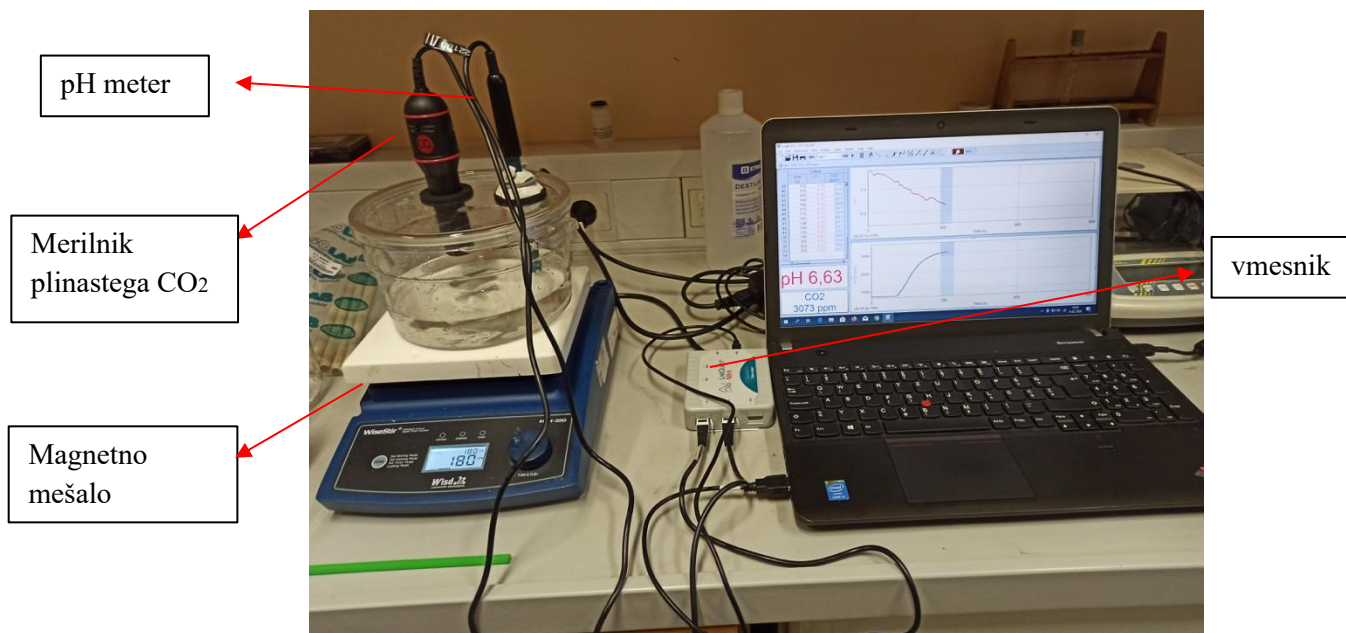
Tabela 1 prikazuje pripravo raztopin za eksperimente, katerih celokupna masa je bila 500 g.

Tabela 1: raztopine, uporabljene v eksperimentih

Tip vode	m(deionizirana voda) (g)	m(NaCl) (g)	m(CaCl ₂) (g)	m(MgCl ₂) (g)	m(NaHCO ₃) (g)
Deionizirana voda	482,50	17,50	/	/	/
Vodovodna voda	/	/	/	/	/
Imitacija morske vode	481,58	17,50	0,20	0,65	0,07
Morska voda	/	/	/	/	/
Modelna raztopina 1	482,00	17,50	0,50	/	/
Modelna raztopina 2	481,50	17,50	1,00	/	/
Modelna raztopina 3	480,50	17,50	2,00	/	/
Modelna raztopina 4	481,90	17,50	0,50	/	0,10
Modelna raztopina 5	481,80	17,50	0,50	/	0,20
Modelna raztopina 6	481,70	17,50	0,50	/	0,30

2. Raztopine smo posamično vlili v plastično posodo ter vanjo vstavili magnet, ki je kasneje služil za mešanje vode. pH meter smo umerili, nato pa ga skupaj z merilnikom ogljikovega dioksida vstavili v odprtini v pokrovu posode. V eno izmed odprtini smo vstavili dve votli igli, ki sta kasneje služili za dovajanje ogljikovega dioksida, nato pa smo posodo pokrili in izolirali s Patafix lepilno gumo, da smo čim boljše preprečili prehajanje plinov iz okolice v posodo in obratno.

3. Posodo z raztopino smo postavili na magnetno mešalo, merilnik ogljikovega dioksida in pH meter pa smo preko vmesnika povezali s prenosnim računalnikom. Zagnali smo program Logger Pro, s katerim smo beležili meritve.
4. V posodo smo po iglah bodisi iz jeklenke bodisi po slamici dovajali ogljikov dioksid do želene koncentracije. Nato smo tudi igle izolirali s Patafix lepilno gumo in opazovali spremembo pH. Temperaturo prostora (in vzorcev) smo v času merjenja ohranjali konstantno.



Slika 3: aparatura za merjenje pH raztopine in koncentracije CO₂ v zraku nad raztopino

Ker smo pri delu uporabljali nenevarne kemikalije, posebna varnostna oprema ni bila potrebna.

5.3 Rezultati in razprava

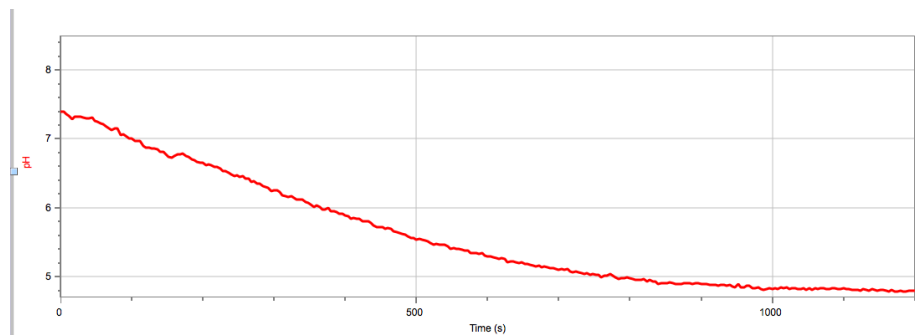
Preden predstavimo rezultate, moramo omeniti, da ima oprema šolskega laboratorija, ki smo jo uporabili za izvedbo eksperimentalnega dela, veliko omejitev. Tako, na primer, ima merilnik ogljikovega dioksida dolg odzivni čas (približno minuto zakasnitve), zato smo imeli težave pri uravnavanju želene koncentracije ogljikovega dioksida v zraku nad raztopino, njegova zgornja meja meritve koncentracije ogljikovega dioksida pa je 100000 ppm, prav tako pa je preobčutljiv na kondenzacijo, ki se je včasih pojavila v pokriti plastični posodi, v kateri je eksperiment potekal. Tudi pH meter ima zakasnitev, oba pa sta občutljiva na spremembe v napetosti omrežja, zaradi katerih so se včasih pojavili električni šumi, katerih rezultat so bila opazna nihanja na grafu.

Zaradi časovne razporeditve eksperimentalnega dela smo poskuse izvajali v daljšem časovnem obdobju, zaradi česar obstaja možnost naključnih spremenljivk v zajetih vzorcih vode, kot so spremembe količine določenih ionov, ali izrabljenost ionskega izmenjevalca za pripravo deionizirane vode. Naključne spremenljivke bi zato lahko zmanjšali tako, da bi vse vzorce deionizirane vode in vodovodne vode vzeli na isti dan, jo shranili in kasneje uporabljali za eksperimente.

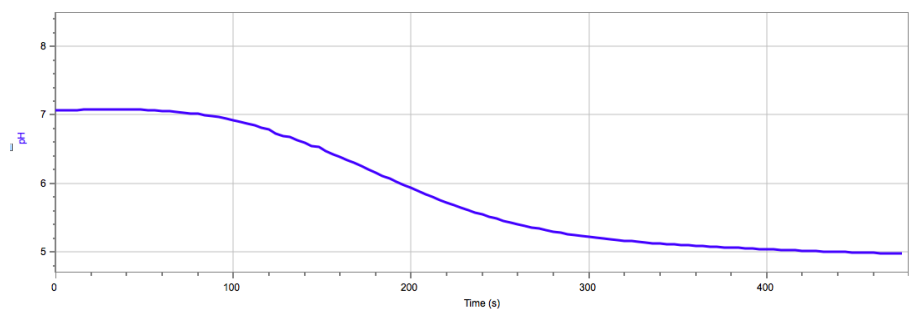
V prvem delu eksperimentalnega dela smo želeli pokazati, kako se pH vrednost spreminja pri dveh različno povišanih koncentracijah ogljikovega dioksida v posodi, in sicer med 1000 in 3000 ppm ter več kot 100000 ppm, v raztopinah, ki so podobne ali identične površinskim vodam, ter v deionizirani vodi. Spremembo pH vrednosti smo odmerili po 10 minutah, pri eksperimentih, pri katerih pa se je vrednost pH ustalila v krajšem času pa smo predvidevali, da se je enaka vrednost pH ohranila do desete minute.

Sledeči grafi prikazujejo dobljene rezultate:

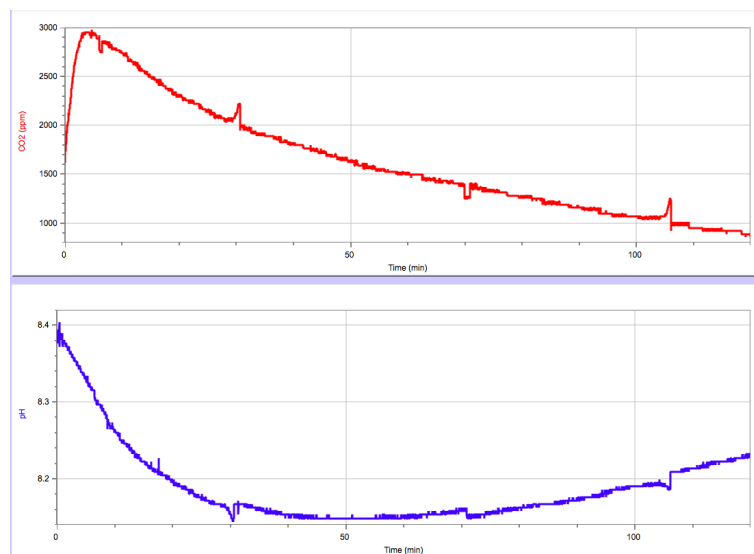
Graf 1: vpliv dovajanja CO₂ na pH raztopine deionizirane vode in natrijevega klorida (3000 ppm CO₂; 24,8 °C)



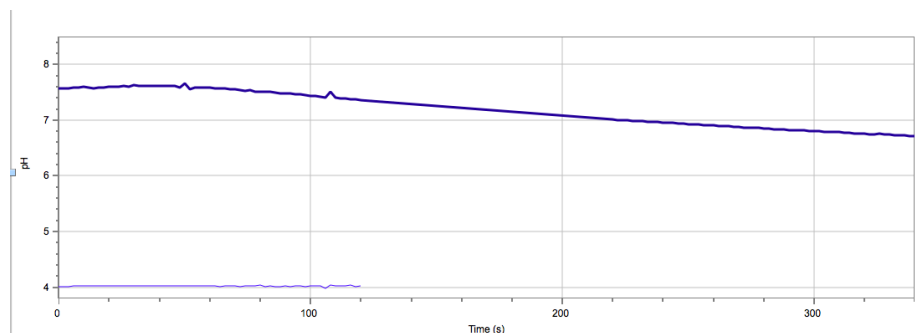
Graf 2: vpliv dovajanja CO₂ na pH raztopine deionizirane vode in natrijevega klorida (>100000 ppm CO₂; 24,8 °C)



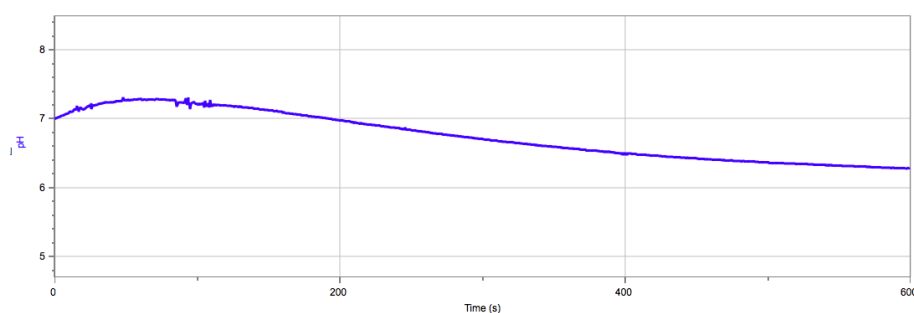
Graf 3: vpliv dovajanja CO₂ na pH vodovodne vode (3000 ppm CO₂; 24,8 °C)



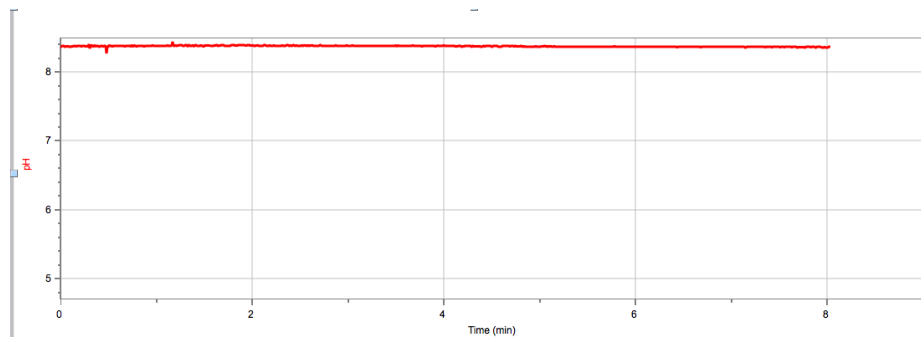
Graf 4: vpliv dovajanja CO₂ na pH vodovodne vode (>100000 ppm CO₂; 24,8 °C)



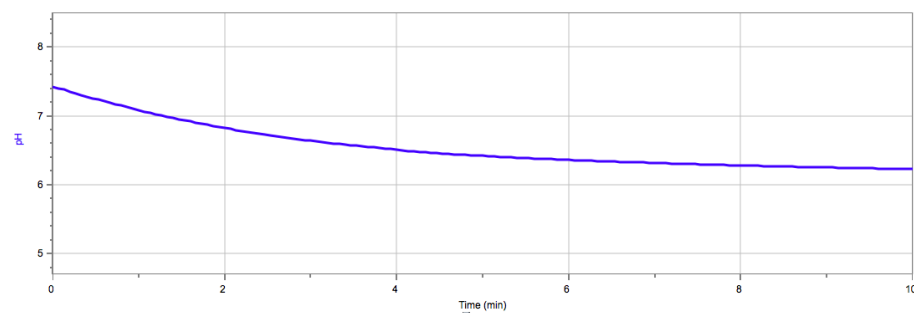
Graf 5: vpliv dovajanja CO₂ na pH imitacijo morske vode (3000 ppm CO₂; 24,2 °C)



Graf 6: vpliv dovajanja CO₂ na pH morske vode (1000 ppm CO₂; 24,2 °C)



Graf 7: vpliv dovajanja CO₂ na pH morske vode (>100000 ppm CO₂; 24,2 °C)



Zgoraj navedene meritve povzemamo v tabeli 1, kjer so izpisane spremembe pH po 10 minutah izpostavljanja vzorcev vod povišani koncentraciji ogljikovega dioksida.

Tabela 2: sprememba pH v odvisnosti od vzorca vode pri povišanih koncentracijah ogljikovega dioksida v zraku nad raztopino

RAZTOPINA	SPREMEMBA pH PO 10 min IZPOSTAVLJENOSTI ZRAKU S POVEČANO KONCENTRACIJO OGLJIKOVEGA DIOKSIDA	
	Koncentracija CO ₂ 1000 – 3000 ppm	Koncentracija CO ₂ >100000 ppm
Deionizirana voda s 17,5 g natrijevega klorida	2,10	2,11
Vodovodna voda	0,13	0,85
Imitacija morske vode	/	1,00
Morska voda	0,02	1,18

Deionizirana voda z dodanim natrijevim kloridom ne deluje kot pufrska zmes. Ob izpostavljanju koncentraciji okoli 2000 ppm ogljikovega dioksida v posodi, kar je znatno višje od 407,4 ppm, kar je bila povprečna svetovna koncentracija ogljikovega dioksida leta 2018 (Lindsey 2019).

Pričakovano je bilo, da bo pH deionizirane vode že pri koncentraciji 2000 ppm padel, kar je bilo tudi izmerjeno, saj je padel za 2,10 enoti (graf 1). Po cca. 15 minutah se pH ni več znatno spreminjal, tako da lahko predvidevamo, da se je uravnal, in se tudi po daljšem času ne bi več veliko spremenil. Prav tako je bil rezultat eksperimenta s koncentracijo ogljikovega dioksida v posodi več kot 100000 ppm, kar je očiten presežek realne atmosferske koncentracije, v skladu s pričakovanji, saj je ogljikov dioksid padel za 2,11 enoti, kar prikazuje graf 2.

Pri obeh eksperimentih z deionizirano vodo smo torej potrdili predvidevanja v skladu s teorijo ter ugotovili, da je padec najprej znaten, kasneje pa se vrednost pH pri obeh koncentracijah ogljikovega dioksida v posodi stabilizira na približno isti vrednosti (4,79 oz. 4,97), kar pomeni, da je to približna najnižja vrednost pH, ki jo lahko dosežemo z vodo, saj deionizirana voda nima puferskih lastnosti.

Nato smo dovajali presežke ogljikovega dioksida vodovodni vodi, prav tako 2000 ppm in 100000 ppm. Vodovodna voda je črpana v okviru Mariborskega vodovoda, torej iz podtalnice, in vsebuje veliko ionov in mineralnih snovi, prav tako pa teče po kovinskih ceveh, kjer vanjo preidejo kovinski kationi, kar pomeni, da je bogata z različnimi ioni. Predvidevali smo, da zaradi toliko ionov deluje kot puferska zmes, katere pH je bolj stabilen kot pH deionizirane vode, torej se ob presežku ogljikovega dioksida v posodi naj ne bi znatno spremenil. V eksperimentu s koncentracijo 3000 ppm ogljikovega dioksida se je pH spremenil za 0,24 enote (graf 3), s koncentracijo 100000 ppm pa za 0,89 enote na pH lestvici (graf 4), pri obeh vrednostih se je vrednost pH izravnala in se s časom ni več zniževala. Razlika v vrednosti pH je bila pri večji koncentraciji ogljikovega dioksida (100000 ppm) večja, kar pomeni, da se je v raztopini raztopilo več molekul ogljikovega dioksida, ki so reagirale v reakciji z vodo in ioni ter je kot produkt nastalo več ogljikove kisline, posledično je bil pH nižji oz. se je bolj znižal. V posodah pri obeh eksperimentih je bila namreč količina vode enaka, kar pomeni, da bi naj bila tudi količina ionov enaka. Torej so puferske zmesi, ki so bile v raztopini, z neko količino molekul ogljikovega dioksida že reagirale, preostanek pa se je vseeno vsaj delno pretvoril v ogljikovo kislino.

Eksperiment z 2000 ppm je trajal dlje časa (2 uri), saj smo želeli videti, kaj se zgodi po daljši izpostavljenosti presežku ogljikovega dioksida. Zgornji (rdeči) graf prikazuje koncentracijo ogljikovega dioksida, ki se je z dovajanjem plina v posodo višala, spodnji (modri) graf pa vrednost pH. Vrednost pH se je najprej znatno znižala, čeprav se je koncentracija ogljikovega dioksida hkrati počasi manjšala iz vrednosti 2000 ppm. Vzrok zniževanja koncentracije ogljikovega dioksida je plastična posoda BioChamber, ki smo jo za namen eksperimenta prilagodili in ustrezno izolirali, vendar je plin v dveh urah merjenja vseeno uhajal iz posode. Po petdesetih minutah merjenja in uhajanja ogljikovega dioksida iz posode se je pH začel dvigovati, kar pomeni, da je ogljikov dioksid prehajal iz raztopine v zrak. Ta graf potrdi, da se

ogljikov dioksid raztaplja v vodi, kakor tudi, da iz nje izstopa, torej se vzpostavlja vedno novo ravnotežje, ter da je pH vrednost odvisna od količine ogljikovega dioksida v zraku.

Po podatkih o raztopljenih ionih v morski vodi (Sverdrup, Johnson in Fleming 1942) smo sami namešali raztopino, poimenovano 'imitacija morske vode' (sestava te vode je opisana pri metodologiji). Ob izpostavljenosti presežku ogljikovega dioksida, 100000 ppm, se je pH vrednost v 1,00 enoto (graf 5). Ker je bilo v tej vodi veliko ionov, je bilo pričakovano, da bodo ti delovali kot pufri in bo zato sprememba pH vrednosti manjša kot pri deionizirani vodi. Presenetljivo pa je, da je bila sprememba manjša kot pri pravi morski vodi, zajeti v Koprskem zalivu, kar lahko pojasnimo z omejitvijo merilnika ogljikovega dioksida, katerega najvišja vrednost meritve je 100000. Zato torej ne vemo, koliko večja koncentracija ogljikovega dioksida je bila v posodi z morsko vodo glede na posodo z 'imitacijo morske vode', ki je lahko toliko bolj zakisala morsko vodo.

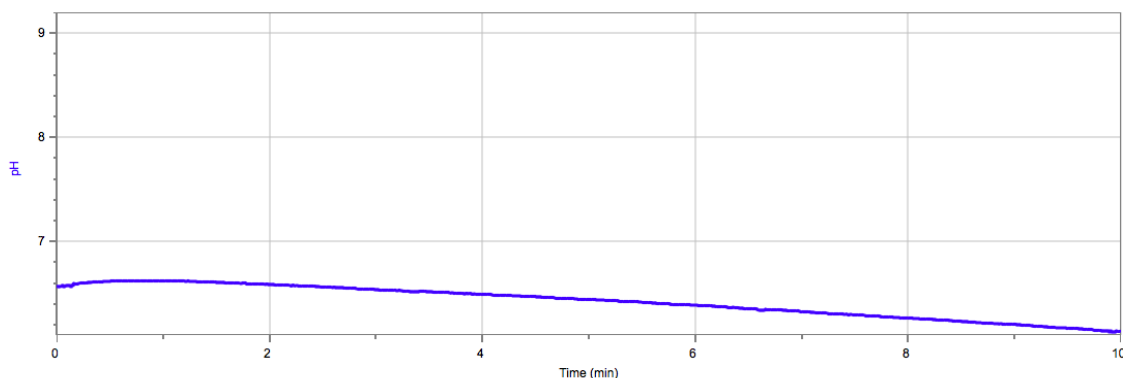
Vpliv koncentracije ogljikovega dioksida smo želeli preveriti še na pravi morski vodi, katere sestave ne poznamo zagotovo. Poleg raztopljenih soli, del katerih smo raztopili že v 'imitaciji morske vode', so v morski vodi še mnoge druge snovi v skoraj zanemarljivih vrednostih, mikroorganizmi in druge organske snovi (Duxbury in Mackenzie 2018), ki bi prav tako lahko delovale kot puferske zmesi. Ob izpostavljenosti manjšemu presežku, 2000 ppm ogljikovega dioksida (graf 6), se pH vrednost skoraj ni spremenila, le za 0,02 enote na pH lestvici. Če primerjamo to s spremembo v deionizirani vodi, 2,10 enote, in v vodovodni vodi, 0,13 enote, je očitno, da ima prava morska voda več pufrov, ki zavirajo oz. onemogočajo nastajanje ogljikove kisline in s tem nižati pH vrednost. Večja razlika v vrednosti pH je vidna pri morski vodi, izpostavljeni presežku ogljikovega dioksida (>100000 ppm), kjer je sprememba pH vrednosti 1,18 enote (graf 7), saj so, kot že pojasnjeno v primeru vodovodne vode, pufri v raztopini že zreagirali, vendar je bilo v zraku v posodi še vedno presežek ogljikovega dioksida, ki je v vodi zreagirala v ogljikovo kislino. Dejstvo, da je sprememba pH vrednosti pri morski vodi večja kot pri 'imitaciji morske vode' in vodovodni vodi, lahko ponovno razložimo z omejitvijo merilnika ogljikovega dioksida, katerega najvišja vrednost meritve je bila 100000 ppm. Tako je bila lahko presežna količina ogljikovega dioksida v primeru prave morske vode dovolj večja od koncentracije pri 'imitaciji morske vode' in vodovodni vodi, da se je morska

voda toliko bolj zakisala. Vseeno smo s presežkom dokazali, da imajo pufrske snovi omejen učinek ter da ima tudi morska voda precej nižjo pH vrednost zaradi ogljikovega dioksida.

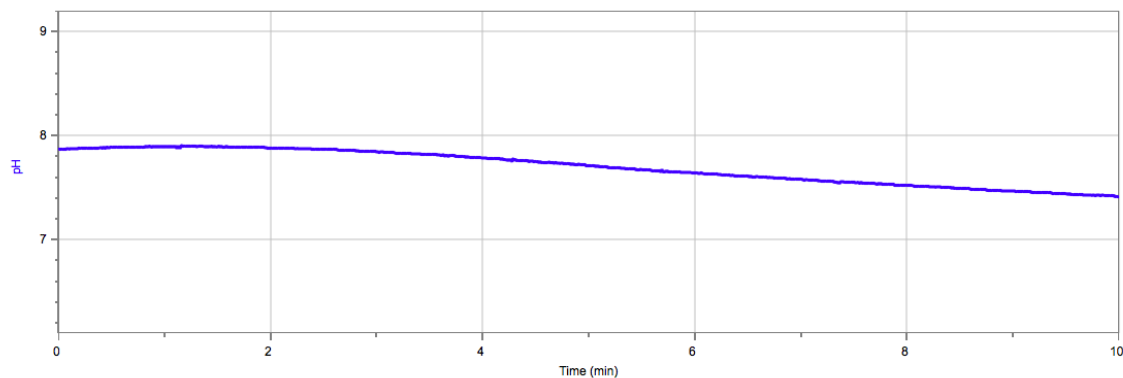
V drugem delu eksperimentalnega dela smo želeli preizkusiti vpliv prisotnosti kalcijevih in hidrogenkarbonatnih ionov na spremembo pH vrednosti v vodni raztopini ob povišani koncentraciji ogljikovega dioksida.

Sledeča tabela predstavlja rezultate vpliva koncentracije kalcijevih ionov v raztopini 482 g deionizirane vode in 17,50 g natrijevega klorida (v nadaljevanju omenjena kot osnovna raztopina 1) na spremembo pH vrednosti v vodni raztopini ob povišani koncentraciji ogljikovega dioksida (grafi 8, 9 in 10). V tem delu eksperimentalnega dela smo v raztopini spreminjali maso dodanega kalcijevega klorida, osnovno raztopino, temperaturo prostora in čas merjenja pa smo ohranjali konstantne. Koncentracijo ogljikovega dioksida smo ohranjali konstantno okoli 2000 ppm, saj je s šolsko opremo in senzorjem ogljikovega dioksida, ki ima časovno zakasnitev, ni bilo mogoče natančno izmeriti 2000 ppm.

Graf 8: vpliv dovajanja CO₂ na pH modelne raztopine 1 (2000 ppm CO₂; 24,5 °C)



Graf 9: vpliv dovajanja CO₂ na pH modelne raztopine 2 (2000 ppm CO₂; 24,5 °C)



Graf 10: vpliv dovajanja CO₂ na pH modelne raztopine 3 (2000 ppm CO₂; 24,5 °C)

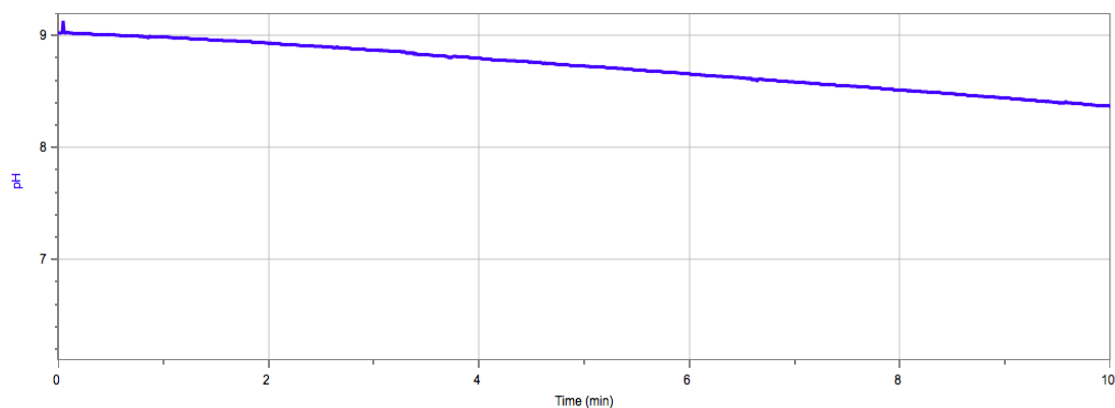


Tabela 3: : sprememba pH v odvisnosti od mase kalcijevega klorida v raztopini pri koncentraciji 2000 ppm ogljikovega dioksida v zraku nad raztopino

CaCl ₂ [g]	SPREMEMBA pH
0,500	0,47
1,00	0,44
2,00	0,65

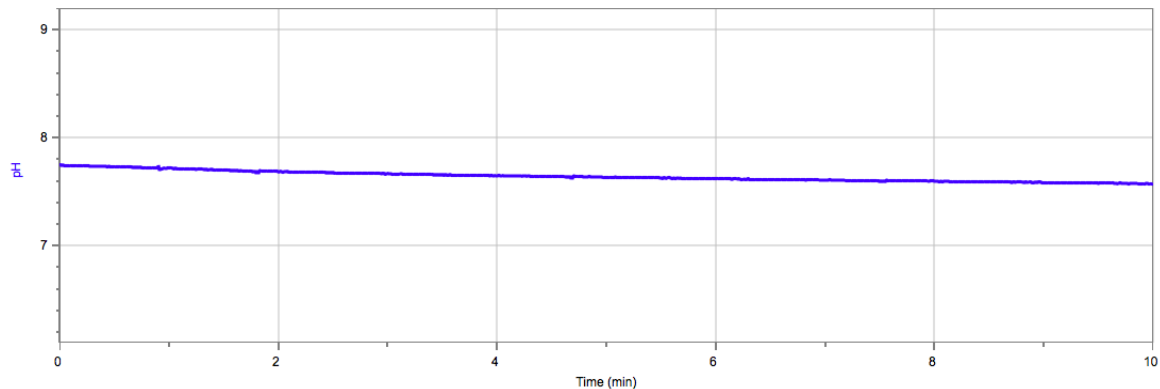
Prav tako lahko opazimo, da koncentracija kalcijevih ionov ne vpliva na spremembo pH ob dovajanju povišane koncentracije ogljikovega dioksida, saj so spremembe pH vrednosti zelo

podobne in najverjetneje le naključne zaradi nekontroliranih spremenljivk, kot so manjše razlike v koncentraciji ogljikovega dioksida v posodi.

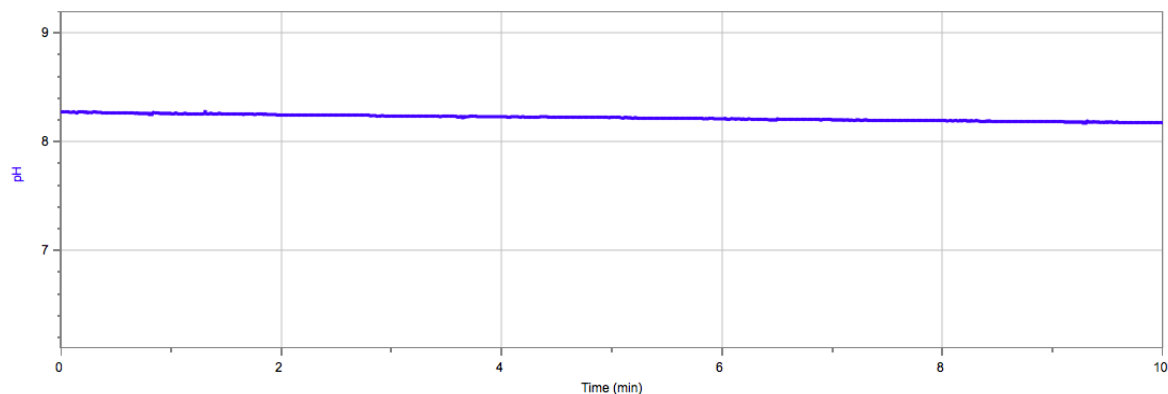
Kljub temu, da je tudi magnezij pogosto prisoten v naravnih vodah, poskusa z njim nismo ponovili, saj sklepamo, da bi se zaradi mnogih podobnosti med magnezijem in kalcijem raztopina ob prisotnosti magnezijevih ionov na povišano koncentracijo ogljikovega dioksida odzvala podobno.

Za merjenje spremembe pH v odvisnosti od koncentracije hidrogenkarbonatnih ionov v osnovni raztopini smo spreminjali maso dodanega natrijevega hidrogenkarbonata v osnovni raztopini 482 g deionizirane vode, 17,5 g natrijevega klorida in 0,500 g kalcijevega klorida (v nadaljevanju omenjena kot osnovna raztopina 2), medtem ko smo koncentracijo ogljikovega dioksida v posodi, temperaturo prostora (in posledično raztopin) in čas merjenja ohranjali konstanten. Dobili smo naslednje rezultate:

Graf 11: vpliv dovajanja CO₂ na pH modelne raztopine 4 (2000 ppm CO₂; 24,5 °C)



Graf 12: vpliv dovajanja CO₂ na pH modelne raztopine 5 (2000 ppm CO₂; 24,5 °C)



Graf 13: vpliv dovajanja CO₂ na pH modelne raztopine 6 (2000 ppm CO₂; 24,5 °C)

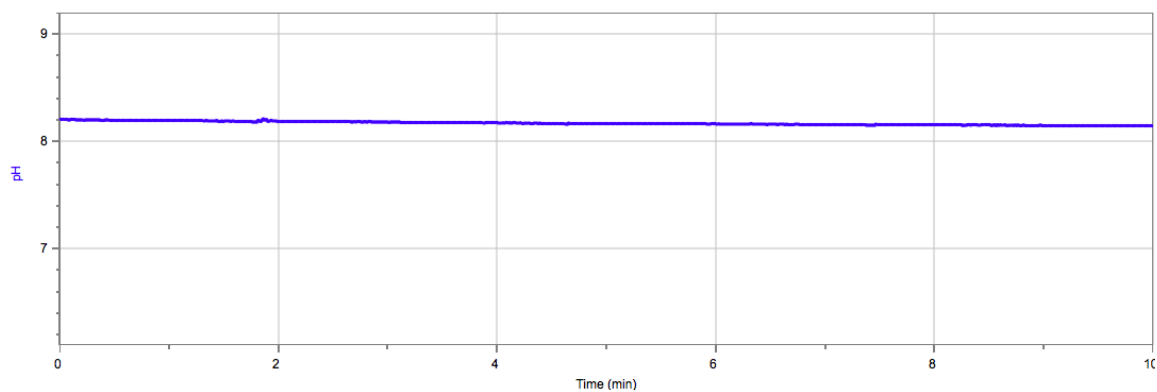


Tabela 4: vpliv dovajanja CO₂ na pH raztopine destilirane vode in kalcijevega klorida z dodanim 0,30 g natrijevega hidrogenkarbonata (2000 ppm CO₂; 24,5 °C)

NaHCO ₃ [g]	SPREMEMBA pH
0,10	0,16
0,20	0,10
0,30	0,06

Že pri majhni koncentraciji hidrogenkarbonatnega iona v raztopini smo opazili zelo majhne spremembe pH vrednosti raztopine ob dovajanju povišane koncentracije ogljikovega dioksida. Sprememba pH vrednosti se je še zmanjševala s tem, ko se je koncentracija

hidrogenkarbonatnega iona višala. Ti podatki potrjujejo našo tretjo hipotezo, ki pravi, da hidrogenkarbonatni ioni v vodi delujejo kot pufri in pomagajo ohranjati stabilno pH vrednost. Kot opazimo z grafov 11, 12 in 13, se je pH, ki se je vzpostavil v raztopini, tudi ujemal s statistično vrednostjo pH svetovnih morij, ki se giblje med 8.2 in 8.1 (Bijma, in drugi 2009). Te rezultate lahko razložimo z modelom karbonatnega ravnotežja, saj glede na Le Châtelierjevo načelo to ravnotežje stremi k minimalizaciji sprememb (v našem primeru povečane koncentracije raztopljenega ogljikovega dioksida v raztopini oz. spremenjene vrednosti pH). Opozoriti moramo na dejstvo, da zaradi šolske laboratorijske opreme nismo mogli popolnoma kontrolirati poskusa. Ker sta imela tako merilnik ogljikovega dioksida kot pH meter dolg odzivni čas, je bilo v posodo težko dovesti natančno koncentracijo ogljikovega dioksida.

S sledečih grafov lahko opazimo, da so vsi trije grafi spremembe pH v odvisnosti od koncentracije ogljikovega dioksida za različne koncentracije hidrogenkarbonatnega iona v raztopini skoraj konstantni. Ker je bila sprememba pH že pri preizkušanih koncentracijah tako majhna, se je zdelo nesmiselno poskus ponoviti še z večjimi koncentracijami hidrogenkarbonatnega iona.

6. SKLEPI

Kot smo pokazali, je ravnotežje med ogljikovim dioksidom v ozračju in vodnimi raztopinami, s katerimi je v stiku, zelo kompleksen sistem kemijski reakcij, na katere vpliva mnogo dejavnikov. Z raziskovalno nalogo smo želeli raziskati vpliv pufrskih zmesi v vodah in njihov vpliv na spremembo pH vrednosti pri različnih koncentracijah ogljikovega dioksida v zraku. Prav tako smo želeli primerjati spremembo pH pri raztopinah, v katerih so bili topljenci v nadzorovanih količinah, ter v morski in vodovodni vodi, kjer je veliko raznolikih topljencev, katerih koncentracij ne poznamo natanko, in tako ugotoviti, ali površinske vode delujejo kot pufrske zmesi.

Osredotočili smo se samo na vpliv kalcijevih in hidrogenkarbonatnih ionov. Raziskovanje vplivov različnih koncentracij ostalih ionov, ki se pojavljajo v vodi, bi lahko bile raziskave v prihodnje, saj bi tako še bolje razumeli vpliv pufrskih snovi na spremembo pH vrednosti.

Hipoteza 1: Površinske vode zaradi mnogih topljencev delujejo kot pufrske zmesi.

S prvim setom eksperimentov smo ugotovili, da se pH vrednost pri povišani koncentraciji ogljikovega dioksida v morski vodi spremeni veliko manj, kot v deionizirani vodi. Razlog za to je prisotnost pufrskih zmesi v morski vodi, ki regulirajo znatno spreminjanje pH. Kot smo pokazali tudi z drugim setom eksperimentov, sploh z vplivom prisotnosti natrijevega hidrokarbonata na zakisanje vodne raztopine, pufrske zmesi delujejo kot varovalo proti znatnim spremembam pH vrednosti v površinskih vodah, saj bi v nasprotnem primeru že majhno povečanje koncentracije ogljikovega dioksida v ozračju spremenilo kemično sestavo vode, kar bi lahko imelo znaten vpliv na življenje v morjih.

Hipoteza 2: Deionizirana voda se bo pri izpostavljanju povišani koncentraciji ogljikovega dioksida zakisala bolj kot vodovodna ali morska voda. Izmed teh treh vzorcev vode se bo morska voda zakisala najmanj.

Hipoteza 2 je bila potrjena, saj smo v okviru eksperimentov ugotovili, da se je deionizirana voda pri obeh presežkih ogljikovega dioksida bolj zakisala, torej je bila sprememba pH vrednosti večja, kot pri vodovodni vodi, 'imitaciji morske vode' in morski vodi. To smo razložili z odsotnostjo pufrskih snovi v deionizirani vodi, ki bi preprečevale spremembo pH vrednosti v raztopini. Pufrske snovi so prisotne v vseh drugih raztopinah. Morska voda se je

očitno najmanj zakisala pri nižjem povečanju koncentracije ogljikovega dioksida (1000 ppm), kar potrди našo hipotezo. Pri močno prekoračeni količini ogljikovega dioksida v zraku se je vrednost pH sicer spremenila za veliko manj kot deionizirana voda (sprememba za 1,18 enote, za razliko od deionizirane vode, 2,11 enote), vendar se je spremenila bolj, kot vrednost pH vodovodne vode in 'imitacije morske vode'. V tem primeru pride do izraza pomanjklivost opreme šolskega laboratorija, saj je merilnik ogljikovega dioksida meril le do 100000 ppm, in zato je bila lahko koncentracija ogljikovega dioksida v primeru velikega presežka veliko večja, kot pa 100000 ppm.

Hipoteza 3: Zviševanje koncentracije kalcijevih ionov v vodni raztopini vodi do zmanjšanja spremembe pH pri izpostavljanju raztopine povišani koncentraciji ogljikovega dioksida.

Tretjo hipotezo smo zavrgli, saj smo v drugem setu eksperimentov ugotovili, da dodajanje kalcijevih ionov destilirani vodi s 17,50 g natrijevega klorida (ki ne spremeni vrednosti pH) ni povzročilo razlike v spremembi pH, torej kalcijevi ioni ne delujejo kot pufri.

Hipoteza 4: Zviševanje koncentracije hidrogenkarbonatnih ionov v vodni raztopini vodi do zmanjšanja spremembe pH pri izpostavljanju raztopine povišani koncentraciji ogljikovega dioksida.

Četrta hipoteza je bila potrjena, saj se je sprememba pH vrednosti ob dodajanju natrijevega hidrogenkarbonatnega iona manjšala, kar pomeni, da deluje kot pufna zmes. Ob tem sta bili koncentraciji natrijevega klorida in kalcijevega klorida konstantni, tako da nista vplivali na različne spremembe pH vrednosti.

Menimo, da smo dosegli cilj raziskovalne naloge, saj smo s pomočjo eksperimentalnega dela uspešno dokazali, da se površinske vode ob naraščajoči koncentraciji ogljikovega dioksida zakisajo, pri čemer na stopnjo zakisovanja odločilno vpliva vsebnost puferskih snovi. Ugotavljamo, da ima morska voda veliko pufarno sposobnost, posledično se le neznatno zakisa ob nekoliko povečani koncentraciji ogljikovega dioksida v zraku. Vemo pa tudi, da na pH vrednost močno vpliva temperatura, in sicer zvišanje temperature zviša pH vodnih raztopin. Morda lahko prav globalno segrevanje preprečuje zakisanje oceanov.

7. DRUŽBENA ODGOVORNOST

Z najino raziskovalno nalogo sva želeli opozoriti na nevarnost, ki preti predvsem prihodnjim človeškim generacijam in organizmom v naravi, na katere vpliva človeško delovanje. Zaradi ogromne količine podatkov, skepticizma in nestrinjanj glede klimatskih sprememb, s katerimi smo vsakodnevno obkroženi, sploh s strani medijev, je težko presoditi, kaj je res in kaj ne, čemu verjeti in kaj je le plod politične propagande. Ker sva ugotovili, da so vodne raztopine občutljive na spremembe v ozračju, v najinem primeru na koncentracijo ogljikovega dioksida, je zelo pomembno, da se ljudje zavedamo problema prekomernih izpustov toplogrednih plinov in jih omejimo.

8. VIRI IN LITERATURA

- Gattuso, Jean-Pierre, in Lina Hansson. 2011. „Ocean acidification: background and history.“ V *Ocean Acidification*, uredil Jean-Pierre Gattuso in Lina Hansson, 1 - 6. New York: Oxford University Press.
- Lindsey, Rebecca. 2019. *Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide*. Poskus dostopa Januar 2020. <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>.
- Doney, Scott C. 2010. „The Growing Human Footprint on Coastal and Open-Ocean Biogeochemistry.“ 6. Januar. Poskus dostopa Januar 2020. https://pdfs.semanticscholar.org/2c5e/ee92ea7e6dfa80966efc8744fb13af8b045a.pdf?_ga=2.185960425.1588554758.1578755524-654355876.1578755524.
- brez datuma. *The Ocean Carbon Cycle*. Poskus dostopa Januar 2020. <https://www.iaea.org/topics/oceans-and-climate-change/the-ocean-carbon-cycle>.
- Bennett, Jennifer. brez datuma. *Ocean Acidification*. Poskus dostopa Januar 2020. <https://ocean.si.edu/ocean-life/invertebrates/ocean-acidification>.
- Brewer, P. G. 2013. „A short history of ocean acidification science in the 20th century: a chemist's view.“ *Biogeosciences*. 19. November. Poskus dostopa Januar 2020. <https://www.biogeosciences.net/10/7411/2013/bg-10-7411-2013.pdf>.
- Sullivant, Rosemary. 2008. *Climate Change Seeps Into the Sea*. 20. Oktober. Poskus dostopa Januar 2020. <https://climate.nasa.gov/news/13/climate-change-seeps-into-the-sea/>.
- Bijma, Jelle, Manuel Barange, Luke Brander, Jan de Leeuw, in Richard Feely. 2009. „Impacts of Ocean Acidification.“ *European Science Foundation*. August. Poskus dostopa Januar 2020. http://archives.esf.org/fileadmin/Public_documents/Publications/SPB37_OceanAcidification.pdf.
- Bylikin, Sergey, Gary Horner, Brian Murphy, in David Tracy. 2014. *Chemistry*. Oxford: Oxford University Press.
- Bukovec, Nataša. 2006. *Kemija za gimnazije 1. Učebnik*. Ljubljana: DZS.
- Weiner, Eugene R. 2013. *Applications of environmental aquatic chemistry : a practical guide*. Broca Raton, Florida: CRC Press.
- brez datuma. *Science Daily*. Poskus dostopa 1.. februar 2020. <https://www.sciencedaily.com/terms/seawater.htm>.

1942. „Chemistry of Sea Water.“ V *The Oceans Their Physics, Chemistry, and General Biology*, avtor H. U. Sverdrup, Martin A. Johnson in Richard H. Fleming, 166. New York: Prentice-Hall.
- Duxbury, Alyn C., in Fred T. Mackenzie. 2018. *Seawater*. 14. August. Poskus dostopa Januar 2020. <https://www.britannica.com/science/seawater>.
- brez datuma. *Spletna stran podjetja Soltis d.o.o.* Poskus dostopa 2. februar 2020. <http://www.morska-sol.si/sestava-morske-vode/>.
- brez datuma.
- Nelson, Dennis O. brez datuma. *Science and Issues: Water Encyclopedia*. Poskus dostopa 4. februar 2020. <http://www.waterencyclopedia.com/En-Ge/Fresh-Water-Natural-Composition-of.html>.
- Šegatin, Nataša. 2015. *Biotehniška fakulteta Univerze v Ljubljani*. Poskus dostopa 4. februar 2020. http://www.bf.uni-lj.si/fileadmin/users/1/zivilstvo/Laboratorijske_vaje_iz_kemije_dodatek_2015.pdf.
- Šegatin, Nataša, Mihaela Skrt, Darja Rudan-Tasič, Lea Pogačnik, Milica Kač, Blaž Ciglić, in Helena Abramovič. 2006. *Biotehniška fakulteta Univerze v Ljubljani*. Poskus dostopa 4. februar 2020. http://www.bf.uni-lj.si/fileadmin/users/1/zivilstvo/vaje_iz_splosne_kemije_2006.pdf.
- Čeh, Mirko in drugi. 1967. *Laboratorijski priročnik*. Ljubljana: Slovensko kemijsko društvo.
- Stutsman, Jacob. 2017. *Sciencing*. 24. april. Poskus dostopa 3. februar 2020. <https://sciencing.com/can-affected-change-ph-levels-6165622.html>.
- Bennett, Jennifer. 2018. *Ocean: Find Your Blue*. april. Poskus dostopa 3. februar 2020. <https://ocean.si.edu/ocean-life/invertebrates/ocean-acidification>.