

VISOKA ŠOLA ZA VARSTVO OKOLJA

DIPLOMSKO DELO

**ONESNAŽENOST SEDIMENTA S TEŽKIMI KOVINAMI V
ZLATEM ROGU**

TIA BREZNIK

VELENJE, 2015

VISOKA ŠOLA ZA VARSTVO OKOLJA

DIPLOMSKO DELO

**ONESNAŽENOST SEDIMENTA S TEŽKIMI KOVINAMI V
ZLATEM ROGU**

TIA BREZNIK

Študijski program: Varstvo okolja in ekotehnologije

Mentorica: viš. pred. dr. Nataša Kovačič

VELENJE, 2015

Priloga 2: Sklep o diplomskem delu



Številka: 726-48/2014-2

Datum in kraj: 15. 12. 2014, Velenje

Na podlagi Diplomskega reda

izdajam

SKLEP O DIPLOMSKEM DELU

Študent-ka VŠVO

Breznik Tia

lahko izdelata diplomsko delo:

Naslov diplomskega dela v slovenskem jeziku: Onesnaženost sedimenta s težkimi kovinami v Zlatem rogu.

Naslov diplomskega dela v angleškem jeziku: Pollution of sediment with heavy metals in Golden Horn.

Mentor-ica: viš. pred. dr. Nataša Kovačič

Somentor-ica: _____ / _____

Diplomsko delo je potrebno izdelati skladno z Navodili za izdelavo diplomskega dela.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na Senat v roku 3 delovnih dni.



Dekan
doc. dr. Boštjan Pokorny

Izjava o avtorstvu

Podpisani/a Breznik Tia, z vpisno številko 34120061, študent/ka dodiplomskega / podiplomskega (obkrožite) študijskega programa Varstvo okolja in ekotehnologije, sem avtor/ica diplomskega dela z naslovom Onesnaženost sedimenta s težkimi kovinami v Zlatem rogu, ki sem ga izdelal/a pod mentorstvom viš. pred. dr. Nataše Kovačič in somentorstvom /.

S svojim podpisom zagotavljam, da:

- je predloženo delo moje avtorsko delo, torej rezultat mojega lastnega raziskovalnega dela;
- da oddano delo ni bilo predloženo za pridobitev drugih strokovnih nazivov v Sloveniji ali tujini;
- da so dela in mnenja drugih avtorjev, ki jih uporabljam v predloženem delu, navedena oz. citirana v skladu z navodili VŠVO;
- da so vsa dela in mnenja drugih avtorjev navedena v seznamu virov, ki je sestavni element predloženega dela in je zapisan v skladu z navodili VŠVO;
- se zavedam, da je plagiatorstvo kaznivo dejanje;
- se zavedam posledic, ki jih dokazano plagiatorstvo lahko predstavlja za predloženo delo in moj status na VŠVO;
- je diplomsko delo jezikovno korektno in da je delo lektoriral/a Lilijana Fijavž;
- da dovoljujem objavo diplomskega dela v elektronski obliki na spletni strani VŠVO;
- da sta tiskana in elektronska verzija oddanega dela identični.

V Velenju, dne _____

podpis avtorja/ice

Zahvala

Iskreno bi se rada zahvalila svoji mentorici viš. pred. dr. Nataši Kovačić za strokovno vodenje, podporo in prijaznost, ki mi jo je izkazala ob nastajanju mojega diplomskega dela.

Zahvaljujem se tudi doc. dr. Gurdalu Kanatu, ki me je v času opravljanja praktičnega usposabljanja na Yildiz Technical University vodil ter navdušil za izbiro teme diplomskega dela. Hvala tudi mag. Andrejki Mevc, zaposleni v Mednarodni pisarni na VŠVO, ki mi je v času študijske izmenjave stala ob strani.

Za vso podporo, izkazano v času študija, se iskreno zahvaljujem tudi svoji družini in vsem prijateljem.

Breznik T.: Onesnaženost sedimenta s težkimi kovinami v Zlatem rogu

IZVLEČEK

Zlati rog je estuarij, ki leži v centru Istanbula, le-ti pa so zaradi svojih lastnosti pomembni zaradi biotske pestrosti populacij, katere jih naseljujejo. Vendar je v začetku osemdesetih let bil Zlati rog v celoti degradiran, predvsem zaradi komunalnih in industrijskih izpustov, ki so bili speljani vanj. Ekološki pogoji so bili v tem obdobju v Zlatem rogu nevdržni, v njem pa skoraj ni bilo življenja. Navezanost prebivalcev na Zlati rog ter zgodovinska pomembnost je bila povod za restoracijo, odobreno s strani Mestne občine Istanbul v osemdesetih letih, katere glavne faze so trajale vse do konca devetdesetih let. Težke kovine zaradi svojih lastnosti, kot so toksičnost, mobilnost, potencialna akumulacija v organizmih in biomagnifikacija na več trofičnih nivojih, v povečanih vsebnostih negativno vplivajo na morske organizme. Pri le-teh lahko zmanjšajo reprodukcijo, delujejo kot encimski inhibitorji ali izzovejo akutno toksičnost, ki lahko vodi celo v smrt. V svojem diplomskem delu bom predstavila nihanje vsebnosti težkih kovin, prisotnih v sedimentu v Zlatem rogu v Istanbulu, skozi različna obdobja. Predmet moje analize bodo vsebnosti težkih kovin v sedimentu, ki so bile prisotne v času industrializacije, tekom restoracije Zlatega roga in po njej. Predmet moje analize težkih kovin v sedimentu so: cink, kadmij, železo, krom, baker in svinec; predstavim jih po letih od industrializacije pa do danes iz že znanih podatkov analiziranega sedimenta v Zlatem rogu. Predstavljeno je tudi nihanje vsebnosti težkih kovin v sedimentu glede na različne letne čase, in sicer svinca, bakra, cinka in kroma.

KLJUČNE BESEDE: Zlati rog, estuarij, industrializacija, degradacija, restoracija, težke kovine, sediment

Breznik T.: Pollution of Sediments with Heavy Metals in Golden Horn

ABSTRACT

The Golden Horn estuary in Istanbul is important because it sustains the biodiversity of the populations which inhabit it. Despite this role, it was completely degraded in the early 1980s, mainly because industrial and municipal waste was channeled into it. During that period, the ecological conditions were intolerable to most species. The process of restoration was approved by the Istanbul Metropolitan Municipality because of the historic significance of the estuary and the attachment to it. The main phases of the restoration were carried out by the late 1990s. Because of the characteristics of heavy metals, such as toxicity, mobility, a high bioaccumulation potential, and biomagnification on several trophic levels, increased concentrations of heavy metals can negatively affect marine life. The effects include reduced reproduction, enzyme inhibition, and acute toxicity, which can even lead to death. In my bachelor's thesis I am going to describe the historical changes of heavy metal content in the sediments of the Golden Horn in Istanbul. I will analyze the heavy metal content in the sediments of the estuary from the period of industrialization, through the period of environmental restoration, and to its contemporary condition. The analysis is based on previous research on the heavy metal content in the sediments of the Golden Horn. The heavy metals analyzed are zinc, cadmium, iron, chromium, copper, and lead. This paper also presents the seasonal fluctuation of the content of lead, copper, zinc, and chromium in the sediments.

KEY WORDS: Golden Horn, estuary, industrialization, degradation, restoration, heavy metals, sediments

KAZALO VSEBINE:

1. UVOD	9
1.1. Opredelitev problema.....	9
1.2. Namen in cilji diplomskega dela	10
1.3. Hipoteze.....	10
2. ZLATI ROG.....	11
2.1. Značilnosti Zlatega roga.....	11
2.2. Geološki nastanek Zlatega roga.....	12
2.2.1. Proces sedimentacije	13
2.3. Težke kovine.....	13
2.3.1. Težke kovine v okolju.....	14
2.3.2. Toksičnost težkih kovin	16
2.4. Onesnaženost Zlatega roga	17
2.5. Restoracija Zlatega roga	18
2.5.1. Rušenje industrijskih in rezidenčnih objektov	19
2.5.2. Gradnja infrastrukture za odpadne vode	19
2.5.3. Odstranitev anoksičnega sedimenta iz estuarija.....	19
2.5.4. Ustvarjanje kulturnih in družbenih objektov	20
2.5.5. Odstranitev plavajočega mostu	20
2.6. Rezultati restoracije Zlatega roga.....	22
2.6.1. Kvaliteta vode	22
2.6.2. Kvaliteta sedimenta.....	22
2.6.3. Biodiverziteta	22
2.6.4. Odziv prebivalstva.....	22
2.7. Mejne vsebnosti težkih kovin v morskih sedimentih	23
2.8. Analizne kemijske instrumentalne metode za določanje vsebnosti težkih kovin	24
2.8.1. Atomska absorpcijska spektroskopija.....	24
2.8.2. Atomska emisijska spektroskopija z induktivno sklopljeno plazmo	24
2.8.3. Spektrofotometrija.....	24
2.8.4. Sekvenčna ekstrakcija	25
3. MATERIALI IN METODE DELA	25
3.1. 1,10 – fenantrolin spektrofotometrijska metoda	26
3.1.1. Kemikalije/reagenti.....	26
3.1.2. Seznam steklovine	26
3.1.3. Seznam instrumentov	27
4. REZULTATI.....	29
4.1. Analiza vsebnosti težkih kovin po letih	29

4.1.1.	Svinec.....	29
4.1.2.	Kadmij	30
4.1.3.	Baker	31
4.1.4.	Železo.....	32
4.1.5.	Krom.....	33
4.1.6.	Cink	34
4.2.	Sezonska nihanja težkih kovin v sedimentu.....	35
4.2.1.	Sezonska nihanja kroma v sedimentu	36
4.2.2.	Sezonska nihanja bakra v sedimentu	37
4.2.3.	Sezonska nihanja svinca v sedimentu	38
4.2.4.	Sezonska nihanja cinka v sedimentu	39
5.	RAZPRAVA S SKLEPI.....	40
6.	POVZETEK	42
7.	LITERATURA IN VIRI	44

KAZALO SLIK:

Slika 1:	Zlati rog	12
Slika 2:	Lokacije industrijskih obratov.....	18
Slika 3:	Črpališče sedimenta v Zlatem rogu	20
Slika 4:	Galatin most.....	21
Slika 5:	Sediment iz Zlatega roga.....	27
Slika 6:	Vzorci pripravljeni za analizo s spektrofotometrom	29

KAZALO TABEL:

Tabela 1:	Glavni vzroki za onesnaženje in glavne faze restoracije.....	21
Tabela 2:	Mejne vsebnosti težkih kovin v sedimentu v $\mu\text{g/g}$ suhe snovi	23
Tabela 3:	Vsebnosti Fe v sedimentu v mg/L	29
Tabela 4:	Vsebnosti svinca v sedimentu po letih izražene v $\mu\text{g/g}$ suhe snovi.	29
Tabela 5:	Vsebnosti kadmija v sedimentu po letih izražene v $\mu\text{g/g}$ suhe snovi.	30
Tabela 6:	Vsebnosti bakra v sedimentu po letih izražene v $\mu\text{g/g}$ suhe snovi.	31
Tabela 7:	Vsebnosti železa v sedimentu po letih izražene v % suhe snovi.....	32
Tabela 8:	Vsebnosti kroma v sedimentu po letih, izražene v $\mu\text{g/g}$ suhe snovi.	33
Tabela 9:	Vsebnosti svinca v sedimentu po letih izražene v $\mu\text{g/g}$ suhe snovi.	34
Tabela 10:	Vsebnosti kroma v sedimentu v $\mu\text{g/g}$ na lokaciji Balat in Unkapani.....	36
Tabela 11:	Vsebnosti bakra v sedimentu v $\mu\text{g/g}$, na lokaciji Balat in Unkapani.....	37
Tabela 12:	Vsebnosti svinca v sedimentu v $\mu\text{g/g}$ na lokacijah Balat in Unkapani.	38
Tabela 13:	Vsebnosti cinka v sedimentu v $\mu\text{g/g}$, na lokaciji Balat in Unkapani.	39

KAZALO GRAFOV:

Graf 1: Povprečne vsebnosti svınca v sedimentu v $\mu\text{g/g}$	30
Graf 2: Povprečne vsebnosti kadmija v sedimentu v $\mu\text{g/g}$	31
Graf 3: Povprečne vsebnosti bakra v sedimentu po letih v $\mu\text{g/g}$	32
Graf 4: Povprečne vsebnosti železa v sedimentu po letih v %.....	33
Graf 5: Povprečne vsebnosti kroma v sedimentu v $\mu\text{g/g}$	34
Graf 6: Povprečne vsebnosti cinka v sedimentu po letih v $\mu\text{g/g}$	35
Graf 7: Sezonska nihanja kroma v sedimentu.	36
Graf 8: Sezonska nihanja bakra v sedimentu	37
Graf 9: Sezonska nihanja svınca v sedimentu.	38
Graf 10: Sezonska nihanja cinka v sedimentu.....	39

1. UVOD

Skozi zgodovino so se ljudje naseljevali na območja, ki so bila primerna za bivanje, predstavljala vir hrane in imela prometne poti. Mnogo velikih mest je nastalo ob obalnih vodah in estuarijih (Ketchum B.H. 1983). Eden takšnih primerov je Zlati rog v Istanbulu, ki je največje mesto Republike Turčije. Takšna območja so skozi svoj razvoj doživela najrazličnejše obremenitve. Rast prebivalstva in razvoj industrije sta ob nerazvitih okoljevarstvenih tehnologijah pomenila veliko breme za okolje. V svojem diplomskem delu bom predstavila problematiko onesnaženosti sedimenta s težkimi kovinami v vodnih telesih. Težke kovine antropogenega izvora namreč predstavljajo vedno večji ekološki problem, predvsem zaradi njihovih lastnosti, in sicer nesposobnosti razgradnje, mobilnosti, potencialne bioakumulacije in biomagnifikacije ter posledičnega negativnega vpliva na več trofičnih nivojih. S svojo povečano prisotnostjo v ekosistemih imajo toksičen učinek na organizme, pri le-teh lahko povzročijo encimsko inhibicijo, vplivajo na zmanjšano reproduktivnost, na rast organizmov in tudi smrt (Solomon 2008).

Zlati rog je v osemdesetih letih doživel popolno okoljsko degradacijo in je obenem primer dobre prakse restoracije takega območja. Republika Turčija se je težav zavedala že zgodaj. Že v letu 1984 je namreč Mestna občina Istanbula odobrila projekt restoracije Zlatega roga. Sledil je restoracijski projekt, ki je imel odličen operativni načrt in je vključeval mnogo sodelujočih organizacij, ki so se zavzemale za doseganje restoracije degradiranega območja Zlatega roga. Med leti 1984 in 1991 so zrušili približno 620 industrijskih in 6200 rezidenčnih ter komercialnih objektov, ki so bili locirani ob obali. Sanacija se je nadaljevala celostno na večih področjih, kot so gradnja infrastrukture za odpadne vode, odstranjevanje anoksičnega sedimenta, odstranili so plavajoči most, ki je oteževal kroženje vode ter zadrževal odvržene smeti; na območju so začeli graditi kulturne in družbene objekte (Coleman in sod. 2009).

Zlati rog je z okoljevarstvenega stališča zgodovinsko pomemben zaradi dobrega primera celostne sanacije močno onesnaženega okolja. Zelo velik problem pa še vedno predstavlja vsebnost težkih kovin v sedimentu, saj so zaradi svoje obstojnosti še danes prisotne v sedimentu.

1.1. Opredelitev problema

Čeprav se je na področju onesnaženosti s težkimi kovinami na območju Zlatega roga v preteklosti tekom restoracije stanje močno izboljšalo, težke kovine še vedno predstavljajo ekološko težavo. Kot je bilo že navedeno, so težke kovine obstojne, potencialno toksične ter posledično obremenjujejo vodne vire in v njih živeče organizme. Težke kovine večplastno vplivajo na okolje. Imajo akumulativni značaj in se biomagnificirajo po prehranjevalni verigi in posledično imajo lahko negativen vpliv na več trofičnih nivojih.

Prav tako prekomerne koncentracije težkih kovin povzročajo zmanjšanja populacij ali celo izumrtja vodnih organizmov. Delujejo kot encimski inhibitorji, ki omejujejo ali onemogočajo normalna delovanja organizmov. Prav tako imajo vpliv na rast, reprodukcijo in s tega pogleda zmanjšujejo biotsko pestrost.

V osemdesetih letih je vsebnost težkih kovin in prisotnost drugih onesnažil v Zlatem rogu bila tako visoka, da vodnega življenja praktično ni bilo več. Danes je stanje bistveno boljše, kar je

posledica restoracije območja, vendar pa nekatere vsebnosti težkih kovin v sedimentu še vedno presegajo želene vrednosti.

1.2. Namen in cilji diplomskega dela

Skozi svoje diplomsko delo želim ugotoviti, kakšni so bili postopki in rezultati restoracije Zlatega roga v Istanbulu, s poudarkom na težkih kovinah. Podrobneje se bom seznanila z zgodovinskim in geološkim nastankom območja, poskušala ugotoviti vpliv ter vsebnost težkih kovin v sedimentu skozi obdobja onesnaženja in skozi obdobje restoracije. Večjo pozornost bom namenila onesnaženju s težkimi kovinami, ki je na tem območju prisotno še danes. Cilj mojega dela je tudi uspešno opraviti analizo realnega vzorca za izbrano kovino in predstaviti pridobljene rezultate.

Opisala sem instrumentalne analize kemijske metode: atomsko absorpcijsko spektroskopijo (AAS), atomsko emisijsko spektroskopijo (AES) z induktivno sklopljeno plazmo (ICP) in spektrofotometrično metodo za določanje vsebnosti težkih kovin v sedimentu. Preučila sem tudi laboratorijsko kemijsko analizo sekvenčne ekstrakcije, ki služi za določevanje potencialne mobilnosti kovin. Za analizo vsebnosti težkih kovin skozi obdobje restoracije sem analizirala podatke, ki sem jih pridobila na praktičnem usposabljanju na Tehniški univerzi Yildiz (Yildiz Technical University) v Istanbulu. Težke kovine, ki sem jih analizirala po letih, so sledeče: kadmij, cink, svinec, baker, železo in krom. Predstavila sem tudi nihanja vsebnosti težkih kovin v sedimentu, glede na različne letne čase. Predmet analize so: krom, baker, svinec in cink.

1.3. Hipoteze

Ob začetku izdelave svojega diplomskega dela sem si zastavila naslednje hipoteze, ki jih bom poskušala dokazati oziroma zavreči:

- Izbrana metoda sekvenčne ekstrakcije težkih kovin je ustrezna za določitev potencialne mobilnosti kovin.
- Izbrana spektrofotometrijska metoda ima majhno merilno negotovost.
- Koncentracije težkih kovin v sedimentu v Zlatem rogu so se skozi proces restoracije zmanjšale.
- Vsebnosti težkih kovin v sedimentu v Zlatem rogu se glede na letne čase občutno razlikujejo.

2. ZLATI ROG

Zlati rog je estuarij, ki leži v Republiki Turčiji, v centru mesta Istanbul. Republika Turčija je država, ki jo na jugu omejuje Sredozemsko morje, na zahodu Egejsko morje in na severu Črno morje. Marmarsko morje ter ožini Bospor in Dardanele povezujeta evropski in azijski del Turčije. Istanbul je edino mesto na svetu, ki leži na dveh celinah, je največje mesto ter najpomembnejše pristanišče v Turčiji. Ima dobro prometno lego, saj je Bosporska ožina ena izmed najbolj obremenjenih z ladijskim prometom. Istanbul ima zelo bogato zgodovino, znan pa je tudi po številnih kulturnih znamenitostih in mošejah (Veliki splošni... 1998).

2.1. Značilnosti Zlatega roga

Izvor imena Zlati rog, ki mu v Turčiji pravijo Halic, kar v dobesednem prevodu pomeni estuarij, ni znan. Po nekaterih razlagah naj bi Zlati rog dobil ime v petnajstem stoletju. Takrat so Bizantinci pometali vanj vso zlato in vredne predmete, da jih napredujoča otomanska vojska ne bi našla. V zgodovini je predstavljal naravno pristanišče za ladjevje. Med drugim je bil zatočišče za ladje Grkov, Romanov in Bizantincev. Stoletja je veljal za poseben prostor, saj so ga obkrožali kraljevi vrtovi, travniki, palače in paviljoni. Njegova okolica je v zgodovini imela tudi sloves najbolj romantičnih sprehajalnih potk na svetu (Genang 2014).

Karakteristika estuarijev je, da se sladka voda iz rek izlije v obalno morsko vodo. V Zlati rog se zlivata dve reki, in sicer Alibey in Kagitane. Estuarije označuje veliko nihanje v slanosti, ki je lahko odvisno od plimovanja, letnega časa in od same lokacije v estuariju. Pri ustju rek je slanost najmanjša še posebej v zgornjem delu, med tem ko je na dnu slanost lahko bistveno višja. Rečni režim sezonsko močno variira, saj se v zimskem času oziroma v obdobju povečanih padavin sladka voda iz rek izliva v bistveno večjih količinah. Med tem ko je, nasprotno, v sušnem obdobju tok morske vode močnejši proti ustju rek. Ravno zaradi teh lastnosti so karakteristika estuarijev zelo variabilni ekološki pogoji. Populacije, ki jih naseljujejo, so zato podvržene nenavadnim stresnim pogojem (Ketchum B.H. 1983).

Zlati rog je dolg 7,5 kilometrov ter širok do največ 900 metrov. Največja globina estuarija je v spodnjem delu ob izlivu v Bospor, kjer znaša do največ 40 metrov, vendar se globina močno začne zmanjševati proti sredini estuarija, kjer znaša okrog 15 metrov, v zgornjem delu ob ustju rek Alibey in Kagitane pa globina upade celo na 4 do 5 metrov. Sladka voda se v Zlati rog izliva iz rek Alibey in Kagitane v zgornjem delu estuarija, njun pretok pa znaša 3×10^5 kubičnih metrov na dan. Veliko težavo predstavljajo gradnje jezov na obeh rekah, ki močno zaustavljajo njun rečni tok. Iz tega razloga predstavljajo skoraj glavni vir sladke vode v Zlatem rogu danes padavine (Yuksek in sod. 2006).

V Zlatem rogu je karakteristika cirkulacije vode pod vplivom obsega in pretoka sladke, brakične in slane vode, ki se izlivajo v estuarij, pod vplivom velikosti in oblike samega estuarija ter pod vplivom vetra. Sladka voda se v manjšem obsegu izliva v estuarij iz rek Alibey in Kagitane, v bistveno večjem obsegu pa v obliki padavin; vir brakične vode je Črno morje, med tem ko pa je vir slane vode Mediteransko morje. Voda v Zlatem rogu je razdeljena na dva sloja, v zgornjem sloju slanost po navadi variira med 18 do 20 ppt, z izjemo notranjega dela estuarija, kjer se zaradi padavin slanost lahko zmanjša celo do 10 ppt. V spodnjem sloju je slanost v povprečju višja in znaša med 38 in 39 ppt (Balkis in sod. 2009).

2.2. Geološki nastanek Zlatega roga

Geološka struktura je pomembna z vidika geokemičnega kroženja elementov, ki so naravno prisotni v zemeljskem plašču. Geološka formacija Zlatega roga se je pričela pred približno osem tisoč leti. Trdota deponiranega materiala nakazuje visoko stopnjo depozicije, ki je bila približno sedem metrov v tisoč letih. Na skrajnem severnem delu, se izlivata v Zlati rog reki Alibey in Kagitane, proti jugu se topografsko spušča in izlije v Bospor. Smatra se za suspendirano dolino, saj je dno Zlatega roga višje od dna Bosporja. Zlati rog je nastajal tudi pod močnim vplivom premikov tektonskih plošč. Ti procesi so v njem pustili grebene na dnu morja, ki ob že tako slabem kroženju vode še dodatno zaustavljajo naplavljeni material (Kilic in sod. 2010).

Holocena sekvenca sedimenta je v Zlatem rogu sestavljena iz naslednjih plasti (Meric in sod. 2006):

- podlaga iz temne sive gline, peska in proda,
- prodnat sediment, z manjšo količino peska,
- glina, ki prekriva klastite,
- glina, pomešana z lupinami klapavic,
- glina, pomešana z odpadki premoga,
- različni odpadki antropogenega izvora.

V zahodnem delu estuarija so prisotni mulj, pesek in glina, pomešani s kristali mavca, med tem ko je v južnem delu v sedimentu pretežno prisotno blato (Meric in sod 2006). Zgornji del aluvialnega deponiranega dela je močno organsko onesnažen, predvsem zaradi industrijskih in komunalnih izpustov v preteklosti. Povsem umetna debela plast, pa prekriva obalo Zlatega roga (Bicer in Ozener 2009).



Slika 1: Zlati rog
Vir: T. Breznik, 2014

2.2.1. Proces sedimentacije

Sedimentacija je konstanten proces odlaganja kamninskega materiala, posledično pa posreduje pri tvorbi sedimentnih kamnin. Po območju, kjer se material odlaga, delimo sedimentne kamnine na eolske, fluvialne, glacialne, limnične in morske sedimente. Sedimentna kamnina je kamnina, ki je nastala v procesu sedimentacije, na površini kopnega ali na dnu voda. Pogosto je taka kamnina skozi čas utrjena, temu pravimo proces diageneze, in v plasteh. Sedimentne kamnine delimo v tri skupine: mehanske sedimente, kemične sedimente in organske kamnine (Veliki splošni... 1998).

Sediment je, glede na njegove fizikalne, kemijske in biološke lastnosti, relativno heterogen. Sestavljen je iz organskih in anorganskih snovi (Altug in Balkis 2009). Sediment je prisoten v vseh vodnih telesih kot produkt naravnega procesa erozije kamnin in prsti. Fini delci gline lahko ostanejo suspendirani v vodnem telesu več mesecev, na njih se tudi vežejo težke kovine, se počasi posedejo in tvorijo sediment (Buell in Girard 2003).

Sediment je ravno zaradi svojih lastnosti zelo dober pokazatelj onesnaženosti okolja, saj ima pomembno vlogo pri transportu in shranjevanju onesnaževal. Ravno zaradi akumulacije težkih kovin v sedimentu dobimo z analizo sedimenta bistveno objektivnejšo sliko o onesnaženosti s težkimi kovinami kot v primeru analize vode, saj so v vodi prisotne težke kovine bistveno bolj razpršene. Kvaliteta sedimenta tudi določa biodiverzitetu v vodnem telesu, saj predstavlja pomemben habitat za živali in izvor hrane mnogim organizmom (Altug in Balkis 2009).

Glede na to, da je sedimentacija konstanten proces, lahko iz analize sedimenta dobimo informacije o preteklem onesnaženju s težkimi kovinami in o njihovem izvoru. V morju je proces sedimentacije počasnejši in težje analiziramo zgodovino onesnaženja, v estuarijih, kjer sedimentacija poteka hitreje, dobimo bistveno boljši vpogled v preteklo onesnaženje. Akumulacijska stopnja sedimenta, poročana za različne estuarije, je manjša od 1 cm na leto. V Zlatem rogu je akumulacijska stopnja bistveno višja v primerjavi z drugimi estuariji, saj znaša 3,5 cm na leto. Reki Alibey in Kagitane, ki se zlivata v Zlati rog, prispevata dodatnih 59×10^3 kubičnih metrov sedimentnega materiala vsako leto (Tuncer in sod. 2001).

Človeška dejavnost ob obalah vodnih teles lahko močno poveča proces sedimentacije, saj je bilo ugotovljeno, da gradbišče prispeva dvesto krat več sedimenta kot na primer travniki (Buell in Girard 2003).

2.3. Težke kovine

Kovine po prostorninski masi razvrščamo na lahke, s prostorninsko maso do 5 kg/dm^3 , in na težke, ki imajo prostorninsko maso nad 5 kg/dm^3 . Imajo podobno kristalno zgradbo in podobne fizikalno - kemijske lastnosti. Pri sobni temperaturi so v trdnem agregatnem stanju, z izjemo živega srebra imajo kovinski lesk, visoko toplotno in električno prevodnost, v tekočem stanju jih lahko tudi oblikujemo. Kovinski oksidi in hidroksidi so večinoma alkalni in se raztapljajo v kislinah (Godec 1997). Pod izraz težke kovine štejemo tudi kovine in polkovine, ki imajo lahko toksičen učinek na okolje. Dosti kovin namreč nima nobene funkcije, od katere bi imeli različni organizmi korist. Med te kovine, ki jim pravimo neesencialne, spadajo svinec, živo srebro, nikelj in kadmij. Kovine, ki so potrebne za

delovanje organizmov, so esencialne, mednje sodijo cink, krom, železo, kobalt, baker, mangan, selen in molibden (Adal 2015).

2.3.1. Težke kovine v okolju

Kovine so lahko naravno prisotne v okolju ali pa so antropogenega izvora, vnesene v okolje s človekovo dejavnostjo. Delimo jih na kontinuirane vire onesnaženja, kot so poljedelski posegi, in na točkovne vire onesnaženja, kot so industrijski in energetski obrati ter promet. Ob točkovnem viru oziroma pri samem izvoru onesnaženja so vsebnosti težkih kovin najvišje in se zmanjšujejo z oddaljenostjo od vira. V preteklosti so bili glavni antropogeni izvor težkih kovin rudarjenje, industrija in predelovalni obrati kovin, zaradi samih lastnosti in nerazgradljivosti kovin so lahko visoke vsebnosti le-teh še vedno prisotne v okolju. V novem času pa so velik onesnaževalec številna motorna vozila (Šajn 1999).

Po navedbah (Tuncer in sod. 2001) se v Zlatem rogu koncentracija antropogenih elementov ni znatno spremenila med letom 1912 in 1950, po tem obdobju pa je koncentracija le-teh v sedimentu strmo narasla. Kot glavna onesnaževalca sedimenta s težkimi kovinami sta bila izliva industrijske in komunalne vode v Zlati rog. Anorganska frakcija nakazuje, da je v sedimentu prisotna komponenta zemeljske skorje, morska in dve antropogeni komponenti, med katerimi je ena vezana na obrat predelave železa in jekla, druga na industrijske obrate vezane na izdelovanje in predelavo kovin.

Najpomembnejše kovine, ki se pojavljajo v Zlatem rogu so: kadmij, železo, svinec, cink, krom in baker, s katerimi je bil sediment prekomerno onesnažen.

2.3.1.1. Kadmij (Cd)

Je zelo toksičen element, ki ima lahko v primeru povečane prisotnosti v morskih vodah dolgotrajne škodljive učinke. V zemeljski skorji je naravno prisoten v koncentracijah od 0,1 ppm do 0,5 ppm. Pojavlja se skupaj s cinkovo, železovo ali bakrovo rudo. V morskih vodah ga najdemo v koncentracijah od 5 do 110 ng/L, več ga je v obalnih vodah in morskih fosfatih. Povišane vsebnosti kadmija najdemo predvsem zaradi človekovih dejavnosti, kot so kemična ali kovinska industrija, rudarstvo ter proizvodnja baterij in akumulatorjev (Potential for... 2015).

2.3.1.2. Železo (Fe)

Po železu je poimenovano zgodovinsko obdobje in sicer železna doba, ki glede na široko uporabo železa traja še danes. Kovinske ione najdemo velikokrat tudi v encimih, samo železo, ki spada med esencialne elemente, najdemo v organizmih kot del beljakovine hemoglobina (Gray 2012). Železo tvori 35 % Zemlje, 6 % ga najdemo v zemeljski skorji, kar ga uvršča med najpogostejši prisoten element; ima tudi največjo gostoto (Buell in Girard 2003). V morskih vodah pomanjkanje železa omejuje primarno produkcijo in ekosistemsko strukturo, povišane vsebnosti pa vplivajo na razrast fitoplanktona. Pojavlja se v obliki Fe^{2+} spojina, ki so topne v vodi in v obliki Fe^{3+} spojina, ki v vodi niso topne, se pa pod določenimi pogoji lahko reducirajo do biodostopne oblike Fe^{2+} . V morski vodi je približno 1 – 3 ppb železa, v algah med 20 in 200 ppm, v ribah pa približno 10 – 90 ppm železa (Lenntech, 2015).

2.3.1.3. Svinec (Pb)

Svinec je strupen, neesencialen element. V zemeljski skorji se pojavlja v majhnem deležu, in sicer 0.00010 % (Buell in Girard 2003). Svinec vstopa v ekosistem skozi atmosfersko

depozicijo, pesticide in odplake industrijskih obratov za barve ali proizvodnjo baterij. V povišanih vsebnostih ima negativen vpliv na mikroorganizme, prisotnost le-teh se zmanjša oz. jih nadomestijo drugi mikroorganizmi. Pri rastlinah inhibira dihanje, zavira proces fotosinteze in povzroča prehitro staranje. Pri živalih prevelika količina svinca, ki pride v krvni obtok le-teh, poškoduje glavne organe in povzroči smrt. Medij prenosa svinca v vodne organizme sta voda in sediment, bistveno prej se mobilizira svinec organskega kot anorganskega izvora (Lead Action... 2015).

2.3.1.4. Cink (Zn)

Elementarni cink ne spada pod toksične elemente, vendar to ne velja za nekatere cinkove spojine kot je cinkov arzenat. Naravno vstopa v vode skozi cinkove rude kot so sfalerit in smitsonit, antropogeno pa cink izvira predvsem iz industrijskih odpadnih vod galvanskih industrij, proizvodnje baterij, barv in uporabe gnojil. V povprečju je prisoten v morskih vodah v vsebnostih 0,6 – 5 ppb (Lenntech 2015), spada pa tudi med najbolj razširjene in mobilne težke kovine, v vodah se pa pojavlja v raztopljeni obliki ali vezan na suspendirane delce (UK Marine... 2015). V estuarijih, kjer je vsebnost suspendiranih delcev višja, je posledično tudi večja vsebnost cinka, adsorbirana na suspendirane delce (UK Marine... 2015). Cink je znan po kompeticiji s kadmijem za sprejem v vodne organizme, zmanjša lahko tudi absorpcijo svinca. V prevelikih vsebnostih ima majhno toksičnost na živalski svet, medtem ko je v večji meri lahko toksičen rastlinam (Lenntech 2015). Pri algah, nevretenčarjih in ribah lahko izzove akutno toksičnost ter se bioakumulira po prehranjevalni verigi (UK Marine... 2015).

2.3.1.5. Krom (Cr)

Krom je esencialen element v sledih, v naravi ga najpogosteje najdemo v rudi kromit (Royal Society... 2015). Antropogeno vstopa v okolje predvsem zaradi industrijske predelave kovin, galvanizacije in usnjarske panoge (Veliki splošni... 1997). Vsebnost raztopljenega kroma v oceanih je med 0,1 ng/ml do 1 ng/ml, v obalnih vodah pa lahko sega do 10,8 ng/ml. V morskih vodah se pojavlja kot trivalentni ali šestvalenčni krom. Pod vplivom mešanja sladke in slane vode v estuarijih se lahko trivalentni krom pretvori v atomarni krom, ki se adsorbira ob zmanjšani slanosti. Krom nima večje funkcije v biokemičnem kroženju, zato ga nekatere vrste planktona v večji meri sploh ne akumulirajo (Toxic Metal...2015). Obnašanje kroma v morskih vodah ni najbolj raziskano področje, vendar ima lahko pri povišanih vsebnostih toksične učinke na organizme, živeče v sedimentu, pri nevretenčarjih in ribah pa lahko povzroči akutno toksičnost (UK Marine... 2015).

2.3.1.6. Baker (Cu)

Je element, ki je pogosto prisoten v naravnem okolju. Uporablja se za izdelavo električne opreme, kritin, strojev, zlitin in električne napeljave. Poraba bakra se zvišuje, s tem pa se tudi povečuje onesnaženost okolja z bakrom (Lenntech 2015). Oddaljen od vira onesnaženja je v morju prisoten v vsebnostih 1 µg/L. V vodah je prisoten v raztopljeni obliki bakrovih Cu^{2+} ionov, v spojinah z anorganskimi anioni ali organskimi liganidi ter adsorbiran na organsko snov. V estuarijih se adsorbira na suspendirane delce, ki se posedejo in akumulirajo v sedimentu. Remobilizacija bakra iz sedimenta, se lahko pojavi v primeru disturbance. Potencialna toksičnost bakra na morske organizme se zmanjša ob prisotnosti organskih ali anorganskih liganidov. Kot esencialen element se baker hitro akumulira v rastlinah in živalih, vendar se vsebnost bakra v organizmih zmanjšuje po trofičnem nivoju. V dosti organizmih se po prehranjevalni verigi vidno ne biomagnificira, ampak se imobilizira oziroma regulira v organizmih (UK Marine... 2015).

2.3.2. Toksičnost težkih kovin

Toksičnost težkih kovin je v veliki meri odvisna od oblike, v kateri je prisotna v okolju, in bolj od biodostopnosti organizmom kot od same koncentracije težkih kovin. Težke kovine se v organizmih najprej akumulirajo in po prehranjevalni verigi biomagnificirajo. Na potencialno biodostopnost vplivajo različni procesi in dejavniki v estuarijih, zelo pomemben pa je tudi odnos med samim sedimentom in vodo. Med te procese spadajo kemijska speciacija kovine, transformacija kovin, komponenta, na katero je kovina vezana, in kompeticija med kovinami za sprejem v organizem. Na te procese imajo še dodaten vpliv različni dejavniki, kot so redoks potencial, slanost, pH, tekstura sedimenta in motnost vode (Bryan 1992).

- **Kemijska speciacija** kovin je pomembna zato, ker se ista kovina lahko pojavlja v različnih oblikah v okolju in s tem se lahko poveča ali zmanjša njena toksičnost in mobilnost. V primeru, ko kovina spremeni svojo prvotno obliko, kar je lahko tudi posledica redoks reakcij, metilacije ali etilacije in tvorbe organokovinskih spojin, temu procesu pravimo transformacija kovin (Bryan 1992).
- **Trda komponenta**, na katero je kovina vezana, nam poda podatke o mobilnosti kovine glede na moč vezave na trdo komponento. Najbolj so mobilne kovine, ki so raztopljene v prozni vodi, slabo vezane na koloidne delce ali vezane na karbonate. Kovine vezane na manganove in železove okside se sprostijo iz sedimenta pod vplivom redoks reakcij. V primeru velikega organskega onesnaženja se iz vode porablja kisik ter lahko pride do anoksičnih pogojev, kar poveča možnost redoks reakcij. Srednjo mobilnost imajo tudi kovine, vezane na organsko snov; le-ta se poveča v primeru oksidacije organske snovi. Kovine, vezane na sulfide, imajo spet manjšo mobilnost, ki pa se lahko poveča ob prisotnosti kisika. Kovine, ki so vezane v kristalni strukturi mineralov, načeloma niso biodostopne in ne predstavljajo toksičnega vpliva na organizme (Kerčmar 2010).
- **Kompeticija med kovinami** nastane, ko dve ali več kovin tekmujejo za sprejem v organizem. Znana je kompeticija med cinkom in kadmijem za sprejem v vodne organizme, prisotnost cinka pa med drugim lahko zmanjša tudi absorpcijo svinca (Lenntech 2015).
- **Redoks potencial** predstavlja možnost oksidacijsko redukcijskih reakcij, v vodi ali sedimentu. Pri redoks reakcijah, poteka izmenjava elektronov med elementi in sicer pri oksidaciji jih element sprejme, pri redukciji pa odda. Redoks reakcije lahko v estuarijih povzročijo organsko onesnaženje, ki zmanjša vsebnost kisika v samem estuariju (Kerčmar 2010).
- **Slanost** je parameter, ki v estuarijih močno niha. Kovine v sedimentu, ki imajo višjo občutljivost na povišano slanost vode, se lahko ob nihanju slanosti mobilizirajo. Na podlagi raziskave, kjer je vodna leča bila uporabljena kot indikator mobilnosti kovin, so zaznali povečano mobilnost kadmija že pri malo povišani slanosti (Du Laing 2008).
- **pH** je merjen v razponu od ena do štirinajst, in sicer je pri sedem pH nevtralen, pod sedem kisel in nad sedem bazičen (Buell in Girard 2003). Različna vsebnost sladke in morske vode ter mešanje le-teh, se v estuarijih odraža tudi kot nihanje pH-ja. Še

posebej so občutljive na nihanje pH-ja kovine, ki so vezane na karbonate (Tessier in sod. 1979).

- **Tekstura sedimenta** je pomembna predvsem zaradi različnih velikosti delcev glin, peska ali mulja. Prisotni fini delci v sedimentu, delujejo kot zbiralci in nosilci raztopljenih kovin in s tem dvigajo prisotnost težkih kovin v sedimentu (Chouba in sod. 2007).
- **Motnost vode** je predvsem odvisna od količine suspendiranih delcev v vodi. Fini delci glin namreč lahko ostanejo suspendirani v vodnem telesu več mesecev preden se posedejo, kar posledično negativno vpliva tudi na stopnjo fotosinteze. Bistveno prej pa se v vodi posedeta pesek in mulj (Buell in Girard 2003).

2.4. Onesnaženost Zlatega roga

Ljudje so se že v zgodovini preseljevali na območja estuarijev zaradi možnosti izkoriščanja vira hrane, delno pa tudi zaradi možnosti morskega prometa in transporta. Estuariji so tako predstavljali ugodno območje za množično naseljevanje. Tako so skozi zgodovino na takšnih območjih nastala svetovna moderna mesta (Ketchum B. H. 1983). Takšno mesto je tudi Istanbul, katerega nastanek je močno temeljil na izkoriščanju bogatih vodnih virov Zlatega roga in Bosporja.

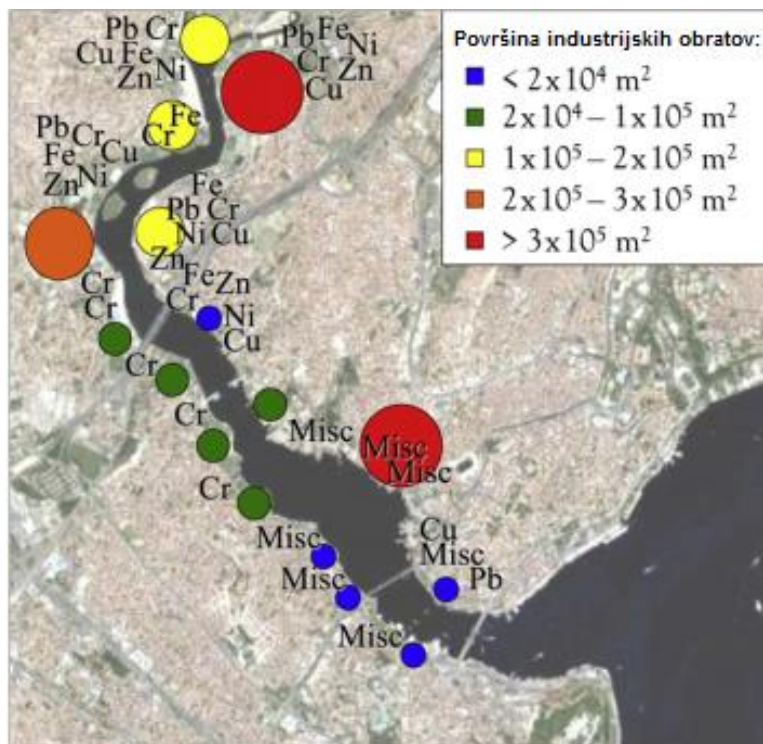
Istanbul se že od leta 1950 sooča z velikimi migracijami iz vaškega okolja. Po nekaterih podatkih bi v Istanbul naj letno prispelo okrog 400.000 priseljencev. Industrijska panoga v Turčiji je močno skoncentrirana ravno v Istanbulu, saj je tam prisotno kar 40 % vse industrije. Razlog masovnih migracij s podeželja v Istanbul je predvsem iskanje dela. Populacijska rast se je odrazila tudi v ilegalnih gradnjah hiš, ki so do osemdesetih let v večjem obsegu bile v centru mestu in v bližini Zlatega roga, po začetku restoracije Zlatega roga pa so se začele pomikati proti obrobju mesta (Saglamer 2012).

Rast mesta je pospremlilo močno onesnaženje, ki je odraz intenzivne rasti populacije, pospremljene s hitro industrializacijo (Tuncer in sod. 2001). Zlati rog, je ravno zaradi nenadzorovanega priseljevanja in industrijske rasti v osemdesetih letih bil v celoti degradiran. Prebivalcem, ki so takrat živeli tam v bližini, je povzročal veliko neprijetnosti, saj je bil poln debelih plasti anoksičnega sedimenta, ki so na nekaterih lokacijah segale celo do štirideset centimetrov nad gladino vode. Oddajal je močan vonj po vodikovem sulfidu, bil poln bakterij, v njem ni bilo življenja, ker so bili ekološki pogoji nevzdržni. V sedemdesetih letih, je na tem območju obratovalo 696 različnih industrijskih obratov, na področju kovinarstva, tekstilstva, avtomobilske industrije, plastike in kemikalij (Coleman in sod. 2009).

V Zlatem rogu zelo velik problem predstavlja onesnaženje s težkimi kovinami. V letu 1958 je začela obratovati prva tovarna za predelavo železa in jekla, druga pa v letu 1973, kar se je odražalo v povišanih vsebnostih železa, kroma in kadmija. V letih med 1965 in 1970 so začele obratovati tovarne za izdelavo lepila, barv in akumulatorjev, ki so po vsej verjetnosti odgovorne za povišanje vsebnosti molibdena v sedimentu. Industrijski izpusti v Zlati rog v letu 1980 so bistveno višji v primerjavi z izpusti komunalne vode, zato se sklepa, da je glavni onesnaževalec ravno industrija. V tem letu je namreč količina industrijskih izpustov znašala

24.000 ton kroma, 300 ton bakra in 7.500 ton cinka, med tem ko so v istem obdobju komunalne vode prispevale 50 ton kroma, 90 ton bakra ter 120 ton cinka (Tuncer in sod. 2001).

Spodnja slika demonstrira lokacije industrijskih obratov, glede na velikost v kvadratnih metrih, izvor industrijskih izpustov in v le-teh prisotnih elementov, ki pa so krom, baker, železo, nikelj, svinec in cink. Oznaka Misc pa označuje prisotnost ostalih elementov (Coleman in sod. 2009).



Slika 2: Lokacije industrijskih obratov
Vir: Coleman in sod., 2009

Navezanost prebivalcev ter zgodovinska pomembnost Zlatega roga je v osemdesetih letih bila povod za restoracijo, katero so razvili univerzitetni profesorji v Istanbulu na prošnjo Mestne občine Istanbula (Coleman in sod. 2009).

2.5. Restoracija Zlatega roga

Restoracija, ki je trajala od osemdesetih let do danes, je bila sestavljena iz petih glavnih faz, ki so zajele:

- rušenje in selitev industrijskih obratov in domov, ki so bili ob obali Zlatega roga,
- gradnja infrastrukture za odpadne vode,
- odstranitev anoksičnega sedimenta iz estuarija,
- odstranitev plavajočega mostu na pontonih, ki je oviral kroženje vode,

- ustvarjanje kulturnih in družbenih objektov (Coleman in sod. 2009).

2.5.1. Rušenje industrijskih in rezidenčnih objektov

Rušenje in selitev industrijskih ter rezidenčnih objektov je trajala od leta 1984 do leta 1991. V približno 80 % primerov se je izvršil nakup objektov, v ostalih 20 % pa so jih kar razlastili. V tem obdobju so porušili kar 620 industrijskih obratov, 1.200 trgovin in kar 5.000 barakarskih hiš v neposredni bližini Zlatega roga. Porušili so tudi večino ladjedelnic in dokov, ki so bili ob obali. Približno 40 % tovarn je delovalo ilegalno in so bile porušene z odobritvijo mestnega sveta. Ta poteza mestnega sveta je v tistem obdobju povzročila socialne nemire v družbi, saj so nekateri prebivalci čez noč ostali brez vsega. Industrijske in rezidenčne objekte so premestili v novo industrijsko cono Ikiteli, ki je oddaljena približno 15 kilometrov od Zlatega roga. Ikiteli cona se je izkazala za dobro naložbo, saj je v takratnem obdobju omogočila varnejše in bolj zdravo okolje za 400.000 delavcev, danes pa je tam 38.000 podjetij in zaposlenih 2 milijona delavcev (Coleman in sod. 2009).

2.5.2. Gradnja infrastrukture za odpadne vode

V začetku osemdesetih let je bil ustanovljen ISKI (Istanbul Water and Wastewater administration), ki od takrat skrbi za oskrbo s pitno vodo in čiščenje odpadne vode v Istanbulu. Vse do takrat so bili vsi industrijski in komunalni izpusti v Zlati rog neočiščeni, kar se je odrazilo tudi v močnem onesnaženju s težkimi kovinami. V letu 1989 so v Istanbulu vzpostavili infrastrukturo za čiščenje 9 % odpadne komunalne vode. Kot del projekta Restoracija Zlatega roga se je v letu 1998 zgradila infrastruktura z zmogljivostjo čiščenja 63 % odpadne vode, do leta 2004 pa je bilo očiščene že 95 % komunalne odpadne vode. Za izpuste odpadne vode v Marmarno morje je predvsem zaradi hidrološkega režima bilo potrebno terciarno čiščenje, med tem ko za izpust v spodnji tok Črnega morja in Bosporja zadostuje primarno čiščenje. Po letu 1998 ni bil več v Zlati rog speljan noben izpust komunalne ali industrijske odpadne vode, kar je vidno izboljšalo stanje vode in ekološke pogoje v estuariju (Sanitation system... 2015).

2.5.3. Odstranitev anoksičnega sedimenta iz estuarija

Zlati rog je bil na nekaterih predelih popolnoma napolnjen s sedimentom in smetmi, zato so nekateri strokovnjaki predlagali, da bi ga zapolnili v notranjosti, pustili pa bi le ozek rečni kanal. Vendar so se vseeno odločili v letu 1997 za črpanje sedimenta iz estuarija, kar je trajalo približno leto dni. V tem obdobju, so namreč iz estuarija odstranili 5 milijonov kubičnih metrov materiala. Za odstranitev sedimenta iz estuarija so naredili posebne črpalne cevi, ki so jih speljali do štiri kilometre oddaljenega kamnoloma, kjer so odložili načrpan sediment (Berilgen in sod. 2006). Sedimentu, ki je bil sprva razredčen z vodo iz estuarija, da je bilo omogočeno lažje črpanje, so kasneje odstranili vodo in ga spravili med 20 do 30 metrov visoko nepropustno geomembransko podlago. Kasneje so odlagališče sedimenta prekrili s prstjo in ustvarili 200.000 kvadratnih metrov rekreacijskih površin. Namestil so tudi mreže za smeti, ki segajo 1 meter globoko in 150 metrov v dolžino pri samem ustju rek, da zaustavijo plavajoče smeti, le-teh je kar 500 kubičnih metrov na mesec (Coleman in sod. 2009). Del Zlatega roga, kjer se izlivata vanj reki Alibey in Kagitane, tam je tudi bil najbolj napolnjen s sedimentom, so poglobili do 5 metrov globine. V tem delu estuarija še danes večkrat tedensko črpajo sediment, z razlogom da se ohrani primerna globina (Berilgen in sod. 2006).



Slika 3: Črpališče sedimenta v Zlatem rogu
Vir: T. Breznik, 2014

2.5.4. Ustvarjanje kulturnih in družbenih objektov

Po fizični transformaciji Zlatega roga je le-ta spet pridobil ikonski status in ekonomsko pomembnost, industrijske obrate so v okolici zamenjale številne restavracije in kulturne znamenitosti. Tovarna Feshane zgrajena v letu 1835 in Cibali Cigarette Company iz leta 1880 nista bili porušeni ampak renovirani, danes je v prvi kulturni center, ki ga letno obišče 2 milijona obiskovalcev, v drugi ima svoj sedež privatna univerza. Pierre Lotti grič, ki se vzpenja nad Zlatim rogom ter ponuja prečudovit razgled, je danes spet popularna turistična točka s kavarnami in restavracijami. Ob obali so spet zaživele promenade, hoteli, kongresni centri, muzeji in tematski park Miniaturk, ki ima letno 400.000 obiskovalcev. V bližini Zlatega roga se zdaj lahko odvijajo številne prireditve in dogodki, med njimi so tekmovanja v vodnih športih, sejmi, kot npr. World Water Forum v letu 2009, vse to pa prej zaradi močnega vonja sploh ni bilo mogoče (Coleman in sod. 2009).

2.5.5. Odstranitev plavajočega mostu

V letu 1912 so v Zlatem rogu zgradili za tisti čas arhitekturno zelo napreden Galatin most, ki je simboliziral Otomanski imperij (Coleman in sod. 2009). Težava je bila v tem, da je bil grajen na pontonih in je segal za 4 metre pod gladino vode. Ta njegova lastnost je imela negativen vpliv na kroženje vode v estuariju, zaustavljal je tudi smeti, ki so bile odvržene v Zlati rog (Genang 2014). V letu 1994 so sicer načrtovali odstranitev tega mostu, vendar so se vseeno odločili, da ga premestijo na drugo lokacijo in most preimenujejo v Valide Sultan. V letu 2000 pa so se končno odločili za odstranitev notranjega dela mostu, kar se je takoj odrazilo v izboljšanjem kroženju vode (Coleman in sod. 2009). V letu 1994 so v bližini odstranjenega mosta Valide Sultan začeli graditi nov Galatin most, ki je danes zanimiva turistična točka, saj je v zgornjem delu odprt za promet, v spodnjem delu mostu pa so številne restavracije, ki ponujajo ribje specialitete in prečudovit razgled. Privlačna točka je

tudi domačinom, ki z zgornjega dela mosta skozi vse leto lovijo ribe. Zraven Galatinega mosta danes Zlati rog prečkajo še trije drugi mostovi (Genang 2014).



Slika 4: Galatin most
Vir: T. Breznik, 2014

V spodnji tabeli so prikazana z vidika interpretacije podatkov pomembnejša obdobja, to so predvsem obdobje onesnaženja estuarija Zlatega roga ter glavne faze same restoracije.

Tabela 1: Glavni vzroki za onesnaženje in glavne faze restoracije

Leto	Aktivnost
1935-65	Urbani razvoj obalnega dela Zlatega roga.
1965	Industrializacija ob reki Kagitane.
1981	Ustanovitev ISKI.
1984	Odobren projekt restoracije Zlatega roga.
1984-91	Rušenje in relokacija industrijskih in rezidenčnih objektov.
1996	Izgradnja infrastrukture za odpadne vode.
1997-98	Črpanje anoksičnega sedimenta.

Vir: Coleman in sod., 2009

2.6. Rezultati restoracije Zlatega roga

2.6.1. Kvaliteta vode

Bistrost vode se je močno izboljšala po črpanju sedimenta iz estuarija v letu 1997, po odstranitvi plavajočega mosta in ob izgradnji infrastrukture za odpadne vode. Voda v estuarijih je sicer praviloma bolj motna kot v drugih vodnih telesih. Vendar je bil vzrok povečane motnosti v Zlatem rogu pred restoracijo predvsem človeška dejavnost in zmanjšana cirkulacija vode. Prisotno močno organsko onesnaženje se je še dodatno zmanjšalo zaradi izpusta velike količine sladke vode v reko Alibey, ki je stekla v estuarij. Zvišala se je stopnja kisika v estuariju, zmanjšala pa se je količina hranil, in sicer fosforja, nitritov in silikatov. Izboljšanje je bilo vidno tudi v zmanjšanju suspendiranih delcev v vodi, prisotnosti vodikovega sulfida in bakterij (Yuksekin sod. 2006).

2.6.2. Kvaliteta sedimenta

Po ukrepih restoracije se je kvaliteta sedimenta zelo izboljšala, in sicer je bila vsebnost organske snovi, vsebnost sulfidov in hranil manjša. Fizikalno kemijsko stanje sedimenta je bilo tudi odločilno, da se načrpan sediment odloži v kamnolom, ne pa v morje, ki je bilo eno od možnih odlagališč. Po črpanju anoksičnega sedimenta iz Zlatega roga so vsebnosti težkih kovin v sedimentu v analizah močno nihale. Kljub vsem ukrepom za izboljšanje stanja sedimenta se vsebnosti težkih kovin, prisotnih v sedimentu, niso bistveno zmanjšale, razen cinka, ostali merjeni elementi pa so bili kar za petkrat višji kot pred industrializacijo. Vsebnost kadmija se je po črpanju sedimenta celo drastično zvišala, kar ostaja še vedno nepojasnen pojav (Coleman in sod. 2009).

2.6.3. Biodiverziteta

V estuariju je bila pod vplivom onesnaženosti biodiverziteta močno zmanjšana, saj so preživele le tiste redke vrste, ki so imele visoko toleranco na polutante, pa še te so bile prisotne le v spodnjem delu estuarija pri izlivu le-tega v Bospor. Proces okrevanja v Zlatem rogu je lep primer, da se tudi zelo onesnažena vodna telesa lahko povrnejo v trajnostno stanje, vendar stanja biodiverzitete, kot je bila prisotna pred industrializacijo, ni možno več doseči. Razlog je tudi v tem, da se je diverziteta močno spremenila tudi v rekah Alibey in Kagitane ter Črnem in Marmarskem morju, kar ima velik vpliv na diverzitetu v Zlatem rogu. Po črpanju sedimenta je Zlati rog iz anoksičnega stanja prešel v evτροφikacijsko stanje, v njem so spet lahko zaživele različne vrste fitoplanktona, makroalg, ihtioplanktona (ribja jajčeca in ličinke) in bentoških nevretenčarjev. Ob izboljšanih ekoloških pogojih pa se je znova vrnila v Zlati rog tudi raznolika ribja populacija. V letu 2002 so tam zaznali kar 35 različnih ribjih vrst. Indikator izboljšanih ekoloških pogojev je bila tudi visoka prisotnost populacije pridenih in plenilskih rib, slednje so namreč na vrhu prehranjevalne verige in so odlični pokazatelji funkcionalnosti prehranjevalne verige v vodnih ekosistemih (Yuksekin sod. 2006).

2.6.4. Odziv prebivalstva

Prebivalci Istanbula so se sprva na potek restoracije Zlatega roga zelo negativno odzvali. Temu je botrovalo predvsem nestrinjanje prebivalcev z relokacijo in rušenjem industrijskih obratov in rezidenčnih objektov, kar se je v takratnem obdobju odrazilo na povečani

nezaposlenosti prebivalstva, ki so svojo nejevoljo izražali na številnih protestih. V naslednjih letih se je odobravanje restoracije s strani prebivalstva močno povečalo, saj je nova industrijska cona Ikiteli, kamor so premestili industrijske obrate, zaživela. Prebivalce, ki so ostali brez domov, so namestili v začasne domove. Estuarij je znova pridobil na vrednosti, še posebej na koncu devetdesetih let, saj so ga začele obkrožati rekreacijske površine, parki, restavracije, hoteli, domačinom pa ponuja tudi prostor za piknike in ribolov. Stekel je tudi ladijski promet, in sicer po Zlatem rogu vozijo trajekti, namenjeni za prevoz potnikov in turistov, ki močno skrajšajo pot v primerjavi s cestnim prometom (Coleman in sod. 2009).

2.7. Mejne vsebnosti težkih kovin v morskih sedimentih

Environmental Quality Standard (EQS) je vsebnost, ki je po navadi definirana s predpisom, ki dovoljuje najvišjo dovoljeno vsebnost potencialno nevarne kemikalije, prisotne v okolju. EQS za morske vode in sediment je razvit, vendar ni predpisanih nobenih globalnih vsebnosti, ampak se razlikujejo glede na standarde različnih držav, ki so dostikrat nepopolni ali pa jih sploh ni. Iz tega razloga, se vsebnosti težkih kovin dostikrat primerjajo s standardi iz drugih držav (GESAMP 2015). Za oceno potencialne toksičnosti težkih kovin, prisotnih v sedimentu, se vsebnosti le-teh zato velikokrat primerjajo s kanadskimi smernicami za kakovost morskih sedimentov, ki so podane s strani Canadian Council of of the Environment 1995. Med te smernice spadata tudi *Canadian Interim Marine Sediment Quality Guidelines* (ISQG), ki predstavlja začasno orientacijsko vrednost in Probable Effect Level (PEL), ki predstavlja vrednost pri kateri so verjetni toksični učinki. ISQG nam pove mejno vsebnost težke kovine, prisotne v sedimentu, pod katero naj ne bi prihajalo do negativnih vplivov na morske organizme, med tem ko nam PEL predstavlja vsebnost, pri kateri obstaja verjetnost negativnega vpliva na organizme (Canadian Sediment... 2015).

V spodnji tabeli so predstavljene mejne vsebnosti ISQG in PEL za težke kovine v morskem sedimentu: svinca, kadmija, bakra, kroma in cinka. Za železo podatka o mejni vsebnosti ni. Vse vsebnosti so podane v $\mu\text{g/g}$ suhe teže (Canadian Sediment... 2015).

Tabela 2: Mejne vsebnosti težkih kovin v sedimentu v $\mu\text{g/g}$ suhe snovi

Težka kovina	ISQG	PEL
Svinec	30,2	112
Kadmij	0,7	4,2
Baker	18,7	108
Železo	*	*
Krom	52,3	160
Cink	124	271

Vir: Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, 2015

2.8. Analizne kemijske instrumentalne metode za določanje vsebnosti težkih kovin

Za določitev vsebnosti težkih kovin v sedimentu se uporabljajo različne kemijske analize in instrumentalne metode. Pri atomskih spektroskopskih metodah pridobimo spektre elektromagnetnega valovanja, ki so lahko emisijski ali absorpcijski (Nemeček 2015). Vzorec atomiziramo, da dobimo proste atome. Procesu uparivanja in razgradnje vzorca na atome s pomočjo visoke temperature pravimo atomizacija (Drev 2015). Med atomske spektroskopske metode spadata tudi atomska absorpcijska spektroskopija (AAS) in atomska emisijska spektroskopija (AES) z induktivno sklopljeno plazmo (ICP) (Nemeček 2015). Zelo pogosto uporabljena instrumentalna metoda, za določanje vsebnosti težkih kovin, je tudi spektrofotometrija, ki spada med absorpcijske molekulske metode (Drev 2015).

2.8.1. Atomska absorpcijska spektroskopija

Atomska absorpcijska spektroskopija (AAS) je najpogosteje uporabljena metoda za kvantitativno določanje in je namenjena za analizo različnih vzorcev z namenom določanja elementov v sledih. Zasnovana je na absorpciji vidnega ali ultravijoličnega sevanja. Opazovane valovne dolžine so od 190 do 860 nm, le-te pa prehajajo skozi proste atome v nevzbujenem stanju. Prosti atomi tvorijo atomsko paro, ki nastaja v procesu atomizacije v plamenu ali pa pri temperaturi 1.000 do 3.000 K v procesu elektrotermične atomizacije. Ko magnetno valovanje prehaja skozi atomsko paro, se del sevanja določenih frekvenc absorbira, kar nam poda prepoznaven spekter analiziranega elementa. Širina absorpcijskih linij znaša okrog 0,005 nm in je strogo določena v energijskih nivojih elektrona v atomu. Izvor sevanja je votla katoda, ki daje linijski spekter elementa, iz katerega je narejena površina elektrode (Hrvatska enciklopedija 2015).

2.8.2. Atomska emisijska spektroskopija z induktivno sklopljeno plazmo

Atomska emisijska spektroskopija (AES) z induktivno sklopljeno plazmo (ICP) je metoda za določanje prisotnosti kovinskih elementov, pri kateri merimo intenziteto emitirane svetlobe, ki jo oddajajo ioni, ko prehajajo elektroni iz vzbujenega stanja v nižje ali osnovno stanje. Pri emisijski tehniki ne potrebujemo vira svetlobe, saj valovanje emitira vzorec sam. Vir vzbujenih ionov je plazma, in sicer induktivno sklopljena argonova plazma. Pri vzbujanju s plazmo dosegamo zelo visoko temperaturo od 6.000 do 10.000 stopinj Celzija. Z visokofrekvenčno ionizacijo argona v cilindričnem gorilniku proizvajamo plazmo. Ioni argona in elektroni med sabo reagirajo v plinski fazi z visokofrekvenčnim magnetnim poljem, ki ga proizvaja tuljava, ki je ovita okrog gorilnika. Sproščanje visoke temperature je posledica upiranja delcev gibanju, ki prevede delce analita v vzbujene ione (Drev 2015). Občutljivost plazme pri elementarnih analizah je bistveno večja, in sicer 0,5-100 ppb, v primerjavi z atomsko emisijsko spektroskopijo, ki znaša 100 ppb (Nemeček 2015).

2.8.3. Spektrofotometrija

Spektrofotometrija je zelo pogosto uporabljena instrumentalna metoda, zanesljiva in enostavna. Namenjena je merjenju snovi širokega spektra. Najpogostejši načini merjenja snovi so lahko direktni ali indirektni. Pri direktnem načinu merimo snovi, ki so obarvane in absorbirajo v UV-VIS področju. Pri indirektnem načinu pa merimo snovi, ki niso obarvane,

ampak jih sami pretvorimo s pomočjo organskih in anorganskih reagentov v obarvane spojine. Absorpcija je proces, pri katerem se pri prehodu svetlobe skozi snov, ki valovanje absorbira, intenziteta svetlobe zmanjša (Drev 2015). To lastnost izkoristimo v spektrofotometriji, pri kateri ugotavljamo koncentracijo analita z merjenjem absorpcije svetlobe pri prehodu svetlobe skozi raztopino vzorca, kjer se del svetlobe absorbira v raztopini, del svetlobe pa gre skozi raztopino, kar imenujemo prepustnost (Drev 2015).

2.8.4. Sekvenčna ekstrakcija

Sekvenčna ekstrakcija je kemijska analiza, ki jo lahko uporabljamo za določanje mobilnosti kovin v tleh, sedimentu ali odpadnih materialih. Začela se je uporabljati že v sedemdesetih letih, vendar do danes še niso sprejeli enotnega protokola. Do zdaj so se uporabile najmanj tri sekvence do največ devet. Omogoča nam vpogled v razporeditev težkih kovin v različnih sekvencah. Na vsakem naslednjem koraku namreč raztopimo trdo komponento na katero je kovina vezana, uporabimo pa vedno bolj agresivne reagente (Hass in Fine 2010). Pri teoriji sekvenčne ekstrakcije sklepamo, da kovine tvorijo vezi s sedimentom in da te vezi lahko pretrgamo z uporabo vedno močnejših reagentov. Prednost sekvenčne ekstrakcije je, da dobimo vpogled v različne oblike kovin prisotnih v analiziranem sedimentu. Najpogosteje uporabljeni metodi sekvenčne ekstrakcije za določevanje mobilnosti kovin v sedimentu sta Tessier-jeva in BCR metoda (Kerčmar 2010).

- Leta 1979 je Tessier s sodelavci predstavil metodo sekvenčne ekstrakcije, ki poteka v petih korakih in je še danes široko uporabljena metoda, za določevanje potencialne mobilnosti kovin. Poteka v naslednjih korakih: v prvi izmenljivi fazi ekstrahiramo kovine, ki so topne v vodi, v drugi fazi vezane na karbonate, v tretji vezane na železove in manganove okside ter v četrti fazi vezane na organsko snov. Residualna zadnja faza predstavlja ostanek (Tessier in sod. 1979).
- BCR metoda je postopek sekvenčne ekstrakcije, ki je priporočen s strani Standard, Measurements and Testing programme of the European Union. Poteka v treh fazah: v prvi fazi ekstrahiramo kovine topne v vodi in vezane na karbonate, v drugi fazi vezane na železove in manganove okside in v tretji fazi vezane na organsko snov in sulfide. Residualna faza v kateri poteka digestija ostanka (kovin, ki niso vezane na silikate) ni speciacija BCR protokola (Tokalioglu 2003).

3. MATERIALI IN METODE DELA

V uvodnem teoretičnem delu svoje diplomske naloge sem uporabila analizo metodo in sicer pregled strokovnih člankov, do katerih mi je bil omogočen dostop na praktičnem usposabljanju v Istanbulu na Tehniški univerzi Yildiz. Iz te literature sem črpala podatke o vzrokih onesnaženja s težkimi kovinami, poteku same restoracije Zlatega roga in rezultatih le-te. Iz dostopne literature na medmrežju sem zajela podatke o obnašanju kovin v okolju in vplivu na morske organizme. Pregledala sem zakonodajo o mejnih vsebnostih težkih kovin v morskih sedimentih in analize kemijske tehnike za določanje prisotnosti in mobilnosti težkih kovin v sedimentu.

Predstavila sem tudi praktično izvedbo meritve železa v vzorcu po 1,10–fenantrolin spektrofotometrijski metodi, pri kateri sem asistirala tekom praktičnega usposabljanja na Tehniški univerzi Yildiz v Istanbulu.

V empiričnem delu sem grafično prikazala po letih: vsebnosti cinka, bakra, kroma, kadmija, železa in svinca. Podatke sem zajela iz prejšnjih monitoringov vsebnosti težkih kovin, ki so bile prisotne v sedimentu estuarija Zlati rog. Tekom analize me je predvsem zanimalo, ali so se vsebnosti težkih kovin skozi obdobje restoracije pa do danes znižale.

Predstavila sem tudi nihanja, vsebnosti težkih kovin v sedimentu, skozi različne letne čase. Predmet moje analize so bili svinec, cink, baker in krom. Kilic in Belimervis (2013) navajata, da je vsebnost težkih kovin večja v sedimentu, kjer so delci manjši od 63 μm , le-ti bodo tudi predmet analize. Sediment v Balatu je v celoti sestavljen iz gline in peska. Več kot 99 % sedimenta je namreč v frakciji manjši od 63 μm . Fini sedimentni delci v Balatu izvirajo predvsem iz rek Alibey in Kagitane. Druga lokacija, ki je bila predmet analize, pa je Unkapani (Kilic in Belimervis 2013). Podatke, ki sem jih predstavila, sem črpala iz prejšnjih monitoringov, objavljenih v strokovnih člankih. Podatki so statistično obdelani in predstavljeni s črtnim grafikonom.

3.1. 1,10 – fenantrolin spektrofotometrijska metoda

V nadaljevanju sem predstavila potek določanja vsebnosti železa v sedimentu, po spektrofotometrijski metodi z uporabo 1,10-fenantrolina. Navodila za potek eksperimenta smo povzele po Clesceri in sod. (1989). Laboratorijsko analizo sta izvajali študentki magistrskega študijskega programa Environmental Engineering, sama sem pa po njihovih navodilih pomagala s pripravo reagentov in laboratorijske opreme, pri čiščenju le-te ter z zapisovanjem podatkov. Za izvedbo eksperimenta smo rabile različno laboratorijsko opremo, in sicer kemikalije, steklovino in instrumente.

3.1.1. Kemikalije/reagenti

Kemikalije in reagenti, ki so bili potrebni za analizo, so naslednji:

- HCl – klorovodikova kislina.
- Raztopina hidroksilamina – 10g $\text{NH}_2\text{OH} \times \text{HCl}$ v 100 ml destilirane vode.
- Puferska raztopina amonijevega acetata – raztopile smo 250 g $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ v 150 ml destilirane vode in 700 ml očetne kisline.
- Raztopina natrijevega acetata – raztopile smo 200g $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ v 800 ml destilirane vode.
- Raztopina fenantrolina: raztopile smo 100 mg 1,10–fenantrolin monohidrata $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \times \text{H}_2\text{O}_2$ v 100 ml vode, ki je bila mešana in segreti do 80 stopinj Celzija.

3.1.2. Seznam steklovine

Steklovina uporabljena tekom analize je sledeča:

- erlenmajerica/125 ml,
- volumetrična steklenica/1000 ml,

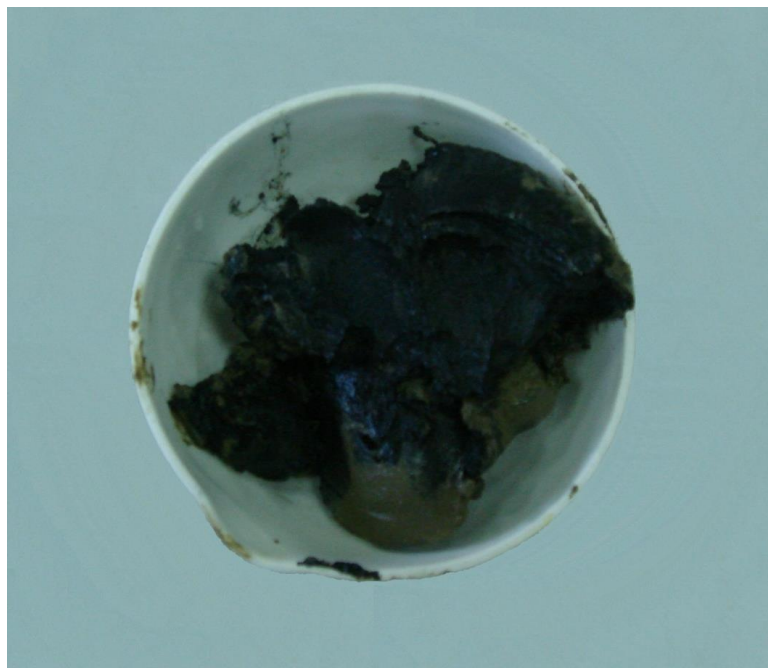
- steklene kroglice,
- palčka za mešanje,
- čaša.

3.1.3. Seznam instrumentov

Instrumenti, ki so bili potrebni za izvedbo eksperimenta, so naslednji:

- avtomatska pipeta,
- elektronska tehtnica,
- električni grelec,
- pečica za sušenje,
- spektrofotometer photoLab 6600 UV-VIS (najnižja vrednost zaznavanja železa je 10 $\mu\text{g/L}$ in razpon koncentracije železa od 0.005 do 1000 mg/L).

Po prejemu kemikalij od laborantke smo le-te najprej stehtale, da smo dobile primerne količine za izvedbo eksperimenta. Nato smo pripravile še ostalo potrebno laboratorijsko opremo in reagente, ki so bili potrebni za analizo vsebnosti železa v sedimentu. Sediment za analizo smo prejele od mestne občine Istanbul, saj v estuariju še vedno večkrat na teden po potrebi črpajo sediment. Po prejetju sedimenta smo ga shranile v hladilnik, del namenjen za analizo pa smo za dve uri dale v peč, kjer se je sušil pri 103 stopinjah Celzija.



Slika 5: Sediment iz Zlatega roga
Vir: T. Breznik, 2014

Pripravile smo tri vzorce:

- 1. vzorec: 0,05 grama sedimenta smo dale v litrsko erlenmajerico in dodale 500 ml destilirane vode. Koncentracija vzorca je bila 0,1 g/L.

- 2. vzorec: 0,025 grama sedimenta smo dale v litrsko erlenmajerico in spet dodale 500 ml destilirane vode. Koncentracija tega vzorca je bila 0,05 g/L.
- 3. vzorec: slepi vzorec.

Koncentracijo v prvih dveh vzorcih smo izračunale tako, da smo količino vzorca sedimenta (0,05 g in 0,025 g) delile s količino dodane destilirane vode (500 ml).

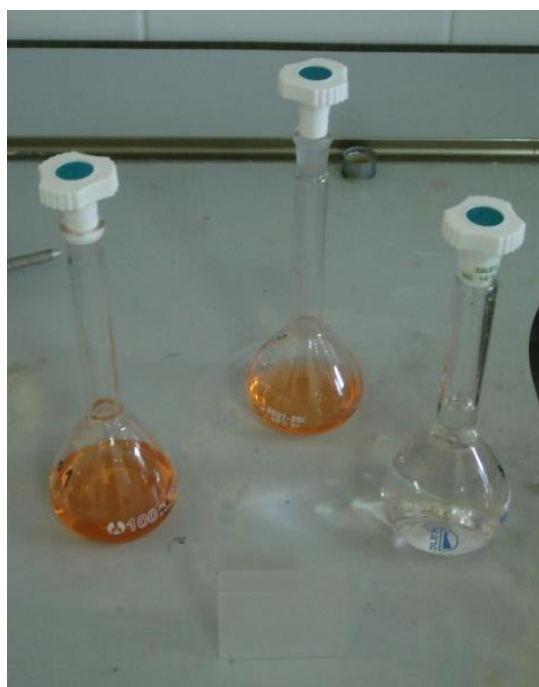
$$\gamma = \frac{m_2}{V}$$

$$\gamma = \frac{0,05 \text{ g}}{0,5 \text{ L}} = 0,1 \text{ g/L}$$

$$\gamma = \frac{0,025 \text{ g}}{0,5 \text{ L}} = 0,05 \text{ g/L}$$

Nato smo pripravile še eno raztopino, in sicer železov amonijev sulfat. V 50 ml destilirane vode smo dodale 20 ml koncentrirane H_2SO_4 in raztopile 1,404 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Dodale smo še 0,1 N kalijevega permanganata po kapljicah, da je raztopina postala nežno roza barve. Nato smo še dodale destilirano vodo do 1000 ml in premešale raztopino. 1 ml te raztopine je predstavljal 200 μg Fe. Sledilo je pipetiranje 50 ml te raztopine v 1000 ml volumetrično steklenico, kjer smo do oznake dodale destilirano vodo. 1 ml te raztopine je predstavljal vsebnost 1 μg Fe.

Sledil je postopek določitve koncentracije železa, in sicer smo vzorce namenjene za analizo premešale in odmerile 50 ml vsakega vzorca s sedimentom v 125 ml erlenmajerico. V vzorca (ne v slepi), smo dodale 2 ml klorovodikove kisline in 1 ml raztopine hidroksilamina. V raztopino smo dodale steklene kroglice in jo nato mešale na grelcu do vretja. Za zagotovitev raztopitve vsega železa je raztopina vrela, dokler se volumen ni zmanjšal do 20 ml. Sledilo je ohlajanje raztopine na sobno temperaturo, nato smo jo prebile v volumetrično steklenico in še dodale 10 ml amonijevega acetata in 4 ml raztopine penantrolina ter do oznake 100 ml še destilirano vodo. Za končen razvoj barve smo vzorec pustile stati 15 min. V slepi vzorec pa smo dale 1 ml hidroksilamina, 1 ml natrijevega acetata in 10 ml raztopine penantrolina.



Slika 6: Vzorci pripravljene za analizo s spektrofotometrom
Vir: T. Breznik, 2014

V tabeli so predstavljene vsebnosti železa v sedimentu, v analiziranih vzorcih, v mg/L.

Tabela 3: Vsebnosti Fe v sedimentu v mg/L.

Vzorec	Vsebnost Fe v mg/L	
1. vzorec: s konc. 0,05 g sedimenta	1.964	1.872
2. vzorec: s konc. 0,1 g sedimenta	2.059	2.055
3. vzorec: slepi vzorec	0.000	-0.003

Vir: T. Breznik, 2014

Analizirale smo po en vzorec v dveh paralelkah. Za temeljitejšo analizo vzorcev bi potrebovali večje število paralelnih vzorcev (samo pedagoški namen).

4. REZULTATI

V tabelah in grafično bom v nadaljevanju svojega diplomskega dela prikazala vsebnosti sledečih kovin, in sicer svinca, kadmija, bakra, železa, kroma in cinka, prisotnih v sedimentu v Zlatem rogu. Prikazala jih bom po že zbranih podatkih po letih pred restoracijo, med glavnimi fazami le-te ter po njej: za leto 1966, 1986, 1989, 1998, 2001 in 2009. V drugem delu empiričnega dela bom analizirala sezonsko nihanje težkih kovin v sedimentu, in sicer kroma, bakra, svinca in cinka.

4.1. Analiza vsebnosti težkih kovin po letih

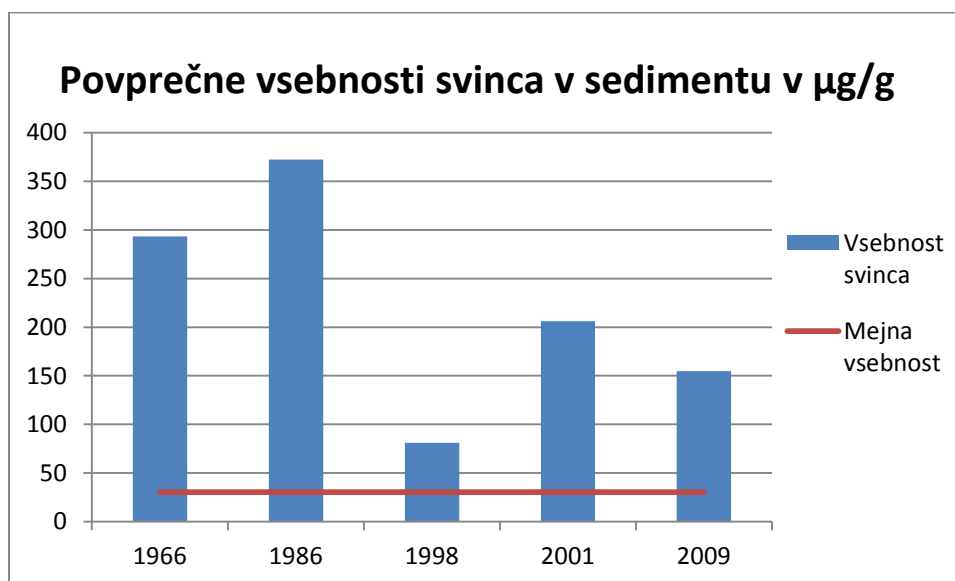
4.1.1. Svinec

V spodnji tabeli so predstavljene vsebnosti svinca v sedimentu po letih: za leto 1966, 1986, 1998, 2001 in 2009, v $\mu\text{g/g}$ suhe snovi.

Tabela 4: Vsebnosti svinca v sedimentu po letih izražene v $\mu\text{g/g}$ suhe snovi.

Leto	1966	1986	1998	2001	2009
Vsebnost svinca ($\mu\text{g/g}$)	293,2	372,2	81	206	154,6

Vir: Saydam in Salihoglu, 1991, Ergin in sod., 1991, Altug in Balkis, 2009, Akarsubasi in sod., 2006, Kilic in Belivermis, 2013

Graf 1: Povprečne vsebnosti svınca v sedimentu v $\mu\text{g/g}$.

Vir: Saydam in Salihoglu, 1991, Ergin in sod., 1991, Altug in Balkis, 2009, Akarsubasi in sod., 2006, Kilic in Belivermis, 2013

Vsebnost svınca v sedimentu je v letu 1966 znašala 293,2 $\mu\text{g/g}$. V tem obdobju je bil razvoj industrije na območju v polnem razmahu, na kar kažejo visoke vrednosti svınca prisotnega v sedimentu. Kot omenjeno, se je restoracija območja pričela že v letu 1984, iz grafa pa je razvidno, da je bila vsebnost svınca najvišja dve leti po pričetku restoracije, ko je presegla mejno vsebnost, ki znaša 30,2 $\mu\text{g/g}$ (Canadian Sediment... 2015), za kar dvanajstkrat. Po navedbah Buel in Girard (2003), bi razlog za takšno vsebnost lahko bila posledica rušenja industrijskih in rezidenčnih objektov na območju, saj gradbena dela v bližini vodnih teles močno vplivajo na povečanje procesa sedimentacije. S tem pa se tudi povečuje onesnaženost sedimenta s težkimi kovinami, ki so prisotne v gradbenih materialih. Leta 1998 koncentracija svınca močno upade, znaša 81 $\mu\text{g/g}$. To je obdobje po črpanju anoksičnega sedimenta (Coleman in sod. 2009). Leta 2001 se vsebnost svınca v sedimentu glede na prejšnji podatek iz leta 1998 spet zviša in znaša 206 $\mu\text{g/g}$, v letu 2009 pa spet zniža na 154,6 $\mu\text{g/g}$.

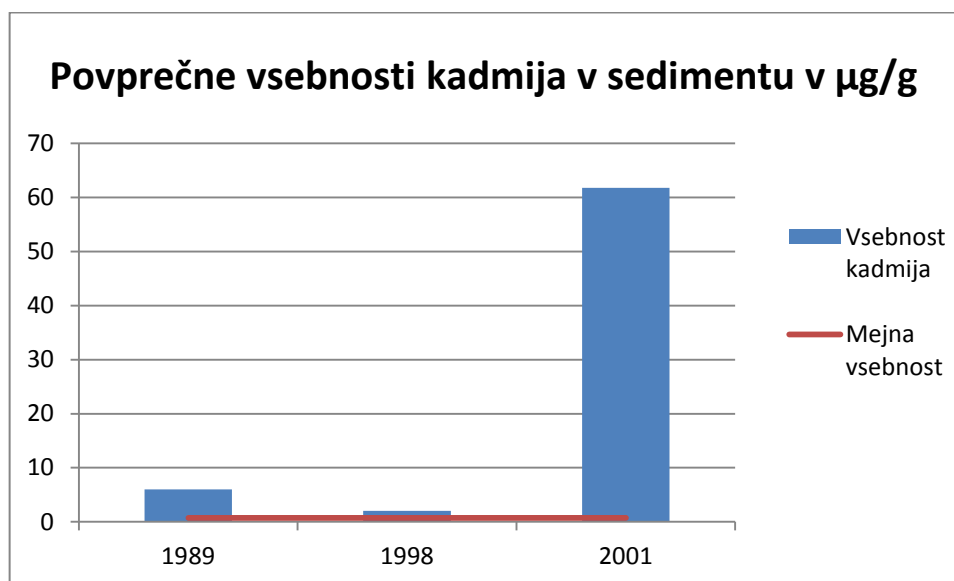
4.1.2. Kadmij

V spodnji tabeli so predstavljene vsebnosti kadmija v sedimentu po letih: za leto 1966, 1986, 1998, 2001 in 2009, v $\mu\text{g/g}$ suhe snovi.

Tabela 5: Vsebnosti kadmija v sedimentu po letih izražene v $\mu\text{g/g}$ suhe snovi.

Leto	1989	1998	2001
Vsebnost kadmija ($\mu\text{g/g}$)	6	2	61,8

Vir: Tuncer in sod., 2001, Altug in Balkis, 2009, Akarsubasi in sod., 2006

Graf 2: Povprečne vsebnosti kadmija v sedimentu v $\mu\text{g/g}$.

Vir: Tuncer in sod. 2001, Altug in Balkis, 2009, Akarsubasi in sod., 2006

Vsebnost kadmija leta 1989 v sedimentu znaša $6 \mu\text{g/g}$, nenadna pojavnost tega elementa v sedimentu po navedbah Coleman in sod. (2009), ostaja nepojasnjena. V letu 1998 se je vsebnost kadmija v sedimentu znižala na $2 \mu\text{g/g}$ in presegala mejno vsebnost $0,7 \mu\text{g/g}$ (Canadian Sediment... 2015), za trikrat med tem ko se je v letu 2001 vsebnost kadmija, drastično zvišala na vrednost $61,8 \mu\text{g/g}$ ter v tem obdobju presegla mejno vsebnost, za skoraj devetdesetkrat. V vodna telesa kadmij vstopa predvsem antropogenega izvora, in sicer je prisoten v odpadnih vodah kemične ali kovinske industrije (Potential for... 2015). Nenadna povišana vsebnost kadmija v letu 2001, bi lahko bila tudi posledica izpusta industrijske odpadne vode, in sicer iz industrijskih obratov, ki so še vedno prisotni ob rekah Alibey in Kagitane (Coleman in sod. 2009). Vsebnost kadmija v sedimentu v letu 2009 je po navedbah Kilic in Belivermis (2013), bila v Zlatem rogu pod mejo detekcije, prav tako je bil kadmij pod mejo detekcije v analiziranih klapavicah.

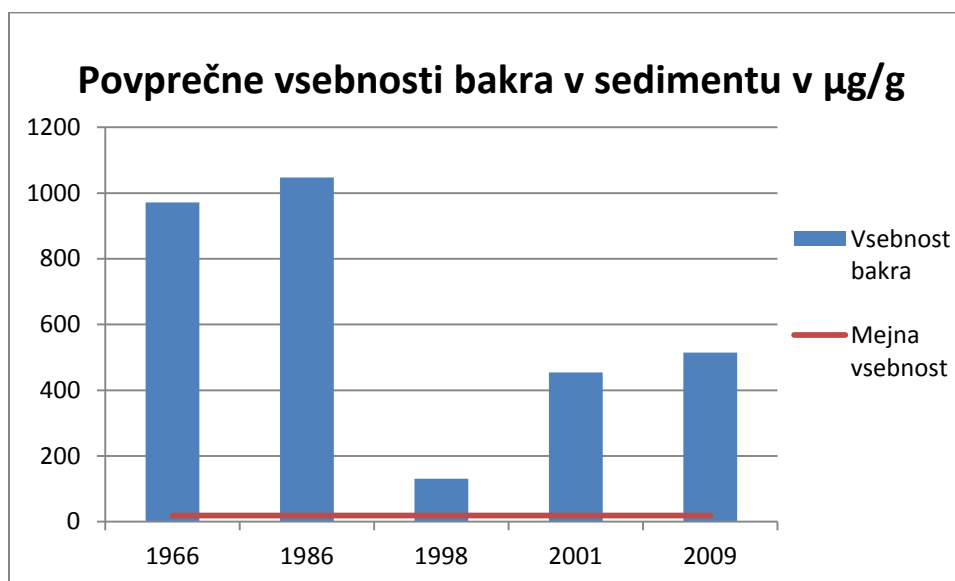
4.1.3. Baker

V spodnji tabeli so predstavljene vsebnosti bakra v sedimentu po letih: za leto 1966, 1986, 1998, 2001 in 2009, v $\mu\text{g/g}$ suhe snovi.

Tabela 6: Vsebnosti bakra v sedimentu po letih izražene v $\mu\text{g/g}$ suhe snovi.

Leto	1966	1986	1998	2001	2009
Vsebnost bakra ($\mu\text{g/g}$)	971,5	1047,1	131	454	514,9

Vir: Saydam in Salihoglu, 1991, Ergin in sod. 1991, Altug in Balkis, 2009, Akarsubasi in sod., 2006, Kilic in Belivermis, 2013

Graf 3: Povprečne vsebnosti bakra v sedimentu po letih v $\mu\text{g/g}$.

Vir: Saydam in Salihoglu, 1991, Ergin in sod. 1991, Altug in Balkis, 2009, Akarsubasi in sod., 2006, Kilic in Belivermis, 2013

Vsebnost bakra v sedimentu je bila v Zlatem rogu najvišja v obdobju industrijske rasti ter v obdobju začetka restoracije območja. Leta 1966 je ta znašala $971,5 \mu\text{g/g}$, v letu 1986 pa $1047,1 \mu\text{g/g}$. Kot pri svincu je koncentracija najvišja v obdobju začetka restoracije območja. Po črpanju anoksičnega sedimenta so se leta 1998 vrednosti drastično zmanjšale in znašale $131 \mu\text{g/g}$. V tem obdobju je bila vsebnost bakra najnižja in je presegla mejno vsebnost bakra v morskem sedimentu, ki znaša $18,7 \mu\text{g/g}$ (Canadian Sediment... 2015), za sedem krat. Leta 2001 se je vsebnost bakra v sedimentu spet povišala na $454 \mu\text{g/g}$, kar je bistveno več, kot je znašala leta 1998. V letu 2009 je spet sledilo povišanje vsebnosti bakra v sedimentu, in sicer na $514,9 \mu\text{g/g}$. Razlog med drugim lahko iščemo tudi v tem, da se poraba bakra v svetu zvišuje, posledično pa se povišuje tudi onesnaženost okolja z bakrom (Lenntech 2015). Po navedbah Coleman in sod. (2009), so še vedno težava industrijski obrati ob rekah Alibey in Kagitane, ki tekom restoracije niso bili relocirani, vendar imajo velik okoljski vpliv na estuarij, saj se reki vanj izlivata.

4.1.4. Železo

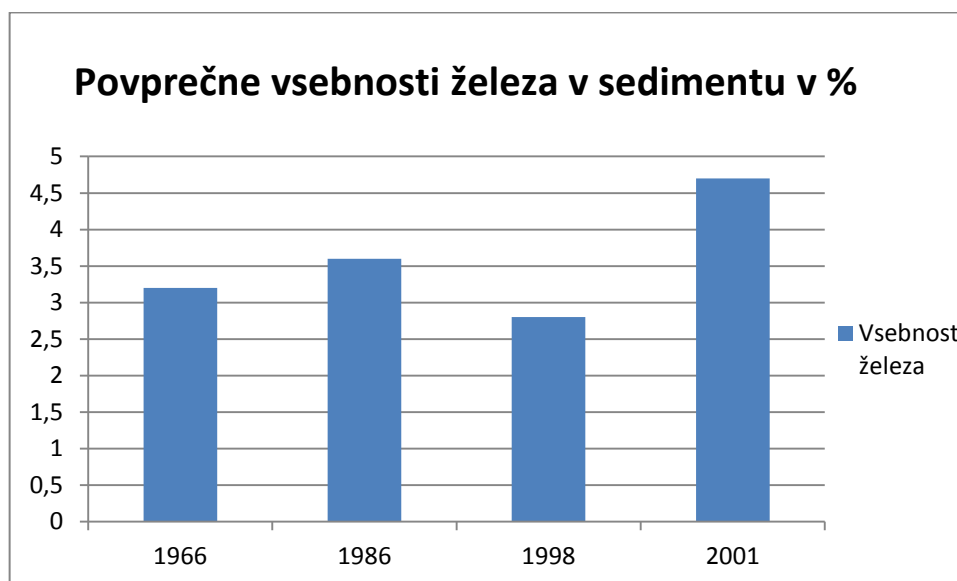
V spodnji tabeli so predstavljene vsebnosti železa v sedimentu po letih: za leto 1966, 1986, 1998, 2001, v % suhe snovi.

Tabela 7: Vsebnosti železa v sedimentu po letih izražene v % suhe snovi.

Leto	1966	1986	1998	2001
Vsebnost železa v %	3,2	3,6	2,8	4,7

Vir: Saydam in Salihoglu, 1991, Ergin in sod., 1991, Altug in Balkis, 2009, Akarsubasi in sod., 2006

Graf 4: Povprečne vsebnosti železa v sedimentu po letih v %.



Vir: Saydam in Salihoglu, 1991, Ergin in sod., 1991, Altug in Balkis, 2009, Akarsubasi in sod., 2006

V letu 1958, je po navedbah Tuncer in sod. (2001), začela obratovati prva tovarna za predelavo železa in jekla na obali Zlatega roga, kar je verjetno vplivalo na zvišano vsebnost železa v sedimentu, ki je v letu 1966 znašala 3,2 %. Le-ta se je v letu 1986 spet zvišala na 3,6 %, kar bi lahko po navedbah Tuncer in sod. (2001), bila posledica odprtja drugega obrata za predelavo železa v letu 1973. V letu 1998, po črpanju anoksičnega sedimenta, se je vsebnost železa v sedimentu znižala na 2,8 % in predstavlja najnižjo izmerjeno vrednost v analiziranih obdobjih. Vsebnost železa v sedimentu je v letu 2001 narasla na najvišjo vrednost, ki je znašala 4,7 %. Narasla vsebnost v letu 2001, bi lahko bila po navedbah Coleman in sod. (2009), med drugim posledica zarjavele železne konstrukcije, ki je še vedno ostala od mostu na pontonih, ki je bil odstranjen v letu 2000. Po letu 1998 se je tudi ladijski promet v Zlatem rogu povečal, kar bi lahko predstavljalo dodaten vir železa v estuariju. Mejne vsebnosti za železo v morskih sedimentih, ni (Canadian Sediment... 2015).

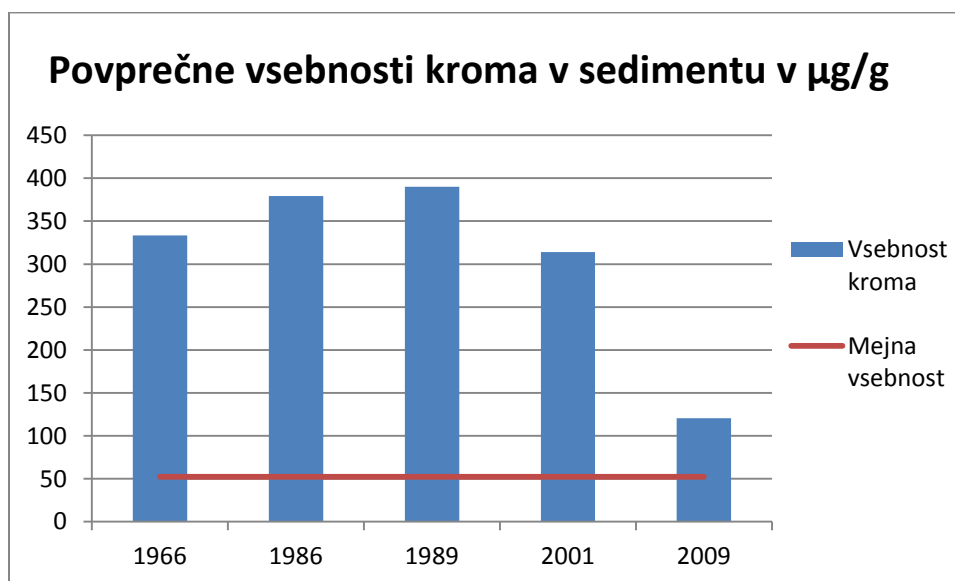
4.1.5. Krom

V spodnji tabeli so predstavljene vsebnosti kroma v sedimentu po letih: za leto 1966, 1986, 1989, 2001 in 2009, v $\mu\text{g/g}$ suhe snovi.

Tabela 8: Vsebnosti kroma v sedimentu po letih, izražene v $\mu\text{g/g}$ suhe snovi.

Leto	1966	1986	1989	2001	2009
Vsebnost kroma ($\mu\text{g/g}$)	333,2	379,4	390	314	120,6

Vir: Saydam in Salihoglu, 1991, Ergin in sod., 1991, Tuncer in sod., 2001, Altug in Balkis, 2009, Akarsubasi in sod., 2006

Graf 5: Povprečne vsebnosti kroma v sedimentu v $\mu\text{g/g}$.

Vir: Saydam in Salihoglu, 1991, Ergin in sod., 1991, Tuncer in sod., 2001, Altug in Balkis, 2009, Akarsubasi in sod., 2006

Prisotnost kroma v sedimentu v Zlatem rogu je po navedbah Tuncer in sod. (2001) posledica dveh obratov za predelavo železa in jekla. Osem let po odprtju prvega obrata, je v letu 1966 vsebnost kroma v sedimentu znašala $333,2 \mu\text{g/g}$. V letu 1980 so industrijski izpusti, ki so bili speljani v Zlati rog, znašali 24.000 ton kroma, v enakem obdobju pa so izpusti komunalne vode prispevali dodatnih 50 ton kroma (Tuncer in sod. 2001), kar se je odrazilo na povišanju v letu 1986, ko je vsebnost kroma v sedimentu znašala $379,4 \mu\text{g/g}$. Vrednost se je spet povišala v letu 1989 na $390 \mu\text{g/g}$ in predstavlja najvišjo izmerjeno vrednost v analiziranih obdobjih, ki je presegla mejno vsebnost kroma $52,3 \mu\text{g/g}$ (Canadian Sediment... 2015), za osem krat. Tri leta po črpanju anoksičnega sedimenta iz estuarija (Coleman in sod. 2009), se je vsebnost kroma znižala na $314 \mu\text{g/g}$. Znižanje vrednosti je sledilo tudi v letu 2009, ko je ta bila najnižja ter odstopala od mejne vsebnosti za morske sedimente, za dva krat.

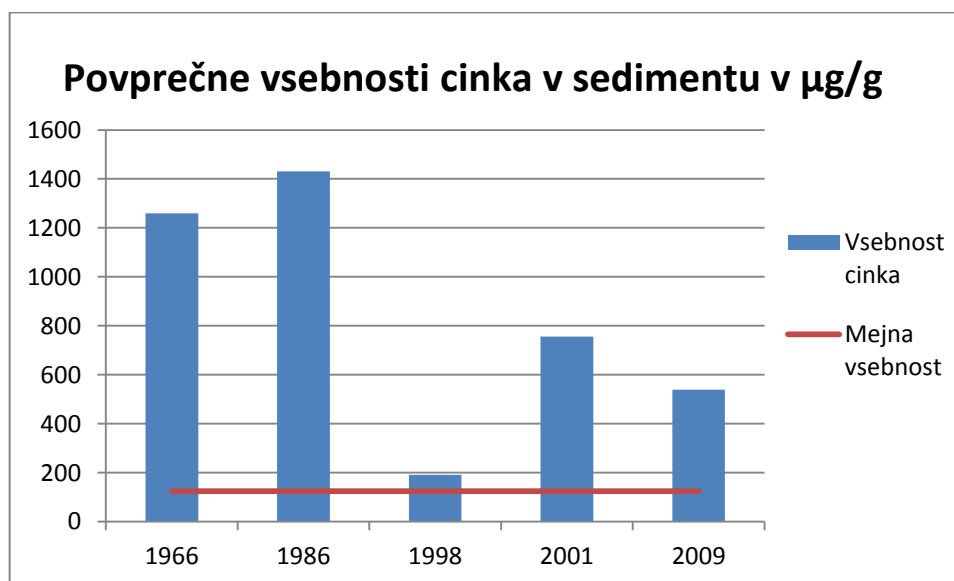
4.1.6. Cink

V spodnji tabeli so predstavljene vsebnosti cinka v sedimentu po letih: za leto 1966, 1986, 1998, 2001 in 2009, v $\mu\text{g/g}$ suhe snovi.

Tabela 9: Vsebnosti svineca v sedimentu po letih izražene v $\mu\text{g/g}$ suhe snovi.

Leto	1966	1986	1998	2001	2009
Vsebnost cinka ($\mu\text{g/g}$)	1259	1430,4	191	756	539,3

Vir: Saydam in Salihoglu, 1991, Ergin in sod., 1991, Akarsubasi in sod., 2006, Altug in Balkis, 2009, Kilic in Belivermis 2013

Graf 6: Povprečne vsebnosti cinka v sedimentu po letih v $\mu\text{g/g}$.

Vir: Saydam in Salihoglu, 1991, Ergin in sod., 1991, Akarsubasi in sod., 2006, Altug in Balkis, 2009, Kilic in Belivermis 2013

Povprečna vsebnost cinka v sedimentu, je bila najvišja v letih intenzivne industrializacije in v začetkih restoracije območja. V letu 1980 je po navedbah Tuncer in sod. (2001), količina industrijskih izpustov cinka v Zlati rog znašala 7.500 ton, med tem ko so izpusti komunalne vode prispevali dodatnih 120 ton cinka. Leta 1966 je vsebnost cinka znašala $1.259 \mu\text{g/g}$, leta 1986 se je ta nekoliko povišala na najvišjo izmerjeno vrednost, in sicer na $1.430,4 \mu\text{g/g}$. Po črpanju anoksičnega sedimenta se je vrednost močno zmanjšala, leta 1998 je ta znašala $191 \mu\text{g/g}$. V tem letu je vsebnost cinka prisotnega v sedimentu bila najnižja in je presegla mejno vsebnost ISQG, ki znaša $124 \mu\text{g/g}$ (Canadian Sediment... 2015), za $67 \mu\text{g/g}$. Leta 2001 so se vsebnosti cinka spet močno zvišale, in sicer na $756 \mu\text{g/g}$, leta 2009 pa je vsebnost cinka v sedimentu spet nekoliko upadla na $539,3 \mu\text{g/g}$. Povišana vsebnost cinka v zadnjih letih, bi lahko bila tudi posledica industrijskih izpustov v reki Alibey in Kagitane, ki v Zlati rog prispevata znatni del sedimentnega materiala. Po letu 1998, je spet stekel ladijski promet, ki predstavlja dodaten vnos cinka v estuarij (Coleman in sod. 2009).

4.2. Sezonska nihanja težkih kovin v sedimentu

Na sezonsko nihanje težkih kovin v sedimentu vpliva več dejavnikov. Med najpomembnejše spada količina padavin v različnih letnih časih. Ob povečanih padavinah namreč pride do izliva meteornih vod z urbanih površin v estuarij in do povečane erozije ob obalah, s tem pa do vnosa težkih kovin v vodno telo. Izliv večje količine sladke vode lahko povzroči med drugim tudi nihanja v slanosti in pH-ju, vsaka sprememba v vodi v estuariju pa vpliva tudi na stanje sedimenta (Swarnalatha 2014). Skozi letne čase se spreminja hidrološki režim, temperatura vode in vsebnost organske snovi (Zhao 2014). Poleti pa predstavlja dodaten vir težkih kovin v sedimentu tudi povečan ladijski promet (Kilic in Belimervis 2013).

4.2.1. Sezonska nihanja kroma v sedimentu

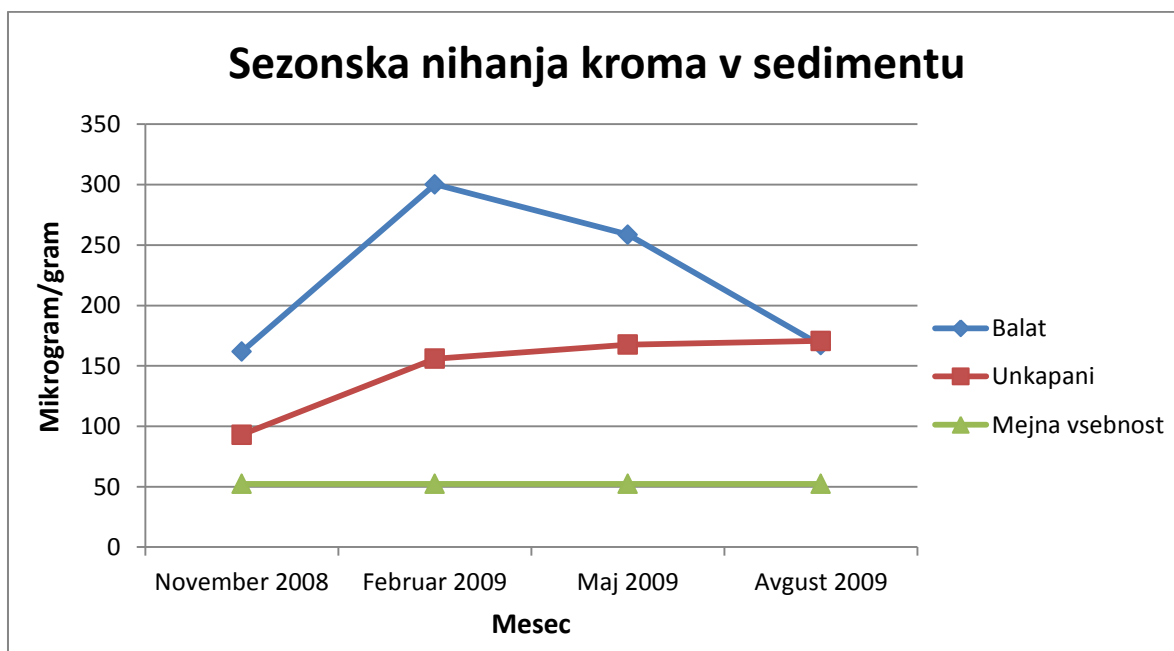
V spodnji tabeli so predstavljene vsebnosti kroma v sedimentu v Zlatem rogu, analizirane na dveh različnih lokacijah, ki sta Balat in Unkapani.

Tabela 10: Vsebnosti kroma v sedimentu v $\mu\text{g/g}$ na lokaciji Balat in Unkapani.

Mesec	Balat	Unkapani
November 2008	161,8	93,0
Februar 2009	300,3	155,9
Maj 2009	258,7	167,6
Avgust 2009	167,1	170,7

Vir: Kilic in Belivermis, 2013

Graf 7: Sezonska nihanja kroma v sedimentu.



Vir: Kilic in Belivermis, 2013

V jesenskem času, sta začetni vrednosti vsebnosti kroma v sedimentu, znašali na lokaciji Balat 161,8 $\mu\text{g/g}$, med tem ko je na lokaciji Unkapani vsebnost znašala bistveno manj, in sicer 93 $\mu\text{g/g}$. V zimskem času sta se vsebnosti kroma v sedimentu na obeh lokacijah zvišali, na lokaciji Unkapani za polovico, na lokaciji Balat pa kar za dvakrat. Vsebnosti kroma se skozi pomlad in poletje, niso bistveno spremenile na lokaciji Unkapani, v poletnem času je ta znašala 170,7 $\mu\text{g/g}$. V Balatu so vsebnosti kroma začele strmo padati v pomladnem času, ko so padle na 258 $\mu\text{g/g}$, ter v poletnem času, ko so padle na vrednost 167 $\mu\text{g/g}$. Mejne vsebnosti ISQG za krom znašajo 52,3 $\mu\text{g/g}$ (Canadian Sediment... 2015) in so bile presežene v vseh letnih časih na obeh lokacijah. Najbolj so bile mejne vsebnosti presežene v jesenskem času na lokaciji Balat, in sicer kar za šestkrat. Najnižja vsebnost kroma v sedimentu je bila prisotna v jesenskem času na lokaciji Unkapani.

4.2.2. Sezonska nihanja bakra v sedimentu

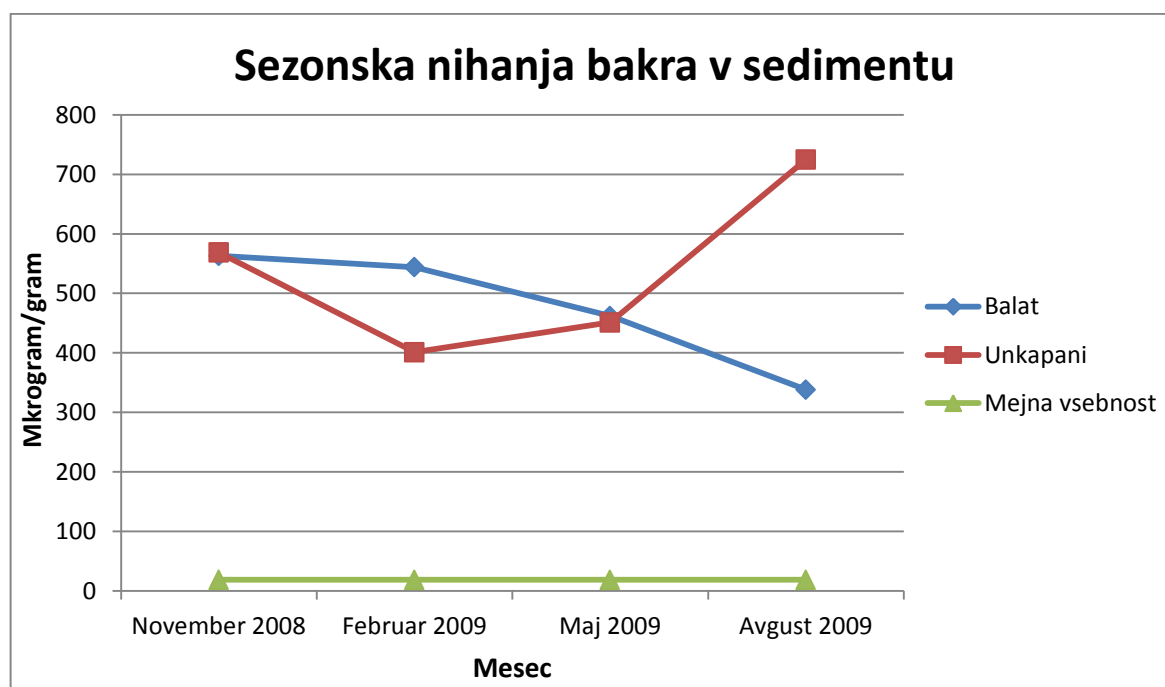
V spodnji tabeli so predstavljene vsebnosti bakra v sedimentu v Zlatem rogu na lokacijah Balat in Unkapani, izražene v $\mu\text{g/g}$.

Tabela 11: Vsebnosti bakra v sedimentu v $\mu\text{g/g}$, na lokaciji Balat in Unkapani.

Mesec	Balat	Unkapani
November 2008	563,1	568,7
Februar 2009	543,9	401,1
Maj 2009	462	451,3
Avgust 2009	338,2	724,7

Vir: Kilic in Belivermis, 2013

Graf 8: Sezonska nihanja bakra v sedimentu



Vir: Kilic in Belivermis, 2013

Na obeh lokacijah je v jesenskem času, začetna vsebnost bakra v sedimentu bila skoraj enaka in je znašala $563,1 \mu\text{g/g}$ v Balatu in $568,7 \mu\text{g/g}$ na lokaciji Unkapani. V zimskem času je vsebnost bakra v Balatu ostala skoraj enaka, med tem ko se je znižala za kar $185,6 \mu\text{g/g}$ na lokaciji Unkapani. V pomladnem času se je vsebnost bakra v Balatu spet znižala in znašala $462 \mu\text{g/g}$, na lokaciji Unkapani pa je sledilo majhno zvišanje vsebnosti, znašala je $451,3 \mu\text{g/g}$. Poleti je vsebnost bakra v sedimentu na lokaciji Unkapani spet padla, in sicer na $338,2 \mu\text{g/g}$, med tem ko je v Balatu nenadno strmo narasla na vrednost $724,7 \mu\text{g/g}$. Mejna vsebnost bakra v sedimentu po ISQG, ki znaša $18,7 \mu\text{g/g}$ (Canadian Sediment... 2015), je bila prav tako skozi vse letne čase na obeh lokacijah močno presežena. Najbolj je bila presežena mejna vsebnost bakra v sedimentu poleti na lokaciji Unkapani kar za štiridesetkrat, med tem ko je v enakem obdobju bilo zaznано najmanjše odstopanje od mejne vsebnosti v Balatu, takrat je vsebnost bakra presegala za osemnajstkrat.

4.2.3. Sezonska nihanja svinca v sedimentu

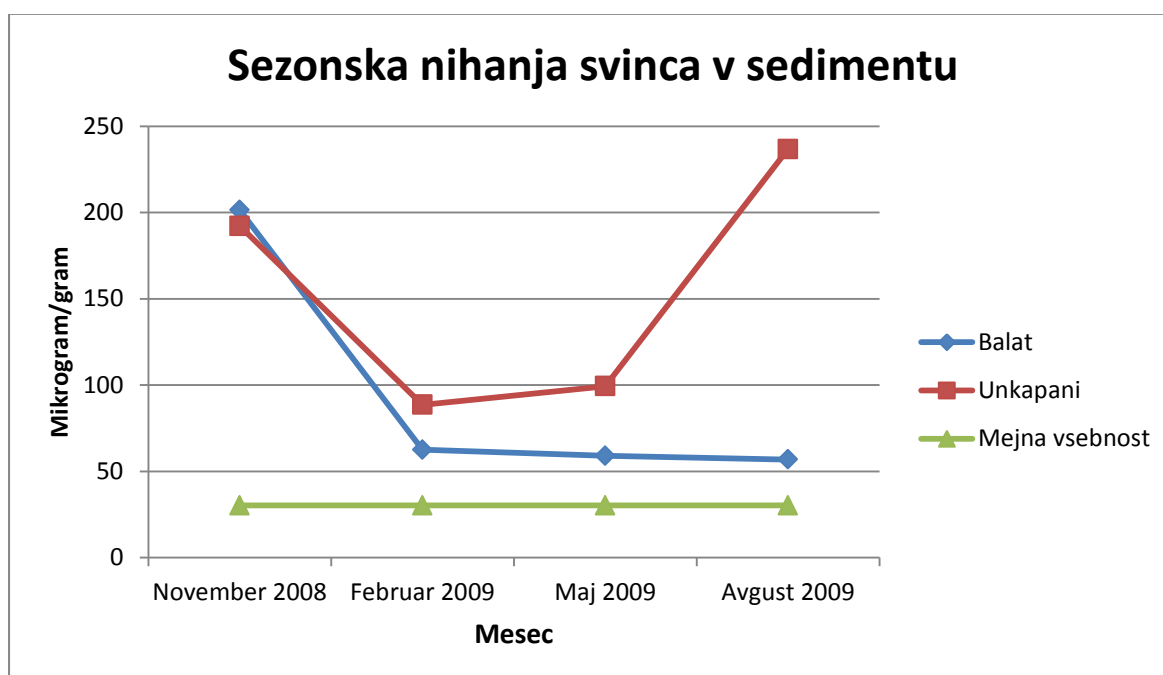
V spodnji tabeli so predstavljene vsebnosti svinca v sedimentu v Zlatem rogu in sicer na lokacijah Balat in Unkapani, izražene v $\mu\text{g/g}$.

Tabela 12: Vsebnosti svinca v sedimentu v $\mu\text{g/g}$ na lokacijah Balat in Unkapani.

Mesec	Balat	Unkapani
November 2008	201,5	192,2
Februar 2009	62,5	88,6
Maj 2009	59	99,3
Avgust 2009	56,8	236,7

Vir: Kilic in Belivermis 2013

Graf 9: Sezonska nihanja svinca v sedimentu.



Vir: Kilic in Belivermis, 2013

Jeseni je vsebnost svinca v sedimentu znašala na lokaciji Unkapani 192,2 $\mu\text{g/g}$, v Balatu pa 201,5 $\mu\text{g/g}$. Vsebnosti svinca sta na obeh lokacijah v zimskem času močno upadle, in sicer v Balatu kar za 139 $\mu\text{g/g}$, na lokaciji Unkapani pa za 103,6 $\mu\text{g/g}$. Spomladi je v Balatu vsebnost svinca spet padla, in sicer na 59 $\mu\text{g/g}$, med tem ko se je na drugi lokaciji malo povišala na vrednost 99,3 $\mu\text{g/g}$. V poletnem času je v Balatu vsebnost svinca spet rahlo padla na vrednost 56,8 $\mu\text{g/g}$. Na lokaciji Unkapani pa je vsebnost svinca prisotnega v sedimentu strmo narasla na vrednost 236,7 $\mu\text{g/g}$. Mejna vsebnost svinca v sedimentu po ISQG, ki znaša 30,2 $\mu\text{g/g}$ (Canadian Sediment... 2015), je bila skozi vse letne čase presežena. V jesenskem času je bila mejna vsebnost svinca presežena na obeh merjenih lokacijah za šestkrat. Pozimi, spomladi in poleti je vsebnost svinca v sedimentu v Balatu presegala mejno vsebnost za dvakrat. Na merilnem mestu Unkapani, je vsebnost svinca presegala mejno vsebnost v zimskem in spomladanskem času za trikrat, med tem ko je v poletnem času mejna vsebnost bila presežena za kar osemkrat.

4.2.4. Sezonska nihanja cinka v sedimentu

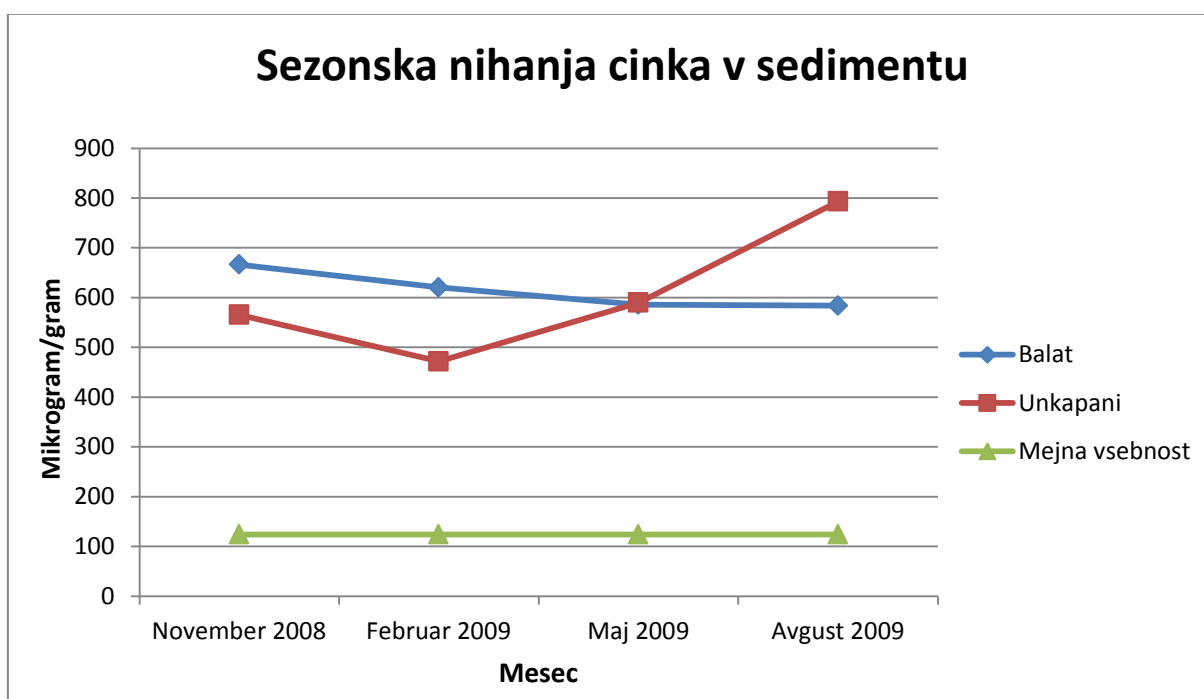
V spodnji tabeli so predstavljene vsebnosti cinka v sedimentu v Zlatem rogu na lokacijah Balat in Unkapani, izražene v $\mu\text{g/g}$.

Tabela 13: Vsebnosti cinka v sedimentu v $\mu\text{g/g}$, na lokaciji Balat in Unkapani.

Mesec	Balat	Unkapani
November 2008	666,5	565,3
Februar 2009	620,4	471,7
Maj 2009	585,7	589,8
Avgust 2009	583,6	793,1

Vir: Kilic in Belivermis, 2013

Graf 10: Sezonska nihanja cinka v sedimentu.



Vir: Kilic in Belivermis, 2013

Vsebnosti cinka v sedimentu so v jesenskem času na merilnem mestu Balat znašale 666,5 $\mu\text{g/g}$, v Unkapani pa 565,3 $\mu\text{g/g}$. V zimskem času so v Balatu vsebnosti cinka padle na vrednost 620,4 $\mu\text{g/g}$, nato spet v spomladanskem času padle za 34,7 $\mu\text{g/g}$ ter v poletnem času padle na vrednost 583,6 $\mu\text{g/g}$. Na lokaciji Unkapani so se vsebnosti cinka, v primerjavi z jesenskimi vsebnostmi, pozimi znižale za 93,6 $\mu\text{g/g}$, spomladi spet narasle, in sicer na 589,8 $\mu\text{g/g}$. V poletnem času je vsebnost cinka strmo narasla na vrednost 793,1 $\mu\text{g/g}$. Mejne vsebnosti cinka v sedimentu po ISQG, ki znaša 124 $\mu\text{g/g}$ (Canadian Sediment... 2015), so bile najbolj presežene na lokaciji Unkapani v poletnem času in to kar za šestkrat. V zimskem času na isti lokaciji je bila izmerjena tudi najnižja vsebnost cinka v sedimentu, ki je presegla mejno vsebnost za štirikrat.

5. RAZPRAVA S SKLEPI

Sediment, je velikokrat predmet analize za določanje onesnaženosti estuarijev s težkimi kovinami, saj le-te akumulira. Sedimentacija je namreč konstanten proces, ki v estuarijih poteka bistveno hitreje kot v oceanih. Zaradi svojih lastnosti, nam sediment služi kot odličen pokazatelj onesnaženosti morskih voda s težkimi kovinami, iz analize sedimenta lahko sklepamo tudi vzroke in obdobje onesnaženja.

Hipotezo o ustreznosti metode sekvenčne ekstrakcije, za določitev potencialne mobilnosti kovin, sem potrdila. Hkrati naslednje hipoteze, nisem ne potrdila, ne ovrgla, saj smo imele premajhno število paralelnih vzorcev, da bi pridobile reprezentativen rezultat.

Povprečne vsebnosti težkih kovin v sedimentu v Zlatem rogu, analizirane po letih pred restoracijo in po njej, so se gibale v nekaterih primerih nesorazmerno s potekom restoracije. Vsebnosti svinca, bakra in cinka so bile v letu 1986 v samem začetku restoracije najbolj presežene, med tem ko so se v letu 1998, v obdobju črpanja sedimenta, vsebnosti teh elementov močno znižale. Porast vsebnosti elementov v sedimentu je sledil za cink, svinec in baker v letu 2001, vsebnost bakra se je v letu 2009 nato spet zvišala, med tem, ko se je vsebnost ostalih dveh elementov spet nekoliko znižala. Mejne vsebnosti teh elementov so bile v letu 2009 še vedno presežene, in sicer v vsebnostih, ki bi lahko imele toksične učinke na vodne organizme.

Prisotnost kadmija v sedimentu v Zlatem rogu je dokaj specifična. Prvič so ga tekom analiz zaznali komaj v letu 1989, njegova vsebnost pa se je v letu 1998 po črpanju sedimenta nekoliko zmanjšala in se v letu 2001 nenadno močno zvišala - kar za desetkrat v primerjavi z letom 1989. Med analizo težkih kovin v letu 2009 je bil kadmij pod mejo detekcije v analiziranem sedimentu in klapavicah. Pojavnost in odsotnost kadmija v sedimentu v Zlatem rogu ni najbolje pojasnjena. Najbolj sicer kaže na občasne izpuste industrijskih obratov, ki so locirani ob rekah Alibey in Kagitane.

Povprečne vsebnosti kroma so se od leta 1966 eksponentno počasi dvigale, nato pa padle v letu 2001 in 2009. Rezultati restoracije pri vsebnostih kroma v sedimentu niso najbolj vidni, z izjemo večjega padca v vrednosti leta 2009. Mejne vsebnosti so v tem letu še vedno bile presežene za več kot dvakrat. Kljub preseganju v letu 2009 pa krom zaradi svojih lastnosti, kot je npr. nedovzetnost za mobilizacijo v določene morske organizme, pri takšni vsebnosti v sedimentu ne predstavlja večje grožnje v morskem ekosistemu.

Povprečna vsebnost železa, se je v primerjavi z letom 1966 v letu 1986 povišala, nato znižala v letu 1998, v obdobju po črpanju anoksičnega sedimenta. V letu 2001 je vsebnost železa dosegla najvišjo vrednost v vseh analiziranih letih. Razlog za tako visoko vrednost v letu 2001 bi lahko bil povečan ladijski promet ali pa tudi železna konstrukcija, ki je še vedno ostala od odstranjenega pontonskega mostu. Železo je naravno prisotno v morskih vodah in je nujno potreben element, za življenje mnogih morskih organizmov. Mejne vsebnosti za železo, prisotno v morskih vodah, ni.

Hipoteza, da se bodo vsebnosti težkih kovin v sedimentu v Zlatem rogu skozi proces restoracije zmanjševale, je le delno potrjena. Vsebnosti vseh analiziranih kovin razen železa so se v primerjavi z obdobjem pred restoracijo močno zmanjšale, glede na vsebnosti, izmerjene v letu 2009, po glavnih fazah restoracije. Vendar so se po črpanju sedimenta v letu

1998 vsebnosti bakra, svineca, cinka in železa spet začele dvigati. Močno se je v letu 2009 znižala vsebnost kroma v primerjavi s prejšnjimi vrednostmi, med tem ko je kadmij v tem letu bil pod mejo detekcije. Nedvomno je, da je restoracija Zlatega roga znatno izboljšala ekološke pogoje v samem estuariju. Vendar visoka nihanja med težkimi kovinami v zadnjem času nakazujejo na nekontrolirane industrijske izpuste, verjetno iz industrijskih obratov ob rekah Alibey in Kagitane, ki se izlivata v estuarij. Za vzdrževanje dobrih ekoloških pogojev bi bila nujna tudi restoracija samih rek, ki se izlivata v Zlati rog.

Cink in svinec na lokaciji Unkapani sta podobno nihala po sezonah. V primerjavi z jesenskim obdobjem so se v zimskem času vsebnosti obeh elementov znižale, nato pa so se do poletja močno zviševale. Na lokaciji Balat, se je vsebnost cinka v sedimentu počasi nižala skozi vse letne čase, med tem ko je vsebnost svineca jeseni strmo padla ter nato ostala, podobnih vrednosti vse do poletja. Lokacija Unkapani, se nahaja v bližini Galatinega mostu, v starem mestnem jedru Istanbula in je poleti močno obremenjena s strani ladijskega prometa, kar bi lahko pojasnilo nenaden skok vsebnosti svineca in cinka v tem obdobju. Vsebnosti kroma so bile najnižje v jesenskem času, se nato spomladi zvišale na obeh lokacijah ter nato v Balatu strmo upadle, na lokaciji Unkapani pa ostale dokaj nespremenjene. Vsebnost bakra se je na obeh lokacijah nižala v obdobju jeseni in zime, se na lokaciji Balat dodatno nižala do poletja, med tem ko se je na lokaciji Unkapani vsebnost spomladi malo povišala, nato pa poleti strmo narasla. Izrazita nihanja so bila prisotna tudi v vsebnostih bakra, najnižja vrednost je bila prisotna v poletnih mesecih v Balatu, v enakem obdobju pa je bila tudi prisotna najvišja vsebnost bakra v sedimentu na lokaciji Unkapani. Do vnosa bakra v morske vode lahko prihaja tudi zaradi ladijskega prometa. Zanimivo je, da so se vsebnosti cinka, bakra in svineca poleti močno zvišale na lokaciji Unkapani, med tem ko so se v Balatu skozi vse letne čase vsebnosti teh elementov v sedimentu nižale. Razlog za to bi lahko iskali v povečanem ladijskem prometu na lokaciji Unkapani v poletnih mesecih. Dvig kroma na lokaciji Balat, ki se nahaja v notranjem delu estuarija, bi med drugim lahko tudi povzročili industrijski izpusti iz obratov ob obalah rek Alibey in Kagitane. Moja druga hipoteza, da vsebnost težkih kovin v sedimentu skozi letne čase močno variira, je potrjena, saj so vsebnosti vseh analiziranih elementov, skozi različna obdobja nihale. So pa za natančno določanje dejavnikov, ki dejansko vplivajo na ta nihanja, v prihodnosti nujno potrebne nadaljnje raziskave.

6. POVZETEK

Estuariji so že v zgodovini bili predmet naseljevanja, saj so ljudem zagotavljali vir hrane, ugoden prostor za bivanje in možnost ladijskega transporta. V obdobju industrializacije je Zlati rog postal močno onesnažen, saj so vsi izpusti - industrijski in komunalni - bili speljani vanj. V osemdesetih letih je bil onesnažen do te mere, da so ekološki pogoji v njem bili nevdržni. Bil je poln anoksičnega sedimenta, ki je na nekaterih delih celo presegal gladino vode. V letu 1984 je Mestna občina Istanbul odobrila projekt restoracije Zlatega roga. V osemdesetih letih so tako pričeli z rušenjem in relokacijo industrijskih in rezidenčnih objektov, nato so v devetdesetih letih odstranili 5 milijonov kubičnih metrov anoksičnega sedimenta iz estuarija ter zgradili infrastrukturo za čiščenje odpadne vode. Med drugim so odstranili tudi most na pontonih, ki je močno zaviral kroženje vode, ob obalah Zlatega roga pa so začeli graditi turistične objekte, restavracije, rekreacijske površine ter prenovili kulturne znamenitosti.

Težke kovine so potencialno toksične za vodne organizme in predstavljajo s svojo povečano prisotnostjo veliko obremenitev za vodno okolje. Glavni izvor težkih kovin v sedimentu v Zlatem rogu so bili komunalni in industrijski izpusti. V svojem diplomskem delu sem predstavila vsebnosti težkih kovin, in sicer svinca, kroma, kadmija, bakra, železa in cinka. Primerjala sem vsebnosti med industrializacijo, tekom restoracije in po njej.

Prisotnost težkih kovin v sedimentu se je v primerjavi z obdobjem industrializacije in obdobjem med potekom restoracije Zlatega roga bistveno zmanjšala pri vsebnostih cinka, bakra, svinca in kroma. Do odstopanj je prihajalo pri vsebnostih železa, ki so v obdobju po restoraciji dosegle najvišjo vrednost. Specifična je bila tudi pojavnost kadmija, ki ga v času industrializacije ni bilo zaznati, med tem ko se je v majhnih vsebnostih pojavil 1989 v pričetku restoracije, nenadno pa je njegova vrednost poskočila v letu 2001, po vseh večjih delih restoracije.

Restoracija Zlatega roga je nedvomno močno pripomogla k vzpostavitvi boljših ekoloških pogojev za morske organizme. V velikem obsegu je pripomogla k povečani biodiverziteti v estuariju, ki je sledila po izboljšani kvaliteti vode in sedimenta. Pa vendar težavo še vedno predstavljajo industrijski obrati, ki niso bili relocirani, ob obalah rek Alibey in Kagitane, ki se zlivata v Zlati rog. V ti dve reki namreč še vedno občasno izpustijo industrijske odplake, med drugim pa letno prispevata tudi precejšen del sedimentnega materiala, kar predstavlja dodaten vir težkih kovin v Zlatem rogu. Zgrajeni jezovi pa še dodatno zaustavljajo njun rečni tok. Z omenjenih vidikov bi bilo nujno restorirati še reki Alibey in Kagitane, saj bi se s tem vnos težkih kovin in prisotnost le-teh v sedimentu močno omejila.

SUMMARY

Historically, humans often settled near estuaries, because they provided food, a convenient living space, and the possibility of ship transport. In the period of industrialization, the Golden Horn was heavily polluted, because all the industrial and municipal waste was channeled into it. In the 1980s the pollution was so severe that the ecological conditions became intolerable. The estuary was filled with anoxic sediments, which even reached above the water surface in some areas. In 1984, the Istanbul Metropolitan Municipality approved the estuary restoration project. In the 1980s, Industrial and residential buildings were demolished and relocated. In the 1990s, 5 million cubic meters of anoxic sediments were removed from the estuary and waste water treatment infrastructure was built. The interventions also included the demolition of a pontoon bridge, which had been disrupting the water circulation. Tourist infrastructure, such as restaurants and recreation areas, was built along the estuary coastline and cultural heritage sites were restored.

Because heavy metals are potentially toxic to aquatic life, higher concentrations of heavy metals can put an enormous strain on aquatic environments. The main sources of the heavy metals in the sediments of the Golden Horn were industrial and municipal waste. In my bachelor's thesis, I presented the content of heavy metals; namely of lead, chromium, cadmium, copper, iron, and zinc. I compared the degree of heavy metal content from the period of industrialization, restoration, and from later periods.

Compared to the periods of industrialization and restoration, there are less heavy metals in the sediment, at least in the cases of zinc, copper, lead, and chromium. However, the content of iron peaked in the period after the restoration. Cadmium is also an outlier, because it was not present during industrialization, was present only in traces in 1989, as the restoration began, and its content suddenly increased in 2001, after all the major restoration phases.

The restoration of the Golden Horn surely contributed to the creation of ecological conditions, beneficial for marine life. Because of better water and sediment quality, the project greatly contributed to increased biodiversity in the estuary. However, industrial facilities, which were not relocated, still occasionally channel waste into the Alibey and Kagitane streams. These two streams are tributaries to the Golden Horn and carry a lot of sediments, which is an additional source of heavy metals in the estuary. The dams additionally block the currents of the streams. Considering their role, the Alibey and Kagitane streams should also be restored, because that would strongly limit the input of heavy metals and their content in the sediments.

7. LITERATURA IN VIRI

Adal, A. 2015: Heavy Metal Toxicity. Medmrežje: <http://emedicine.medscape.com/article/814960-overview> (28.04.2015)

Akarsubasi, A. T., Ince, O., Sayi, N., Eyice, O., Orez, S., Ince, B. K., 2006: Analysis of anaerobic microbial diversity in Halic (marine inlet) sediment by molecular tools. <http://www.advmolmed.com/issue/20062/pdf/05.pdf> (03.05.2015)

Altug, G., Balkis, N., (2009). Levels of some toxic elements and frequency of bacterial heavy metal resistance in sediment and sea water. *Environmental Monitoring Assessment* 149, str. 61 – 69.

Balkis, N., Muftuoglu, E., Aksu, A., Sur, H. I., Apak, R. (2009). The chemical oceanographic consequences of environmental restoration project in the Golden Horn estuary (Marmara Sea, Turkey). Springer. *Environmental Monitoring Assessment* (2010) 164 str. 67 – 79.

Berilgen, S., A., Berilgen, M., M., Ozaydin, K., I. (2006). Assesment of Consolidation Behavior of Golden Horn Marine Dreged Material. Taylor and Francis. *Marine Georesources and Geotechnology* 24, str. 1 – 16.

Bicer, P., Ozener P., T. (2009) Vertical Variability of the Undrained Shear Strenght of Golden Horn Clay. Taylor and Francis. *Marine Georesources and Geotechnology* 27, str. 309 – 321.

Bryan, G. W., Langston W. J. 1992: Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. Medmrežje: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15091993> (26.01.2015)

Buell, P., Girard, J. (2003). *Chemistry Fundamentals: An Environmental Perspective: Second Edition*. Sudbury, Jones and Bartlett Publishers, Inc., 29 – 30 str.

Buell, P., Girard, J. (2003). *Chemistry Fundamentals: An Environmental Perspective: Second Edition*. Sudbury, Jones and Bartlett Publishers, Inc., 189 str.

Buell, P., Girard, J. (2003). *Chemistry Fundamentals: An Environmental Perspective: Second Edition*. Sudbury, Jones and Bartlett Publishers, Inc., 298 str.

Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Summary Tables. Medmrežje: https://www.elaw.org/system/files/sediment_summary_table.pdf (22.04.2015)

Chouba, L., Kraiem, M., Njimi W., Tissaoui CH., Thompson, JR., Flower, RJ., 2007: Seasonal variation of heavy metals (Cd, P band Hg) in sediment and in mullet, *Mugil cephalus* (Mugilidae), from the Ghar El Melh Lagoon (Tunisia). Medmrežje: http://www.researchgate.net/publication/235994699_Seasonal_variation_of_heavy_metals_%28Cd_Pb_and_Hg%29_in_sediments_and_in_mullet_Mugil_cephalus_%28Mugilidae%29_from_the_Ghar_El_Melh_Lagoon_%28Tunisia%29 (07.05.2015)

Clesceri, L. S., Greenberg A. E., Trussel R. R.: *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 17th Edition. Washington, DC, American Public Health Association, 1989, 3-103 – 3-105 str.

Coleman, H., M., Kanat, G., Turkdogan, F., I., A. (2009). Restoration of the Golden Horn Estuary (Halic): Review. Elsevier Ltd. Water research 43, str. 4989 – 5003.

Drev, D. (2009). Vodovod. Ljubljana. Medmrežje: www.scribd.com/doc/23335105/28/BIOKEMIJSKI-PROCESI-CIŠCENJA-ODPADNIH-VODA (03.06.2015)

Du Laing, G., De Vos, R., Vandecasteele, B., Lesage, E., Tack F. M. G., 2008: Effect of salinity on heavy mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt estuary. Medmrežje: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272771407004878> (20.02.2015)

Genang, R.: Rivers of the world. River of life Bosphorus. Medmrežje: http://issuu.com/genang/docs/river_bosphorus/10 (18.12.2014)

GESAMP. Environmental Quality Standards. Medmrežje: <http://www.gesamp.org/work-programme/eqs> (29.04.2015)

Godec, M. (1997). Delovni učbenik: Naravoslovje in poznavanje blaga III. Pragersko, Založništvo mago, 108 – 109 str.

Gray, T. (2012). Elementi: Slikovni pregled vseh znanih atomov v vesolju. Tehniška založba Slovenije, 69 str.

Green D., 1993. Lead Action News. Effect of lead on environment. Medmrežje: <http://www.lead.org.au/lanv1n2/lanv1n2-8.html> (16.04.2015)

Hass, A., Fine, P., (2010). Sequential Selective Extraction Procedures for the Study of Heavy Metals in Soils, Sediments, and Waste Materials – a Critical Review. Environmental Science and Technology, 40:5, str. 365-399.

Kerčmar, D., (2010). Uticaj promene fizičko – hemijskih uslova i odabranih tretmana na mobilnost metala u sistemu sediment/voda. Doktorska disertacija. Univerzitet u Novom Sadu. Medmrežje: <http://www.cris.uns.ac.rs/DownloadFileServlet/Disertacijadisertacija.pdf?controlNumber=%28BISIS%2923652&fileName=disertacija.pdf&id=331&language=en>

Ketchum, B. H. (1983). Ecosystems of the world 26: Estuaries and enclosed seas. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, VII-VIII str.

Kilic, O., Belivermis, M. (2013). Spatial and Seasonal Distribution of Trace Metal Concentrations in Mussel (*Mytilus galloprovincialis*) and Sediment of Bosphorus and Golden Horn. Springer, New York. The Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 91, str. 402 – 408.

Leksikografski zavod Miroslav Krleža. Hrvatska enciklopedija, 2012. Medmrežje: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=4486> (13.04.2015)

Lenntech. Iron (Fe) and water. Medmrežje 1: <http://www.lenntech.com/periodic/water/iron/iron-and-water.htm> (18.04.2015)

Lenntech. Zinc (Zn) and water. Medmrežje 2: <http://www.lenntech.com/periodic/water/zinc/zinc-and-water.htm> (18.04.2015)

Meriç, E., Gormuş, M., Avsar, N. (2007). Holocene geologic history of the Golden Horn (Istanbul, NW Turkey) based on foraminiferal data. Elsevier Ltd. Journal of Asian Earth Sciences 30, str. 352 – 363.

Nemeček N.: Zahtevnejše instrumentalne analizne metode. Medmrežje: <http://www.sms-muzeji.si/udatoteke/publikacija/netpdf/6-3-7.pdf> (13.04.2015)

Potential for human exposure. Cadmium. Medmrežje: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5-c6.pdf> (18.04.2015)

Royal Society of Chemistry. Periodic Table. Chromium. Medmrežje: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/24/chromium> (19.04.2015)

Saglamer, G. (2012). Transformation of Istanbul: a voyage from past to future. United states, International Journal for Housing Science 36, št. 2, str. 59 – 71.

Sanitation systems and environmental protection activities of Istanbul metropolitan area and the Bosphorus. Medmrežje: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacg/e/foro4/17marzo/combate/sanitation.pdf> (20.02.2015)

Saydam, A., C., Salihoglu I. (1991). Elemental pollution of the golden horn surface sediments. Toxicological and Environmental Chemistry, 31:1, str.167 – 175.

Solomon, F., 2008.: Environment and Communities. Impacts of Metals on Aquatic Ecosystems and Human Health. Medmrežje: <http://www.infomine.com/publications/docs/mining.com/Apr2008c.pdf>

Swarnalatha, K., Letha, J., Ayoob, S. 2014: Effect of seasonal variations on the surface sediment heavy metal enrichment of a lake in South India. Medmrežje: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10661-014-3687-8#page-1> (10.05.2015)

Šajn, R. (1999). Geokemične lastnosti urbanih sedimentov na ozemlju Slovenije. Ljubljana, Geološki zavod Slovenije, 98 str.

Tessier, A., Cambell, P. G. C., Bisson, M., 1979: Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metal. Medmrežje: <http://www.dim.uchile.cl/~lsaavedr/archivos/joseline/pdf/Tessier-1979-Sequential%20Extraction%20Procedure%20for%20the%20Speciat.pdf> (12.03.2015)

Tokalioglu, S., Kartal, S., Birol, G. (2003). Application of a Three-Stage Sequential Extraction Procedure for the Determination of Extractable Metal Contents in Highway Soils. Medmrežje: <http://journals.tubitak.gov.tr/chem/issues/kim-03-27-3/kim-27-3-7-0111-16.pdf> (12.05.2015)

Toxic Metal Chemistry in Marine Environments. Medmrežje: <https://books.google.si/books?id=AbHfICKg5YkC&pg=PA167&lpg=PA167&dq=cr+in+seawater&source=bl&ots=lePwfvTeID&sig=7r76jhlY8cnCYEap738KHMDotwA&hl=sl&sa=X&ei=FaYyVffiC4mMsAGy14HIBQ&ved=0CD4Q6AEwAw#v=onepage&q=cr%20in%20seawater&f=false> (20.04.2015)

Tuncer, G., Tuncel, G., Balkas, T., I. (2001). Evolution of Metal Pollution in the Golden Horn (Turkey) Sediments Between 1912 and 1987. Great Britain, Reports, Marine Pollution Bulletin 42, št. 5, str. 350 – 360.

UK Marine Special Areas of Conservation. Chromium. Medmrežje 1:
http://www.ukmarinesac.org.uk/activities/water-quality/wq8_5.htm (19.04.2015)

UK Marine Special Areas of Conservation. Copper. Medmrežje 3:
http://www.ukmarinesac.org.uk/activities/water-quality/wq8_7.htm (21.04.2015)

UK Marine Special Areas of Conservation. Zinc. Medmrežje 2:
http://www.ukmarinesac.org.uk/activities/water-quality/wq8_6.htm (21.04.2015)

Veliki splošni leksikon v osmih knjigah: osma knjiga: Te – Ž. Ljubljana, Tiskarna mladinska knjiga, 1998, 4496 str.

Veliki splošni leksikon v osmih knjigah: sedma knjiga: K – M. Ljubljana, Tiskarna mladinska knjiga, 1998, 2147 str.

Veliki splošni leksikon v osmih knjigah: sedma knjiga: S – Te. Ljubljana, Tiskarna mladinska knjiga, 1998, 3805 – 3806 str.

Yukse, A., Okus, E., Yilmaz, I. N., Aslan – Yilmaz, A., Tas, F. (2006). Changes in biodiversity of the extremely polluted Golden Horn Estuary following the improvements in water quality. Elsevier Ltd. Marine Pollution Bulletin 52, str. 1209 – 1218.

Zhao, S., Shi, X., Li, C., Zhang, H., Wu, Y., 2014.: Seasonal variation of heavy metals in sediment of Lake Ulansuhai, China. Medmrežje:
http://www.researchgate.net/publication/263570968_Seasonal_variation_of_heavy_metals_in_sediment_of_Lake_Ulansuhai_China (13.05.2015)