

Živo srebro v tleh in rastlinah na poplavnih ravnicah Idrijce

Soil-plant mercury concentrations in the Idrijca river terraces (Slovenia)

Mateja GOSAR

Geološki zavod Slovenije, Dimičeva 14, 1000 Ljubljana, Slovenija
e-mail: mateja.gosar@geo-zs.si

Ključne besede: tla, rastline, živo srebro, Idrija, onesnaženje, geokemija, Slovenija
Key words: soil, plants, mercury, Idrija, pollution, geochemistry, Slovenia

Kratka vsebina

Predmet prikazane raziskave so vsebnosti živega srebra v rastlinah in tleh na poplavnih ravnicah v spodnjem toku Idrijce. Vzorci povprečne krme in ozkolistnega trpotca (*Plantago lanceolata*) vsebujejo od 0,055 do 0,220 mg Hg/kg suhe snovi. Navedene vrednosti so v primerjavi z vzorci iz sedemdesetih let iz Idrije relativno nizke, glede na vsebnosti živega srebra v tleh. So istega reda velikosti, kot so bile določene v okolici opuščenega Hg rudnika v Podljubelju. Glede na navedbe o vsebnostih v neobremenjenih tleh pa lahko ugotovimo, da so na poplavnih ravnicah ob Idrijci precej nad nivojem ozadja.

Vsebnost celotnega živega srebra v tleh le do neke mere vpliva na vsebnost v rastlinah. Če primerjamo vzorce s poplavnih ravnic pri kmetiji Temnikar, vidimo, da vsebnosti v tleh skokovito naraščajo od tretje do prve obrečne terase. V rastlinah pa so razlike majhne, verjetno zato, ker je velik del živega srebra vezan v cinabaritu, ki je za rastline nedostopen. Na prvi obrečni ravni (lokacija TEM3), kjer vsebujejo tla (povprečje zgornjih dveh vzorcev tal) kar 55-krat več Hg kot na tretji poplavni ravni, vsebuje vzorec povprečne krme 1,6-krat več in vzorec trpotca 1,8-krat več Hg kot ustreznega vzorca na tretji poplavni ravni.

Abstract

The subjects of research are mercury contents in plants and soils on river terraces in the lower reaches of the Idrijca River. Samples of averaged meadow forage and plantain (*Plantago lanceolata*) contain from 0.055 to 0.220 mg Hg/kg in dry matter. In comparison to samples from Idrija in the 1970's these contents are relatively low with respect to mercury in soil. They are similar to those established in the surroundings of the abandoned Podljubelj mercury mine. However, with respect to contents in non-polluted soils the contents on Idrijca river terraces are considerably above the background.

Total mercury in plants is influenced only to some degree by its contents in soils. Comparison of samples on terraces at the Temnikar farm shows that the contents in soil increase discontinuously from the third towards the first terrace. But in plants these differences are small, probably owing to the large part of mercury being contained in cinnabar that is inaccessible to plants. On the first river terrace (TEM3 locality) where soil contains about 55 times more Hg than on the third terrace, the average forage sample contains only 1.6 times and plantain sample 1.8 times higher Hg than the corresponding samples on the third terrace.

Uvod

Petstoletna proizvodnja živega srebra v Idriji se odraža v povečanih vsebnostih živega srebra v vseh segmentih okolja. Večino žgalniških ostankov so od sredine 19. stoletja pa vse do leta 1977 neposredno vsipavali v Idrijo, ki je material ob visokih vodah odnašala v Sočo in ta naprej v Jadransko morje. Zato so v spodnjem toku Idrijce nastali rečni nanosi z visokimi vsebnostmi živega srebra, ki so in bodo vir z živim srebrom obremenjenega sedimenta tudi v prihodnosti (Gosar, 1997; Gosar et al., 1997; Biester et al., 2000). Poplavnih ravnin ob Idriji ni veliko, saj se dolina le redko toliko razširi, da se je lahko razvila poplavna ravnica (Žibret & Gosar, 2004). Le v spodnjem delu, nekako od pritoka Trebušnice pa do zožitve doline tik pred sotočjem s Sočo, je poplavnih ravnin več. Le-te so povsod skrbno obdelane, saj je v ozki dolini dobrodošla vsaka ped zemlje, ki jo je možno obdelovati. Z določitvijo vsebnosti živega srebra v rastlinah, ki rastejo na njih smo ocenili pomen visokih koncentracij živega srebra na poplavnih ravninah.

Materiali in Metode Poplavni sedimenti – tla na obrežnih ravninah

Poplavni sedimenti se odlagajo ob velikih poplavah v rečnih sistemih (Ottesen et al., 1989). Takrat količina vode s suspendiranimi delci ter drobci kamnin za nekajkrat preseže količino, ki lahko potuje po rečnem koritu. Tudi pri rekah srednje velikosti lahko vodni nivo naraste za nekaj metrov, zato se reka razlije po obrežni ravnini. Ob poplavah, še posebno v zadnji fazi poplav, se nekaj sedimenta odloži na poplavnih ravninah, na obrežni ravnini za obrežnim nasipom; te so običajno kar precej višje od nivoja običajnega rečnega toka. Tako v daljšem časovnem obdobju nastajajo skoraj vodoravne plasti poplavnih sedimentov. Ob eni poplavi se odloži od nekaj milimetrov do nekaj centimetrov (izjemoma tudi decimetrov) sedimenta. Debelina poplavnih sedimentov na obrežni ravnini pa lahko doseže tudi nekaj metrov (Ottesen et al., 1989).

V vertikalnem preseku skozi profil poplavnih sedimentov se zrcali zgodovina se-

dimentacije določenega porečja. Zgornji horizonti odsevajo recentno stanje z vplivi onesnaženja, vzorci iz najgloblji delov profilov poplavnih sedimentov pa lahko dosežejo sedimentacijo v predcivilizacijskih časih (Ottesen et al., 1989; Bogen et al., 1992; Bidovec et al., 1993, 1994).

Na obrežni ravnini lahko ločimo predele, ki jih voda zalije v daljših ali krajših časovnih obdobjih ob poplavah, in predele, kamor voda tudi ob velikih poplavah več ne seže in so tako zunaj aktivnega rečnega vpliva. V predelih, kamor ob poplavah seže voda, ločimo 3 območja: obrežni nasip, prebojne pahljaje in poplavno ravnino. Poplavna ravnina lahko postopno ali nenadno preide v območje obrežne ravnine, na katero ne sežejo rečni vplivi ali pa so le-ti relativno redki. Na takšnih območjih začno delovati drugi procesi, kot so preperevanje in nastajanje tal, delovanje vetra in podobno. Teraso so lahko razvite v kompleksnih zapolnitvah dolin in predstavljajo različno stare obrežne ravnine, ki so na različnih višinah. Njihov nastanek je posledica neenakomernega menjavanja obdobja povečane neto sedimentacije (zasipavanja) in obdobja intenzivnejše erozije (poglabljanja rečnega korita) (Skaberne, 1996).

Skaberne (1996) nadalje razpravlja o možnosti uporabe izraza ravnica namesto ravnina. Razpravo zaključí s predlogom uporabe izrazov ravnina, ravnica in ravninica v velikostnem pomenu. Ker mu niso znane ločitve recentnih ravnin, ravnin in ravninic na osnovi absolutne velikosti, predlaga, da se izraz ravnina uporablja v splošnem pomenu, izraz ravnica pa v relativnem velikostnem pomenu. Ker so poplavne ravnine ob Idriji majhne, govorimo na tem območju o poplavnih ravninah.

S pedološkega stališča predstavljajo poplavne ravnine na prvi obrežni terasi nerazvita hidromorfna tla, talni tip obrečna tla, katerih matična osnova so mladi rečni nanosi. V takih tleh je sedimentacija navadno močnejša od pedogeneze (Škorić, 1977).

Uporaba rastlin za ugotavljanje onesnaženosti okolja

Spremljanje stanja onesnaženosti okolja z živimi organizmi je ena glavnih dejavnosti kemije okolja in jo navadno imenujemo bio-

monitoring. Smiselnost opazovanja onesnaženosti ekosistemov s težkimi kovinami s pomočjo opazovanja koncentracij v živih organizmih je v središču strokovnih diskusij že več kot 30 let (Markert, 1993).

Znanstvena osnova uporabe rastlin za ugotavljanje onesnaženosti okolja so predvsem dela ruskih raziskovalcev s področja biogeokemijske prospekcije. Rastlinske vzorce so uporabljali za sledenje predvsem bakrovih in nikljevih orudenj na Uralu in v Sibiriji. Kovalevsky (1974, 1975 in 1978 v Brooks, 1993), ki je najpomembnejši avtor s tega področja, je objavil več kot 460 biogeokemičnih del. Ugotovil je, da so rastline dobro vzorčno sredstvo, saj je v mnogih primerih ugotovil ozko zvezo med vsebnostmi v rastlinah in med orudenimi predeli. Celotna primerjava s tlemi je v marsikateri raziskavi pokazala, da so rastline boljše odražale orudenje kot tla. Kovalevsky je v svojih delih podal tudi teoretične osnove biogeokemije. Ugotovil je, da imajo različne rastlinske vrste različno sposobnost vezave prvin. Glede na sposobnost, absorpcije prvine je ločil štiri tipe rastlin:

- rastline, ki nimajo pregrade (bariere),
- rastline z visoko pregrado,
- rastline s srednjo pregrado in
- rastline z nizko pregrado.

Za sledenje je priporočil uporabljanje rastlin, ki nimajo absorpcijske pregrade. Potrebno je poudariti, da so rastline različno dovzetne za posamezne prvine (Kovalevsky, 1974, 1975 in 1978 v Brooks, 1993).

V strokovni literaturi uporabljajo termin pasivni biomonitoring, če uporabljajo organizme, ki naravno živijo v raziskovalnem področju, medtem ko pomeni aktivni biomonitoring predstavitev organizma v testno področje za določeno časovno obdobje pod standardiziranimi pogoji. Očitno je razlika med aktivno in pasivno metodo velika.

Reakcije, ki vplivajo na karakteristiko organizma, s katero ocenjujemo stanje okolja, so lahko raznovrstne, npr. biokemične, fiziološke, morfološke itd. Vse te reakcije pa so odvisne še od hranil, vodnatosti, starosti organizma, itd. Enako velja tudi za akumulacijo določene snovi. Zato ni smiselno, da opazujemo le en osebek; opazovati je potrebno vsaj 10 osebkov, da bi omilili zgoraj omenjene faktorje (Wittig, 1993).

Kot biomonitorje lahko uporabljamo različne rastline in živali. Od rastlin lahko upo-

rabljamo nižje rastline (lišaji, mahovi, gobe) ter višje rastline. Epifitski lišaji so že dolgo znani kot sredstvo za spremljanje relativnih nivojev zračnega onesnaževanja (Wittig, 1993; Lupšina-Miklavčič, 1994; Minger et al., 1995; Jeran et al., 1995; Jeran et al., 1996; Siegel, 2002). Lišaji v nasprotju z višjimi rastlinami nimajo korenin, zato je njihova mineralna prehrana močno odvisna od suhega in mokrega odlaganja. Poleg tega so lišaji trajnice in lahko akumulirajo zračne onesnaževalce skozi daljše časovno obdobje.

Višje rastline imajo razvite korenine, steblo in liste. Večkrat pride do premeščanja mobilnih oblik kovin po rastlini. Zato lahko pri preiskovanju le-teh uporabljajo različne dele rastline za analize.

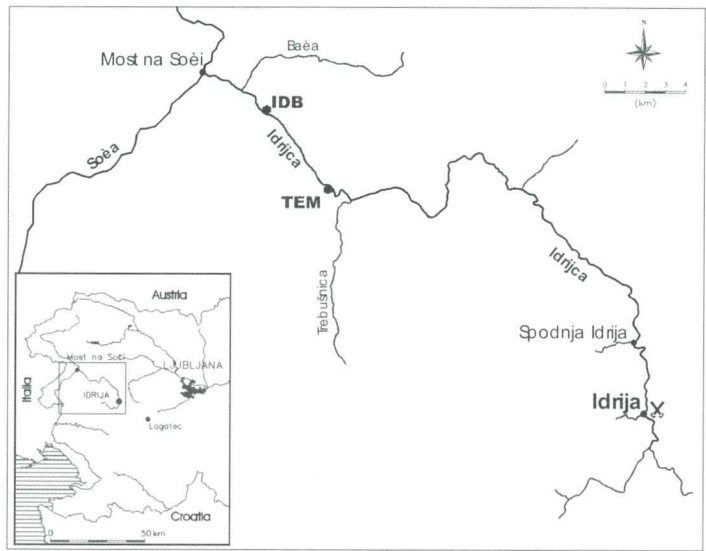
Prednosti višjih rastlin, uporabnih za biomonitorje, so (Wittig, 1993):

- fiziologija, ekologija, morfolologija višjih rastlin so boljše poznane kot nižjih,
- prepoznavanje vrst višjih rastlin ni težavno, zato ne potrebujemo dolgoletnih izkušenj,
- višje rastline, še posebno drevesne vrste, so glavni pridrževalci (interceptorji) v gozdnih ekosistemih, in zato ima uporaba drevesnih listov kot akumulativnih monitorjev velik ekološki pomen,
- z lahkoto pridobimo dovolj materiala,
- veliko vrst višjih rastlin so antropogeno na široko razširili po vsem svetu in so zato ugodne za primerjavo,
- višje rastline so toksično precej tolerantne in zato rastejo tudi na dokaj onesnaženih lokacijah (cestna križišča, industrijski centri),
- nenazadnje so višje rastline osnova človekove prehrane, zato je vsebnost težkih kovin v njih velikega pomena za človekovo zdravje.

Onesnaženje lahko z biomonitoringom količinsko opredelimo (Markert, 1993):

- s primerjavo različno onesnaženih lokacij med seboj,
- z raziskovanjem serij skozi daljše časovno obdobje,
- s primerjavo rezultatov z danimi "normalnimi" (referenčnimi) vrednostmi,
- s primerjavo koncentracij v zračnem prahu in/ali padavinah *ter tleh* (dodala avtorica) z vrednostmi v biomonitorju.

Uporaba rastlin za zmanjševanje onesnaženosti tal s težkimi kovinami, ki je postala



Slika 1. Raziskovalno območje z lokacijama vzorčenja
Figure 1. Study area with sample area locations

aktualna v zadnjih desetih letih, se imenuje bioremediacija ali fitoremediacija. Poznamo 3 vrste bioremediacije (Siegel, 2002). Pri prvi (fitoekstrakcija) rastline akumulirajo kovine v rastlinskih pogankih tako močno, da se vsebnosti kovine v tleh zmanjšujejo in akumulirajo v rastlini; pri drugi, ki jo imenujemo fitostabilizacija rastline stabilizirajo kovine v tleh tako, da niso škodljive (nedostopne ali nestrupene zvrsti) in pri tretji, ki jo imenujemo fitovolatilizacija, pa rastline povzročijo, da kovine preidejo v hlapno obliko, ki potem preide iz tal v zrak. To

lahko opazujemo pri Hg in Se, ter verjetno tudi As.

Fitoekstrakcija je dandanes že tehnološko uporabna metoda remediacije. Rastline, ki jih lahko uporabljamo v ta namen morajo biti sposobne zelo velike akumulacije kovin, pri tem pa morajo biti tolerantne na visoke vsebnosti kovin, ki ne smejo ovirati njihovo rast. Rastline, ki jih uporabljamo za fitoekstrakcijo in ki so sposobne akumulirati >1000 mg/kg kovine imenujemo hiperakumulatorji. Nekateri hiperakumulatorji lahko vsebujejo celo od 1 do 4% kovine v njihovih po-

Tabela 1. Podatki o vzorčevanih lokacijah
Table 1. Data about the sampled locations

PROFIL PROFILE	NAD NIVOJEM IDRIJCE ABOVE IDRIJCA LEVEL	RABA TAL SOIL USE	ODDALJ. OD REČ. KORITA DISTANCE FROM RIVER	TALNI TIP SOIL TYPE	HORIZONTI SOIL HORIZONS
IDB4	2,9 m	travnik/meadow	25 m	obrečna tla/ alluvial soils	(A)-I-II-III-IV-V
IDB5	4,2 m	travnik/meadow	63 m	evtrična rjava tla/eutric brown soils	A-(Bv)-C
TEM1	8,3 m	neobdelana njiva/uncultivated field	140 m	evtrična rjava tla/eutric brown soils	A-A(Bv)-Bv-C
TEM2	3,7 m	travnik/meadow	100 m	obrečna tla/alluvial soils	(A)-I-II-III
TEM3	3,0 m	redka trava/scarce grass	20 m	obrečna tla/alluvial soils	(A1)-(A2)-(A3)- I-II-III-IV-V

ganjkah (Siegel, 2002; Poschenreiter et al., 2002).

Vzorčevanje tal na poplavnih ravnic

Tla na poplavnih ravnicah smo vzorčili na dveh lokacijah v spodnjem toku Idrije po pritoku Trebušnice. V bližini Idrije pri Bači (**IDB**) smo na obrečnih terasah vzeli 2 profila (IDB4, IDB5), na obrečnih terasah v bližini kmetije Temnikar (**TEM**) pa 3 profile (TEM1, TEM2, TEM3) (slika 1). Podatki o profilih so zbrani v tabeli 1.

Profile IDB4, IDB5, TEM1 in TEM2 smo vzorčili s pomočjo vrtalne naprave, ki je pritrjena na terenskem avtomobilu. Vrtanje so izvedli sodelavci Centra za pedologijo, prehrano rastlin in ekologijo (Biotehniška fakulteta). Sedimentne profile smo vzorčili v 6 do 10-centimetrskih intervalih. Profil TEM3 leži na robu obrečne ravnine, kjer ob visoki vodi prihaja do erozije. Vzorce smo vzeli tako, da smo rečni usek oz. z erozijo odkriti profil očistili (odstranili do 20 cm materiala) in potem jemali vzorce po brazdi.

Vzorčevanje rastlin

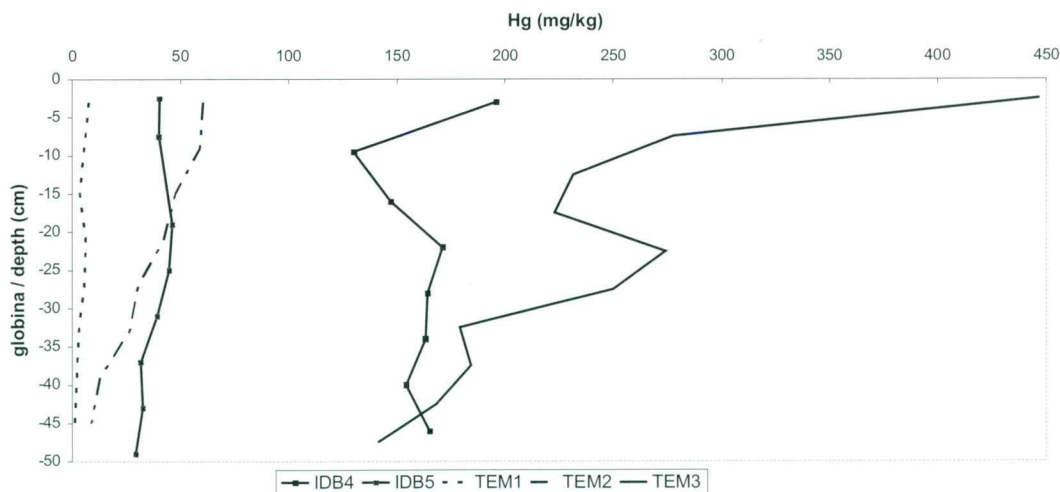
Na lokacijah obravnavanih poplavnih profilov smo v radiju 50 m nabrali vzorca povprečne krme in vzorca ozkolistnega trpotca.

Pri vseh rastlinah smo za analizo shranili le nadzemne dele rastlin: stebela in liste. Vzorec povprečne krme sestavljajo: dveletni dimek, pasji rep, mačji rep, regrat, galium ali lakota, glavinec, rman, bela detelja, njivske grašče in ozkolistni trpotec. Pri vseh vzorcih krme smo pazili, da je bilo razmerje med naštetimi rastlinami v vzorcu povprečne krme enako. Poudariti je potrebno, da rastlin pred začetkom postopka priprave za analitiko nismo spirali, zato so izmerjene koncentracije živega srebra vsota adsorbiranega živega srebra na površino listov in absorbiranega živega srebra v rastlinskih tkivih.

Priprava vzorcev in določanje živega srebra v tleh in rastlinah

Tla oz. poplavne sedimente smo suho sejali. Določili smo deleže prodra, debelo, srednje in drobnozrnatega peska ter mulja ter pridobili frakcijo manjšo od 0,063 mm. V tej smo določili vsebnost živega srebra z neplamensko atomsko absorpcijsko spektrometrijo (AAS) po izluževanju z zlatotopko (mešanica HCl : HNO₃ : H₂O v razmerju 3:1:2; 1 ura/95°C).

Zračno suhi rastlinski vzorci so bili zmleti na analitsko zrnavost (<0,06 mm). Sledil je razklop z zlatotopko (95°C) in določanje živega srebra z neplamensko atomsko absorpcijsko spektrometrijo (AAS).



Slika 2. Vsebnosti Hg v zgornjih 50 cm obravnavanih profilov

Figure 2. Mercury in the upper 50 cm of the investigated soil profiles

Vzorci so bili analizirani v laboratoriju ACME v Vancouvru v Kanadi. Vzorce in naključno izbrane dvojnike ter standardne materiale smo poslali v laboratorij po naključnem vrstnem zaporedju. S tem smo zagotovili nepristranskost analitike in enakomerno porazdelitev morebitnega spreminjanja analiznih pogojev preko vseh vzorcev. Zanesljivost kemičnih analiz smo ocenili kot zelo zadovoljivo.

Rezultati – tla

Vsebnosti živega srebra v profilih na obrečnih terasah so obravnavani tudi v delih Gosarjeve in sodelavcev (1997) in Biesterja in sodelavcev (2000). Ker na vsebnost Hg v rastlinah vplivajo vsebnosti Hg v tleh do globine, do kamor sežejo korenine, se bomo v tem delu omejili le na zgornje horizonte (do globine 50 cm) v obravnavanih profilih (slika 2).

V profilu IDB4 je v zgornjih 50-ih cm vsebnost Hg med 130 in 196 mg/kg. Zanimivo je, da je v tem profilu koncentracija v najvišje ležečem vzorcu (0–6 cm) zelo visoka (196 mg/kg) (slika 2). Najvišji vzorec pred-

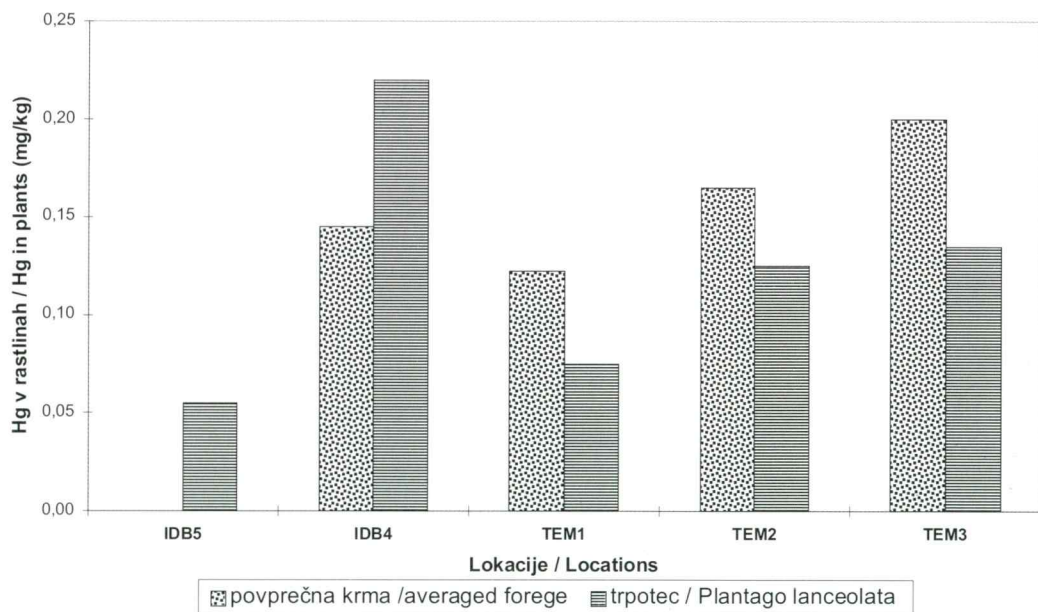
stavlja še relativno svež peščeno-muljasti nanos, ki je bil odložen na ravnico, poraslo s travo. Ta vzorec je tudi precej debelozrnat, saj v njem prevladuje srednjezrnat pesek, v drugih pa drobnozrnat pesek.

V višje ležečem IDB5, ki leži na višjem delu prve obrežne terase (4,2 m nad normalnim vodostajem Idrijce), se gibajo koncentracije Hg od 40–45 mg/kg v zgornjem delu profila (slika 2).

V profilu TEM1, ki leži 8,3 m nad nivojem Idrijce, smo določili od 7,5 mg Hg/kg v zgornjih 6 cm profila do najmanj 1,1 mg Hg/kg v globini 42–48 cm (slika 2). Koncentracija Hg torej z globino izrazito pada.

V nižje ležečem profilu TEM2 na drugi obrežni terasi (3,7 m nad normalnim nivojem Idrijce) je v zgornjem delu 60,5 mg Hg/kg, potem vsebnosti Hg zvezno padajo do globine 50 cm, kjer dosežejo 5,5 mg/kg (slika 2).

V zgornjih 5 cm profila TEM3, ki leži 3 m nad nivojem Idrijce na samem robu prve obrežne terase, smo določili kar 447 mg Hg/kg. Že v naslednjem vzorcu je vsebnost Hg skoraj za polovico nižja (277 mg/kg) in potem do globine 80 cm niha med 140 in 270 mg/kg (slika 2).



Slika 3. Vsebnosti Hg v vzorcih povprečne krme in trpotca

Figure 3. Mercury in plant samples

Rezultati – rastline

Na lokaciji IDB4 vsebuje vzorec povprečne krme 0,145 mg Hg/kg suhe teže, trpotec pa 0,22 mg Hg/kg (slika 3). Na višje ležeči lokaciji IDB5 smo določili 0,24 mg Hg/kg suhe teže v vzorcu povprečne krme in 0,055 mg Hg/kg suhe teže v trpotcu (slika 3). Do nelogične razlike med vsebnostjo živega srebra v teh dveh rastlinskih vzorcih na isti lokaciji je verjetno prišlo zaradi napake pri vzorčevanju. V terenskem popisnem listu je opozorilo, da si vzorčevalec med jemanjem vzorca tal oz. sedimenta na lokaciji IDB4, kjer so vsebnosti Hg zelo visoke, in nabiranjem vzorca povprečne krme na lokaciji IDB5, ni umil rok. Tako je prišlo po našem mnenju do kontaminacije vzorca povprečne krme na lokaciji IDB5. Ker je vsebnost v vzorcu trpotca relativno nizka, sklepamo, da tudi vzorec povprečne krme ne vsebuje tako nenavadno veliko živega srebra. Zato v nadaljevanju rezultata analize vsebnosti živega srebra vzorca povprečne krme na lokaciji IDB5 ne bomo upoštevali.

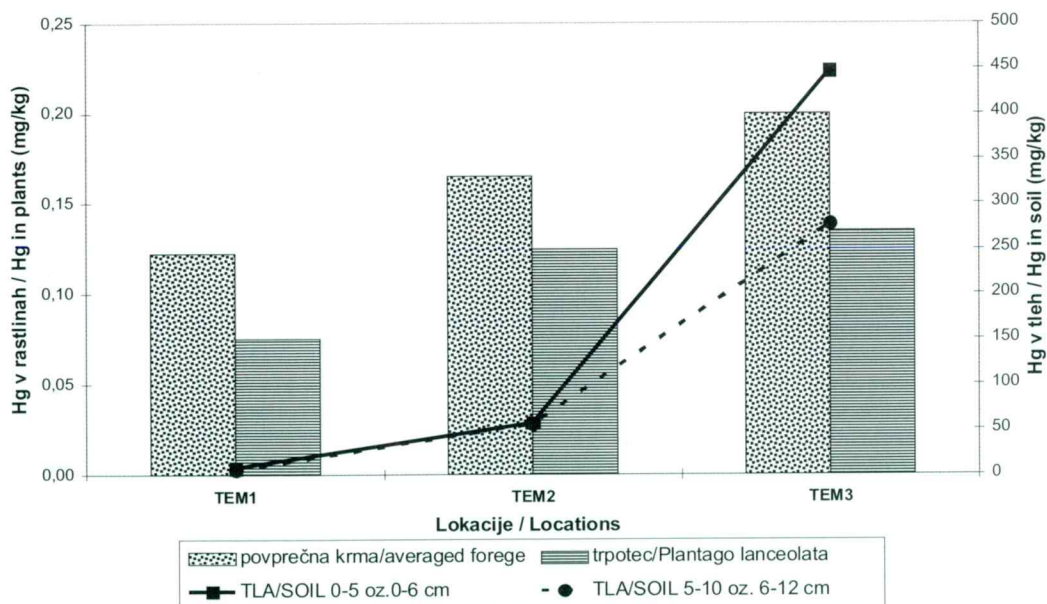
Na lokacijah pri kmetiji Temnikar je najmanj Hg v vzorcih z najvišje terase (TEM1): v vzorcu povprečne krme 0,123 in v trpotcu 0,075 mg Hg/kg suhe teže (slika 3). Na drugi

terasi (TEM2) sta vsebnosti v obeh rastlinskih vzorcih nekoliko višji (v povprečni krmi 0,165 in v trpotcu 0,125 mg Hg/kg suhe teže). Na prvi obrečni terasi (TEM3), kjer so vsebnosti v tleh oz. sedimentu ekstremno visoke, smo tudi v rastlinah določili zelo visoke vsebnosti Hg: v vzorcu povprečne krme 0,2 in v trpotcu 0,135 mg Hg/kg suhe teže (slika 3). Na vseh treh lokacijah pri kmetiji Temnikar vsebuje povprečna krma nekoliko več Hg kot trpotec.

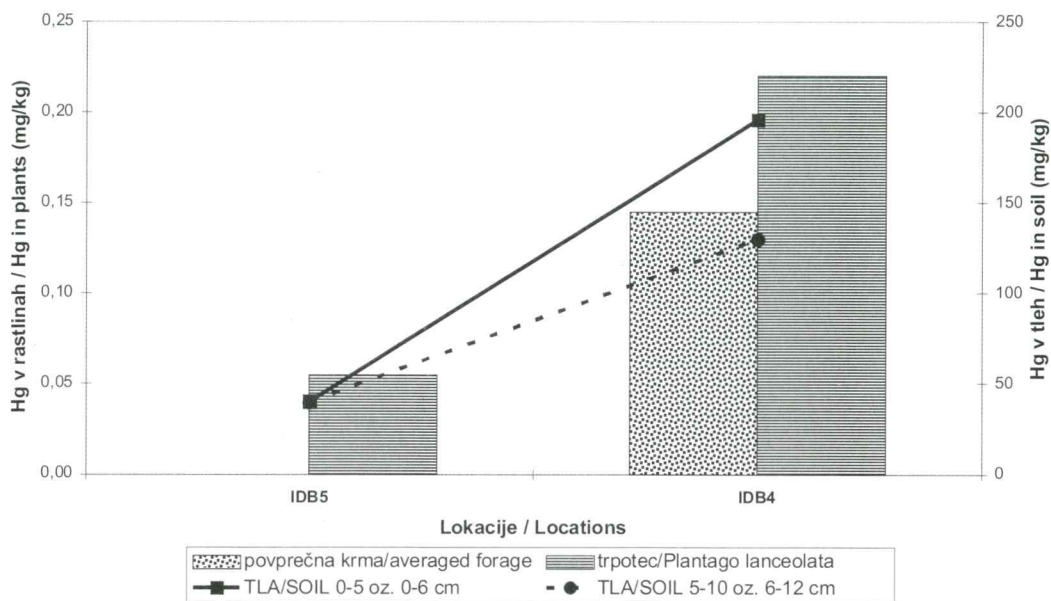
Razprava in sklepi

Vsebnosti živega srebra v rastlinah so pomembne zaradi možnosti vnosa živega srebra z rastlinami v prehranjevalno verigo (Kabata & Kabata-Pendias, 1986). Zato se večina dostopnih podatkov o vsebnostih Hg v rastlinah nanaša le na tiste dele rastlin, ki jih uporabljamo v prehrabne namene.

Vzorci povprečne krme in ozkolistnega trpotca v pričujoči študiji vsebujejo od 0,055 do 0,220 mg Hg/kg suhe snovi. Po veljavni zakonodaji (Uradni list SFRJ, 1987, 28) je najvišja dovoljena koncentracija Hg v krmi 0,2 mg/kg. To mejo presegata oz. dosegata dva vzorca:



Slika 4. Primerjava vsebnosti Hg v tleh in rastlinah na lokacijah TEM
Figure 4. Comparison of mercury contents in soil and plants in the TEM locations



Slika 5. Primerjava vsebnosti Hg v tleh in rastlinah na lokacijah IDB
Figure 5. Comparison of mercury contents in soil and plants in the IDB locations

- vzorec trpotca (0,22 mg Hg/kg) na prvi poplavni ravnici pri Idriji pri Bači (lokacija IDB4),

- vzorec povprečne krme (0,20 mg Hg/kg) na prvi poplavni ravnici pri kmetiji Temnikar (lokacija TEM3).

Kosta in sodelavci (1974) ter Stegnar (1973) so določali vsebnosti Hg v steblih in listih različnih vrst rastlin na dveh lokacijah v Idriji. V neposredni bližini dimnika predelovalnice rude in v predelu Pronta, kjer izdajajo kamnine, ki vsebujejo samorodno živo srebro. Pri predelovalnici so določili od 0,91 do 12,14 mg Hg/kg nesušenega vzorca, na Prontu od 0,06 do 0,77 mg Hg/kg nesušenega vzorca. Poleg tega so določali tudi vsebnosti v rastlinah iz Podljubelja, kjer je opuščeni rudnik živega srebra. Določili so od 0,02 do 0,25 mg Hg/kg nesušenega vzorca. Ker so podatki izraženi v odnosu na nesušeno težo, smo zaradi primerjave tudi vsebnosti v naših vzorcih preračunali na nesušen vzorec. Določili smo (neupoštevajoč vzorec povprečne krme na lokaciji IDB5) od 0,026 do 0,05 mg Hg/kg nesušenega vzorca krme in od 0,012 do 0,041 mg Hg/kg nesušenega vzorca trpotca. Navedene vredno-

sti so v primerjavi z vzorci iz sedemdesetih let iz Idrije relativno nizke glede na vsebnosti živega srebra v tleh. So istega reda velikosti, kot so bile določene v okolici opuščene Hg rudnika v Podljubelju.

Gnamuš (1992; 2002) in Gnamuš in sodelavci (2000) so določevali vsebnosti živega srebra v vzorcih mešane rastlinske prehrane srnjadi na nekaj lokacijah v okolici Idrije in na referenčnem mestu ob ljubljanskem živalskem vrtu. V neposredni bližini topilniškega dimnika so določili povprečno 52 mg Hg/kg, v bližini topilnice povprečno 33 mg Hg/kg suhe teže, na treh lokacijah v Idriji od 0,5 do 1,3 mg Hg/kg suhe teže, v Srednji Kanomlji 0,3 mg Hg/kg suhe teže ter ob živalskem vrtu okrog 0,1 mg Hg/kg suhe teže (Gnamuš, 2002). Tudi primerjava s prikazanimi vsebnostmi potrjuje razmeroma majhen privzem živega srebra v rastline na poplavnih ravninah.

Glede na vsebnosti živega srebra v rastlinah na neobremenjenih tleh (ozadje), ki so ocenjene od 0,013 do 0,085 mg Hg/kg suhe snovi v travah (Rovinsky et al., 1993, 510), pa lahko ugotovimo, da so na poplavnih ravninah ob Idriji precej nad nivojem ozadja.

Mnogo avtorjev je skušalo oceniti mejno dovoljeno vrednost živega srebra v rastlinah, ki jih uporabljamo za prehrano. Predlagana je bila vsebnost 0,05 mg Hg/kg ne-sušene teže. Prevladuje mnenje, da naj bi bila dovoljena vsebnost v prehrabnih rastlinah vedno preračunana na osnovi dnevnega vnosa neke skupine populacije (Kabata-Pendias & Pendias, 1986).

Zanimiva je primerjava vsebnosti v tleh (zgornji horizonti poplavnih ravnic) in v rastlinah na njih (slika 4 in 5). Očitno je, da vsebnost celotnega živega srebra v tleh le do neke mere vpliva na vsebnost v rastlinah. Če primerjamo vzorce s poplavnih ravnic pri kmetiji Temnikar, vidimo, da vsebnosti v tleh skokovito naraščajo od tretje do prve obrečne terase. V rastlinah pa so razlike majhne, verjetno zato, ker je velik del živega srebra vezan v cinabaritu (Biester et al., 2000), ki je za rastline nedostopen. Na prvi obrečni ravni (lokacija TEM3), kjer vsebujejo tla (povprečje zgornjih dveh vzorcev tal) kar 55-krat več Hg kot na tretji poplavni ravni, vsebuje vzorec povprečne krme 1,6-krat več in vzorec trpotca 1,8-krat več Hg kot ustreznega vzorca na tretji poplavni ravni. Navedena ugotovitev je v skladu z dognanji avtorjev (Blanton et al. v Kabata-Pendias & Pendias, 1986), ki ugotavljajo, da koncentracije v rastlinah na območjih rudarjenja niso v tesni zvezi z visokimi vsebnostmi v tleh. Menijo, da obstaja nekakšna pregrada, ki rastlinam preprečuje sprejemanje večjih količin živega srebra iz tal, v katerih je zelo veliko živega srebra. To je v skladu s teorijo absorpcijske pregrade Kovalevskega (1978, v Brooks, 1993). Privzem živega srebra iz tal v rastline je odvisen tudi od številnih dejavnikov v samih tleh, npr. od tipa tal, pH, količine prisotnih organskih snovi, ionske izmenjevalne kapacitete ter številnih bioloških faktorjev, kot so mikrobna aktivnost in specifične značilnosti posameznih vrst rastlin. Vzrok razmeroma majhnega privzema v rastline so lahko tudi močne vezi živega srebra na talne komponente.

Zahvala

Zahvaljujem se mag. Marku Zupanu in prof. dr. Francu Lobniku s Centra za pedologijo, prehrano rastlin in ekologijo Biotehnične fakultete, ker sta omogočila vzorčenje

poplavnih profilov z vrtalno napravo ter sodelovala pri vzorčenju rastlin.

Soil-plant mercury concentrations in the Idrijca river terraces (Slovenia)

Introduction

The half a millennium mercury production at Idrijca is reflected in increased mercury contents in all environmental segments. The bulk of roasting residues from the middle of 19th century to 1977 was discharged directly into the Idrijca River, and the material was carried at high waters to Soča River and farther into the Adriatic Sea. In the lower reaches of the Idrijca the riverine deposits with high mercury contents have been, and will be in the future a source of mercury polluted sediment (Gosar, 1997; Gosar et al., 1997; Biester et al., 2000). River terraces along Idrijca are rare; the valley is seldom broad enough to develop terraces (Žibret & Gosar, 2004). They are somewhat more frequent farther downstream, about from the Trebušnica confluence to the narrowing of valley just before it enters the Soča River. The plains are everywhere carefully cultivated, as the farming land is scarce in the narrow valley. By determining the mercury in plants grown on floodplains we estimated the effects of high mercury contents on these river terraces.

Methods and materials

Overbank sediment is produced when major floods occur in a river system. During such floods water discharge exceeds the quantity that can pass through an ordinary stream channel. Even in streams of moderate size, the water level can reach several meters above normal, thereby covering large areas. At these times many new sediment sources open up, and the origin of the load suspended in the stream is manifold. Throughout the flood – and especially during its last phases – some of the load will be deposited on the floodplain at levels well above those of the ordinary stream channel. In this way, nearly horizontal strata of overbank sediment are built up over long periods of time. The thickness of the layers from indi-

vidual floods may vary from a few millimetres to several decimetres, while the total thickness of overbank sediment strata could be up to a few meters (Ottesen et al., 1989). A vertical section through overbank sediment reflects the history of sedimentation back through time. A composite sample of such section gives an integrated picture of the chemical conditions from a large number of sediment sources opened during many floods (Ottesen et al., 1989). The sediment producing processes are often episodic events. Thus, a sample from the present sediments in the stream channel may be dominated by a source that was particularly active in the time preceding the sampling (Bogen et al., 1992).

Monitoring the state of environmental pollution with living organisms is one of the major activities of environmental chemistry, and is called usually biomonitoring. Significance of observation of the pollution state of ecosystems with heavy metals by monitoring their contents in living organisms has been in the centre of scientific discussions for at least 30 years (Markert, 1993).

The scientific base for utilization the plants for detecting environmental pollution is found primarily in the works of Russian researchers from the field of biogeochemical mineral prospecting. They started using plant samples for prospecting, especially the copper and nickel deposits in the Ural Mountains and in Siberia. Kovalevsky, the principal author from this field, published more than 460 biogeochemical studies. He found the plants a good sampling material. In many instances he established close relationship between metal contents in plants and those in mineralized areas. Even the comparison with soils showed in many cases that the plants better indicated mineralization than soils. Kovalevsky laid in his works the theoretical foundations of biogeochemistry as a prospecting method. He found that various plant species possess various abilities for fixing chemical elements.

Soils on river terraces were sampled at two localities in the lower course of Idrija, downstream of the Trebušnica confluence. Near the village Idrija pri Bači (**IDB**) on river terraces two profiles were sampled (**IDB4**, **IDB5**), and on river terraces near the Temnikar farm (**TEM**) three additional ones

(**TEM1**, **TEM2**, **TEM3**)(Figure 1). The data about the profiles are listed in Table 1.

The **IDB4**, **IDB5**, **TEM1** and **TEM2** profiles were sampled with a drilling set mounted on a field vehicle. The sediment profiles were sampled in 6 to 10-centimeter intervals. The **TEM3** profile is situated at the edge of a terrace that has been cut by erosion of high waters. Samples were collected as follows. The river cut was cleaned on the surface (about 20 cm of surficial material were removed), and then channel-sampled.

At locations of the terrace profiles the samples of averaged meadow forage and plantain (*Plantago lanceolata*) were collected within a 50 meters radius. Of the collected plants only the parts above the ground, stems and leaves, were used for analysis.

Soils and floodplain sediments were dry sieved. In the fraction below 0.063 mm mercury was determined by flameless AAS following the aqua regia extraction. Air dry plant material was ground to analytical grain size (<0.063 mm). Followed the aqua regia digestion (95°C) and mercury determination by flameless AAS.

Results

Mercury contents in profiles on river terraces have been described also in papers by Gosar et al. (1997) and Biester et al. (2000). Since mercury contents in plants are controlled by mercury in soil above the depth of the roots, here only the upper soil horizons (to 50 cm depth) in the traverses will be considered (Figure 2).

In the **IDB4** profile the mercury contents in the upper 50 cm vary between 130 and 196 mg/kg. It is interesting to note that the contents of this profile are the highest in the topmost segment (0–6 cm) – 196 mg/kg. The sampled material was relatively unweathered sandy-silty sediment deposited on the plain overgrown with grass. Grain size is rather coarse, with prevailing medium grained sand, in contrast to fine grained sand in other samples.

In the **IDB5** profile, located at a higher position on the first terrace, 4.2 m above the normal Idrija water level, Hg contents vary between 40 and 45 mg/kg in the upper part of the profile.

In the TEM1 profile, located 8.3 m above the Idrijca level, contents from highest 7.5 mg Hg/kg in the upper 6 cm of profile to lowest 1.1 mg Hg/kg at 42 – 48 cm depth were established (Figure 2). Contents of Hg distinctly decrease with depth.

In the lower situated TEM2 profile on the second river terrace (3.7 m above the normal Idrijca level), in the upper part 60.5 mg Hg/kg appear with continuous decrease of Hg to 50 cm depth, where 5.5 mg/kg Hg were recorded.

In the upper 5 cm of TEM3 profile situated 3 m above the river level, at the edge of the river terrace, a high value of 447 mg Hg/kg was determined. In the next deeper sample the contents are about half lower (277 mg/kg), and keep oscillating between 140 and 270 mg/kg downwards to 80 cm depth.

At the IDB4 location the average forage sample contains 0.145 mg Hg/kg dry weight, and plantain 0.22 mg Hg/kg (Figure 3). At the higher situated IDB5 locality 0.24 mg Hg/kg dry weight in average forage and 0.055 mg Hg/kg dry weight in plantain were determined (Figure 3). The illogical difference between mercury in these two plant samples at the same locality was most probably caused by contamination during sampling. The sampling form contains the remark that the collector did not wash his hands after sampling the high mercury sediment at IDB4, and collecting the forage material at IDB5. Since the mercury content in the corresponding plantain (*Plantago lanceolata*) sample is relatively low, we presume that the real Hg contents of forage sample also do not contain abnormal metal. Therefore in the following the determination of the forage at IDB5 location will not be considered.

The lowest mercury at the Temnikar farm is in samples from the highest terrace (TEM1): in sample of average forage 0.123 and in plantain 0.075 mg Hg/kg dry weight (Figure 3). On the second terrace (TEM2) the contents in the two plant samples are somewhat higher (in average forage 0.165 and in plantain 0.125 mg Hg/kg dry weight). On the first river terrace (TEM3) with extremely high contents in soil/sediment, also in plants very high mercury contents were determined: in forage 0.2 and in plantain 0.135 mg Hg/kg dry weight (Figure 3). All three locations at the Temnikar farm are characterized by somewhat higher Hg in forage versus plantain.

Discussion and conclusions

The distribution of Hg in plants has recently received the most studies because of the Hg pathway into the food chain. Therefore, most information is at present related to the Hg content of plant foodstuffs (Kabata & Kabata-Pendias, 1986).

Samples of the average forage and plantain in the present study contain from 0.055 to 0.220 mg Hg/kg dry weight. The Slovenian regulations (Official gazette SFRJ, 1987) set the highest permitted contents of Hg in forage at 0.2 mg/kg. This limit is exceeded respectively attained in two samples:

- plantain (0.22 mg Hg/kg) on the first river terrace at Idrija near Bača (IDB4 locality),
- average forage (0.20 mg Hg/kg) on the first terrace at the Temnikar farm (TEM3 locality).

Kosta et al. (1974) and Stegnar (1973) determined Hg in stems and leaves of various plant species at two locations in Idrija: close to the chimney of the roasting facility, and at Pront, in the outcropping area of native mercury containing rocks. At the roasting plant they determined from 0.91 to 12.14 mg Hg/kg non-dried sample and at Pront from 0.06 to 0.77 mg Hg/kg non dried sample. They investigated also plants at Podljubelj near the abandoned mercury mine, finding from 0.02 to 0.25 mg Hg/kg in non dried material. For comparison, we recalculated our data to non dry material. We obtained (neglecting the contaminated forage sample at IDB5) contents from 0.026 to 0.05 mg Hg/kg non dried forage material and from 0.012 to 0.041 mg Hg/kg of non dried material of plantain. These values are relatively low with respect to the Idrija samples from the 1970's. They are of the order of magnitude of values determined in surroundings of the Podljubelj abandoned mercury mine.

Gnamuš (1992; 2002) and Gnamuš et al. (2000) determined mercury contents in samples of mixed plant food of deer at several localities in the surroundings of Idrija and in a reference site at the Ljubljana Zoo. Close to the roasting plant chimney he found an average of 52 mg Hg/kg, near the melting installations an average of 33 mg Hg/kg dry weight, and at three localities in Idrija from 0.5 to 1.3 mg Hg/kg dry weight,

at Srednja Kanomlja 0.3 mg Hg/kg and at the Ljubljana Zoo about 0.1 mg Hg/kg dry weight (Gnamuš, 2002). Also the comparison with the presented contents confirms a comparably low mercury plant intake on the Idrija river terraces.

With respect to mercury contents in plants on unpolluted soil (background) that have been estimated at 0.013 to 0.085 mg Hg/kg dry weight in grasses (Rovinsky et al., 1993), it can be concluded that the values on the Idrija terraces are well above the background level.

Several authors have made an attempt to estimate a permissible limit for Hg in food plants and were proposed 0.05 mg Hg/kg non-dried weight. The allowable limit of Hg in plant stuffs should always be calculated on the basis of daily Hg intake by a given population group (Kabata-Pendias & Pendias, 1986).

Of interest is the comparison of soil contents (upper horizons on river terraces) with those of plants on them (Figures 4 and 5). The contents of total mercury in soils evidently influence to a degree the contents in plants. Comparison of samples from river terraces at the Temnikar farm shows abrupt increases of soil contents from the first toward the third river terrace. In plants, however, the differences are small, possibly owing to the presence of a large part of mercury in the cinnabar (Biester et al., 2000), where it is inaccessible to plants. On the first river terrace (TEM3 locality), where the soil mercury contents (mean of the two upper soil horizons) is not less than 55 times higher than on the third terrace, the average forage sample contains 1.6 times more Hg and plantain sample 1.8 times more Hg than the comparable samples on the third terrace. This observation is consistent with observations of authors (Blanton et al. in Kabata-Pendias & Pendias, 1986, 122) who state that contents in plants from mining areas are not closely associated with high contents in soils. They presume the existence of a barrier that prevents the plants to uptake larger mercury amounts from soils that contain it at very high levels. This is conforming with Kovalevsky hypothesis of the absorption barrier (1978, in Brooks, 1993). Uptake of mercury from soils by plants also depends upon numerous factors in the soils, e.g. soil type, pH, and amounts

of organic substances, ionic exchange capacity and various biological factors as microbial activity and specific properties of plant species. An additional reason for relatively low uptake by plants can be also strong bonding of mercury on soil components.

Acknowledgements

Thanks are expressed to mag. Marko Zupan and prof. dr. Franc Lobnik from the Center for Soil and Environmental Sciences at the Biotechnical Faculty in Ljubljana who enabled collecting of river terrace materials with the drilling equipment and cooperated in plant sampling.

Literatura – References

- Bidovec, M., Gosar, M. & Šajn, R. 1993: Porazdelitve Pb, Zn, Hg, Sb in Ni v recentnem poplavnem sedimentu. Rudarsko-metalurški zbornik, Strokovno posvetovanje slovenskih geologov ob 33. skoku čez kožo, Povzetki predavanj, 37–38, Ljubljana.
- Bidovec, M., Pirc, S. & Gosar, M. 1994: Overbank sediment in Slovenia as a reflection of geogenic and anthropogenic activities, 3rd Int. Symposium on Environmental Geochemistry, Abstracts, 45–46, Krakow.
- Biester, H., Gosar, M. & Covelli, S. 2000: Mercury speciation in sediments affected by dumped mining residues in the drainage area of the Idrija mercury mine, Slovenia. – Environ. Sci. Technol., 34/16, 3330–3336, Washington.
- Bogen J., Bolviken B. & Ottesen R.T. 1992: Environmental studies in Western Europe using overbank sediment. – In: Erosion and Sediment Transport Monitoring Programmes in River Basins, Proceedings of the Oslo Symposium, (August 1992), 317–325, Oslo.
- Brooks, R.R. 1993: Geobotanical and biogeochemical methods for detecting mineralization and pollution from heavy metals in Oceania, Asia, and the Americas. – In: Markert, B., ed., Plants as biomonitors. – VCH Verlagsgesellschaft mbH & VCH Publishers Inc., 127–155, Weinheim, New York.
- Byrne, A.R. & Kosta, L. 1970: Studies on the distribution and uptake of mercury in the area of mercury mine at Idrija, Slovenia. – Vestnik SKD, 17, 5–11, Ljubljana.
- Gnamuš, A. 1992: Uporaba bioloških indikatorjev za spremljanje in ovrednotenje obremenjenosti kopenskih ekosistemov z živim srebrom. – 160 str., Ljubljana. (Diplomska naloga, Biotehniška fakulteta, Oddelek za biologijo, Univerza v Ljubljani).
- Gnamuš, A. 2002: Živo srebro v kopenski prehranski verigi – Indikatorski organizmi, privzem in kopičenje. – Inštitut Jožef Stefan, 266 pp., Ljubljana.
- Gnamuš, A., Byrne, A.R. & Horvat, M. 2000: Mercury in the soil-plant-deer-predator fo-

od chain on a temperate forest in Slovenia. – *Environ. Sci. Technol.*, 34/16, 3337–3345, Washington.

Gosar, M. 1997: Živo srebro v sedimentih in zraku na ozemlju Idrije kot posledica oruđenja in rudarjenja. – Doktorska disertacija, Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani, 125 str., Ljubljana.

Gosar, M., Pirc, S. & Bidovec, M. 1997: Mercury in the Idrija river sediments as a reflection of mining and smelting activities of the mercury mine Idrija. – *Journal of Geochemical Exploration*, 58, 125–131, Amsterdam.

Jeran, Z., Byrne, A. R. & Batič, F. 1995: Transplanted epiphytic lichens as biomonitors of air-contamination by natural radionuclides around the Žirovski vrh uranium mine, Slovenia. – *Lichenologist* (Lond.), 27, 375–385.

Jeran, Z., Jačimović, R., Batič, F., Smodiš, B. & Wolterbeek, H.T. 1996: Atmospheric heavy metal pollution in Slovenia derived from results for epiphytic lichens. – *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 354, 681–687.

Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. 1986: Trace elements in soils and plants. – CRC Press, 315 pp., Boca Raton, Florida.

Kosta, L., Byrne, A.R., Zelenko, V., Stegnar, P., Dermelj, V. & Ravnik V. 1974: Studies on the uptake, distribution and transformations of mercury in living organisms in the Idrija region and comparative areas. – *Vestnik SKD*, 21, 49–76, Ljubljana.

Kosta, L., Ravnik, V., Dermelj, M., Pihlar, B., Stegnar, P., Byrne A.R., Lokar, J., Vakselj, A., Novak, J. & Prosenc, A. 1978: Mikroelementi v morskih in rečnih sedimentih kot indikatorji kontaminacije slovenskega vodnega sistema. – *Vestnik SKD*, 25, 463–493, Ljubljana.

Lupšina, V., Horvat, M., Jeran, Z. & Stegnar, P. 1992: Investigation of mercury speciation in lichens. – *Analyst*, 117, 673–675, London.

Lupšina-Miklavčič, V. 1994: Določanje nizkih koncentracij živega srebra v zraku. – Magistrsko delo, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani, 78 str., Ljubljana.

Markert, B. 1993: Plants as biomonitors. – VCH Verlagsgesellschaft mbH & VCH Publishers Inc., 644 p., Weinheim, New York.

Miklavčič, V. 1999: Mercury in the town of Idrija (Slovenia) after 500 years of mining and smelting. – In: R. Ebinghaus, R.R. Turner, L.D. de Lacerda, O. Vasiljev, W. Salomons (eds.), *Mercury con-*

taminated sites. – Springer-Verlag, 259–270, Berlin.

Minger, A., Sägger, B. & Krähenbühl, U. 1995: Moss and lichen as biomonitors for heavy metals in comparison with in situ deposition. – In: *Proceedings of 10th International Conference Heavy metals in the environment*, Vol. 2, 163–167, Edinburgh.

Ottesen, R.T., Bogen, J., Bolviken, B. & Volden, T. 1989: Overbank sediment: a representative sample medium for regional geochemical mapping. – *Journal of Geochemical Exploration*, 32, 257–277, Amsterdam.

Puschenreiter, M., Bunkowski, M., Wiecek, S., Horak, O. & Wenzel, W.W. 2002: Mechanisms of metal mobilization in the rhizosphere of the Ni hyperaccumulator *Thlaspi goesingense* – Implications for phytoremediation of contaminated soils. – In: *Proceedings of 20th European Conference of society for Environmental Geochemistry and health "Heavy metal contamination and the quality of life"*, 16, Debrecen.

Rovinsky, F.Ya., Burtseva, L.V. & Chiceva, T.B. 1993: Heavy metals in the vegetation as indicators for environmental pollution in the area of the former USSR. – In: Markert, B., ed., *Plants as biomonitors*. – VCH Verlagsgesellschaft mbH & VCH Publishers Inc., 508–515, Weinheim, New York.

Siegel, F.R. 2002: *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*. – 218 pp., Berlin, New York.

Skaberne, D. 1996: Rečni sistemi in njihovi sedimentacijski modeli. – *Geologija*, 37/38, 251–269, Ljubljana.

Skorič, A. 1977: Tipovi naših tala. – Sveučilišna naklada Liber, 134 str., Zagreb.

Stegnar, P. 1973: Privzem Hg in njegova porazdelitev v rastlinah in živalih. – Magistrsko delo, Biotehniška fakulteta, Oddelek za biologijo, Univerza v Ljubljani, 58. str., Ljubljana.

Uradni list SFRJ št. 2, 1987: Pravilnik o največjih količinah snovi in sestavi v krmi. – 28 str., Beograd.

Witting, R. 1993: General aspects of biomonitoring heavy metals by plants. – In: Markert, B., ed., *Plants as biomonitors*. – VCH Verlagsgesellschaft mbH & VCH Publishers Inc., 3–28, Weinheim, New York.

Žibret, G. & Gosar, M. 2004: Calculation of mercury accumulation in the Idrija River overbank sediments. – *RMZ – Materials and geoenvironment*, 51, 326–331, Ljubljana.