

## Vloga reke Soče pri vnosu živosrebrovih spojin v Tržaški zaliv

### Role of the River Soča in transferring mercury compounds into the gulf of Trieste

Jože KOTNIK<sup>1</sup>, Stefano COVELLI<sup>2</sup>, Rafaella PIANI<sup>2</sup>, Darija GIBIČAR<sup>1</sup>, Martina LOGAR<sup>1</sup>, Milena HORVAT<sup>1</sup> & Antonio BRAMBATI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut Jožef Stefan, Odsek za znanosti o okolju, Jamova 39, 1000 Ljubljana; joze.kotnik@ijs.si

<sup>2</sup> Dipartimento di Scienze Geologiche, Ambientali e Marine, Università degli Studi di Trieste, Via E. Weiss 2, 34127 Trieste

*Ključne besede:* živo srebro, metil živo srebro, reka Soča, Tržaški zaliv  
*Key words:* mercury, methylmercury, River Soča, Gulf of Trieste

#### Kratka vsebina

V predstavljenem delu smo se osredotočili na oblike živega srebra v izlivu reke Soče, v območju mešanja sladke in slane vode. Glede na vodni režim reke Soče smo izbrali tri vzorčevalna obdobja na devetih vzorčevalnih lokacijah.

Koncentracija celotnega Hg se je v času meritev gibala med 4,5 in 174 ng/l, s povprečno vrednostjo 25,9 ng/l. Večina Hg (72%) je bila vezanega na suspendirane delce. Najvišje vsebnosti celotnega Hg v vodnem stolpcu so bile izmerjene maja, ko je bila povprečna vsebnost celotnega Hg v vodi 33,6 ng/l. Metil živo srebro (MeHg) je imelo zelo širok razpon med 12,0 in 1350 pg/l (povp. 175 pg/l). Večina MeHg je bila v raztopljeni obliki (85%). Vsebnosti raztopljenega plinastega Hg (DGM) v vodi so se gibale med 0,03 do 2,6 ng/l. Več kot 10 let po zaprtju Idrijskega rudnika so koncentracije Hg in MeHg v vodi reke Soče še vedno izjemno visoke.

#### Abstract

In presented work different mercury forms in inflow of River Soča at mixing zone between fresh and sea water have been investigated. Regarding to River Soča water regime three sampling periods have been proposed at nine sampling locations.

Total Hg concentrations were between 4.5 and 174 ng/l with average value of 25.9 ng/l. Most Hg (72%) was bounded to suspended matter. The highest values in water column were measured in May when the average total Hg concentration was 33.6 ng/l. Methylmercury (MeHg) concentrations were in wide range between 12.0 and 1350 pg/l (average 175 pg/l). Most MeHg was in dissolved form (85%). Dissolved Hg (DGM) concentration in water was between 0.03 to 2.6 ng/l. More than ten years after closure of the mercury mine in Idrija concentrations of different Hg species in River Soča remains very high.

#### Uvod

V povodju reke Soče se nahaja drugi največji rudnik živega srebra na svetu. V Idriji so koncentracije živega srebra naravno povišane, več kot petstoletna zgodovina rudarjenja pa je zapustila povišane vsebnosti v

vseh segmentih okolja. Ocenjeno je, da se je skozi zgodovino v okolje izgubilo vsaj 35.000 ton živega srebra bodisi v hlapni obliki skozi dimnik ali odloženo v obliki žgalniških ostankov. Koncentracije Hg v tleh zelo variirajo in lahko dosegaajo tudi nekaj 100 mg/kg. Gosarjeva in sodelavci (1997) poročajo,

da lahko vsebnosti Hg v sedimentu in nabrežinah reke Idrijce dosegajo tudi 1000 mg/kg. Erozija sedimenta, nabrežin in poplavnih ravníc dolvodno ob reki Idrijci in Soči je danes glavni vir Hg v Tržaškem zalivu. Določeno količino živega srebra v reko Sočo prispeva tudi erozija iz živim srebrom onesnaženih območij nekdanjih bojišč prve svetovne vojne v njenem zgornjem toku (Pirc & Budkovič 1995; 1996). Ocenjeno je, da Soča letno prinese v Tržaški zaliv preko 1,5 tone živega srebra, ki je vezano v glavnem na suspendirane delce v vodi (Žagar & Širca 2001).

Živo srebro je v vodnem okolju podvrženo različnim biogeokemijskim spremembam. Predvsem je pomemben proces metilacije - demetilacije, ki se vrši v samem vodnem stolpcu ali v sedimentih. Metilacija živega srebra je v prvi vrsti biološki proces, čeprav je mogoča tudi kemična metilacija. MeHg se v vodnem stolpcu lahko demetilira do  $Hg^{2+}$  in dalje reducira v  $Hg^0$ , lahko pa tudi metilira do dimetil Hg (Hudson et al. 1994, Schroeder & Munthe 1998). Ostali procesi v procesu kroženja živega srebra v vodnem okolju obsegajo še absorpcijo/desorpcijo na suspendirano snov, usedanje in sedimentacijo partikularnega Hg, difuzijo med porno vodo v sedimentu in vodnim stolpcem, difuzijo med vodnim stolpcem in atmosfero (izhlapevanje), suho ali mokro

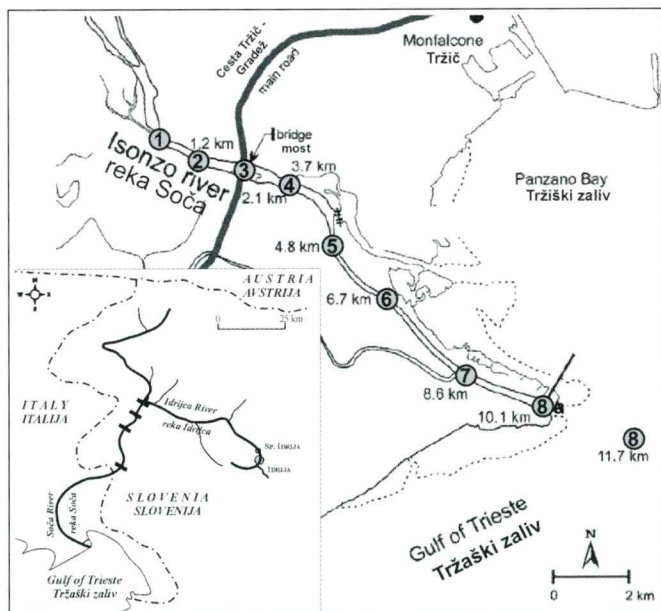
usedanje iz atmosfere na vodno površino ter pritok in odtok iz vodnega telesa bodisi s površinskimi ali podzemnimi vodami.

V predstavljenem delu nas je zanimala predvsem oblika živosrebrovih spojin na meji mešanja sladke in slane vode v izlivu reke Soče in njena vloga pri vnosu teh spojin v morsko okolje Tržaškega zaliva. Ker so rezultati študije preobsežni in bodo podrobno predstavljeni drugje (Covelli et al., v tisku) bomo na tem mestu podali le glavne rezultate in zaključke.

## Metode dela

### Vzorčevanje

Glede na vodni režim reke Soče smo izbrali tri vzorčevalna obdobja. Sredina februarja, ko je vodostaj nizek (pretok  $56 \text{ m}^3/\text{s}$ ), sredina maja z visokimi vodami ( $73 \text{ m}^3/\text{s}$ ), ko se v zaledju reke topi sneg in sredina avgusta ( $32 \text{ m}^3/\text{s}$ ) z nizkim vodostajem. Vsa vzorčevanja so bila opravljena v letu 2002. Izbranih je bilo devet vzorčevalnih lokacij. Dve v popolnoma sladki vodi, šest v izlivu, kjer prihaja do mešanja med sladko in slano vodo ter ena v Tržaškem zalivu, v popolnoma slani vodi. Na vsaki lokaciji smo vzeli vzorce na treh različnih globinah: pri dnu, v coni mešanja med sladko in slano



Slika 1. Vzorčevalne lokacije  
Figure 1. Sampling locations

vodo ter na površini. Vzorčevalne lokacije so prikazane na sliki 1.

Parametri kot so temperatura, slanost, prevodnost, pH, so bili izmerjeni s pomočjo CTD Hidroanaut sonde na vsaki vzorčevalni lokaciji. Glede na profil slanosti smo izbrali vzorčevalno globino. Vzorce smo zajeli z Niskin vzorčevalnikom, jih takoj pretočili v predhodno kislinsko očiščene teflonske plastenke ter jih transportirali v laboratorij, shranjene na temperaturi 4°C. Za analize živosrebrovih spojin smo vzeli 2 l vode.

Vzorci so bili v laboratoriju takoj analizirani. Določili smo naslednje Hg spojene in oblike: celotno Hg (nefiltriran vzorec), reaktivno Hg, (nefiltriran vzorec), raztopljeno Hg (filtriran vzorec), Hg vezano na partikularno snov, celotno MeHg (nefiltriran vzorec), raztopljeno MeHg (filtriran vzorec), MeHg vezano na partikularne delce, raztopljeno plinasto Hg (DGM) ter DMHg (dimetil Hg). Poleg Hg spojin smo določili še celotno suspendirano snov, velikost in razporeditev suspendiranih delcev, organski ogljik ter celotni dušik.

### Analizne metode

Ker so metode določanja zvrsti živega srebra opisane v originalnem članku (Covelli et al., 2006) podajamo na tem mestu le kratak povzetek uporabljenih metod. Različne zvrsti živega srebra so bile analizirane s pomočjo CV AAS (atomska absorpcijska spektrometrija hladnih par) in CV AFS (atomska fluorescenčna spektrometrija hladnih par) tehnik detekcije. Raztopljeno plinasto in reaktivno živo srebro sta bila izmerjena takoj po vzorčevanju. Reaktivno Hg je bilo izmerjeno s pomočjo redukcije s  $\text{SnCl}_2$  in po amalgamaciji na zlati merjeno s CV AAS tehniko (Horvat et al., 1991; Horvat, 1996). Celotno živo srebro je bilo določeno po postopku opisanem v Horvat in sod. 1991 ter Horvat, 1996 s pomočjo CV AAS tehnike. Raztopljeno Hg v vodi smo izmerili podobno kot celotno Hg, le da so bili vzorci vode predhodno filtrirani. Partikularno Hg smo izmerili na filtri s tehniko CV AAS (Horvat et al., 1991; Horvat, 1996). Oblike metiliranega Hg v vodi smo določili z metodo ekstrakcije, etilacije, ločitve s plinsko kromatografijo ter detekcijo na CV AFS (Horvat et al., 1993a; Horvat et al., 1993b). Raztopljeno fazo MeHg v vodi smo

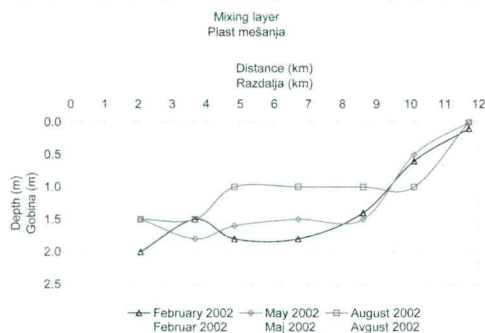
določili na enak način s predhodnim filtriranjem vzorca. Raztopljeno plinasto Hg (DGM) v vodi je bilo izmerjeno s pomočjo CV AFS sistema detekcije (Horvat et al., 2003). Določitev dimetil Hg (DMeHg) je bila izvedena po postopku opisanem v Horvat in sod. 2003. Vzorci so bili določeni v dveh paralelkah in v skladu z mednarodnimi in internimi protokoli zagotavljanja kakovosti.

## Rezultati in razprava

### Hidrološke značilnosti estuarja

Reka Soča ima značilen vodni režim z daljšimi obdobji nizkih do srednjih pretokov (povprečno  $197 \text{ m}^3/\text{s}$ ) ter kratkimi visokovodnimi valovi s pretokom do  $2500 \text{ m}^3/\text{s}$ . Visokovodni valovi so navadno posledica močnega deževja v njenem zaledju. V teh obdobjih je značilna visoka vsebnost lebdelih plavin v vodi (do  $1000 \text{ g/m}^3$ ). Značilnost estuarja reke Soče je mešanje morske in sladke vode. Najbolj gorvodna lokacija na kateri smo še izmerili vpliv slane vode je bila lokacija ISO 3, ki leži pod mostom ceste Tržič - Gradež. Na meji mešanja sladke in slane vode je značilna sprememba temperature, slanosti in kalnosti. Temperaturna in slanostna stratifikacija sta v vseh treh vzorčevalnih obdobjih sovpadali.

Profili slanosti kažejo zelo ostro »cono mešanja« sladke in slane vode, ki na nobenem mestu ni presegla debeline 20 cm. Značilna globina cone mešanja je nekje med 2 in 1 m globine, ki proti morju dviga in znaša na



Slika 2. Globina plasti mešanja sladke in slane vode v estvarju reke Soče

Figure 2. Sea and fresh -water mixing depths in River Soča estuary

| Period<br>Čas       | Hg species<br>Zvrst Hg | Reactive<br>Reaktivno<br>Hg<br>(ng/l) | Total<br>Celotno<br>Hg<br>(ng/l) | Dissolved<br>Raztopljeno<br>Hg<br>(ng/l) | Particulate<br>Partikularno<br>Hg<br>(ng/l) | Total<br>Celotno<br>MeHg<br>(pg/l) | Dissolved<br>Raztopljeno<br>MeHg<br>(pg/l) | Particulate<br>Partikularno<br>MeHg<br>(pg/l) | Dissolved gaseous<br>Raztopljeno plinasto<br>Hg<br>(ng/l) |
|---------------------|------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| February<br>Februar | Maximum<br>Maksimum    | 2,78                                  | 40,3                             | 17,0                                     | 27,2                                        | 234                                | 199                                        | 93,0                                          | 2,65                                                      |
|                     | Minimum                | 0,31                                  | 5,43                             | 1,84                                     | 2,13                                        | 65,5                               | 32,5                                       | 12,0                                          | 0,16                                                      |
|                     | Average<br>Povprečje   | 0,85                                  | 16,7                             | 7,52                                     | 9,16                                        | 135,6                              | 101                                        | 33,4                                          | 0,85                                                      |
|                     |                        |                                       |                                  |                                          |                                             |                                    |                                            |                                               |                                                           |
| May<br>Maj          | Maximum<br>Maksimum    | 2,42                                  | 174                              | 81,3                                     | 92,7                                        | 94,3                               | 81,0                                       | 42,8                                          | 0,34                                                      |
|                     | Minimum                | 0,15                                  | 4,73                             | 0,46                                     | 2,41                                        | 35,9                               | 12,0                                       | 9,19                                          | 0,07                                                      |
|                     | Average<br>Povprečje   | 0,77                                  | 33,6                             | 10,2                                     | 23,5                                        | 65,7                               | 40,6                                       | 20,1                                          | 0,17                                                      |
|                     |                        |                                       |                                  |                                          |                                             |                                    |                                            |                                               |                                                           |
| August<br>Avgust    | Maximum<br>Maksimum    | 1,69                                  | 104                              | 12,5                                     | 97,6                                        | 1350                               | 1323                                       | 47,0                                          | 1,78                                                      |
|                     | Minimum                | 0,37                                  | 4,47                             | 2,76                                     | 3,13                                        | 55,5                               | 40,0                                       | 1,00                                          | 0,03                                                      |
|                     | Average<br>Povprečje   | 0,88                                  | 27,3                             | 7,18                                     | 23,1                                        | 266                                | 251                                        | 15,3                                          | 0,18                                                      |
|                     |                        |                                       |                                  |                                          |                                             |                                    |                                            |                                               |                                                           |

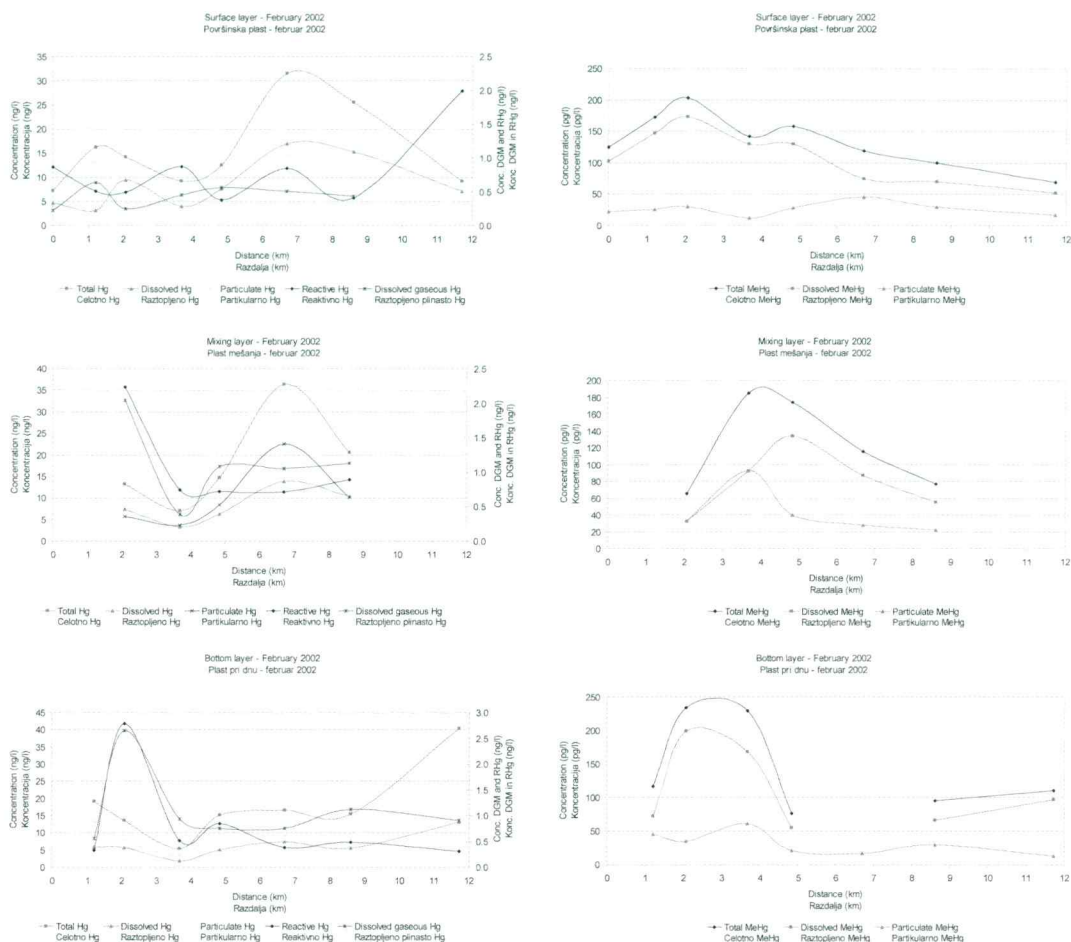
Tabela 1. Povprečne koncentracije zvrsti Hg v različnih vzorčevalnih obdobjih v estuarju reke Soče  
Table 1. Average concentrations of mercury species during different sampling periods in River Soča estuary

| Layer<br>Plast                | Hg species<br>Zvrst Hg | Reactive<br>Reaktivno<br>Hg<br>(ng/l) | Total<br>Celotno<br>Hg<br>(ng/l) | Dissolved<br>Raztopljeno<br>Hg<br>(ng/l) | Particulate<br>Partikularno<br>Hg<br>(ng/l) | Total<br>Celotno<br>MeHg<br>(pg/l) | Dissolved<br>Raztopljeno<br>MeHg<br>(pg/l) | Particulate<br>Partikularno<br>MeHg<br>(pg/l) | Dissolved gaseous<br>Raztopljeno plinasto<br>Hg<br>(ng/l) |
|-------------------------------|------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| All layers<br>Vse plasti      | Maximum<br>Maksimum    | 2,78                                  | 174                              | 81,3                                     | 97,6                                        | 1350                               | 1323                                       | 93,0                                          | 2,65                                                      |
|                               | Minimum                | 0,15                                  | 4,47                             | 0,46                                     | 2,13                                        | 35,9                               | 12,0                                       | 1,00                                          | 0,03                                                      |
|                               | Average<br>Povprečje   | 0,84                                  | 25,9                             | 8,34                                     | 18,6                                        | 175                                | 149                                        | 22,5                                          | 0,38                                                      |
|                               |                        |                                       |                                  |                                          |                                             |                                    |                                            |                                               |                                                           |
| Surface<br>Površina           | Maximum<br>Maksimum    | 2,42                                  | 104                              | 17,0                                     | 97,6                                        | 1252                               | 1232                                       | 45,0                                          | 0,64                                                      |
|                               | Minimum                | 0,15                                  | 4,47                             | 0,46                                     | 2,13                                        | 38,4                               | 12,0                                       | 1,00                                          | 0,03                                                      |
|                               | Average<br>Povprečje   | 0,77                                  | 21,9                             | 6,29                                     | 17,1                                        | 188                                | 168                                        | 20,3                                          | 0,21                                                      |
|                               |                        |                                       |                                  |                                          |                                             |                                    |                                            |                                               |                                                           |
| Mixing layer<br>Plast mešanja | Maximum<br>Maksimum    | 2,23                                  | 38,3                             | 13,9                                     | 31,6                                        | 286                                | 269                                        | 93,0                                          | 2,04                                                      |
|                               | Minimum                | 0,71                                  | 7,10                             | 0,93                                     | 3,13                                        | 35,9                               | 14,0                                       | 9,88                                          | 0,10                                                      |
|                               | Average<br>Povprečje   | 1,08                                  | 20,8                             | 6,82                                     | 13,7                                        | 126                                | 96,7                                       | 25,2                                          | 0,46                                                      |
|                               |                        |                                       |                                  |                                          |                                             |                                    |                                            |                                               |                                                           |
| Bottom<br>Pri dnu             | Maximum<br>Maksimum    | 2,78                                  | 174                              | 81,3                                     | 92,7                                        | 1350                               | 1323                                       | 61,0                                          | 2,65                                                      |
|                               | Minimum                | 0,31                                  | 5,43                             | 1,38                                     | 3,59                                        | 55,5                               | 19,0                                       | 7,00                                          | 0,05                                                      |
|                               | Average<br>Povprečje   | 0,77                                  | 34,4                             | 12,0                                     | 24,1                                        | 192                                | 163                                        | 21,6                                          | 0,47                                                      |
|                               |                        |                                       |                                  |                                          |                                             |                                    |                                            |                                               |                                                           |

Tabela 2. Povprečne koncentracije različnih zvrsti živega srebra v različnih vodnih plasteh estuarja reke Soče  
Table 2. Average concentrations of mercury species in different layers of water column in River Soča estuary

lokaciji v zalivu le nekaj cm, v bolj sušnih obdobjih, ko je pretok Soče nizek pa je skoraj ni opaziti. Med visokovodnim valom rečna voda porine morsko iz estuarja v Tržaški zaliv, kjer se le-ta razlije po površini. Z

manjšanjem pretoka reke morska voda ponovno priteče v estuar, kjer se vzpostavi značilna slanostna stratifikacija. Globine mešanja med sladko in slano vodo med vzorčevanji podajamo na sliki 2.



Slika 3. Dolvodna razporeditev različnih Hg oblik v različnih plasteh vodnega stolpca februarja 2002

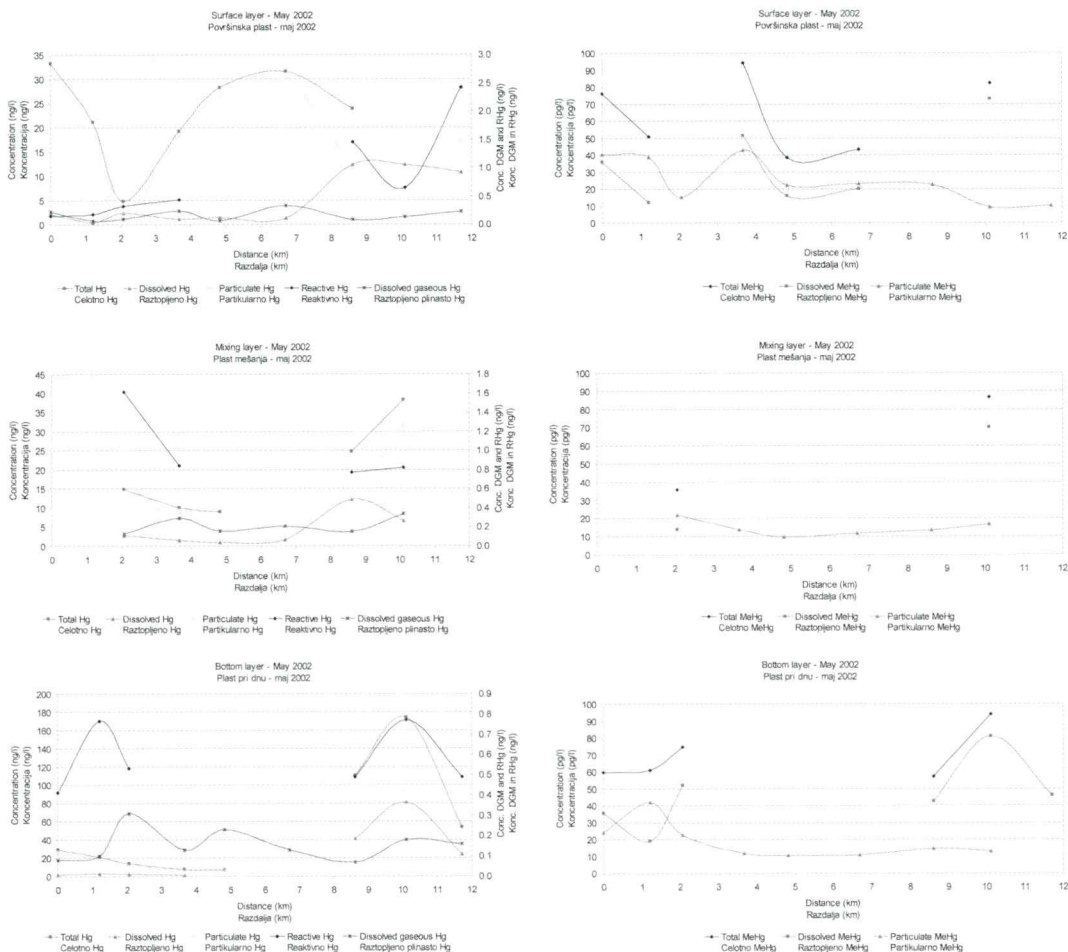
Figure 3. Downflow distribution of different Hg species in different layers of water column in February 2002

### *Celotno, partikularno, raztopljeno, reaktivno in raztopljeno plinasto živo srebro*

Koncentracije različnih Hg oblik v različnih vzorčevalnih obdobjih so bile precej različne, vendar kljub temu kažejo nek splošen trend. Povprečne rezultate meritev podajamo na tabelah 1 in 2. Dolvodno porazdelitev različnih Hg oblik pa na slikah 3 do 5.

Celotno Hg je imelo zelo širok razpon med 4,5 in 174 ng/l s povprečno vsebnostjo 25,9 ng/l. Najvišje je bilo izmerjeno meseca maja pri dnu, ko so bile tudi na drugih lokacijah izmerjene višje vsebnosti celotnega Hg. To

razlagamo predvsem z nekoliko višjim vodostajem reke Soče zaradi taljenja snega v zaledju, ter nekoliko večje erozije s Hg onesnažene struge in nabrežin reke Idrije ter Soče. Značilna dolvodna razporeditev celotnega Hg v vseh treh plasteh so nekoliko višje koncentracije v najbolj gorvodnih lokacijah. Proti morju vsebnosti celotnega Hg padejo, ter ponovno narastejo na najbolj dolvodnih lokacijah. V vertikalnih profilih je opaziti naraščanje vsebnosti celotnega Hg proti dnu. Koncentracija celotnega Hg v sladki vodi je bila nekoliko višja v avgustu ( $25,7 \pm 29,9$  ng/l) kot pa februarja ( $18,2 \pm 9,3$  ng/l), kar nakazuje podoben rečni transport Hg v režimu nizkih vod. Najvišje vsebnosti celotnega ži-

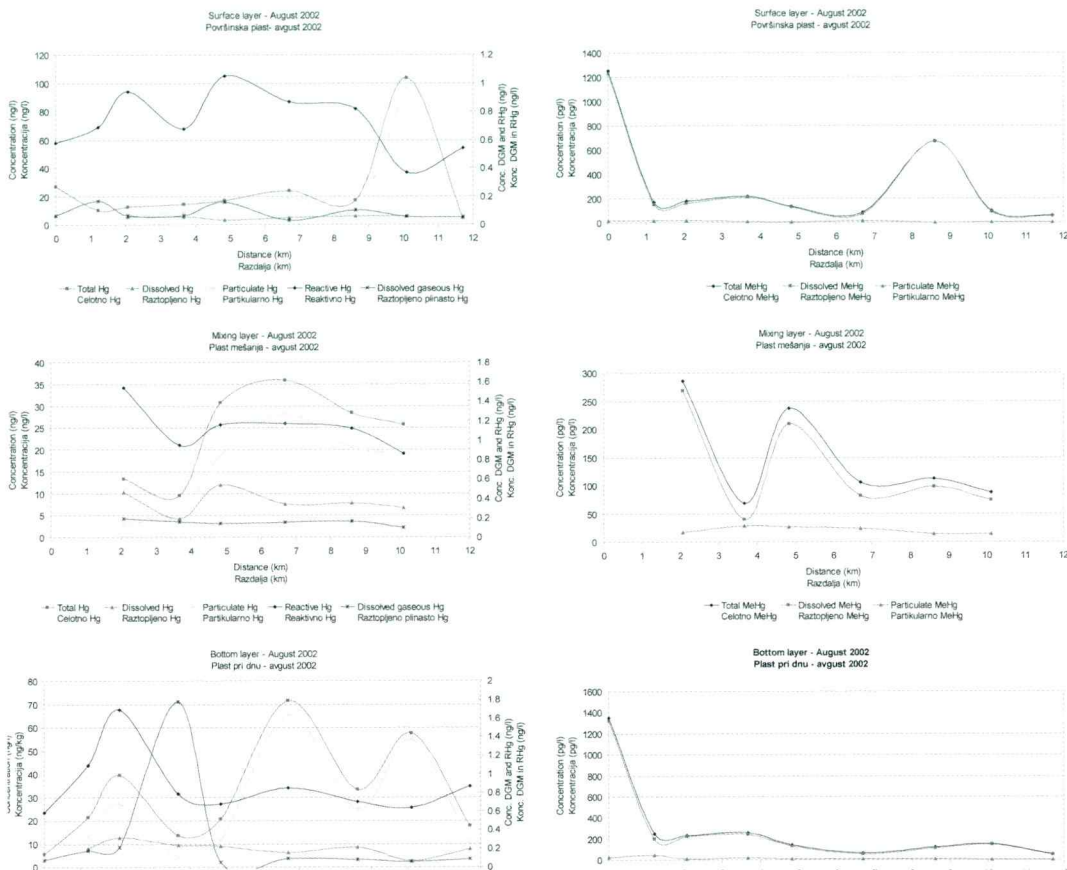


Slika 4. Dolvodna razporeditev različnih Hg oblik v različnih plasteh vodnega stolpca maja 2002  
Figure 4. Downflow distribution of different Hg species in different layers of water column in May 2002

vega srebra v slani vodi so bile, v nasprotju s sladko, izmerjene pozno pomladi ( $63,5 \pm 66,5$  ng/l) in poleti ( $31,3 \pm 24,6$  ng/l). V sladki vodi je bila večina živega srebra vezanega na lebdeče delce. Povprečna vrednost partikularnega Hg v sladki vodi je bila med 51% (februarja) in 84% (maja). Koncentracije partikularnega živega srebra so bile višje februarja ( $9,6 \pm 5,9$  ng/l) in avgusta ( $25,4 \pm 32,3$  ng/l) v sladki in v slani vodi ( $10,5 \pm 8,7$  in  $28,5 \pm 25,6$  ng/l) kot pa v brakični, kar nakazuje procese desorpcije živega srebra iz suspendirane snovi pri mešanju sladke in slane vode. Dolvodna razporeditev partikularnega in raztopljenega Hg kaže podoben trend kot celotno Hg: višje vsebnosti v sladkovodnih lokacijah, dolvodno nekoliko nižje

koncentracije ter ponovno naraščanje proti morju. Naraščanje partikularnega živega srebra v slani vodi na najbolj dolvodnih lokacijah razlagamo z resuspenzijo muljastega dna estuarja, ki je posledica plimskih tokov.

Koncentracije raztopljenega živega srebra v sladki in slani vodi so zelo primerljive med februarskim ( $8,6 \pm 4,8$  ng/l v sladki in  $6,1 \pm 4,0$  ng/l v slani vodi) in avgustovskim ( $5,4 \pm 1,0$  ng/l v sladki in  $8,7 \pm 2,8$  ng/l v brakični vodi) vzorčevanjem, medtem ko so majske vrednosti precej nižje na zgornjih vzorčevalnih postajah v sladki vodi ( $3,3 \pm 3,1$  ng/l) in izredno visoke na dolvodnih lokacijah v slani vodi ( $31,7 \pm 31,5$  ng/l). Odstotek raztopljenega Hg je bil najvišji v brakič-



Slika 5. Dolvodna razporeditev različnih Hg oblik v različnih plasteh vodnega stolpca avgusta 2002

Figure 5. Downflow distribution of different Hg species in different layers of water column in August 2002

ni vodi (39–54%), kar je verjetno posledica desorpcije Hg iz partikularne snovi.

Reaktivno Hg je bilo najvišje izmerjeno pri dnu meseca februarja (2,78 ng/l) in kaže splošen trend naraščanja dolvodno proti morju. Visoke koncentracije reaktivnega Hg so bile izmerjene tudi na lokaciji ISO 3, kjer se pojavi mešanje sladke in slane vode. Vsebnosti reaktivnega Hg so bile v toplejših spomladanskih in poletnih mesecih nižje in niso presegle 2 ng/l. Najvišji odstotek (med 0,8 in 21,5%) reaktivnega Hg je bil februarja na površini lokacije v Tržaškem zalivu. Na splošno je bil odstotek reaktivnega Hg precej višji v zimskih kot spomladanskih in poletnih mesecih, ko vsebnost ni presegla 13%. V vseh treh sezonah je bil odstotek reaktivne-

ga živega srebra višji v brakični (3,8–4,0%) kot pa sladki (3,2–5,5%) in slani (1,7–4,8%) vodi.

V vzorcih je bilo izmerjeno tudi raztopljeno plinasto Hg (v nadaljevanju DGM – dissolved gaseous mercury), kjer gre v glavnem za raztopljeno elementarno Hg ( $Hg^0$ ) ter v precej manjšem deležu za dimetil Hg (DMeHg), ki pa je v mejah zaznavnosti prisoten le v morski vodi. Vsebnosti DGM so bile v vodah estuarja reke Soče precej visoke in daleč presegajo vsebnosti, ki so normalne za rečna in morska okolja in so se gibale med 0,03 in 2,65 ng/l, kar znaša med 1,8 in 20 % vsebnosti celotnega Hg. Dolvodno v vseh treh plasteh razporeditev DGM približno sovпада z razporeditvijo reaktivnega in

celotnega Hg, le da so nihanja med ekstremi nekoliko nižja.

### *Organske oblike živega srebra*

Za metilirano obliko Hg (MeHg) je slika nekoliko drugačna. Razpon koncentracij celotnega MeHg je bil izredno velik od 35,9 pg/l do 1,3 ng/l (povprečna vrednost 175 pg/l). Najvišja koncentracija je bila izmerjena avgusta pri dnu najbolj gorvodno ležeče lokacije v popolnoma sladki vodi. Da so bile najvišje koncentracije avgusta je posledica višjih temperatur in večje biološke produkcije v rečnem zaledju, ter s tem povečano biotsko metilacijo. Vsebnost MeHg se je gibala med 0,3 in 19 % celotne vsebnosti Hg v povprečju med 0,2 (maj) in 2 % (avgust). Zelo izrazit je trend upadanja koncentracij MeHg spojin dolvodno proti morju, kar je bilo še posebej opazno v poletnih mesecih. Zanimivo je, da visoke koncentracije MeHg niso nujno povezane z visoko vsebnostjo celotnega Hg in obratno. V vodnem stolpcu se MeHg obnaša podobno kot celotno Hg in narašča od površine proti dnu. V veliki večini je bilo MeHg v raztopljeni obliki, kar je še posebej izrazito februarja (73 % MeHg v raztopljeni obliki) in avgusta (90 %). Maja je bilo to razmerje nekoliko nižje (57 % MeHg v raztopljeni obliki) predvsem na račun večje količine suspendiranih delcev v vodi kot posledica spomladanskega razcveta fito- in zooplanktona ter različnih pelodov. Padanje koncentracije partikularnega in raztopljenega MeHg kaže na metilacijo v zgornjih delih estuarja ali pa je večina metil živega srebra prinešena na suspendiranih delcih iz zgornjih delov rečnega toka. Dolvodno po estuarju se voda deloma razredči, deloma pa se MeHg demetilira. Višje avgustovske koncentracije MeHg v sladki vodi so posledica višjih poletnih temperatur vode in s tem večje biološke aktivnosti v toku reke Soče. Letni čas tako igra pomembno vlogo pri razpoložljivosti MeHg spojin v toku reke. Povišanje koncentracij MeHg (še posebej partikularnega) v brakični vodi, kjer je vsebnost fitoplanktona štirikrat višja kot v sladki in dvakrat višja kot v slani vodi, nakazuje biološki izvor MeHg.

Dimetil živo srebro je bilo v vodi zelo nizko in po večini pod mejo detekcije. Le na lokaciji v Tržaškem zalivu smo lahko izmerili vrednosti. Tu je bila koncentracija mese-

ca februarja in maja med 0,2 in 0,5 pg/l, meseca avgusta pa je bila med 6 in 41 pg/l.

Avtorji (Horvat et al., 1999; Hines et al. 2000; Horvat et al., 2001; Faganeli et al., 2003), ki se v zadnjem času ukvarjajo z meritvami različnih oblik Hg v reki Idrijci, Soči in Tržaškem zalivu poročajo o padcu koncentracij Hg in MeHg oblik v reki Idrijci z oddaljevanjem od idrijskega rudišča, kjer lahko koncentracija celotnega Hg doseže tudi čez 300 ng/l (Horvat et al., 2001). Po pritoku reke Idrijce v reko Sočo koncentracije padejo na nekaj ng/l in dolvodno po reki Soči ponovno naraščajo ter na izlivu reke Soče dosežejo že do 20 ng/l do ustja reke Soče v Tržaškem zalivu, kjer poročajo o koncentracijah do 60 ng/l celotnega Hg (Hines et al., 2000). Hkrati se spreminja tudi razmerje med MeHg in celotnim Hg od pod 1 % v reki Idrijci do okoli 5 % v ustju reke Soče (Hines et al., 2000). Podrobne raziskave so v tem delu potrdile visoke koncentracije Hg in MeHg oblik v estuarju reke Soče. Pridobljeni rezultati kažejo predvsem na veliko odvisnost nastopanja Hg oblik od letnih časov ter vodostaja reke Soče.

Primerjava rezultatov s koncentracijami, ki veljajo za neonesnažena rečna in priobalna morska okolja (primerjaj Horvat et al., 1999) pokaže, da vse merjene oblike Hg in MeHg spojin v estuarju reke Soče lahko tudi za več kot 100 krat presegajo vrednosti o katerih poročajo različni avtorji.

### **Zaključki**

Več kot deset let po zaprtju Idrijskega rudnika živega srebra ostajajo koncentracije živega srebra v ustju reke Soče izredno visoke in v nekaterih letnih obdobjih celo višje kot poročajo različni avtorji v preteklosti. V ustju Soče, kjer prihaja do mešanja med sladko in slano vodo koncentracije celotnega Hg naraščajo, medtem ko celotno MeHg dolvodno pada. Koncentracija celotnega Hg je odvisna predvsem od vodostaja reke ter od erozije s Hg onesnaženih sedimentov, nabrežin in poplavnih ravnic ob Idrijci in Soči. Podobno to velja tudi za MeHg spojine, kjer pa še zelo vpliva letni čas in s tem biološka produkcija, ki pospešuje metilacijo Hg spojin. Večinoma je Hg vezano na partikularno snov, večina MeHg pa je bila v raztopljeni obliki. Koncentracija MeHg ne sovпада nujno s koncentra-

cijo celotnega Hg v vodi. Kljub visokim koncentracijam Hg in MeHg spojin v mesecu februarju in avgustu predvidevamo, da zaradi nizkega vodostaja vnos Hg spojin v Tržaški zaliv ni najvišji v teh mesecih. Večina Hg spojin se verjetno s pomočjo rek Idrijce in Soče iz zaledja izpere v Tržaški zaliv ob »izjemnih dogodkih« visokih vod, predvsem po obilnejšem jesenskem deževju, ko lahko vodostaj rek Soče in Idrijce skokovito naraste in s tem poveča tudi erozija s Hg onesnaženega zaledja reke.

### Zahvala

Avtorji se zahvaljujemo italijanskemu Ministrstvu za visoko šolstvo in raziskave, Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia in Univerzi v Trstu za financiranje študije.

### Literatura

- Covelli, S., Piani, R., Kotnik, J., Horvat, M., Faganeli, J. & Brambati, A.: Behaviour of Hg species in a microtidal deltaic system: The Isonzo River Mouth (northern Adriatic Sea). *Science of the Total Environment*, v tisku.
- Faganeli, J., Horvat, M., Covelli, S., Fajon, V., Logar, M., Lipej, L. & Čermelj, B.: 2003: Mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). - *Science of the Total Environment*, **304**, 315-326.
- Gosar, M., Pirc, S. & Bidovec, M.: 1997: Mercury in the Idrijca River sediments as a reflection of mining and smelting activities of the Idrijca mercury mine. - *Journal of Geochemical Exploration*, **58**, 125-131.
- Hines, M.E., Horvat, M., Faganeli, J., Bonzongo, J.-C.J., Barkay, T., Major, E.B., Scott, K.J., Bailey, A.B., Warwick, J.J. & Lyons W.B.: 2000: Mercury biogeochemistry in the Idrijca River, Slovenia, from above the Mine into the Gulf of Trieste. *Environmental research - Section A*, **83**, 129-139.
- Horvat, M.: 1996: Mercury analysis and speciation in environmental samples. In: *Global and regional mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass balances*, W. Baeyens et al. (eds.), 1-31.
- Horvat, M., Covelli, S., Faganeli, J., Logar, M., Mandić, V., Rajar, R., Širca, A. & Žagar, D.: 1999: Mercury in contaminated coastal environments; a case study: Gulf of Trieste. *Science of the Total Environment*, **237/238**, 43-56.
- Horvat, M., Jereb, V., Fajon, V., Logar, M., Bonzongo, J.C., Faganeli, J. & Hines, M.: 2001: Mercury distribution in water, sediments and soil in the Idrijca and Soča river systems. *RMZ-Materials and Geoenvironment*, **48/1**, 65-78.
- Horvat, M., Kotnik, J., Logar, M., Fajon, V., Zvonarič, T. & Pirrone, N.: 2003: Speciation of mercury in surface and deep-sea waters in the Mediterranean Sea. *Atmospheric Environment*, **37**, 93 - 108.
- Horvat, M., Liang, L. & Bloom, N.: 1993a: Comparison of distillation with other current isolation methods for the determination of methylmercury compounds in low-level environmental samples, Part 1: Sediments. - *Analytica Chimica Acta*, **281**, 135-152.
- Horvat, M., Liang, L. & Bloom, N.: 1993b: Comparison of distillation with other current isolation methods for the determination of methylmercury compounds in low-level environmental samples, Part 2: Water. - *Analytica Chimica Acta*, **281**, 153-168.
- Horvat, M., Lupšina, V. & Pihlar, B.: 1991: Determination of total mercury in coal fly ash by gold amalgamation cold vapour atomic absorption spectrometry. - *Analytica Chimica Acta*, **243**, 71-79.
- Hudson, R., Gherini, S., Watras, C. & Porcella, D.: 1994: Modelling the Biogeochemical Cycle of Mercury in the Lakes: The Mercury Cycling Model (MCM) and its Application to MTL Study Lakes. V: *Mercury Pollution - Integration and Synthesis*, Watras C. and Huckabee J. (ed.), Lewis Publishers, 473-523.
- Pirc, S. & Budkovič, T.: 1995: Geokemični vplivi 1. svetovne vojne na krajino. *Geološki zbornik*, **10**, 56-57, Ljubljana.
- Pirc, S. & Budkovič, T.: 1996: Remains of World War I Geochemical Pollution in the landscape, V: *Environmental Xenobiotics*, M. Ridcharson (ed.), London.
- Schroeder, W.H. & Munthe, J.: 1998: Atmospheric mercury - An overview. *Atmospheric Environment*, **32**, 5, 809-822.
- Žagar, D. & Širca, A.: 2001: Mass balance and sediment transport modelling of mercury in the Gulf of Trieste. *RMZ - Materials and Geoenvironment*, **48/1**, 179-185, Ljubljana.