

DEŽEVNIKI KOT KAZALNIKI ONESNAŽENOSTI TAL

EARTHWORMS AS BIOINDICATOR ORGANISMS OF SOIL POLLUTION

Samar AL SAYEGH PETKOVŠEK¹, Nataša KOPUŠAR²

(1) ERICo Velenje, Inštitut za ekološke raziskave d.o.o., Koroška cesta 58, 3320 Velenje, samar.petkovsek@erico.si

(2) ERICo Velenje, Inštitut za ekološke raziskave d.o.o., Koroška cesta 58, 3320 Velenje, natasa.kopusar@erico.si

IZVLEČEK

Na raziskovalnih območjih v neposredni bližini nekdanje topilnice svinca (Zgornja Mežiška dolina, Žerjav), največjega termoenergetskega objekta v Sloveniji (Šaleška dolina, Veliki Vrh), ob regijski cesti Velenje – Celje (Črnova) in na referenčni lokaciji (Logarska dolina, Polanc) smo v talnih vzorcih in v deževnikih določali vsebnosti kovin z namenom raziskati prehod kovin iz tal v deževnike in oceniti njihov bioindikacijski potencial. Na podlagi predstavljenih rezultatov je razvidno, da: (i) so bile največje vsebnosti kovin v deževnikih iz najbolj onesnaženega območja (Žerjav), najmanjše pa praviloma v deževnikih z referenčne lokacije (Logarska dolina); (ii) so se v deževnikih, vzorčenih na vseh lokacijah, kopičili Cd, Hg in Zn, katerih BCF-faktorji so nihali med 1,18 – 29,2 (Cd), 1,68 – 21,0 (Hg) in med 1,10 – 5,57 (Zn); (iii) so deževniki dobri kazalniki onesnaženosti tal s Zn, Cd, Cu, Pb, Hg in Mo, saj smo dokazali, da obstaja statistično značilna soodvisnost med vsebnostjo navedenih kovin v tleh in v deževnikih.

Ključne besede: deževniki, kovine, onesnaženost tal, BCF (biokoncentracijski faktor), bioindikatorji, Slovenija

ABSTRACT

The metal levels were determined in soil samples in earthworms collected in the vicinity of the abandoned lead smelter (the Upper Meža Valley, Žerjav) and the largest thermal power plant in Slovenia (the Šalek Valley, Veliki Vrh), near Velenje – Celje road (Črnova) and at the reference area (the Logar Valley, Polanc) with the aim to investigate the transfer of metals from soil to earthworms and to assess the bioindicative potential of earthworms. Our study revealed the following: (i) the highest levels of metals were determined in earthworms from the most polluted area (Žerjav) and the lowest in earthworms from the reference location (the Logar Valley); (ii) earthworms bioaccumulated Cd, Hg and Zn at all locations, bioaccumulative factors (BCF) of these three metals ranged between 1.18 – 29.2 (Cd), 1.68 – 21.0 (Hg) and 1.10 – 5.57 (Zn), respectively; (iii) earthworms are good bioindicator of polluted soil, since the correlations between Zn, Cd, Cu, Pb, Hg and Mo in soil and in earthworms were established.

Key words: earthworms, metals, polluted soil, BCF (bioconcentration factor), bioindicator organisms, Slovenia

GDK 114.53:145(045)=163.6

Prispelo / Received: 18. 03. 2013

Sprejeto / Accepted: 17. 06. 2013

1 UVOD

1 INTRODUCTION

Deževniki (Lumbricidae) so pomemben del talnih ekosistemov, saj pozitivno vplivajo na strukturo in funkcijo tal. So sekundarni razgrajevalci, ki se hranijo z razgrajenimi organskimi snovmi, hkrati mešajo talne horizonte in premeščajo organske ter mineralne snovi vzdolž celotnega talnega profila (Mršič, 1997). Ob hranjenju, respiraciji in prebavljanju povečujejo mineralizacijo in humifikacijo organske snovi. Ustvarjanje rogov in prehranjevanje s prstjo pomembno vpliva na vnos vode, prezračevanje tal in stabilizacijo talnih agregatov, posledično se tako povečuje rodovitnost tal (Sanchez-Hernandez, 2006; Lionetto in sod., 2012).

Deževniki so zaradi načina življenja pogosto izpostavljeni onesnažilom, ki se kopičijo v tleh. Izpostavljeni so jim ob neposrednem stiku kutikule s talnimi po-

rami, ki vsebujejo kapilarno vodo z raztopljenimi onesnažili. Kutikula deževnikov je zelo tanka in prepustna za vodne molekule in je tako najpomembnejšo mesto vnosa onesnažil v organizem deževnikov (Barlett in sod., 2010). Vnos onesnažil prek kutikule je mnogokrat neposredno odvisen od koncentracije kapilarne vode v talnih porah (Barlett in sod., 2010). Ker deževniki požirajo prst, je tudi njihov prebavni trakt stalno izpostavljen onesnažilom, ki so adsorbirani na delce tal (Morgan in sod., 2004). Deževniki sprejemajo in kopičijo različna organska in anorganska onesnažila. Raziskave so pokazale, da deževniki učinkovito sprejemajo kovine (npr. kadmij (Cd), baker (Cu), cink (Zn) in svinec (Pb)) iz tal ter zadržijo velike vsebnosti kovin v svojih tkivih, s čimer povečujejo tudi biodosegljivost težkih kovin (Cheng in Wong, 2002; Ma in sod., 2002; Wen in sod., 2004; Plavc, 2007; Udovič in Leštan, 2007). Imajo

dobro razvite transportne poti za skladiščenje kovin, še posebej Cu in Zn. Primarno se kovine kopičijo v posteriornem delu prebavnega trakta (Lionetto in sod., 2012). Bioakumulacija kovin je vrstno specifična in odvisna od ekološkega tipa deževnikov (Dai in sod., 2004; Tischer, 2009), od vrste in koncentracije kovin (Hobbelen in sod., 2006; Nahmani in sod., 2007), od lastnosti (pH) in tipa tal (Spurgeon in sod., 2006), od temperature (Olchawa in sod., 2006) in od časa izpostavljenosti onesnažilom (Nahmani in sod., 2007). V raziskavi, kjer so analizirali težke kovine v deževnikih in v pripadajočih tleh iz različnih habitatov (polja, travniki (poplavni in drugi), gozdovi (poplavni, iglasti in listnati), okolica rudnika), je bilo potrjeno, da deževniki najbolj učinkovito sprejemajo Cd in Zn iz tal iglastih in poplavnih gozdov (Tischer, 2009). Ugotovljeno je bilo tudi, da najverjetneje obstaja regulacija esencialnih kovin (Spurgeon in Hopkin, 1999). Cu in Zn, ki sta esencialna elementa, so deževniki zelo hitro sprejeli, kasneje pa se vsebnosti v njihovih tkivih niso več spreminjale. Po prestavitvi v neonesnažena tla je bilo izločanje nakopičenih kovin iz teles deževnikov zelo hitro. Slednje lahko povežemo s fiziološko kontrolo in potencialnim izločanjem esencialnih kovin pri teh organizmih. Nasprotno so vsebnosti neesencialnih elementov (Cd, Pb) v tkivih deževnikov vseskozi naraščale, v neonesnaženih tleh pa je bilo njuno izločanje zelo počasno (Spurgeon in Hopkin, 1999).

Mnoge študije so potrdile ugotovitev, da so deževniki lahko biološki kazalniki onesnaženosti tal zaradi ugotovljenih soodvisnosti med vsebnostjo onesnažil v tleh in njihovih tkivih (Tischer, 2009; Al Sayegh Petkovšek in sod., 2010; Hirano in Tamae, 2011; Lionetto in sod., 2012). Deževnike pogosto uporabljajo tudi kot kazalnike onesnaženosti gozdnih tal (Rozen, 2006; Tischer, 2009; Tsekova in Bogoev, 2010; Holmstrup in sod., 2011). Za osmerorobega deževnika (*Dendrobaena octaedra*) je bilo ugotovljeno, da je primeren akumulacijski bioindikator onesnaženosti gozdnih tal severne poloble (Holmstrup in sod., 2011); največje vsebnosti kovin v tej vrsti deževnika so bile ugotovljene v deževnikih iz okolice topilnice svinca in cinka z juga Poljske (Holmstrup in sod., 2011). Deževniki so hkrati tudi prehranski vir za številne živalske skupine (npr. dvoživke, plazilce, ptice in sesalce) in so zato lahko vektor vnosa onesnažil v višje člene prehranjevalnih verig v travniških in gozdnih ekosistemih (Scheifler in sod., 2006; Roodbergen in sod., 2008; Al Sayegh Petkovšek in sod., 2010).

Namen pričujoče raziskave je: (i) določiti vsebnosti kovin v tleh in v deževnikih, vzorčenih v izbranih raziskovalnih območjih; (ii) določiti sposobnost kopičenja kovin v deževnikih z izračunom bioakumulacijskega faktorja (BCF) za posamezne kovine; (iii) potrditi upo-

rabnost deževnikov kot bioindikatorjev onesnaženosti tal. V pričujoči raziskavi smo testirali hipotezi, da bodo največje vsebnosti kovin izmerjene v talnih vzorcih in v tkivih deževnikov z najbolj onesnaženega območja (Zgornja Mežiška dolina, Žerjav) ter da so deževniki uporabni kot bioindikatorji onesnaženosti tal.

2 MATERIAL IN METODE DE LA

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 Opis raziskovalnih območij

2.1 Description of study sites

Raziskavo smo opravili v štirih raziskovalnih območjih v Sloveniji: v neposredni okolici nekdanje topilnice svinca v Zgornji Mežiški dolini (Žerjav), v okolici največjega termoeenergetskega objekta v Sloveniji (Veliki Vrh v neposredni bližini Termoelektrarne Šoštanj), ob prometnici Velenje – Celje (Črnova) in na referenčnem območju (Logarska dolina, Polanc). V Zgornji Mežiški dolini (Koroška, vzhodne Karavanke), v kateri so že od 16. stoletja pridobivali svinčeno rudo, smo izbrali območje »Doline smrti« nad Žerjavom. To je območje, ki je bilo neposredno izpostavljeno izpustom iz topilnice svinca. Proizvodnja svinca je dosegla vrh v sedemdesetih letih prejšnjega stoletja, ko so letno proizvedli 28.000 t svinca. V letu 1988 so topilnico svinca (skupaj z rudnikom svinca) začeli zapirati. Primarno proizvodnjo svinca je zamenjala predelava sekundarne svinčeve surovine (MIP – Metalurgija, plastika in inženiring; TAB – tovarna akumulatorskih baterij). Kljub spremembam tehnologije predelave svinca in zaprtju rudnika ostaja okolje Zgornje Mežiške doline še vedno onesnaženo s Pb, Cd in Zn (Ribarič Lasnik in sod., 2002; Podgorelec, 2007; Pokorny in sod., 2009; Regvar in sod., 2009; Al Sayegh Petkovšek in Pokorny, 2013).

Drugo raziskovalno območje je Šaleška dolina (severni del osrednje Slovenije), ki je izpostavljeno izpustom iz največjega termoeenergetskega objekta v Sloveniji (Termoelektrarna Šoštanj (TEŠ)). Pred postavitvijo čistilnih naprav so se letne emisije žveplovega dioksida gibale v intervalu od 123.382 t (1983) do 80.516 t (1995), emisije prahu pa od 3.151 t (1980) do 8.121 t (1993). Po postavitvi čistilnih naprav v letih 1995 in 2000 so se emisije SO₂ in prahu bistveno zmanjšale; v letu 2010 je TEŠ v zrak izpustila 4.039 t SO₂ in 148 t prahu (Al Sayegh Petkovšek, 2013). Poleg plinastih onesnažil je bilo po nekaterih ocenah v obdobju 1980 – 2006 v zrak emitiranih 22,7 t Pb, 0,26 t Cd, 5,1 t As in 299 t Zn letno (Pokorny, 2003; Poličnik, 2008). Večina izpuščenih kovin se je kopičila v tleh in organizmih (Kugonič in Stropnik, 2001; Pokorny, 2003, 2006; Al Sayegh Petkovšek, 2008; Poličnik in sod., 2008; Vr-

bič Kugonič, 2009; Al Sayegh Petkovšek in sod., 2010; Al Sayegh Petkovšek in Pokorny, 2013). Raziskovalno lokacijo smo izbrali na območju Velikega Vrha, ki je v neposredni bližini TEŠ in je z izpusti najbolj obremenjen predel Šaleške doline (Svetina, 1999; Kugonič in Stropnik, 2001; Pokorny, 2003; Al Sayegh Petkovšek in sod., 2008; Al Sayegh Petkovšek, 2008, 2013).

Ob regijski cesti Velenje – Celje smo na območju Črnove izbrali lokacijo ob cesti, kjer poteka intenziven promet že nekaj desetletij. Lokacijo smo izbrali na podlagi izsledkov raziskave (Kopušar in sod., 2007), kjer je bilo ugotovljeno, da v talnih vzorcih, na različnih razdaljah od roba cestišča, obstajajo onesnažila kot posledica emisij iz prometa.

Referenčno, neonesnaženo območje smo izbrali v krajinskem parku Logarska dolina, kjer ni znanih velikih virov kovin (ARSO, 2013). Logarska dolina leži v Kamniško-Savinjskih Alpah, raziskovalna lokacija pa v osrednjem delu doline (Polanc).

2.2 Vzorčenje

2.2 Sampling procedure

Vzorčenje tal smo opravili v jesenskem obdobju 2011 v skladu z metodo vzorčenja tal, akreditirano pri Slovenski akreditaciji, reg. št. LP-018, ki je v skladu s predpisanimi standardi ISO/DIS 1031-1-6 v okviru Pravilnika o obratovalnem monitoringu pri vnosu nevarnih snovi in rastlinskih hranil v tla (Ur. l. RS, št. 55/97). Na posameznih raziskovalnih območjih smo izbrali po tri vzorčna mesta na ekstenzivnih travnikih (označeno s števkami 1, 2 in 3). Tla na območju Žerjava in Črnove smo vzorčili na dveh globinah (0–6 cm in 6–12 cm), na drugih območjih (Logarska dolina, Veliki Vrh) pa v globini od 0 cm do 10 cm.

Na izbranih lokacijah za analizo tal oziroma v neposredni bližini smo vzorčili deževnike v spomladanskem in poletnem obdobju 2012. Na vsaki lokaciji smo vzeli dva do tri vzorce tal površine 50 x 50 cm in globine 25 cm oziroma plitveje, če je bila globina tal manjša. Na terenu smo vzorce pregledali, ročno pobrali posamezne deževnike in jih za vsako lokacijo združili v en skupen vzorec. V laboratoriju smo deževnike nato sprali z destilirano vodo in jih določili z uporabo ustreznih ključev (Mršič, 1997). Po opravljeni vrstni določitvi smo deževnike »stradali« teden dni v hladilniku in jih večkrat sprali z destilirano vodo, da so se odstranili izločki.

2.3 Kemijske metode

2.3 Chemical analyses

Odvzete talne vzorce smo pripravili po predpisanim mednarodnem standardu ISO 11464. Določitev

pH smo opravili s pH-metrom s stekleno elektrodo v suspenziji tal v vodi in v raztopini 1 mol/l kalijevega klorida po metodi ISO 10390. Sveže vzorce tal smo posušili na temperaturi do 35°C, homogenizirali in presejali skozi plastično sito, velikosti por 2 mm. Tkiva deževnikov smo homogenizirali z visokofrekvenčnim mlinčkom s keramičnim nožem (Büchi-Mixer B-400). Vzorce smo nato razkrojili v mikrovalovni napravi (Milestone Ethos Plus; masa vzorca okoli 0,5 g; reagent: 10 ml ultračiste HNO₃ z dodatkom KMnO₄; T_{max} = 180 °C). V vzorcih tal in deževnikov smo izmerili vsebnosti As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb in Zn z metodo induktivno sklopljene plazme z masnospektrometrično detekcijo (ICP-MS; Hewlett Packard) in vsebnosti Hg s hidridno tehniko na atomskem absorpcijskem spektrometru (Perkin Elmer SIMAA 6000). Vsi vzorci so bili analizirani v laboratoriju ERICO d.o.o. Pri analizah smo uporabili standardne referenčne materiale za tla (NIST SRM 2711, *Montana Soil*) in za živalska tkiva (IAEA 452).

2.4 Statistične metode

2.4 Statistical analyses

Statistične analize vsebnosti kovin smo opravili s pomočjo programskega paketa *Statistica for Windows 7.1* (STATSOFT 2006). Za vzorce, v katerih so bile vsebnosti pod mejo določljivosti analitske metode, smo pri izračunu upoštevali polovično vrednost meje določljivosti. Soodvisnost med vsebnostjo kovin v tleh in deževnikih smo ugotavljali z izračunom *Spearmanovega korelacijskega koeficienta rangov* (R). Vsebnosti kovin v deževnikih imajo logaritemsko porazdelitev, zato smo za statistične primerjave uporabili statistične neparometrične metode. Razlike v vsebnosti kovin v tleh, vzorčenih na različnih raziskovalnih območjih, smo ugotavljali z uporabo Kruskal-Wallis ANOVA-testa. Z izračunom *biokoncentracijskega faktorja* (BCF), ki podaja razmerje med vsebnostjo kovin v deževnikih in v tleh, smo ocenili kopičenje posameznih kovin, ki se pojavi, ko je BCF > 1 (Kennette in sod., 2002). Kot statistično značilne smo privzeli rezultate, če je bila velikost statističnega tveganja $p < 0,05$. Vse prikazane vsebnosti kovin so podane na suho težo vzorcev.

3 REZULTATI IN RAZPRAVA

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Vsebnosti kovin v talnih vzorcih

3.1 Content of trace elements in soil samples

V preglednici 1 prikazujemo vsebnosti kovin v talnih vzorcih, v katerih smo vzorčili tudi deževnike. Na dveh območjih (Žerjav in Črnova) smo vzorčili tla na dveh globinah. Prikazane so vsebnosti kovin v obeh

globinah in izračunano povprečje, ki smo ga v nadaljevanju uporabili za izračun biokoncentracijskega faktorja in za ugotovitev soodvisnosti med vsebnostjo kovin v tleh in v deževnikih. Vsebnosti kovin smo primerjali z zakonsko dopustnimi vsebnostmi (Ur. l. RS, št. 68/1996) in referenčnimi podatki (Kabata Pendias, 2001). *Mejna imisijska vrednost* (MIV) pomeni gostoto posamezne nevarne snovi v tleh, pri kateri so učinki ali vplivi na zdravje človeka ali okolja še sprejemljivi, pri *opozorilni imisijski vrednosti* (OIV) obstaja verjetnost škodljivih učinkov ali vplivov na zdravje človeka ali okolja pri določenih vrstah rabe tal, *kritična imisijska vrednost* (KIV) pa pomeni določeno koncentracijo nevarnih snovi, pri katerih tla štejejo za onesnažena; tako onesnažena tla niso primerna za pridelavo rastlin, namenjenih prehrani ljudi in živali, in za zadrževanje ali filtriranje padavinske vode (Ur. l. RS, št. 68/1996).

Največje vsebnosti kovin so bile izmerjene v talnih vzorcih iz Žerjava, kjer so vsebnosti Pb, Cd, As in Zn prekoračevale kritično imisijsko vrednost (KIV) za tla v obeh globinah (preglednica 1). Tla so bila najbolj one-

snažena s Pb, kjer so vsebnosti Pb v zgornjem sloju tal (0-6 cm) prekoračevale kritično imisijsko vrednost za tla od 25 do 52-krat, v spodnjem sloju tal (6-12 cm) pa od 5 do 18-krat. Izmerjene vsebnosti Pb so tudi bistveno večje od referenčnih vrednosti za Pb, ki se gibljejo med 1,5 mg/kg in 70 mg/kg (Kabata Pendias, 2001). Vsebnosti Cd v zgornjem sloju tal so prekoračevale KIV od 6 do 7-krat, v spodnjem sloju tal pa od 2 do 6-krat. Tudi izmerjene vsebnosti Cd so bistveno večje od referenčnih vsebnosti za Cd, ki se gibljejo med 0,08 mg/kg in 1,61 mg/kg. (Kabata Pendias, 2001). Vsebnosti As prekoračujejo KIV za tla od 2 do 3-krat (zgornji sloj tal) oziroma do 2-krat (spodnji sloj tal). Vse izmerjene vsebnosti so večje od referenčnih vsebnosti As v tleh, ki nihajo med 0,2 mg/kg in 25 mg/kg (Kabata Pendias, 2001). Vsebnosti Zn v analiziranih talnih vzorcih so prekoračevale KIV za Zn od 2 do 3-krat (zgornji sloj tal) oziroma do 2-krat (spodnji sloj tal) in so bile večje od referenčnih vrednosti za Zn (9 mg/kg do 326 mg/kg) (Kabata Pendias, 2001). Opozorilne vsebnosti (OIV) za tla so bile prekoračene za Mo (vzorcih, odvzetih na

Preglednica 1: Vsebnosti kovin (mg/kg suhe snovi) v talnih vzorcih, vzorčenih na izbranih raziskovalnih območjih

Table 1: Metal levels (mg/kg dry matter) in soil samples, sampled in selected study areas

	Pb	As	Cu	Zn	Cd	Co	Cr	Mo	Ni	Hg
MIV*	85	20	60	200	1	20	100	10	50	0,8
OIV	100	30	100	300	2	90	150	40	70	2
KIV	530	55	300	720	12	240	380	200	210	10
lokacija	Žerjav (pH = 7,2)									
Žerjav 1: 0-6 cm	19.732	189	34,5	2.327	71,5	5,05	25,2	30,9	29,4	1,06
Žerjav 1: 6-12 cm	2.882	102	17,1	849	30,9	3,96	19,4	20,0	24,0	0,32
Žerjav 1: povprečje	11.307	145	25,8	1.588	51,2	4,50	22,3	25,4	26,7	0,69
Žerjav 2: 0-6 cm	27.826	116	33,3	1.590	83,4	4,42	25,7	33,2	29,0	0,87
Žerjav 2: 6-12 cm	9.459	111	28,4	1.352	68,4	4,84	22,8	25,1	31,5	0,64
Žerjav 2: povprečje	18.642	113	30,8	1.771	75,9	4,63	24,2	29,1	30,2	0,75
Žerjav 3: 0-6 cm	13.370	155	35,6	2.129	86,0	6,64	26,3	25,4	22,0	0,97
Žerjav 3: 6-12 cm	3.040	59,6	20,7	766	30,7	5,61	23,6	11,7	15,9	< 0,10
Žerjav 3: povprečje	8.205	107	28,1	1.447	58,3	6,12	24,9	18,5	16,8	0,51
	Veliki Vrh (pH = 6,9)									
Veliki Vrh 1: 0-10 cm	22,5	5,00	22,2	196	1,28	9,90	64,6	< 1,7	46,0	0,21
Veliki Vrh 2: 0-10 cm	45,4	5,30	19,6	158	1,32	4,80	32,0	< 1,7	19,1	0,38
	Črnova (pH = 7,4)									
Črnova 1: 0-6 cm	47,7	8,60	29,3	125	0,80	8,90	64,0	0,8	31,0	< 0,10
Črnova 1: 6-12 cm	54,8	9,90	26,0	138	0,90	9,70	64,1	2,10	32,6	< 0,10
Črnova 1: povprečje	51,2	9,25	27,6	131	0,85	9,30	64,0	1,45	31,8	< 0,10
Črnova 2: 0-6 cm	40,3	8,50	22,2	106	0,70	8,40	56,7	1,00	27,9	< 0,10
Črnova 2: 6-12 cm	37,5	8,80	33,3	96,0	< 0,67	8,40	57,3	3,90	28,0	< 0,10
Črnova 2: povprečje	38,9	8,65	27,7	101	0,51	8,40	57,0	2,45	26,4	< 0,10
Črnova 3: 0-6 cm	33,3	9,90	27,6	101	< 0,67	13,3	81,1	0,80	47,1	< 0,10
Črnova 3: 6-12 cm	34,7	10,2	24,9	106	< 0,67	16,0	82,7	0,70	56,8	< 0,10
Črnova 3: povprečje	34,0	10,1	26,2	103	< 0,67	14,6	81,9	0,75	51,8	< 0,10
	Logarska dolina (pH = 7,4)									
Logarska d. 1: 0-10 cm	26,2	9,00	13,6	63,2	0,44	6,1	32,3	1,30	15,5	< 0,10
Logarska d. 2: 0-10 cm	23,0	8,90	13,3	60,4	0,44	6,1	31,0	1,30	15,3	< 0,10
Logarska d. 3: 0-10 cm	22,7	7,80	12,2	58,1	0,42	5,3	26,9	1,20	13,5	< 0,10

Opombe: * MIV: mejna imisijska vrednost; OIV: opozorilna imisijska vrednost; KIV: kritična imisijska vrednost (Ur. l. RS, št. 68/1996).

Notes: * legislation limits defined by Slovenian legislation (Official Gazette of RS, No. 68/1996).

obeh globinah) in Hg (le zgornji sloj tal). Povzamemo torej lahko, da so analizirana tla v Žerjavu onesnažena (prekoračena KIV) s Pb, Cd, As in Zn ter obremenjena z Mo in Hg (prekoračena OIV).

V drugih talnih vzorcih so bile povečane vsebnosti kovin določene le v posameznih talnih vzorcih. V talnih vzorcih s Črnove je bila presežena MIV za nikelj (Ni) (Črnova 3: 6-12 cm), na Velikem Vrhju pa MIV za Cd (Veliki Vrh 1 in 2). V vseh drugih talnih vzorcih so bile izmerjene vsebnosti kovin nižje od zakonsko dopustnih in primerljive z referenčnimi vsebnostmi za posamezne kovine. Le vsebnosti kroma (Cr) v talnih vzorcih s Črnove so bile večje od svetovnega povprečja (54 mg/kg) (Kabata Pendias, 2001) in hkrati največje med vsemi izmerjenimi vsebnostmi Cr v talnih vzorcih z različnih območij. V talnih vzorcih s Črnove so bile izmerjene tudi relativno največje vsebnosti niklja (Ni) in kobalta (Co), vendar niso prekoračevale referenčnih vrednosti za ti dve kovini (Kabata Pendias, 2001). Največje vsebnosti vseh ostalih kovin pa so bile izmerjene v talnih vzorcih iz Žerjava.

Preglednica 2: Statistično značilne razlike med kovinami, določenimi v talnih vzorcih s posameznih območij

	Pb	As	Cu	Zn	Cd	Co	Cr	Mo	Ni	Hg
Žerjav : Logarska d.	***	**	**	***	*	ns	ns	**	ns	*
Žerjav : Črnova	ns	ns	ns	ns	**	*	*	*	ns	*
Črnova : Logarska d.	ns	ns	*	ns	ns	*	*	ns	**	ns

Opombe: * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$, ns: statistično neznačilno.

Note: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$, ns: statistically non-significant.

Preglednica 3: Vsebnosti Pb, As, Cu, Zn in Cd (mg/kg) v deževnikih, vzorčenih na različnih raziskovalnih območjih

	Pb	As	Cu	Zn	Cd
Žerjav 1	15.708	105	35,7	1.754	109,94
Žerjav 2	19.444	122	42,1	2.023	137,43
Žerjav 3	23.058	140	42,1	2.315	152,63
povprečje*	19.403 ± 3.675	122 ± 17,5	40,0 ± 3,72	2.031 ± 281	133 ± 21,6
Veliki Vrh 1	26,9	7,02	16,9	509	15,8
Veliki Vrh 2	31,0	5,85	13,4	684	11,1
Veliki Vrh 3	10,5	7,60	16,5	1.187	24,6
povprečje	22,8 ± 10,8	6,82 ± 0,89	15,6 ± 1,90	793 ± 352	17,1 ± 6,83
Črnova 1	23,4	6,43	19,3	418	12,3
Črnova 2	26,3	7,60	21,1	486	8,77
Črnova 3	15,2	4,97	14,6	318	9,94
povprečje	21,6 ± 5,80	6,33 ± 1,32	18,3 ± 3,32	407 ± 84,5	10,3 ± 1,79
Logarska dolina 1	8,19	7,60	13,4	231	7,60
Logarska dolina 2	24,6	11,7	25,7	330	8,19
Logarska dolina 3	5,85	6,43	11,1	215	9,94
povprečje	12,9 ± 10,2	8,58 ± 2,77	16,8 ± 7,85	259 ± 62,3	8,58 ± 1,22

Opombe: *: $\bar{a} \pm SD$ (standardna deviacija)

Note: *: $\bar{a} \pm SD$ (mean value + standard deviation)

Vsebnosti kovin v talnih vzorcih s posameznih območij smo tudi statistično analizirali. V primerjavi nismo upoštevali podatkov z Velikega Vrha zaradi premajhnega vzorca. Statistično značilne razlike za posamezne kovine prikazujemo v preglednici 2, najbolj pa se razlikujeta najbolj onesnažena (Zgornja Mežiška dolina, Žerjav) in referenčna lokacija (Logarska dolina, Polanc).

3.2 Privzem kovin v deževnike

3.2 Metal accumulation in earthworms

3.2.1 Vsebnosti kovin v deževnikih

3.2.1 Metal levels in earthworms

V vzorcih tal smo identificirali naslednje vrste deževnikov: *Aporrectodea caliginosa* (njivski deževnik), *Aporrectodea rosea* (rožnati deževnik), *Aporrectodea smaragdina* (smaragdni deževnik), *Dendrobaena byblica* (biblijski deževnik), *Dendrobaena octaedra* (osmerorobi deževnik), *Eisenia fetida* (smrdljivi deževnik), *Lumbricus rubellus* (rdeči deževnik) in *Octodrilus complanatus* (ploski deževnik).

Table 2: Significance of differences in metal levels, determined in soil samples collected at different locations

Table 3: Pb, As, Cu, Zn and Cd (mg/kg) levels in earthworms, sampled at different study areas

V preglednicah 3 in 4 prikazujemo vsebnosti kovin v skupnem vzorcu deževnikov iz posameznih talnih vzorcev in izračunana povprečja za posamezne lokacije. Največje vsebnosti vseh kovin so bile izmerjene v deževnikih iz Žerjava, najmanjše pa v deževnikih z referenčne lokacija (Logarska dolina). Le vsebnosti As z referenčne lokacije so bile večje od vsebnosti, izmerjenih v Črnovi in na Velikem Vrhu; vsebnosti Hg pa izenačene z vsebnostmi Hg, ki smo jih določili v deževnikih z Velikega Vrha. Poudariti velja, da pH tal na sprejem kovin v deževnike iz različnih območij ni bistveno vplival, saj so bile vrednosti pH primerljive (preglednica 1).

Določene vsebnosti kovin smo primerjali s podatki iz drugih raziskav, ki so bile opravljene na različno onesnaženih območjih. Iz primerjave je razvidno, da so vsebnosti Pb v deževnikih iz Žerjava za okoli 7-krat večje od največje izmerjene vrednosti; glej preglednico 5 (Holmstrup in sod., 2011). V vplivnem območju topilnice svinca in cinka na jugu Poljske so se namreč vsebnosti Pb v osmerorobih deževnikih (*Dendrobaena octaedra*) nahajale med 1.743 mg/kg in 2.856 mg/kg (Holmstrup in sod., 2011). Velja poudariti, da so bile tudi vsebnosti Pb v tleh značilno manjše od vsebnosti, izmerjenih v Žerjavu. Interval izmerjenih vsebnosti Pb v tleh v Žerjavu je nihal med 15.707 mg/kg in 23.058 mg/kg; interval v izbranih talnih vzorcih iz vplivnega območja topilnice na Poljskem pa med 1.969 mg/kg in 2.237 mg/kg. Določene so bile zelo velike vsebnosti Pb (13.042 mg/kg) v deževnikih iz okolice zapuščenih rudnikov (Morgan in Morgan, 1988), vendar so le-te za 1,5-krat manjše od vsebnosti Pb, ki smo jih izme-

rili v Žerjavu. V nasprotju s Pb so bile vsebnosti Zn v deževnikih iz Žerjava primerljive z največjimi izmerjenimi vsebnostmi v deževnikih iz vplivnega območja topilnice svinca in cinka na severu Francije (Dai in sod., 2004). Tako iz naših podatkov kot tudi drugih prikazanih raziskav je razvidno (Morgan in Morgan, 1988, 1992; Dai in sod., 2004; Holmstrup in sod., 2011), da območja okoli topilnic in rudnikov svinca ter cinka sodijo med najbolj s kovinami onesnažena območja, kar se kaže tudi v zelo velikih izmerjenih vsebnostih Pb in Zn v deževnikih iz Žerjava.

Vsebnosti Pb in Zn v deževnikih z Velikega Vrha in iz Črnove so primerljive z drugimi s kovinami obremenjenimi območji, vendar praviloma ne dosegajo največjih poznanih vrednosti (preglednica 5). Vsebnosti Cd, določene v deževnikih iz Žerjava, so primerljive z vplivnim območjem topilnice v severni Franciji (Dai in sod., 2004) in na jugu Poljske (Holmstrup in sod., 2011) ter nižje od izmerjene vsebnosti v njivskih deževnikih (*Aporrectodea caliginosa*) iz tal onesnažene delte reke Ren (Hobbelen in sod., 2006). Tudi največje izmerjene vsebnosti Cu (Žerjav) v pričujoči raziskavi so nižje od izmerjenih na najbolj onesnaženih območjih (Kennette in sod., 2002, Hobbelen in sod., 2006). V deževnikih z Velikega Vrha so bile vsebnosti Zn primerljive z onesnaženimi območji (Hendriks in sod., 1995; Kennette in sod., 2002, Roodbergen in sod., 2008, Holmstrup in sod., 2011), medtem ko so vsebnosti Zn v deževnikih iz Črnove primerljive z območji, ki so manj obremenjena z Zn (Nei in sod., 2009; Al Sayegh Petkovšek in sod., 2010).

Preglednica 4: Vsebnosti Co, Cr, Mo, Ni in Hg (mg/kg) v deževnikih, vzorčenih na različnih raziskovalnih območjih

	Co	Cr	Mo	Ni	Hg
Žerjav 1	9,94	51,5	18,7	26,9	1,23
Žerjav 2	11,7	59,6	21,0	32,2	1,46
Žerjav 3	13,4	63,2	23,4	35,1	1,35
povprečje*	11,7 ± 1,75	58,1 ± 6,00	21,1 ± 2,34	31,4 ± 4,14	1,35 ± 0,11
Veliki Vrh 1	7,02	22,8	1,29	18,7	0,53
Veliki Vrh 2	5,20	11,1	1,23	10,5	0,64
Veliki Vrh 3	4,68	9,36	1,70	8,19	0,64
povprečje	5,63 ± 1,23	14,4 ± 7,31	1,41 ± 0,25	12,5 ± 5,52	0,60 ± 0,06
Črnova 1	5,50	35,1	1,11	15,2	0,53
Črnova 2	7,02	46,2	1,17	20,5	0,35
Črnova 3	4,15	20,5	0,88	11,7	0,35
povprečje	5,55 ± 1,43	33,9 ± 12,9	1,05 ± 0,15	15,8 ± 4,41	0,41 ± 0,10
Logarska dolina 1	3,27	8,19	1,11	6,43	0,53
Logarska dolina 2	6,43	21,0	1,40	13,4	1,05
Logarska dolina 3	1,99	6,43	0,94	4,15	0,41
povprečje	3,90 ± 2,28	11,9 ± 7,98	1,15 ± 0,23	8,01 ± 4,85	0,66 ± 0,34

Opombe: *: $\bar{a} \pm SD$ (standardna deviacija)

Note: *: $\bar{a} \pm SD$ (mean value + standard deviation)

Table 4: Co, Cr, Mo, Ni and Hg (mg/kg) levels in earthworms, sampled at different study areas

Preglednica 5: Prikaz vsebnosti izbranih kovin (mg/kg suhe teže) v različnih vrstah deževnikov, vzorčenih na različno onesnaženih območjih

Table 5: Review of levels of selected heavy metals (mg/kg dry weight) in earthworms species sampled in differently polluted areas

vrsta deževnika	opis območja	Pb	Cd	Cu	Zn	Mn	Ni	referenca
<i>Aporrectodea caliginosa</i> <i>Lumbricus terrestris</i>	okolica rudnika svinca in cinka, Wales	1.930 ^a	344	20	- ^c 2.290	-	-	Morgan in Morgan, 1988
<i>Lumbricus rubellus</i>	zmerno do močno onesnaženo poplavno območje reke Ren	9,50-18,0 ^b	25,0-39,0	20,0-31,0	900-1.100	77,0-130	3,90-6,60	Hendriks in sod., 1995
<i>Lumbricus rubellus</i>	različno onesnažena mestna tla	12,0-21,0	32,0-38,0	32,0-30,0	800-1.200	100-140	5,70-9,40	Kennette in sod., 2002
<i>Aporrectodea caliginosa</i>	onesnažena tla, vplivno območje topilnice Pb in Zn, S Francija	0,6-37,3	-	8,0-82,9	166-754	-	-	Dai in sod., 2004
<i>Lumbricus rubellus</i>	onesnažena poplavna tla delte rek Ren in Meuse	1,90-182,8	11,6-102,9	17,9-35,9	556-3.381	-	-	Hobbelen in sod., 2006
<i>Lumbricus rubellus</i>	rahlo onesnažena tla (Blokland, Nizozemska)	0,50-37,9	7,70-26,3	16,0-37,6	667,0-2.654	-	-	Roodbergen in sod., 2008
<i>Aporrectodea caliginosa</i>	referenčna lokacija (Zeevang, Nizozemska)	-	48,1-160	22,2-73,3	954-1.871	-	-	Al Sayegh Petkovšek in sod., 2009
združen vzorec	pehotna strelišča Slovenske vojske, Slovenija	17,4-105,8	2,11-6,32	11,2-25,5	320,9-779,4	-	0,73-8,73	
združen vzorec	referenčna lokacija (osrednja Slovenija, Lindek)	2,20-15,8	1,65-1,61	6,68-11,6	217,2-650,5	-	0,75-7,59	
združen vzorec	vplivno območje naftne industrije	4,04-100	0,38-3,44	2,59-8,82	32,0-78,8	-	0,78-7,06	
<i>Aporrectodea caliginosa</i>		2,21	3,25	2,60	34,7	-	1,73	
<i>Aporrectodea rosea</i>		2,66 ± 0,40 ^d	2,54 ± 0,19	7,55 ± 0,77	509 ± 49	-	-	
<i>Dendrobaena octaedra</i>		8,13 ± 0,62	1,99 ± 0,03	7,43 ± 0,51	492 ± 18	-	-	
<i>Lumbricus rubellus</i>		4,69 ± 0,25	1,33 ± 0,03	4,62 ± 0,19	343 ± 11	-	-	Nei in sod., 2009
<i>Lumbricus terrestris</i>		2,75 ± 0,18	2,92 ± 0,09	2,75 ± 0,18	319 ± 4,8	-	-	
<i>Lubricidae juveniles</i>		1,72 ± 0,14	1,62 ± 0,06	7,55 ± 0,77	510 ± 13	-	-	
<i>Dendrobaena octaedra</i>	onesnažena tla v okolici topilnice Pb in Zn na jugu Poljske	2,37 ± 9,15	1,92 ± 0,002	1,76 ± 0,10	508 ± 24	-	-	Holmsrup in sod., 2011
		1.743-2.856	121-182	9,8-12,2	798-1.021	-	0,7-0,9	

Opombe: ^a: maksimalna vrednost; ^b: prikazan je interval od minimalnih do maksimalnih vsebnosti kovin; ^c: ni podatka; ^d: $\bar{x} \pm SD$ (povprečna vsebnost + standardna deviacija)
Notes: ^a: maximal value; ^b: data shown are minimal and maximal values; ^c: no data; ^d: $\bar{x} \pm SD$ (mean value + standard deviation)

3.2.2 Soodvisnost med vsebnostjo kovin v tleh in v deževnikih

3.2.2 Correlation between metal levels in soil and earthworms

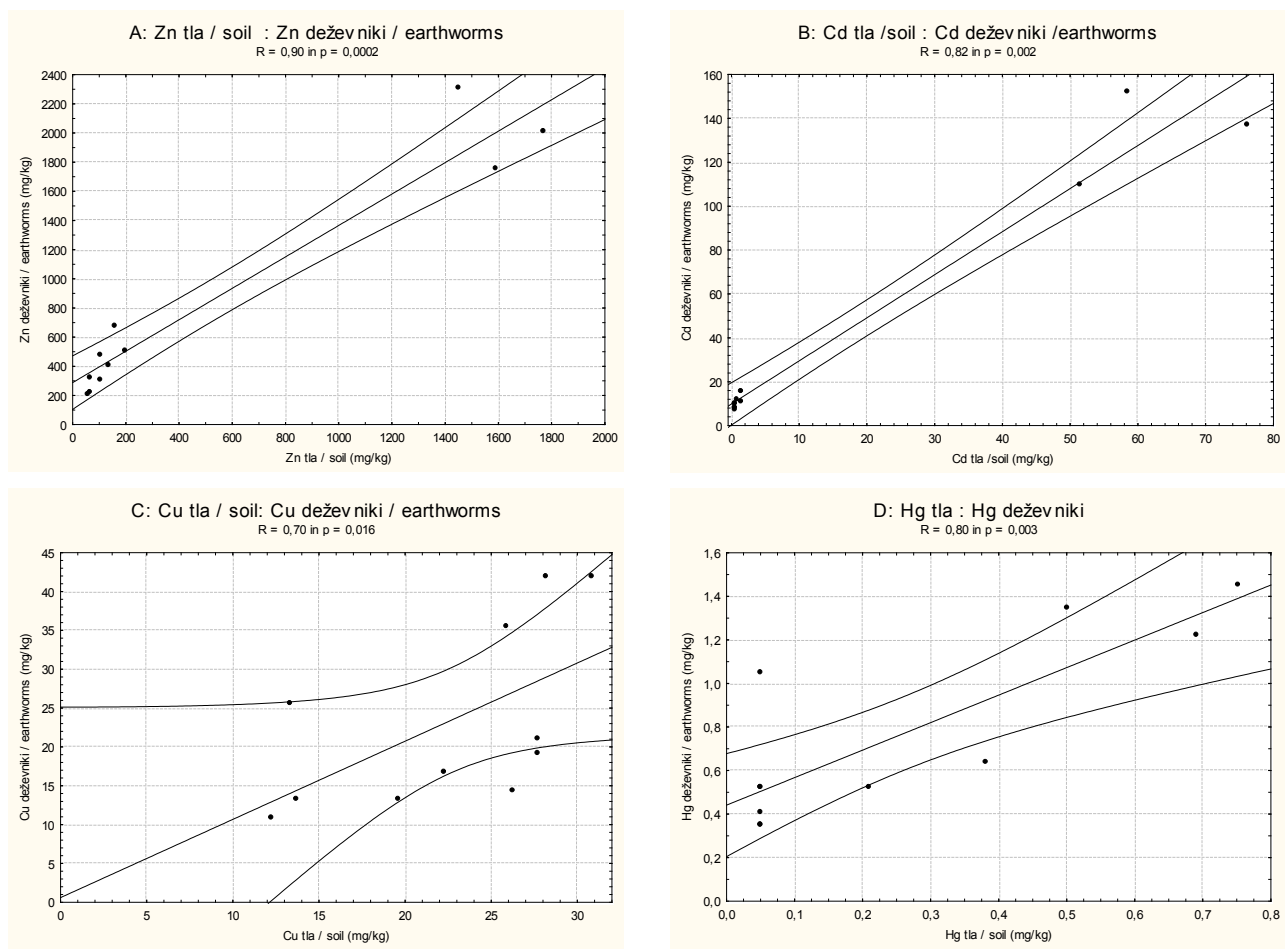
V luči preverjanja hipoteze, da so deževniki primerne kazalniki onesnaženosti tal, smo analizirali soodvisnost med vsebnostmi kovin v tleh in v deževnikih. Ugotovili smo, da obstaja korelacija za Zn ($R = 0,90$; $p = 0,0002$), Cd ($R = 0,82$; $p = 0,002$), Cu ($R = 0,70$; $p = 0,016$), Pb ($R = 0,67$; $p = 0,023$), Hg ($R = 0,80$; $p = 0,03$) in Mo ($R = 0,66$; $p = 0,04$) (slika 1). Soodvisnosti nismo potrdili za As, Co, Cr in Ni. Naše ugotovitve, da obstaja korelacija med vsebnostjo nekaterih težkih kovin v tleh in v deževnikih, se ujema z ugotovitvami drugih raziskav, kjer so ugotovili soodvisnost za Pb, Cu, Cd in Zn (Kennette in sod., 2002; Dai in sod., 2004; Ticher, 2009; Govindarajan in sod., 2010). Zaključimo lahko, da so deževniki primerni akumulacijski bioindikatorji onesnaženosti tal z Zn, Cd, Cu, Pb, Hg in Mo.

3.2.3 Bioakumulacija kovin v deževnikih

3.2.3 Metal accumulation in earthworms

Sposobnost deževnikov, da sprejemajo kovine iz tal v svoj organizem, smo ugotavljali z izračunom biokon-

centracijskega faktorja (BCF). Glede na vse izračunane BCF deževniki najbolj učinkovito sprejemajo Cd, Hg in Zn. Za omenjene elemente je bil BCF na vseh lokacijah večji od 1. Enako je ugotovila tudi Tischer (2009), kjer so bili BCF za Cd in Zn večji od ena na vseh analiziranih lokacijah (84). Še zlasti veliki so bili izračunani BCF za Cd v iglastih gozdovih ($BCF = 64$). Če upoštevamo povprečja vseh izračunanih BCF, je vrstni red sposobnosti kopičenja kovin, ugotovljen v naši raziskavi, naslednji: $Cd > Hg > Zn > Cu > Pb, Mo$. Izračunani BCF so v naslednjih intervalih od najmanjše do največje vrednosti: Cd (1,81 – 29,2), Hg (1,68 – 21,0), Zn (1,10 – 5,57), Co (0,38 – 2,53), Cu (0,69 – 1,93), As (0,70 – 1,93), Pb (0,25 – 2,81), Cr (0,24 – 2,57), Mo (0,77 – 1,52) in Ni (0,23 – 2,09) (preglednica 6). Največji BCF je bil določen za Cd, deževniki z lokacije Črnova 3 so imeli skoraj 30-krat večjo vsebnost Cd v primerjavi s tlemi. Drug element, kjer smo ugotovili veliko sposobnost kopičenja v deževnikih, je Hg. Največji BCF za Hg je bil ugotovljen v deževnikih iz vzorca Logarska dolina 2 (preglednica 5). Tu velja opozoriti, da smo pri izračunu korelacije za Hg med tlemi in deževniki upoštevali za tla polovično vrednost meje določljivosti analitske metode. Če bi bila ta vrednost izenačena z mejo določljivosti, bi bili BCF



Slika 1: Soodvisnost med vsebnostjo Zn, Cd, Cu in Hg v tleh in v deževnikih

Fig. 1: Correlations between Zn, Cd, Cu and Hg levels in soil and earthworms

Preglednica 6: Primerjava BCF faktorjev za izbrane kovine v deževnikih iz posameznih raziskovalnih območij

	Pb	As	Cu	Zn	Cd	Co	Cr	Mo	Ni	Hg
Žerjav 1	1,39	0,72	1,38	1,10	2,15	2,21	2,31	2,31	2,31	1,78
Žerjav 2	1,04	1,08	1,37	1,14	1,81	2,53	2,46	2,46	2,46	1,95
Žerjav 3	2,81	1,31	1,50	1,60	2,62	2,20	2,57	2,57	2,57	2,70
Veliki Vrh 1	1,20	1,40	0,76	2,60	12,3	0,71	0,35	0,35	0,35	2,52
Veliki Vrh 2	0,68	1,10	0,69	4,33	8,42	1,08	0,35	0,35	0,35	1,68
Črnova 1	0,46	0,70	0,70	3,20	14,4	0,59	0,55	0,55	0,55	10,6
Črnova 2	0,68	0,88	0,76	4,81	17,2	0,84	0,81	0,81	0,81	7,00
Črnova 3	0,45	0,49	0,56	3,09	29,2	0,28	0,25	0,25	0,25	7,00
Logarska dolina 1	0,31	0,84	0,99	3,66	17,3	0,54	0,25	0,25	0,25	10,6
Logarska dolina 2	1,07	1,31	1,93	5,47	18,6	1,05	0,68	0,68	0,68	21,0
Logarska dolina 3	0,26	0,82	0,91	3,70	23,7	0,38	0,24	0,24	0,24	8,20

Opomba: S krepkimi števkami smo označili BCF, ki so bili večji od 1.

Note: The BCF above 1 are bolded.

za območje Črnove in Logarske doline nekoliko nižji in bi znašali med 3,5 in 10,5.

Prikazani rezultati so primerljivi tudi z drugim raziskavami, kjer so ugotovili, da se Zn, Cd, Cu in Pb kopičijo v deževnikih (Kennette in sod., 2002, Nei in sod., 2009; Hirano in Tamae, 2011). Izračunani BCF za Cd in Zn iz literature so bili med 9 in 188 (Cd) oziroma 2,8 in 8,3 (Zn) (Elliot, 1997, Nei in sod., 2009). V sklopu pričujoče raziskave smo ugotovili tudi, da so deževniki z najbolj onesnaženega območja (Žerjav) akumulirali vse analizirane kovine in ne samo Cd, Zn in Hg, za katere je bila akumulacija ugotovljena na vseh lokacijah oziroma za vse vzorce deževnikov. BCF za omenjene kovine (Cd, Zn in Hg) so bili najmanjši v najbolj onesnaženih tleh. Slednje se v primeru Zn ujema z raziskavo, opravljeno za deževnike iz različno onesnaženih tal, kjer so ugotovili, da je bila akumulacija Zn v deževnikih večja v tleh z manjšimi vsebnostmi tega elementa (Holmstrup in sod., 2011). Slednje mnogi avtorji (Morgan in Morgan, 1988; Hopkin, 1989; Spurgeon in Hopkin, 1999; Andre, 2009; Holmstrup in sod., 2011) povezujejo s tem, da je Zn esencalen element, za katerega je zaželeno, da ima relativno konstantno koncentracijo v organizmu deževnikov, ki se vzdržujejo z regulacijskimi mehanizmi teh organizmov.

4 ZAKLJUČKI

4 CONCLUSIONS

Na podlagi določenih vsebnosti kovin v deževnikih in v pripadajočih tleh, ki smo jih vzorčili na štirih raziskovalnih območjih, in primerjav z različnimi evropskimi raziskavami, lahko zaključimo:

Največje vsebnosti kovin so bile določene v dežev-

Table 6: Comparison of BCF for selected metals from earthworms, sampled at different study areas

nikov iz najbolj onesnaženega območja (Zgornja Mežiška dolina, Žerjav), najmanjše pa praviloma v deževnikih z referenčne lokacije (Logarska dolina, Polanc). V deževnikih iz Žerjava smo izmerili vsebnosti Pb, ki presegajo doslej poznane vsebnosti v evropskem prostoru. Vsebnosti Zn v deževnikih, iz istega raziskovalnega območja, so bile primerljive z največjimi poznanimi literaturnimi vrednostmi. Slednje kaže na veliko obremenjenost območja Žerjava s Pb in Zn. Vsebnosti Cu in Cd v deževnikih iz Žerjava so primerljive z onesnaženimi območji, vendar ne dosegajo maksimalnih vrednosti, določenih v drugih evropskih raziskavah.

V vseh analiziranih deževnikih so se kopičili Cd, Hg in Zn. BCF-faktorji za omenjene kovine so se nahajali med 1,18 – 29,2 (Cd), 1,68 – 21,0 (Hg) in med 1,10 – 5,57 (Zn). V deževnikih iz Žerjava so se kopičile tudi vse druge analizirane kovine, v deževnikih iz ostalih raziskovalnih območij pa Pb, As in Co v posamičnih primerih oziroma lokacijah. Če upoštevamo povprečja vseh izračunanih BCF, je vrstni red sposobnosti kopičenja kovin v deževnike, ugotovljen v naši raziskavi, naslednji: Cd > Hg > Zn > Cu > Pb, Mo.

Deževniki so primerni kazalniki onesnaženosti tal z Zn, Cd, Cu, Pb, Hg in Mo, saj smo ugotovili, da obstaja statistično značilna korelacija med vsebnostjo teh kovin v tleh in v deževnikih. Še zlasti močna je korelacija za Zn ($R = 0,90$ in $p = 0,0002$), ki ga deževniki učinkovito akumulirajo v svojih tkivih.

Deževniki so lahko vir vnosa kovin v višje člene prehranjevalnih verig, še zlasti za Cd, Hg in Zn, ki jih biokumulirajo v svojih tkivih. Predlagamo nadaljnje raziskave vnosa kovin prek deževnikov v višje člene prehranjevalnih verig (npr. mali sesalci).

5 POVZETEK

5 SUMMARY

The study was carried out in the vicinity of the abandoned lead smelter (the Upper Meža Valley, Žerjav) and the largest thermal power plant in Slovenia (the Šalek Valley, Veliki Vrh), near main road Velenje – Celje (Črnova), and in the reference (control) area (the Logar Valley, Polanc) with the aim to investigate the transfer of metals from soil to earthworms and to assess the bioindicative potential of earthworms.

The Upper Meža Valley is situated near the river Meža, in close vicinity to the Austrian border where lead and zinc ore deposits were found and began to be mined in the sixteenth century. Lead production peaked in the 1970s, when approximately 28,000 t of Pb per year was produced. In spite of the fact that lead production stopped in 1988, the environment of the Upper Meža is still extremely contaminated with heavy metals, especially lead (Pb), cadmium (Cd) and zinc (Zn). The Šalek Valley used to be exposed to huge amounts of pollutants due to its close vicinity to the largest thermal power plant in Slovenia (Šoštanj Thermal Power Plant (ŠTPP)) that emitted huge amounts of SO₂ before the installation of desulphurization devices in 1995 and 2000. SO₂ emissions ranged from 123,382 t in 1983 to 80,516 in 1994. Moreover, annual emissions of heavy metals reached up to 299 t of Zn, 60.6 t of Cr, 22.7 t of Pb, 5.1 t of As, 0.3 t of Hg, and 0.26 t of Cd in the 1980-2006 period. Emissions of both gaseous pollutants and heavy metals dramatically decreased after the installation of the two large flu-gas cleaning devices in 1995 and 2000, leading to a decrease of exposure to and reaction to gaseous pollutants and heavy metals in several environmental compartments of the study area. The location Veliki Vrh, which is situated in the close vicinity of ŠTTP, is considered to be an area, which was/is the most exposed to emissions from ŠTPP. Črnova is located near the main Velenje – Celje road, where heavy traffic has been undergoing for many decades now. The reference area is the Logar Valley, which is situated in the regional park with no known emission sources.

Pb, As, Cu, Cd, Zn, Mo, Co, Cr, Ni and Hg were determined in soil samples and earthworms, which were collected in autumn 2011 (soil) and in spring 2012 (earthworms) in the above mentioned four study areas. On the basis of the presented results, the following conclusions can be made: (a) the highest levels of metals were determined in earthworms from the most polluted area (the Upper Meža Valley, Žerjav) and the lowest in earthworms from the reference location (the

Logar Valley, Polanc). Pb levels found in earthworms from Žerjav are comparable or higher than those previously found in extremely heavily polluted European areas. Further on, Zn levels were also comparable with heavy polluted areas. Therefore, it is evident that the environment of Žerjav is highly burdened with Pb and Zn. The contents of Cu and Cd in earthworms at Žerjav are comparable to the polluted areas, but do not reach the maximum levels established in other European studies. (b) Earthworms bioaccumulated Cd, Hg and Zn at all locations, with bioaccumulative factors (BCF) of these three metals ranging between 1.18 – 29.2 (Cd), 1.68 – 21.0 (Hg) and 1.10 – 5.57 (Zn), respectively. All metals were accumulated in earthworms from Žerjav; however, Pb, As and Co in earthworms from other study areas bioaccumulated only in earthworms sampled at the selected locations. Bioaccumulation factors (BCF) determined in our study are Cd > Hg > Zn > Cu > Pb, Mo. (c) Earthworms are good accumulative bioindicators of polluted soil, since the correlations between Zn, Cd, Cu, Pb, Hg and Mo in soil and in earthworms were established. The correlation was especially significant for Zn, which has very effectively accumulated in earthworms as well. (d) Our results confirmed that metals were transferred from the soil to earthworms; the latter could be the source of metal exposure for organisms higher in the food chain. (e) The method used in the study is suitable for application in forest ecosystem, where earthworms particularly effectively accumulate Cd from coniferous and alluvial forests.

6 ZAHVALA

6 ACKNOWLEDGEMENT

Raziskavo je financirala *Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije* v sklopu projekta »Ocena tveganja za receptorske organizme iz antropološko spremenjenih travniških in gozdnih habitatov« (L1-4320).

7 VIRI

7 REFERENCES

- Al Sayegh Petkovšek S., Pokorny B. 2013. Lead and cadmium in mushrooms from the vicinity of two large emission sources in Slovenia.- *Science of the Total Environment*, 443: 944-954.
- Al Sayegh Petkovšek S., Pokorny B., Bole M., Vrbič Kugonič N., Končnik D., Špeh N., Flis J., Pavšek Z., Šešerko M., Druks Gajšek P., Zaluberšek M., Petrič M., Kogovšek J., Grebenc T., Kraigher H. 2006. Določitev vpliva vojaškega poligona na okolje kot modelna študija za varovanje in sanacijo okolja na območju delovanja Slovenske vojske, poročilo DP 16/02/06.- Velenje, ERICo, 286 str.
- Al Sayegh Petkovšek S., Poličnik H., Ramšak R., Mavec M., Pokorny B. 2010. Ecological remediation of the Šoštanj Thermal Power Plant with respect to sustainable development of the Šalek Valley, Slovenia.- *Thermal Science*, 14 (3), 773-782.

- Al Sayegh Petkovšek S., Tome D., Pokorny B. 2010. Ocena tveganja zaradi prehoda iz tal preko prehranjevalne verige v male sesalce (na primeru pehotnih streljšč).- Zbornik gozdarstva in lesarstva, 91: 13-30.
- Al Sayegh Petkovšek S. 2008. Glive kot odzivni in akumulacijski bioindikatorji onesnaženosti gozdnih rastišč v Šaleški dolini. Doktorska disertacija.- Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za gozdarstvo in obnovljive vire: 251 str.
- Al Sayegh Petkovšek S. 2013. Forest biomonitoring of the largest Slovene thermal power plant with respect to reduction of air pollution.- Environ Monit Assess, 185: 1809-1823.
- Andre J., Charnock J., Sturzenbaum S.A., Kille P., Morgan A.J., Hodson M.E. 2009. Accumulated metal speciation in earthworms population with multigenerational exposure to metalliferous soil: cell fractionation and high-energy synchrotron analyses.- Environmental Science & Technology, 43: 6822-6829.
- ARSO 2013.- <http://www.arso.gov.si/zrak/emisije%20novi%20v%20zrak/>
- Barlett M.D., Briones M.J.I., Neilson R., Schmidt O., Spurgeon D., Creamer R.E. 2010. A critical review of current methods in earthworm ecology: from individuals to populations.- European Journal of Soil biology, 21 (6): 67-73.
- Cheng J., Wong M.H. 2002. Effects of earthworms on Zn fractionation in soils.- Biology and Fertility of Soils, 36: 72-78.
- Dai J., Becquer T., Rouiller J.H., Reversat G., Reversat F.B., Nahmani J., Lavelle P. 2004. Heavy metal accumulation by two earthworm species and its relationship to total and DTPA-extractable metals in soils.- Soil Biology & Biochemistry, 36: 91-98.
- Elliot E.T. 1997. Rationale for developing bioindicators of soil health, biological indicators of soil health.- V: C.E. PANHURST, B.M. DAUBE, V.V. CAUPTA (ur.). UK, Wallingford CAB Publishing, str: 49-78.
- Govindarajan B., Vigneeswaran M., Rameshkumar G., Prabakaran V. 2010. Bioaccumulation studies of heavy metal on impact towards polluted soil using earthworm *Lampito mauritti* and *Eisenia fetida*.- Journal of Ecobiotechnology, 2 (11): 6-12.
- Hendriks A.J., Ma W.C., Brouns J.J., De Ruiter-Dijkman E.M., Gast R. 1995. Modelling and monitoring organochlorine and heavy metal accumulation in soils, earthworms, and shrews in Rhine-Delta floodplains.- Arch Environ Contam Toxicol, 29: 115-127.
- Hirano T., Tamae K. 2011. Earthworms and Soil Pollutants.- Sensors, 11: 11157-11167.
- Hobbelen P.H.F., Koolhaas J.E., Van Gestel C.A.M. 2006. Bioaccumulation of heavy metals in the earthworms *Lumbricus rubellus* and *Aporrectodea caliginosa* in relation to the total and available metal concentrations in field soil.- Environmental Pollution, 144: 639-646.
- Holmstrup M., Sorensen J.G., Overgaard J., Bayley M., Bindesbol A., Slotsbo S., Fisker K.V., Maraldo K., Waagner D., Labouriau R., Asmund G. 2011. Body metal concentrations and glycogen reserves in earthworms (*Dendrobaena octaedra*) from contaminated and uncontaminated forest soil.- Environmental Pollution, 159: 190-197.
- Hopkin S. 1989. Ecophysiology of metals in terrestrial invertebrates.- Elsevier Applied Science, London.
- Kabata-Pendias A. 2001. Trace elements in soils and plants.- Third edition. CRC Press, p. 413
- Kennette D., Hendershot W., Tomlin A., Sauve S. 2002. Uptake of trace metals by earthworm *Lumbricus terrestris* L., in urban contaminated soil.- Applied Soil Ecology, 19: 191-198.
- Kugonič N., Stropnik M. 2001. Vsebnosti težkih kovin v tleh in rastlinah na kmetijskih površinah v Šaleški dolini.- Velenje, ERICo Velenje, DP-24/02/01: 164 s.
- Lionetto M.G., Calisi A., Schettino T. 2012. Earthworm biomarkers as tools for soil pollution assessment.- In: M.C. Hernandez Soriano. Soil Health and Land Use Management ISBN:978-953-307-614-0, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/soil-health-and-land-usemanagement>.
- Ma Y., Dickinson N.M., Wong M.H. 2002. Toxicity of Pb/Zn mine tailings to the earthworm *Pheretima* and the effects of burrowing on metal availability.- Biology and Fertility of Soil, 36: 79-86.
- Morgan A.J., Stürzenbaum S.R., Winters C., Grime G.W., Aziz N.A.A., Kille P. 2004. Differential metallothionein expression in earthworms (*Lumbricus rubellus*) tissues.- Exotoxicol Environ Saf 57: 11-19.
- Morgan J.E., Morgan A.J. 1988. Earthworms as biological monitors of cadmium, copper, lead and zinc in metalliferous soils.- Environmental Pollution, 54: 123-138.
- Morgan J.E., Morgan A.J. 1992. Heavy metal concentrations in the tissues, ingesta, faeces of ecophysiological different earthworm species.- Soil Biol Biochem, 24: 1691-1697.
- Mršič N. 1997. Živali naših tal.- Tehniška založba Slovenije, 416 str.
- Nahmani J., Hodson M.E., Black S. 2007. A review of studies performed to assess metal uptake by earthworms.- Environmental Pollution, 145: 402-424.
- Nei L., Krusma J., Ivask M., Kuu A. 2009. Novel approaches to bioindication of heavy metals in soil contaminated by oil shale wastes.- Oil Shale, 26(3): 424-431.
- Olchawa E., Bzowska M., Sturzenbaum S.R., Morgan A.J., Plytycz B. 2006. Heavy metals affect the coelomocyte-bacteria balance in earthworms: environmental interactions between abiotic and biotic stressors.- Environmental Pollution, 142: 373-381.
- Plavc Ž. 2007. Frakcionacija in biodosegljivost svinca in cinka v glinastih deževnikih pred in po remediaciji tal. Diplomsko naloga.- Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo.
- Podgorelec M. 2007. Akumulacija kovin Pb, Zn in Cd pri ivi *Salix caprea* na onesnaženem območju. Diplomsko naloga.- Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek biologijo.
- Pokorny B., Jelenko I., Kierdorf U., Kierdorf H. 2009. Roe deer antlers as historical bioindicators of lead pollution in the vicinity of a lead smelter, Slovenia.- Water Air Soil Pollut, 203: 317-324.
- Pokorny B. 2003. Notranji organi in rogovje srnjadi (*Capreolus capreolus* L.) kot bioindikatorji onesnaženosti okolja z ioni težkih kovin. Doktorska disertacija.- Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za gozdarstvo in obnovljive gozdne vire: 193 str.
- Pokorny B. 2006. Roe deer (*Capreolus capreolus* L.) antlers as an accumulative and reactive bioindicator of lead pollution near the largest Slovene thermal power plant.- Veterinarski Arhiv 76: S131-S142.
- Poličnik H., Simončič P., Batič F. 2008. Monitoring air quality with lichens: a comparison between mapping in forest sites and in open areas.- Environmental Pollution 151: 395-400.
- Poličnik H. 2008. Ugotavljanje onesnaženosti zraka s kartiranjem epifitskih lišajev in z analizo akumulacije težkih kovin. Doktorska disertacija.- Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za biologijo: 135 str.
- Regvar M., Likar M., Piltaver A., Kugonič N., Smith J.E. 2009. Fungal community structure goat willows (*Salix caprea* L.) growing at metal polluted soil: the potential of screening in a model phytostabilization study.- Plant and Soil, 333: 345-356.
- Ribarič Lasnik C., Eržen I., Kugonič N., Pokorny B., Končnik D., Svetina M., Justin B., Druks P., Bole M., Rošer Drev A., Vetrlih M., Flis J., Kottnik K., Mavsar R., Pačnik L., Savinek K. 2002. Primerjalna študija onesnaženosti okolja v Zgornji Mežiški dolini med stanji v letih 1989 in 2001.- ERICo Velenje, DP 24/02/02: 720 str.

- Roodbergen M., Klok C., Van Der Hout A. 2008. Transfer of heavy metals in food chain earthworm Black-tailed godwit (*Limosa limosa*): Comparison of polluted and reference site in the Netherlands.- *Science of the Total Environment*, 406: 407-412.
- Rozen A. 2006. Effect of cadmium on life-history parameters in *Debdrabaena octaedra* (Lumbricidae: Oligochaeta) populations originating from forests differently polluted with heavy metals.- *Soil Biology & Biochemistry*, 38: 489-503.
- Sanchez-Hernandez J.C. 2006. Earthworms as Biomarkers in Ecological Risk Assessment.- *Rev Environ Contam Toxicol*, 188: 85-126.
- Scheifler R., Coeurdassier M., Morilhat C., Bernard N., Faivre B., Flicoteaux P., Giraudoux P., Noel M., Piotte P., Rieffel D., De Vaufléury A. 2006. Lead concentrations in feathers and blood of common blackbirds (*Turdus merula*) and earthworms inhabiting unpolluted and moderately polluted urban areas.- *Science of the Total Environment*, 371: 197-205.
- Spurgeon D.J., Hopkin S.P. 1999. Comparison of metal accumulation and excretion kinetics in earthworms (*Eisenia fetida*) exposed to contaminated field and laboratory soils.- *Applied Soil Ecology* 11: 227-243.
- Spurgeon D.J., Lofts, S., Hankard P.K., Toal M., McLellan D., Fishwick S., Svendsen C. 2006. Effects of pH on metal speciation and resulting metal uptake and toxicity for earthworms.- *Environmental Toxicity and Chemistry*, 25 (3): 788-796.
- StatSoft, 2006. Statistica for Windows 7.1.- Tulsa, Statsoft: CD.
- Svetina M. 1999. Geokemična študija vnosa kadmija v tla v Šaleški dolini. Doktorska disertacija.- Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Oddelek za geologijo: 164 s.
- Tischer 2009. Earthworms (Lumbricidae) as bioindicators: the relationship between in-soil and in-tissue heavy metal content.- *Polish Journal of ecology*, 57(3): 513-523.
- Tsekova R.V., Bogoev V.M. 2010. Bioaccumulation of Cs, Ra, P and U in tissues of terrestrial invertebrates (Lumbricidae and Julidae) collected from liquidated uranium mine.- *Natura Montenegrina*, 9(3): 607-614.
- Udovič M., Leštan D. 2007. The effect of earthworms on the fractionation and bioavailability of heavy metals before and after soil remediation. *Environmental pollution*, 148, 2: 663-668.
- Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh.- Ur. l. RS 68/96, s. 5773- 5574.
- Vrbič Kugonič N. 2009. Privzem kovin pri izbranih rastlinskih vrstah na območjih obremenjenih z energetsko in topilniško dejavnostjo. Doktorska disertacija.- Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Podiplomski študij bioloških in biotehniških znanosti: 98 str.
- Wen B., Hu X., Liu Y., Wang W., Feng M., Shan X. 2004. The role of earthworms (*Eisenia fetida*) on influencing bioavailability of heavy metals in soils.- *Biology and Fertility of Soils*, 40: 181-187.