

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

Marko ZUPAN

**STATISTIČNO MODELIRANJE VSEBNOSTI
IZBRANIH KOVIN V VRTNINAH GLEDE NA
LASTNOSTI TAL NA OBMOČJU CELJA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Ljubljana, 2016

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

Marko ZUPAN

**STATISTIČNO MODELIRANJE VSEBNOSTI IZBRANIH KOVIN V
VRTNINAH GLEDE NA LASTNOSTI TAL NA OBMOČJU CELJA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

**STATISTICAL MODELLING OF CONTENT OF SELECTED
METALS IN VEGETABLES DEPENDING ON SOIL PROPERTIES
IN THE AREA OF CELJE**

DOCTORAL DISSERTATION

Ljubljana, 2016

Doktorsko delo je bilo opravljeno na Katedri za pedologijo in varstvo okolja Oddelka za agronomijo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Eksperimentalni del naloge je potekal na območju Mestne občine Celje. Prostovoljno so bili vključeni individualni lastniki vrtov, ki so dovolili, da na njihovem vrtu odvezamemo vzorce tal in vrtnin, lastniki v nalogi imensko niso navedeni. Priprava vzorcev tal in rastlin ter izvedba pedoloških analiz je bila opravljena v laboratorijih Katedre za pedologijo in varstvo okolja ter delno Katedre za aplikativno botaniko, ekologijo, fiziologijo rastlin in informatiko Oddelka za agronomijo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Analize kovin so bile opravljene v laboratoriju Acme Analytical Laboratories (Vancouver) v Kanadi in v laboratoriju Zavoda za melioracije na Agronomski fakulteti Sveučilišta v Zagrebu. Razvoj statističnih modelov je potekal na Katedri za genetiko, biotehnologijo, statistiko in žlahtnjenje rastlin Oddelka za agronomijo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Na podlagi Statuta Univerze v Ljubljani ter po sklepu Senata Biotehniške fakultete in sklepa 8. seje Komisije za doktorski študij (po pooblastilu 30. seje Senata Univerze z dne 20. 1. 2009) z dne 8.7.2010 je bila izdana odločba, da kandidat izpolnjuje pogoje za opravljanje doktorata znanosti na doktorskem Podiplomskem študiju bioloških in biotehniških znanosti, znanstveno področje agronomija.

Za mentorico je bila imenovana prof. dr. Helena Grčman in za somentorico prof. dr. Katarina Košmelj.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr. Dominik Vodnik
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Članica: prof. dr. Nina Zupančič
Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo

Članica: prof. dr. Marija Romić
Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet

Datum zagovora:

Podpisani izjavljam, da je disertacija rezultat lastnega raziskovalnega dela. Izjavljam, da je elektronski izvod identičen tiskanemu. Na univerzo neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravici shranitve avtorskega dela v elektronski obliki in reproduciranja ter pravico omogočanja javnega dostopa do avtorskega dela na svetovnem spletu preko Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete.

Marko Zupan

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Dd
- DK UDK 631.42:631.453:635.1/.6:519.22(043.3)
- KG onesnaženost tal/analiza tal/analiza vrtnin/sprejem v rastline/elementi v sledovih/
kadmij/baker/molibden/svinec/cink/statistično modeliranje/multipla regresija
- AV ZUPAN, Marko, dipl. inž. agr., mag. znanosti
- SA GRČMAN, Helena (mentorica) / KOŠMELJ, Katarina (somentorica)
- KZ SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
- ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Podiplomski študij bioloških in
biotehniških znanosti, področje agronomije
- LI 2016
- IN STATISTIČNO MODELIRANJE VSEBNOSTI IZBRANIH KOVIN V
VRTNINAH GLEDE NA LASTNOSTI TAL NA OBMOČJU CELJA
- TD Doktorska disertacija
- OP XIV, 108, [38] str., 28 pregl., 22 sl., 12 pril., 150 vir.
- IJ sl
- JI sl/en
- AI Povečane koncentracije kovin v okolju lahko ogrožajo človekovo zdravje. Koncentracije niso akutne, zato je vnos preko prehranjevalne verige nevidna grožnja. V Mestni občini Celje (MOC) smo v letu 2008 odvzeli vzorce tal in vrtnin endivije, korenja, rdeče pese, paradižnika, bučk, zelja, krompirja in čebule na 58 vrtovih. V vzorcih tal (0-20 cm) in v užitnih delih vrtnin (koren, list, plod) je bila po kislinskem razklopu z zlatotopko z metodo multi-elementne analize izmerjena vsebnost 37 makro-in-mikroelementov. Le 16 jih presega mejo določljivosti v tleh in vrtninah: Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Ti in Zn. Tla v MOC so zaradi industrije v preteklosti onesnažena s Cd, Pb in Zn. Mejno vrednost za živila rastlinskega izvora presega koncentracija Cd v korenju (48 % odvzetih vzorcev), endiviji (10 % vzorcev) in paradižniku (6 % vzorcev) ter koncentracija Pb v korenju (4% vzorcev). Za statistično analizo smo izbrali 4 kovine (Cd, Cu, Pb, Zn) in tri najbolj zastopane vrtnine endivijo (list), korenje (koren) in paradižnik (plod). S statističnim modeliranjem smo analizirali odvisnost koncentracije kovine v izbranih vrtninah v odvisnosti od koncentracije kovine v tleh za različne metode ekstrakcije kovine iz tal: navidezno celokupna (zlatotopka); reaktivna (0,43 M HNO₃) in izmenljivi obliki (0,01 M CaCl₂ in 1 M NH₄NO₃). Z uporabo logaritemske transformacije odvisnih in neodvisnih spremenljivk smo dobili linearne izhodiščne regresijske modele, ki smo jih dopolnili z lastnostmi tal: pH, % CaCO₃, % organskega C, izmenljivi P in K, kationska izmenjalna kapaciteta in tekstura tal. Za Cd in Zn so modeli najboljši, nakloni premic so pozitivni in v naslednjem naraščajočem vrstnem redu: paradižnik, korenje, endivija; dopolnjeni model je boljši od izhodiščnega, ključni parameter tal je izmenljivi fosfor, njegov vpliv je negativen, pojasnjeno je okoli 70% variabilnosti; izjema je model za izmenljivi Cd (NH₄NO₃). Z modeli za Pb pojasnimo okoli 60 % variabilnosti, dodatni talni parametri ne izboljšajo modela, nakloni so pozitivni z izjemo za Pb pri paradižniku. Najslabši modeli s 35 % pojasnjene variabilnosti so za Cu, koncentracija v vrtninah se ne povečuje glede na koncentracijo v tleh (nakloni premic = 0).

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dd
DC UDC 631.42:631.453:635.1/.6:519.22(043.3)
CX soil pollution/soil analyses/vegetable analyses/plant uptake/trace elements/cadmium/
copper/molybdenum/lead/zinc/statistical modelling/multiple regression
AU ZUPAN, Marko
AA GRČMAN, Helena (supervisor) / KOŠMELJ, Katarina (co-supervisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Postgraduate Study of Biological and
Biotechnical Sciences, Field: Agronomy
PY 2016
TI STATISTICAL MODELLING OF CONTENT OF SELECTED METALS IN
VEGETABLES DEPENDING ON SOIL PROPERTIES IN THE AREA OF CELJE
DT Doctoral dissertation
NO XIV, 108, [38] p., 28 tab., 22 fig., 12 ann., 150 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Increased concentrations of metals in the environment can endanger human health. The concentrations are not acute, so intake of these substances through the food chain is an invisible threat. In 2008 we took soil and plant samples from 58 gardens in the municipality of Celje (MOC). Endive, carrot, beetroot, tomato, zucchini, cabbage and onion was the most frequent vegetables in home grown gardens. In soil samples (0-20 cm) and edible vegetable parts (root, leaves, fruit), which were then acid-digested using aqua regia, 37 macro- and micro-elements were found using multi-element analysis, out of which 16 exceed detection levels in soil and vegetables: Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Ti and Zn. The soils in MOC are, due to past industries in the region, polluted with Cd, Pb and Zn. Select garden vegetables accumulate metals into edible parts and exceed maximum levels according to EU legislation; Cd in samples of carrots, endive and tomato (48 %, 10 % and 6 % respectively) and Pb in carrots in 4 % of samples. By means of statistical modelling, the dependency of vegetable metal concentration on soil metal concentration was analysed, for four different methods of metal extraction from the soil: pseudo total (aqua regia), reactive (0,43 M HNO₃) and mobile forms (0,01 M CaCl₂ and 1 M NH₄NO₃). Log transformation of vegetable and soil metal concentration was used to obtain linear baseline models, additionally, data of soil parameters pH, % CaCO₃, organic matter content, exchangeable phosphorous and potassium, cation exchange capacity and texture were included into the models. The best models were obtained for Zn and Cd, slopes of regression lines are positive for all three vegetables in following order: tomato, carrot, endive. For both metals, the models with additional soil parameters were better than the baseline model; the key soil parameter is the exchangeable phosphorus in the soil, which reduces the content of the metal in the vegetables. Models with additional soil parameters account for 70% of the variability of metal concentration in vegetables, except the model for Cd extracted with NH₄NO₃. The slopes of the regression lines for Pb are smaller than for Zn and Cd, they are also positive, except for Pb for tomato. Additional soil parameters did not improve the baseline models. The obtained models account for approximately 63% of the variability of metal concentration in the vegetables. The smallest of all studied metals were models for Cu; they account for 35% of the variability of metal concentration in vegetables. The regression slopes are statistically zero, which means that an increased concentration of Cu in soils does not increase Cu concentration in vegetables. Additional soil parameters moderately improve the baseline model due to the influence of exchangeable phosphorus in the soil; its effect is negative.

KAZALO VSEBINE

	KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
	KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
	KAZALO VSEBINE	V
	KAZALO PREGLEDNIC	VIII
	KAZALO SLIK	X
	KAZALO PRILOG	XII
	OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	XIV
1	UVOD	1
1.1	RAZISKOVALNE HIPOTEZE	3
2	PREGLED OBJAV	4
2.1	KOVINE V OKOLJU	4
2.1.1	Izvor kovin in kovine v tleh	6
2.1.2	Kroženje kovin	14
2.2	KOVINE V SISTEMU TLA - RASTLINE	16
2.2.1	Parametri, ki vplivajo na vsebnost kovin v rastlinah	16
2.2.2	Sprejem in translokacija kovin v rastlini	21
2.2.3	Določanje celokupne oblike in izmenljivih oblik kovin v tleh	22
2.2.4	Zakonodajno določene vrednosti kovin v tleh in rastlinah	31
2.3	MODELI ZA NAPOVED VSEBNOSTI KOVIN V RASTLINAH	32
3	MATERIALI IN METODE	34
3.1	VZORČENJE TAL IN VRTNIN	34
3.2	ANALIZE TAL IN RASTLIN	37
3.2.1	Izračun bioakumulacijskega faktorja	39
3.3	ANALIZA PODATKOV	39
3.3.1	Osnovna opisna statistika in grafični prikazi	39
3.3.2	Regresijski modeli za posamezno kovino in posamezno metodo	40
4	REZULTATI	41
4.1	OPISNE STATISTIKE IN GRAFIČNI PRIKAZI	41
4.1.1	Osnovni parametri tal	41
4.1.2	Vsebnost kovin v tleh	42

4.1.3	Vsebnost kovin v rastlinah	50
4.1.4	Kovine v tleh in kovine v vrtninah	51
4.1.4.1	Kadmij – vsebnost v rastlini glede na vsebnost v tleh.....	53
4.1.4.2	Baker - vsebnost v rastlini glede na vsebnost v tleh.....	55
4.1.4.3	Svinec - vsebnost v rastlini glede na vsebnost v tleh	57
4.1.4.4	Cink - vsebnost v rastlini glede na vsebnost v tleh.....	59
4.2	REGRESIJSKI MODELI	61
4.2.1	Odvisnost kovine v vrtnini od koncentracije kovine v tleh za posamezno metodo	61
4.2.2	Multipla regresija z dodatnimi talnimi parametri	69
4.2.2.1	Kadmij	69
4.2.2.2	Baker.....	70
4.2.2.3	Svinec	70
4.2.2.4	Cink	71
4.2.3	Povzetek regresijskih modelov	72
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	74
5.1	RAZPRAVA	74
5.1.1	Lastnosti vrtnih tal	74
5.1.2	Celotna in mobilna oblika kovin v tleh	75
5.1.3	Koncentracija kovin v tleh in rastlinah	76
5.1.4	Podatki za statistično analizo	79
5.1.4.1	Izbira kovin.....	79
5.1.4.2	Izbira vrtnin	80
5.1.5	Regresijski modeli	80
5.1.5.1	Kadmij	82
5.1.5.2	Baker.....	84
5.1.5.3	Svinec	85
5.1.5.4	Cink	85
5.1.5.5	Primerjava naklonov pri vrtninah.....	86
5.1.6	Primerjava izračunanih modelov z objavljenimi in splošni zaključki	87
5.2	SKLEPI	88
6	POVZETEK (SUMMARY)	92
6.1	POVZETEK	92

6.2	SUMMARY	94
7	VIRI	97
	ZAHVALA	
	PRILOGE	

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1:	Vsebnost kovin (mg/kg) v glavnih tipih kamnin (Alloway, 1990: 31).....	7
Preglednica 2:	Antropogeni izvor potencialno toksičnih kovin in metaloidov v okolju (Ross, 1994: 7).....	9
Preglednica 3:	Tipičen razpon vsebnosti kovin v dodatkih, ki se uporabljajo v kmetijstvu (mg/kg) (Alloway, 1990: 35).....	10
Preglednica 4:	Vsebnost nekaterih kovin v tleh Slovenije (mg/kg).....	13
Preglednica 5:	Potrebe nekaterih mikroelementov v prehrani rastlin in živali (Eikman in Kloke, 1991).....	15
Preglednica 6:	Relativna afiniteta kovinskih kationov v tleh oziroma sorptivnem delu tal (cit. po McLean in Bledsoe, 1992: 6).....	20
Preglednica 7:	Faktorji, ki vplivajo na dostopnost Cd rastlinam (McLaughlin in Sing, 1999: 261).....	21
Preglednica 8:	Ekstrakcijska sredstva za določitev rastlinam dostopne količine kovin v tleh (cit. po Ross, 1994: 135).....	24
Preglednica 9:	Razvrstitev kmetijskih rastlin glede na sposobnost vnosa kovin v užitne dele (prirejeno po Kloke in sod., 1984; Zupan in sod., 1996).....	25
Preglednica 10:	Koncentracija Cd v mg/kg sveže mase v sortah vrtnin, gojenih na različno onesnaženih tleh (cit. po Romih, 2015).....	26
Preglednica 11:	Koncentracija Pb v mg/kg sveže mase v sortah vrtnin, gojenih na različno onesnaženih tleh (cit. po Romih, 2015).....	27
Preglednica 12:	Koncentracija Zn mg/kg sveže mase v sortah vrtnin, gojenih na različno onesnaženih tleh (cit. po Romih, 2015).....	28
Preglednica 13:	Zaporedje vrtnin, gojenih na območju Celja glede na akumulacijo Cd v žitnem delu.....	29
Preglednica 14:	Povprečna vsebnost Cd v užitnem delu kmetijskih rastlin, gojenih na območju Celja (cit. po Zupan in sod., 2010: 26).....	30
Preglednica 15:	Mejne, opozorilne in kritične imisijske vrednosti kovin v tleh v Sloveniji (Uredba o mejnih ..., 1996).....	31
Preglednica 16:	Mejne vrednosti za Cd in Pb v živilih rastlinskega izvora glede na EU zakonodajo (Uredba komisije (ES) št.629, 2008).....	32
Preglednica 17:	Podrobnejši opis vzorčenja vrtnin na vrtovih in njihova priprava za kemijsko analizo.....	36
Preglednica 18:	Postopki za določitev osnovnih fizikalno-kemijskih lastnosti talnih vzorcev.....	37

Preglednica 19:	Metode določanja celokupne frakcije in dostopih frakcij kovin v talnih in rastlinskih vzorcih.....	38
Preglednica 20:	Opisne statistike za osnovne parametre vrtnih tal (n=58).....	41
Preglednica 21:	Opisne statistike za koncentracijo izbranih kovin v tleh (0-20cm) v mg/kg suhih, tal določenih z različnimi metodami (n=58).....	47
Preglednica 22:	Število odvzetih rastlinskih vzorcev v 58 vrtovih v MOC v letu 2008	50
Preglednica 23:	Opisne statistike za koncentracijo izbranih kovin (mg/kg s.s.) v endiviji (n=57), korenju (n=54) in paradižniku (n=53)	51
Preglednica 24:	Izbrani model, koeficient determinacije in nakloni premic za regresijske modele za endivijo, korenje in paradižnik.....	68
Preglednica 25:	Statistična značilnost parametrov tal dodanih v izhodiščni model za Cd za različne metode analize Cd v tleh - s sivo so označeni značilni parametri tal, ki imajo negativen parcialni naklon.....	69
Preglednica 26:	Statistična značilnost parametrov tal dodanih v izhodiščni model za Cu za različne metode analize Cu v tleh - s sivo so označeni značilni parametri tal, ki imajo negativen parcialni naklon.....	70
Preglednica 27:	Statistična značilnost parametrov tal dodanih v izhodiščni model za Pb za metodi M1 in M2 - dodatni talni parametri niso statistično značilni.....	71
Preglednica 28:	Statistična značilnost parametrov tal dodanih v izhodiščni model za Zn za različne metode analize Zn v tleh - s sivo so označeni značilni parametri tal, ki imajo negativen parcialni naklon.....	71

KAZALO SLIK

Slika 1: Splošna krivulja učinka mikroelementov na organizme (Keller, 1996: 354)	14
Slika 2: Izvori kovin in kroženje v sistemu tla – prehranjevalna veriga – človek	16
Slika 3: Vpliv lastnosti tal in gnojenja na sprejem težkih kovin v rastline (Bergmann, 1992)	17
Slika 4: Oblike kovin v tleh (Ross, 1994: 126)	18
Slika 5: Vsebnost kovin v rastlinah v odvisnosti od koncentracije v rastnem mediju (Kabata-Pendias in Pendias, 1984: 55)	20
Slika 6: Lokacije vrtov, vključenih v vzorčenje tal in vrtnin v Mestni občini Celje v letu 2008	35
Slika 7: Celokupna koncentracija Cd v vzorcih vrtnih tal v Mestni občini Celje v letu 2008.....	43
Slika 8: Celokupna koncentracija Cu v vzorcih vrtnih tal v Mestni občini Celje v letu 2008.....	44
Slika 9: Celokupna koncentracija Pb v vzorcih vrtnih tal v Mestni občini Celje v letu 2008.....	45
Slika 10: Celokupna koncentracija Zn v vzorcih vrtnih tal v Mestni občini Celje v letu 2008.....	46
Slika 11: Porazdelitev koncentracije Cd (zgoraj) in Cu (spodaj) v vzorcih vrtnih tal (n=58) za vse štiri kemijske metode (M1- zlatotopka; M2 – 0,43 M HNO ₃ ; M3 - 0,01 M CaCl ₂ ; M4 – 1 M NH ₄ NO ₃).....	48
Slika 12: Porazdelitev koncentracije Pb (zgoraj) in Zn (spodaj) v vzorcih vrtnih tal (n=58) za dve oziroma za vse štiri kemijske metode (M1- zlatotopka; M2 – 0,43 M HNO ₃ ; M3 - 0,01 M CaCl ₂ ; M4 – 1 M NH ₄ NO ₃) - vsebnost Pb v ekstraktih M3 in M4 je bila pod mejo detekcije	49
Slika 13: Mediana za bioakumulacijski faktor (BAF) za Cd, Cu, Pb in Zn za vse tri izbrane vrtnine; BAF je izračunan glede na celokupno koncentracijo elementov v tleh (metoda M1- zlatotopka);.....	52
Slika 14: Koncentracija kadmija v izbranih vrtninah glede na koncentracijo Cd v tleh za štiri različne metode: M1 - psevdo totalna (zlatotopka), M2 – reaktivna (0,43 M HNO ₃) ter izmenljivi metodi M3 (CaCl ₂) in M4 (NH ₄ NO ₃).....	54
Slika 15: Koncentracija bakra v izbranih vrtninah glede na koncentracijo Cu v tleh za štiri različne metode: M1 - psevdo totalna (zlatotopka), M2 – reaktivna (0,43 M HNO ₃) ter izmenljivi metodi M3 (CaCl ₂) in M4 (NH ₄ NO ₃).....	56
Slika 16: Koncentracija svinca v izbranih vrtninah glede na koncentracijo Pb v tleh za dve metodi: M1 – navidezno celotna (zlatotopka) in M2 –	

reaktivna (0,43 M HNO ₃), vsebnost izmenljivega Pb je bila pri metodah M3 (CaCl ₂) in M4 (NH ₄ NO ₃) pod mejo detekcije	58
Slika 17: Koncentracija cinka v izbranih vrtninah glede na koncentracijo Zn v tleh za štiri različne metode: M1 - psevdo totalna (zlatotopka), M2 – reaktivna (0,43 M HNO ₃) ter izmenljivi metodi M3 (CaCl ₂) in M4 (NH ₄ NO ₃).....	60
Slika 18: Povzetek izbranega regresijskega modela za koncentracijo Pb v endiviji, korenju in paradižniku glede na koncentracijo Pb v tleh za metodo M1	63
Slika 19: Povzetek izbranega regresijskega modela za koncentracijo Cd v endiviji, korenju in paradižniku glede na koncentracijo Cd v tleh za metode M1, M2, M3 in M4.....	64
Slika 20: Povzetek izbranega regresijskega modela za koncentracijo Cu v endiviji, korenju in paradižniku glede na koncentracijo Cu v tleh za metode M1, M2, M3 in M4.....	65
Slika 21: Povzetek izbranega regresijskega modela za koncentracijo Pb v endiviji, korenju in paradižniku glede na koncentracijo Pb v tleh za metodi M1 in M2.....	66
Slika 22: Povzetek izbranega regresijskega modela za koncentracijo Zn v endiviji, korenju in paradižniku glede na koncentracijo Zn v tleh za metode M1, M2, M3 in M4.....	67

KAZALO PRILOG

PRILOGA A: Povprečna vsebnost vode v vrtninah, izračunana iz različnih virov

PRILOGA B: Pedološke lastnosti vrtnih tal, vzorčenih v MOC v letu 2008: n=58, globina 0 – 20 cm

PRILOGA C: Koncentracija 16 kovin v vzorcih vrtnih tal, vzorčenih v MOC v letu 2008 – ekstrakcija z zlatotopko (M1): n=58, globina 0 – 20 cm

PRILOGA C - 1: Koncentracija Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg in K v vzorcih vrtnih tal – ekstrakcija z zlatotopko (M1)

PRILOGA C - 2: Koncentracija Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Ti in Zn v vzorcih vrtnih tal – ekstrakcija z zlatotopko (M1)

PRILOGA D: Koncentracija 4 kovin (Cd, Cu, Pb, Zn) v vzorcih vrtnih tal, vzorčenih v MOC v letu 2008 – ekstrakcija z 0,43 HNO₃ (M2): n=58, globina 0 – 20 cm

PRILOGA E: Koncentracija 3 kovin (Cd, Cu, Zn) v vzorcih vrtnih tal, vzorčenih v MOC v letu 2008, n=58, globina 0 – 20 cm; ekstrakcija z 0,01 M CaCl₂ (M3); ekstrakcija z 1 M NH₄NO₃ (M4)

PRILOGA F: Koncentracija kovin v vzorcih vrtnin, vzorčenih v MOC v letu 2008

PRILOGA F – 1: Koncentracija Cd (mg/kg s.s.) v vrtninah

PRILOGA F – 2: Koncentracija Cu (mg/kg s.s.) v vrtninah

PRILOGA F – 3: Koncentracija Pb (mg/kg s.s.) v vrtninah

PRILOGA F – 4: Koncentracija Zn (mg/kg s.s.) v vrtninah

PRILOGA G: Porazdelitev izbranih kovin v vzorcih vrtnin, vzorčenih v MOC v letu 2008; označene so tri skupine vrtnin glede na užitni del: modra – KOREN; zelena – LIST; rdeča - PLOD

PRILOGA H: Bioakumulacijski faktor (BAF) za Cd, Cu, Pb in Zn za tri izbrane vrtnine, vzorčene v MOC v letu 2008

PRILOGA I: Dopolnjeni izhodiščni regresijski model za kadmij

PRILOGA I - 1: Kadmij - metoda M1

PRILOGA I - 2: Kadmij - metoda M2

PRILOGA I - 3: Kadmij - metoda M3

PRILOGA I - 4: Kadmij - metoda M4

PRILOGA J: Dopolnjeni izhodiščni regresijski model za baker

PRILOGA J - 1: Baker - metoda M1

PRILOGA J - 2: Baker - metoda M2

PRILOGA J - 3: Baker - metoda M3

PRILOGA J - 4: Baker - metoda M4

PRILOGA K: Dopolnjeni izhodiščni regresijski model za svinec

PRILOGA K - 1: Svinec - metoda M1

PRILOGA K - 2: Svinec - metoda M2

PRILOGA L: Dopolnjeni izhodiščni regresijski model za cink

PRILOGA L - 1: Cink - metoda M1

PRILOGA L - 2: Cink - metoda M2

PRILOGA L - 3: Cink - metoda M3

PRILOGA L - 4: Cink - metoda M4

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

pH	kislost tal
I	teksturni razred ILOVICA
MI	teksturni razred MELJASTA ILOVICA
PI	teksturni razred PEŠČENA ILOVICA
GI	teksturni razred GLINASTA ILOVICA
T	kationska izmenjalna kapaciteta (mmol+/100 g tal)
M	koncentracija v mol snovi /L raztopine
ČN	čistina naprava (blato ČN = blato čistilne naprave)
M1	metoda kislinskega razklopa talnega vzorca z zlatotopko
M2	metoda kislinskega razklopa talnega vzorca s HNO ₃
M3	metoda ekstrakcije tal s CaCl ₂
M4	metoda ekstrakcije tal s NH ₄ NO ₃
s. s.	suha snov
sv. m.	sveža masa
DW	dry weight = suha snov
NH ₄ OAc	amon acetat
r	koeficient (parcialne) korelacije
R ² , r ²	koeficient determinacije linearnega modela
MOC	Mestna občina Celje
ppm	'parts per million', deli od milijona (1x10 ⁻⁶); mg/kg
ppb	'parts per billion', deli od milijarde (1x10 ⁻⁹); µg/kg
in situ	v prvotnen (naravnem) položaju (legi)
t. i.	tako imenovani
BAF	bioakumulacijski faktor
ATP	adenozin trifosfat
DTPA	dietilentriaminpenta očetna kislina
EDTA	etilendiamintetra očetna kislina

1 UVOD

Kovine so kemijski elementi z značilnimi kemijskimi in fizikalnimi lastnostmi: so goste in z izjemo živega srebra so v trdnem agregatnem stanju, so raztegljive in kovne, večinoma imajo visoko tališče, dobro prevajajo elektriko ter toploto, pogosto imajo lesk. Človek jih izkorišča oziroma pridobiva in obdeluje. Nekatere kovine so nujno potrebne mineralne snovi za delovanje živih organizmov (esencialni elementi). Kovine so v naravnem okolju (razen na orudenih območjih) v razmeroma majhnih koncentracijah ($\text{mg/kg} = \text{ppm}$, $\mu\text{g/kg} = \text{ppb}$) in jih pogosto imenujemo sledne prvine ali mikroelementi. Enako velja za kovine v prehrani rastlin, živali in človeka. Nekatere so rastlinam nujno potrebne v zelo majhnih količinah (mikrohranila). Vendar za večino kovin (ne glede na potrebe v prehrani živih organizmov) velja, da povečane koncentracije v okolju lahko povzročijo negativne učinke. Kovine se večinoma akumulirajo v organizmih in prehajajo v prehranjevalno verigo, manj pogosto pa povzročajo akutne zastrupitve oziroma toksičnost za rastline.

Človek je najbolj neposredno izpostavljen kovinam (vdihavanje prahu in hlapov) v močno onesnaženih okoljih; to je lahko na mestu pridobivanja (rudniki) ali predelave (talilnice) in na opušenih industrijskih območjih oziroma odlagališčih, ki niso ustrezno sanirana (v Sloveniji primer območje 'stare cinkarne' v Celju). Tem t. i. vročim točkam je izpostavljeno relativno malo ljudi, izvaja se tudi preventiva za zmanjšanje vnosa kovin v človeka. Na območjih t. i. splošne izpostavljenosti kovinam v urbanem ali ruralnem okolju, kjer negativnih učinkov neposredno ne opazimo, lahko prihaja do akumulacije kovin skozi daljše časovno obdobje, če so vrednosti kovin v tleh povečane. V tem primeru je kovinam izpostavljeno večje število ljudi, glavni vir vnosa iz tal pa je prašenje tal ali vnos preko rastlin oziroma živil rastlinskega in živalskega izvora, pri otrocih tudi oralni vnos.

Pri vrednotenju potencialno škodljivega vpliva kovin je velikega pomena poznavanje mehanizmov, s katerimi specifična kovina potuje od vira na mesto aktivnosti. Dostopnost in s tem povezano kopičenje kovin v rastlinah je odvisna predvsem od naslednjih dejavnikov (Kiekens, 1984; Jackson in Alloway, 1992; Adriano, 2001):

- vrste, koncentracije in kemijske oblike kovine v tleh;
- talnih lastnosti, kot so pH, delež organske snovi, delež gline, kationska izmenjalna kapaciteta in druge;
- vrste in včasih tudi sorte rastline, starosti rastline in rastlinskega dela.

Kovine se med seboj razlikujejo glede na kemijske lastnosti. Večina kovin nastopa v kemijskih reakcijah v tleh kot kation, oblika iona pa je v veliki meri odvisna predvsem od oksidoredukcijskih pogojev in pH vrednosti. Na obliko kovine v talni raztopini in s tem na biodostopnost vplivajo tudi drugi talni parametri in medsebojna interakcija elementov. Skupna koncentracija elementov je v naravnih tleh različna, kar je pri vrednotenju stopnje onesnaženosti zelo pomembno. Naravno ozadje za kadmij v tleh je povprečno 0,35 mg/kg

(0,01 – 2 mg/kg), za cink pa 90 mg/kg (10 - 300 mg/kg) (Adriano, 2006). Kadmij je za žive organizme neesencialen element, nasprotno je cink nujno potreben mikroelement. Pri rastlinah se pri vsebnosti pod 50 mg/kg tal že lahko pojavijo znaki njegovega pomanjkanja (Bergmann, 1992). Različne rastline se na iste koncentracije kovin različno odzivajo. Ločimo akumulatorske, indikatorske in tolerantne rastline (Unterbrunner in sod., 2007). Učinkovitost sprejema kovin iz tal ali hranilne raztopine v rastlino podajamo z bioakumulacijskim faktorjem oziroma transportnimi količniki (Zupan in sod., 1995; Cui in sod., 2004; Chojnacka in sod., 2005; Na in sod., 2007, Xu in sod., 2013), na podlagi katerih lahko rastline razvrstimo v skupine glede na sprejem težkih kovin (Kloke in sod., 1984). Z vidika vnosa kovin v prehranjevalno verigo je pomembna predvsem translokacija in kopičenje v užitnem delu rastline, pri čemer nam je v pomoč splošno pravilo, da največ kovin pride v rastlino preko korenin in se tam tudi zadrži; le del se transportira v nadzemne dele, kjer se shranijo v vakuolah listnih celic. Najmanj kovin se premesti v tkiva semen oziroma plodov (Bergmann, 1992; Zupan in sod., 1995; Cui in sod., 2004; Na in sod., 2007).

Moderna raziskovalna tehnika je omogočila pojasniti mehanizme sprejema in vezave kovin v celičnih strukturah (Ovečka in Takáč, 2014). Takšne raziskave potekajo v kontroliranih okoljih, v hranilnih raztopinah in večinoma le v posamezni fazi rasti rastline. Vendar pa so lahko koncentracije kovin v rastlinah, ki jih gojimo v hranilni raztopini ali umetno kontaminiranih tleh, večje zaradi večje dosegljivosti kovin in ne morejo biti vedno uporabne za napoved sprejema kovin iz tal na območjih z dolgotrajnim onesnaževanjem okolja. Čeprav je za rastlinske in talne vzorce iz naravnega okolja značilna večja variabilnost zaradi številnih dejavnikov okolja, se lahko uporabljajo v napovednih modelih, če zagotovimo zadostno število vzorčnih mest. Tako so Xu in sod. (2013) ugotavljali dostopnost kovin in sprejem v rastline na 44 vrtovih v okolici rudarskega območja Tongling. Van Gestel (2008) je raziskoval povezave med kovinami v različnih organizmih in dostopnostjo kovin v poplavnih ravnicah in onesnaženih šotnih traviščih. Ferri in sod. (2015) so proučevali koncentracije kovin v tleh in rastlinah iz 63 vrtov iz različnih vrtov v okolici industrijske dejavnosti v Brescii (Italija). Augustsson in sod. (2015) so raziskovali 70 vrtov iz kontaminiranih območij steklarn.

V Sloveniji obstajajo različne zbirke podatkov onesnaženosti tal (na primer ROTS, BIOSOIL, URBSOIL za mesto Ljubljana (Grčman in sod., 2005; Lobnik in sod., 2006; Zupan in sod., 2008). in veliko geokemičnih raziskav (Šajn in sod., 1998a, 1998b, 2000; Šajn, 2001; Gosar in Šajn, 2001; Teršič in sod., 2005; Šajn in Gosar, 2007). Prav tako obstaja osnovna pedološka karta z geokodiranimi podatki o lastnostih tal (ICPVO, 2015). Zato je razvoj modela za napoved vsebnosti kovin v rastlinah, ki bo upošteval tako vrsto in stopnjo onesnaženosti kot lastnosti tal, doprinos k uporabnosti podatkov onesnaženosti tal in pedološke karte.

Namen doktorske disertacije je razviti matematične zveze (modele) za statistično dovolj verjetno napoved vsebnosti izbranih kovin v nekaterih vrtninah (endivija, paradižnik, korenje) na območju, ki je onesnaženo zaradi taljenja cinkove rude. Izračunali smo regresijske modele za napoved koncentracije Cd, Cu, Mo, Pb in Zn v užitnih delih vrtnin na osnovi navidezno celokupne koncentracije v tleh in talnih lastnosti: pH-vrednosti, odstotka organske snovi, teksture, kationske izmenjalne kapacitete, izmenljivega fosforja ter deleža karbonatov v tleh. Kot neodvisne spremenljivke smo v modelih testirali tudi tri različne vrste ekstrakcij za ugotavljanje rastlinam dostopnega deleža kovin v tleh: 0.43 M HNO₃, 0.01 M CaCl₂ in 1 M NH₄NO₃.

1.1 RAZISKOVALNE HIPOTEZE

V okviru disertacije smo postavili naslednje domneve:

DOMNEVA 1

Vsebnost kovine v tleh vpliva na vsebnost kovine v užitnem delu vrtnine.

DOMNEVA 2

Različne vrtnine oziroma njihovi užitni deli imajo različne regresijske zveze med vsebnostjo kovine v tleh in vsebnostjo v užitnem delu. Predvidevamo, da so regresijski modeli pri korenovkah, plodovkah in listnatih vrtninah različni.

DOMNEVA 3

Na vsebnost kovine v užitnem delu rastline poleg vsebnosti kovine v tleh vplivajo tudi lastnosti tal: pH, delež organske snovi in karbonatov, tekstura tal in delež gline, kationska izmenjalna kapaciteta, dostopni fosfor. Predvidevamo, da informacija o določenih lastnostih tal bistveno izboljša regresijski model za napoved vsebnosti kovine v vrtnini na osnovi vsebnosti kovine v tleh.

DOMNEVA 4

Vsebnost kovine v tleh je lahko vrednotena na različne načine. Predvidevamo, da je informacija o biodostopni frakciji izbranih kovin boljši napovedni dejavnik za napovedovanje vsebnosti kovine v rastlini od celokupne vsebnosti kovine v tleh.

2 PREGLED OBJAV

Nekatera območja, tako v svetu, kot v Sloveniji, so onesnažena s kovinami. Njihova stanja in trende sprememb spremljamo z monitoringi. Največkrat ti zajamejo vode, zrak in tla, rečne sedimente, medtem ko so organizmi manj pogosto vključeni v raziskave. Število vzorčenj in analiz je omejeno, zato navadno ne moremo podati zadovoljive ocene ogroženosti ljudi zaradi vnosa kovin iz okolja. Analize rastlin bi lahko do neke mere nadomestili z izračunanimi (predvidenimi) vrednostmi, pri čemer potrebujemo statistične modele oziroma matematične zveze med stopnjo onesnaženosti tal in vsebnostjo kovin v rastlinah.

2.1 KOVINE V OKOLJU

Kovine so prevladujoča skupina kemijskih elementov na Zemlji in se v naravi pri sobni temperaturi pojavljajo v trdnem agregatnem stanju, izjema je živo srebro, ki je v tekočem agregatnem stanju. Delimo jih v alkalijske in zemljo alkalijske kovine, prehodne kovine in polkovine. Šest kovin (Al, Fe, Ca, Mg, K, Na) in ena polkovina (Si) skupaj s kisikom tvorijo 98 % Zemljine skorje. Pogosto jih imenujemo 'glavni elementi' ali tudi 'makroelementi'. Ostalih več kot 80 elementov, med njimi so večinoma kovine, predstavljajo skupaj manj kot 2 % Zemljine skorje, zaradi česar jih imenujemo 'sledne prvine' (Krauskopf in Bird, 1995; Pirc in Šajin, 1997).

Za poimenovanje slednih prvin se pogosto uporabljajo tudi izrazi 'elementi v sledovih', 'mikroelementi' in tudi 'težke kovine'. Biotehniška in medicinska stroka za mikroelemente uporablja tudi izraz 'mikrohranila', vendar vsi mikroelementi niso rastlinam oziroma živalim in človeku nujno potrebni, zato omenjeni izrazi niso vedno sinonimi in tudi ne veljajo za vse elemente.

Izraza mikroelementi in elementi v sledovih lahko razumemo enakovredno v smislu, da opredeljujeta elemente le po tem, da je njihova koncentracija zelo majhna. Običajno jih podajamo v koncentraciji mg/kg ali g/t oziroma z milijontimi deli celote (ppm). Izraz težke kovine se uporablja za elemente, katerih specifična teža je večja od 5 g/cm^3 oziroma imajo atomsko število nad 20 (Barcelo in Poschenrieder, 1990). Izraz mikrohranila je največkrat uporabljen v povezavi s fiziološkimi procesi in potrebami za žive organizme in je omejen le na elemente, ki so organizmom nujno potrebni - esencialni (Bergman, 1992; Mengel in Kirkby, 2001; Marschner, 2012). Tako med mikrohranila prištevamo tudi težko kovino

železo, ki ga je sicer skupno v Zemeljni skorji več kot 5 % oziroma v tleh od 1 – 4 % (Adriano, 2006; Pirc in Šajn, 1997), vendar je dostopne oblike v talni raztopini zelo malo.

Obstajajo trije dejavniki, ki določajo, ali je nek element nujno potreben (esencialen) za normalno rast in razvoj rastlin (Alloway, 1990; Mengel in Kirkby, 2001; Marschner, 2012):

- organizem ne more rasti in razviti svojega življenjskega kroga brez zadostne količine tega elementa,
- elementa ne more v celoti zamenjati nek drug element,
- element ima neposreden vpliv na organizem in sodeluje v njegovi presnovi.

Adriano (2001) k mikrohranilom prišteva Zn, Mn, Cu, Fe, Mo in B, medtem ko Bergmann (1992) razvršča elemente B, Cl, Mo, Cu, Fe, Mn in Zn k esencialnim elementom, elemente Al, Co, Na, Ni, Si, V in F pa v posebno skupino elementov, ki jih nekateri avtorji zaradi njihovih lastnosti uvrščajo med esencialne elemente. Po Allowayu (1990) so poleg C, H, O, N, S in P za rastline nujno potrebni elementi Al, B, Ca, Co, Cu, F, Fe, J, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Rb, Si, Ti, V in Zn. Pomen za rast in razvoj višjih rastlin, pa čeprav v zelo majhni koncentraciji, so za nekatere mikroelemente odkrili že v 19.stoletju (na primer Fe leta 1860); večinoma pa v obdobju od leta 1922 do leta 1938 (Mn, B, Zn, Cu, Mo); med zadnjimi so na ta seznam leta 1987 uvrstili Ni (Marschner, 2012).

Z vidika rastlinske fiziologije je težko razvrstiti kovine oziroma elemente le na osnovi njihove koncentracije v rastlini, zato se uporablja tudi razvrstitev tudi glede na funkcijo in pomen za razvoj višjih rastlin. Mengel in Kirkby (2001) sta rastlinska hranila razdelila v štiri skupine, njuno razdelitev uporablja tudi Marschner (2012):

1. C, H, O, N, S glavni gradniki organske mase, sprejem tudi iz zraka;
2. P, B, Si anioni, ki tvorijo estre, fosfati sodelujejo pri energetskih reakcijah;
3. K, Na, Ca, pretežno kationi (tako v talni raztopini kot v rastlini), omogočajo
Mg, Mn, Cl encimske reakcije, osmotski tlak in regulirajo propustnost membran;
4. Fe, Cu, Zn, Mo pogosto v kelatni obliki, prenos elektronov.

Mengel in Kirkby (2001) navajata, da so Si, Na, Co in Ni esencialni le nekaterim vrstam višjih rastlin. V rastlinskem tkivu je prisoten tudi Al, ki je neesencialen in pogosto toksičen element nekaterim rastlinskim vrstam (Vodnik, 2012).

Rastline preko korenin sprejemajo in premeščajo tudi neesencialne kovine. Največkrat so v tleh na voljo kovine Cd, Pb, Zn in Cu, ki so značilne za onesnažena urbana in kmetijska območja. Na posameznih območjih se zaradi antropogenega delovanja ali geogenega

porekla v povečanih koncentracijah pojavljajo tudi As, Be, Cr, Hg in Ni, (Kabata-Pendias, 1995). Pri prekomernih koncentracijah ni več pomembno, ali je določena kovina mikrohranilo ali ne; v obeh primerih so visoke koncentracije lahko toksične.

2.1.1 Izvor kovin in kovine v tleh

Primarni izvor kovin so magmatske kamnine, ki izvirajo iz Zemljine skorje in/ali plašča. S preperevanjem primarnih kamnin nastanejo nevezane in vezane – sedimentne kamnine. Kadar so v proces vključeni tudi organizmi (korale, školjke, ...) govorimo o biokemičnih sedimentnih kamninah. Zaradi tektonike plošč v nekaterih delih skorje pride do povišanih tlakov in/ali temperatur, zato se prvotne magmatske in sedimentne kamnine spreminjajo v metamorfne. Kamnine so iz različnih mineralov, ki imajo značilno kemično sestavo. Elementi (prvine) se v druge sfere okolja sproščajo le ob preperevanju kamnin in tudi s pomočjo človeka (na primer taljenje rude). Preperela kamnina predstavlja mineralno osnovo za tvorbo tal, od koder kovine običajno vstopajo v biološko kroženje in prehranjevalno verigo (Keller, 1996).

Količina kovin v tleh je odvisna od vsebnosti kovin v matični kamnini (Preglednica 1), različnih tlotvornih dejavnikov, drugih naravnih pojavov, kot so obsežni gozdni požari in izbruhi vulkanov, ter v precejšnji meri tudi od človekove aktivnosti (Preglednica 2, Preglednica 3). Glavni izvor kovin v naravnih tleh, kamor ni posegel človek, je preperevanje matične kamnine oziroma matična podlaga. Na granitu bo v tleh ter tudi rečnih sedimentih znatno več svinca kakor na bazaltu in znatno manj bakra in niklja zato, ker se v vseh površinskih materialih zrcalijo porazdelitve elementov v matičnih kamninah (Pirc in Šajn, 1997). Iz istega razloga bodo tla in sedimenti na glinavcih mnogo bogatejši z večino elementov kakor na peščenjakih. Kemijska sestava tal na apnencih in dolomitih, ki sta kalcijev oziroma kalcijev-magnezijev karbonat, pa je odvisna od primesi v obeh sedimentnih kamninah, ki so bile prinesene z vetrom ali vodo v času sedimentacije in jih običajno označujemo kot netopni ostanek (Pirc in Šajn, 1997). Kovinam v tleh, katerih koncentracija je skoraj izključno povezana z matično kamnino, rečemo tudi kovine geogenega izvora. Tipični predstavniki tako imenovanega geogenega izvora so Mn, Cr, Co, Ni, Cu in Zn (Preglednica 1).

Na splošno nekoliko več kovin vsebujejo magmatske in metamorfne kamnine kot sedimentne kamnine, čeprav so koncentracijska območja v glinavcih in granitih (kisle magmatske kamnine) primerljiva. Sedimentne kamnine globalno predstavljajo le 5 % Zemljine skorje, vendar je za razvoj in lastnosti tal pomembna predvsem razporeditev

kamnin po zemeljski površini, kjer pa sedimentne kamnine (glinavci - 80 %, peščenjaki - 15 %, apnenci in dolomiti -5 %) predstavljajo kar 75 % kopnega površja (Mitchell, 1964).

Preglednica 1: Vsebnost kovin (mg/kg) v glavnih tipih kamnin (Alloway, 1990: 31)

Table 1: Heavy metal content (mg/kg) in major rock types (Alloway, 1990: 31)

Element	MAGMATSKE KAMNINE			SEDIMENTNE KAMNINE		
	ultramafične	mafične	kisle	apnenci	peščenjaki	glinavci
Cd	0,12	0,13–0,2	0,09–0,2	0,028–0,1	0,05	0,2
Co	110–150	35–50	1	0,1–4	0,3	19–20
Cr	2000–2980	200	4	10–11	35	90–100
Cu	10–42	90–100	10–13	5,5–15	30	39–50
Hg	0,004	0,01–0,08	0,08	0,05–0,16	0,03–0,29	0,18–0,5
Mn	1040–1300	1500–2200	400–500	620–1100	4–60	850
Ni	2000	150	0,5	7–12	2–9	68–70
Pb	0,1–14	3–5	20–24	5,7–7	8–10	20–23
Sn	0,5	1–1,5	3–3,5	0,5–4	0,5	4–6
Zn	50–58	100	45–52	20–25	16–30	100–120

Kemijsko so kovinski elementi najbolj pogosto vezani v spojinah s kisikom (oksidi) in silicijem (silikati); mnogo kovin najdemo v obliki sulfidne rude: galenit (PbS), cinabarit (HgS), sfalerit (ZnS) in podobno. Geokemično zelo sorodna elementa sta Zn in Cd, saj njuna podobna ionska struktura in naboj omogočata, da nastopata skupaj v sulfidih in karbonatih (Ross, 1994). Na splošno velja, da se kovine s podobnim ionskim radijem v nekaterih mineralih oziroma kamninah lahko zamenjajo: na primer Pb^{2+} ali Tl^{+} namesto K^{+} v silikatih. Kalij spada med katione z velikim ionskim radijem (0,138 nm) in zamenjajo ga lahko podobno veliki kationi, kot so Rb^{+} , Cs^{+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} in Tl^{+} . Divalentni kalcij ima srednje velik ionski radij (0,10 nm) in ga zamenjujejo podobno veliki kationi; med manjše katione spadajo Fe^{2+} (0,61 nm), Fe^{3+} (0,55 nm) in Mg^{2+} (0,72 nm), ki jih pogosto zamenjujejo ioni prehodnih kovin, na primer Cr, Ni in Co v ultramafičnih kamninah (Krauskops in Bird, 1995).

Antropogeni vnos kovin v okolje v glavnem označujemo kot proces onesnaževanja okolja, čeprav je bil prvotni namen izboljšanje življenjskih pogojev z izkoriščanjem naravnih virov in ustvarjanjem novih tehnoloških rešitev (bivanje, transport, prehrana, ...) za blagostanje človeka. Večinoma je sproščanje kovin v okolje stranski (tudi neželeni) učinek dejavnosti. Proces onesnaževanja okolja pa vpliva tudi na kopičenje kovin v tleh. Rudarjenje in taljenje rude je na prvem mestu dejavnosti, ki so vzrok za povečano vsebnost kovin, predvsem As, Cd, Hg, in Pb v tleh. Velik delež k vsebnosti predvsem težkih kovin v tleh zaradi dejavnosti človeka prispevajo še: industrija, atmosferske usedline, kmetijstvo in odlaganje odpadkov (Preglednica 2).

Kmetijstvo je osnovna dejavnost, ki jo človek izvaja v oziroma na tleh. Z razvojem te panoge se niso povečevali le pridelki hrane in krme, ampak tudi vnos nevarnih snovi v tla. Vedno večja uporaba mineralnih gnojil, sredstev za varstvo rastlin in zatiranje plevela ter predvsem uporaba različnih odpadnih snovi, kot so komposti, blata čistilnih naprav in podobno, so kmetijstvo kot dejavnost postavila ob bok največjim industrijskim onesnaževalcem. Vnos kovin je različen, posledično se koncentracijska območja od elementa do elementa razlikujejo glede na raznolike vhodne materiale. V preglednici 3 so podane tipične koncentracije kovin v nekaterih dodatkih, ki se uporabljajo v kmetijstvu, kot jih povzema Alloway (1990).

Preglednica 2: Antropogeni izvor potencialno toksičnih kovin in metaloidov v okolju (Ross, 1994: 7)

Table 2: Anthropogenic sources of potentially toxic metals and metalloids in the environment (Ross, 1994: 7)

IZVOR	ELEMENT	
RUDARJENJE IN TALILNIŠTVO (PRIDOBIVANJE ŽELEZA IN DRUGIH KOVIN)	a) jalovina – onesnaževanje zaradi preperevanja in vetrne erozije	As, Cd, Hg, Pb
	b) jalovina – onesnaževanje vzdolž rek in potokov zaradi erozije	As, Cd, Hg, Pb
	c) ruda – onesnaževanje zaradi izgub pri transportu	As, Cd, Hg, Pb
	d) topljenje – onesnaževanje s prahom in aerosoli neposredno iz dimnikov in topilniških obratov	As, Cd, Hg, Pb, Sb, Se
	e) pridelava železa in jekla	Cu, Ni, Pb
	f) fina obdelava kovin	Zn, Cu, Ni, Cr, Cd
INDUSTRIJA	a) izdelava in predelava plastike	Co, Cr, Cd, Hg
	b) tekstilna industrija	Zn, Al, Ti, Sn
	c) mikroelektronika	Cu, Ni, Cd, Zn, Sb
	d) zaščitna sredstva za les	Cu, Cr, As
	e) rafinerije	Pb, Ni, Cr
ATMOSFERSKE USEDLINE	a) urbani in industrijski izvori vključno s sežigalnicami	Cd, Cu, Pb, Sn, Hg, V
	b) izvori iz kovinskopredelovalne industrije	As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, Zn
	c) promet	Mo, Pb (skupaj z Br in Cl), V
	d) izgorevanje fosilnih goriv vključno z elektrarnami in toplarnami	As, Pb, Sb, Se, U, V, Zn, Cd
KMETIJSTVO	a) mineralna gnojila (fosfati)	As, Cd, Mn, U, V, Zn
	b) hlevski gnoj, kokošji gnoj in druga organska gnojila	As, Cu, Mn, Zn
	c) sredstva za apnenje	As, Pb
	d) fitofarmaceutska sredstva	Cu, Mn, Zn, As, Pb
	e) vode za zalivanje (namakanje)	Cd, Pb, Se
	f) korozija kovinskih orodij in naprav	Fe, Pb, Zn
ODLAGANJE ODPADKOV	a) odpadno blato (gošča)	Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn
	b) izpiranje z deponij	As, Cd, Fe, Pb
	c) deponije starega železa	Cd, Cr, Cu, Pb, Zn
	d) premogov prah, ostanki kurišč itd.	Cu, Pb

Preglednica 3: Tipičen razpon vsebnosti kovin v dodatkih, ki se uporabljajo v kmetijstvu (mg/kg) (Alloway, 1990: 35)

Table 3: Typical ranges of trace metals in agricultural amendments (mg/kg) (Alloway, 1990: 35)

ELEMENT	BLATO ČISTILNIH NAPRAV	KOMPOST	HLEVSKI GNOJ	FOSFATNA GNOJILA	NITRATNA GNOJILA	APNO
Cr	8–40600	1,8–410	1,1–55	66–245	3,2–19	10–15
Mn	60–3900	-	30–969	40–2000	-	40–1200
Co	1–260	-	0,3–24	1–12	5,4–12	0,4–3
Ni	6–5300	0,9–279	2,1–30	7–38	7–34	10–20
Cu	50–8000	13–3580	2–172	1–300	-	2–125
Zn	91–49000	82–5894	15–566	50–1450	1–42	10–450
Cd	<1–3410	0,01–100	0,1–0,8	0,1–190	0,05–8,5	0,04–0,1
Hg	0,1–55	0,09–21	0,01–0,36	0,01–2,0	0,3–2,9	0,05
Pb	2–7000	1,3–2240	0,4–27	4–1000	2–120	20–1250

Zaradi delovanja človeka so obogatitve nekaterih kovin glede na naravne vrednosti lahko zelo velike: Pb 100:1, Zn 21:1, Cd 15:1 in Cu 13:1 (Campbell in sod., 1983). Povečane koncentracije teh kovin so glavni pokazatelj človekove dejavnosti v okolju. Z geokemičnimi raziskavami rečnih sedimentov, šotišč in tudi polarnega ledu lahko globalno dinamiko onesnaževanja okolja prek zraka ugotovimo tudi za več stoletij nazaj (Lewitt, 1988). V Evropi najdemo zanesljive dokaze izpred 2000 let o lokalnem onesnaževanju okolja s kovinami iz talilnic rimskega imperija (Martin in sod., 1979). Močnejša akumulacija kovin v okolju se je v Evropi začela z razvojem industrije pred približno 200 leti. V Severni Ameriki se je proces razmahnil nekoliko kasneje, tj. pred 100 do 80 leti (Ross, 1994). V glavnem velja, da je s kovinami onesnažena lokalna okolica talilnic in rudnikov, čeprav v nekaterih študijah dokazujejo transport kovin tudi na daljše razdalje (Pacyna in sod., 1984; Lewitt, 1988). Pomemben vir onesnaževanja tal prek zraka predstavljajo tudi emisije iz prometa. Pred uvedbo neosvinčenega bencina je bilo kar 45 % vsega Pb v atmosferi posledica prometa (Pacyna, 1986; Davies, 1990). Danes je onesnaževanje preko zraka s tem elementom iz prometa zanemarljivo, vendar so tla v oddaljenosti do 15 m od roba bolj prometnih cest onesnažena s svincem (Plesničar in Zupančič, 2005; Yan in sod., 2013). Tla v urbanem okolju zaradi prometa in drugih virov (individualna kurišča in toplarne, različna manjša industrija) vsebujejo večje koncentracije

kovin kot so splošna naravna ozadja (Grčman in sod., 2005; Madrid in sod., 2006; Žibert in Šajn, 2005, 2008b; Sollitto in sod., 2010).

Vsebnost kovin v tleh Slovenije podajamo iz geokemičnih raziskav, ki sta jih povzela Pirc in Šajn (1997) in projekta Raziskave onesnaženosti tal Slovenije (ROTS), ki ga za Ministrstvo za okolje in prostor oziroma Agencijo RS za okolje izvaja Center za pedologijo in varstvo okolja Biotehniške fakultete (Zupan in sod., 2008). Projekt ROTs se izvaja na osnovi Nacionalnega programa varstva okolja (NPVO) in Resolucije Nacionalnega programa varstva okolja (ReNPVO) na osnovi preliminarno določenih vzorčnih lokacij v osnovni mreži 8 x 8 km oziroma 4 x 4 km na kmetijskih površinah pod 600 m nadmorske višine. Vzorci so odvzeti v globinah 0 – 20 cm in 20 - 30 cm na njivskih površinah ter 0 – 5 cm, 5 – 20 cm in 20 – 30 cm na površinah z ostalo rabo tal (Zupan in sod., 2008). V preglednici 4 so podani podatki za njivske površine, dopolnjeni s podatki vzorčenja v letih 2008, 2010 in 2014 (ROTS_1989-2014, 2015).

Geokemične raziskave temeljijo na statistično zasnovani mreži vzorčenja od 25 x 25 km do naključnih zgostitev v mreži 5 x 5 km in 1 x 1 km, pri čemer je bilo celotno območje Republike Slovenije pokrito s približno 120 vzorci tal globine 0 – 10 cm (Pirc in Šajn, 1997). Na ta način je kljub redki mreži zagotovljen pregled nad stanjem kovin v tleh na celotnem ozemlju Slovenije, saj je bil uporabljen enak pristop glede vzorčenja in kemijskih analiz. Za različne potrebe so bila izvedena vzorčenja z različno zgoštvijo v različnih globinah in na različnih rabah, na osnovi katerih se dopolnjujejo podatki o vsebnosti kovin v tleh Slovenije. Gostejša zasnova vzorčenja se uporablja za določitev geokemičnih lastnosti manjšega območja. Največ tovrstnih raziskav je bilo narejenih na območjih rudnikov in talilnic kovin ter težke industrije za območja Jesenic, Idrije, Celja, Mežice, Podljubelja in Litije (Šajn in sod., 1998a, 1998b, 2000; Šajn, 2001; Gosar in Šajn, 2001; Teršič in sod., 2005; Šajn in Gosar, 2007).

Vzorčenje v mreži 5 x 5 km na celotnem ozemlju Slovenije so izvedli tudi za potrebe izdelave radiometričnih kart, kjer so v 819 vzorcih (0-10 cm) opravili tudi multielementno analizo in za 24 elementov podali naravno ozadje za Slovenijo (Anjdelov, 2012). Žibert in Šajn (2008a) sta v prispevku 'Vpliv rudnikov in talilnic na okolje – primer za Slovenijo' izračunala in podala vrednosti za 41 elementov za neonesnažena območja ($n = 60$) in urbana območja ($n = 23$); podatke za neonesnažena območja sta uporabila za izračun obogatitvenih faktorjev. V literaturi najdemo tudi razvrščanje tal v razrede onesnaženosti glede na izračunane obogatitvene faktorje (Wei in sod., 2009; Zhan in sod., 2014) in različne pristope vrednotenja antropogenega vpliva na vsebnost elementov v tleh in sedimentih s pomočjo multivariatnih in geostatističnih metod (Sollitto in sod., 2010; Felja in sod., 2016; Romić in sod., 2007, 2014).

Pri primerjanju vrednosti kovin v tleh moramo biti pozorni na način in globino vzorčenja, način priprave vzorca in meritve, pri čemer največje razlike lahko pričakujemo pri različnem načinu kemijske ekstrakcije vzorca (širikislinski razklop, zlatotopka, druge kisline). Prav tako niso vedno primerljivi rezultati neposrednih meritev v trdnem vzorcu (XRF) in v kislinsem ekstraktu. V preglednici 4 navajamo vsebnost nekaterih kovin v Sloveniji, kjer so bile meritve opravljene po ekstrakciji talnega vzorca z zlatotopko. Pri nekaterih elementih, kjer imamo na voljo oba podatkovna niza, opazimo velike razlike predvsem pri maksimalnih vrednostih. To so elementi, katerih povečane koncentracije v okolju so posledica človekove dejavnosti (Cd, Pb, Zn) in imajo tudi različno vrednost mediane ali elementi, katerih koncentracija je zelo odvisna od matične kamnine (Cr, Ni), vendar se mediane ne razlikujejo. Razlike so posledica različnih konceptov vzorčenja, zaradi česar so zajeti vzorci bolj ali manj blizu izvorom. Različni sta tudi globini odvzema vzorcev, kar pomeni, da vsebnost kovin, kjer prevladuje onesnaževanje tal preko zraka, z vzorčenjem v večji globini razredčimo. Tako so koncentracije Cd in Pb manjše v vzorcih iz globine 0 – 20 cm v primerjavi z globino 0 – 10 cm. Obratno velja za geogena elementa Cr in Ni, katerih koncentracija je v spodnjih oziroma mineralnih plasteh tal večja kot na površini.

Kljub temu da rezultati širikislinskega razklopa, ki predstavljajo celokupno (totalno) vsebnost kovin v tleh in razklopa z zlatotopko (navidezno celokupna oziroma psevdo totalna vsebnost) niso popolnoma primerljivi, za primerjavo navajamo podatke celokupne vsebnosti Žiberta in Šajna (2008). Omenjena avtorja sta za območje Slovenije podala opisne statistike ločeno za neonesnažena in urbana tla. V preglednici 4 prikazujemo podatke za Cd in Pb, ki potrjujejo navedbo, zakaj se koncentracije med različnimi podatkovnimi nizi lahko razlikujejo.

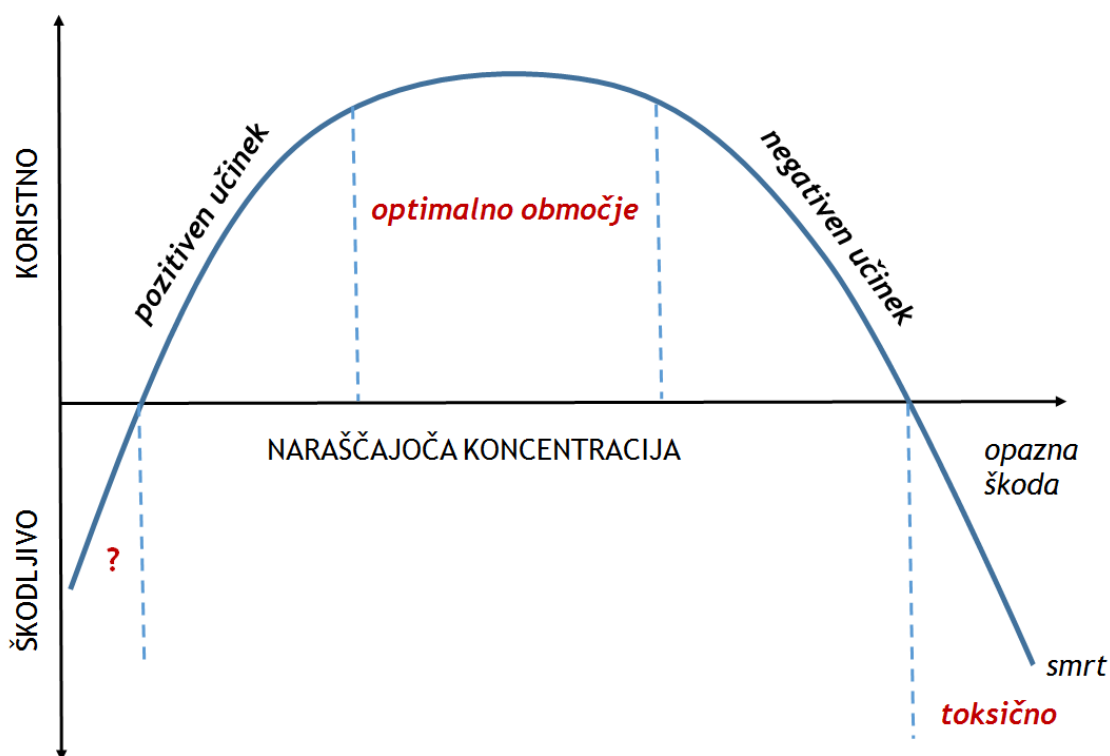
Preglednica 4: Vsebnost nekaterih kovin v tleh Slovenije (mg/kg)
 Table 4: Content of selected metals in soils of Slovenia (mg/kg)

Kovina	Globina (cm)		Minimum	Mediana	Maksimum	n	Vir
Ca	0 - 10		100	3800	12800	116	Pirc in Šajn, 1997
Cd	0 - 10		<0,20	0,50	5,60	116	Pirc in Šajn, 1997
	0 - 20		<0,10	0,30	2,59	111	ROTS 1989-2014, 2015
	0 - 5	N	0,10	0,45	2,00	60	Žibert in Šajn, 2008
	20 - 30	N	0,10	0,30	2,20	60	Žibert in Šajn, 2008
	0 - 5	U	0,30	1,20	10,00	23	Žibert in Šajn, 2008
Co	0 - 20		3	26	78	111	ROTS 1989-2014, 2015
Cr	0 - 10		5	43	109	116	Pirc in Šajn, 1997
	0 - 20		15	44	310	111	ROTS 1989-2014, 2015
Cu	0 - 10		1	24	229	116	Pirc in Šajn, 1997
	0 - 20		9	26	210	111	ROTS 1989-2014, 2015
Fe	0 - 10		5300	32800	51700	116	Pirc in Šajn, 1997
Hg	0 - 20		0,04	0,09	0,39	92	ROTS 1989-2014, 2015
K	0 - 10		500	1300	4900	116	Pirc in Šajn, 1997
Mg	0 - 10		600	5100	66900	116	Pirc in Šajn, 1997
Mn	0 - 10		63	835	3554	116	Pirc in Šajn, 1997
	0 - 20		6	830	2300	109	ROTS 1989-2014, 2015
Mo	0 - 20		0,24	0,88	8,67	53	ROTS 1989-2014, 2015
Na	0 - 10		100	100	500	116	Pirc in Šajn, 1997
Ni	0 - 10		4	31	115	116	Pirc in Šajn, 1997
	0 - 20		12	32	890	111	ROTS 1989-2014, 2015
Pb	0 - 10		14	34	264	116	Pirc in Šajn, 1997
	0 - 20		8	26	160	111	ROTS 1989-2014, 2015
	0 - 5	N	20	41	84		Žibert in Šajn, 2008
	20 - 30	N	23	41	68		Žibert in Šajn, 2008
	0 - 5	U	66	230	820		Žibert in Šajn, 2008
Ti	0 - 10		<100	100	700	116	Pirc in Šajn, 1997
Zn	0 - 10		20	78	179	116	Pirc in Šajn, 1997
	0 - 20		21	85	660	111	ROTS 1989-2014, 2015

N – neonesnaženo območje U – urbano okolje 0,30 zlatotopka 0,45 štrikislinski razklop

2.1.2 Kroženje kovin

Človek procese v okolju ocenjuje iz svojega zornega kota (antropocentrično), pri čemer je v ospredju zdravje oziroma njegova življenjska ogroženost. Kovine, tako makro kot mikro elementi, so človeku nujno potrebne (esencialne) in koristijo razvoju in delovanju organizma, ali nekoristne; za oboje pa velja, da lahko v prevelikih koncentracijah delujejo negativno ali celo toksično (škodljivo). Enak odziv na kovine v okolju imajo tudi drugi živi organizmi (Slika 1). Na sliki 1 je prikazan učinek koristnih mikroelementov na organizme. Za neesencialne elemente velja, da pozitivnega učinka ni pričakovati, organizmi so do določene koncentracije tolerantni, nato pa se negativni učinek prav tako vidno izrazi in ob zelo velikih koncentracijah nastopi smrt. Koncentracija posamezne kovine v okolju ali več kovin hkrati je zelo redko tako velika, da povzročata akutne zastrupitve ali močno fitotoksičnost; lahko pa zaradi dolgotrajne izpostavljenosti delujejo kronično. V preglednici 5 vidimo, da je kar nekaj kovin, ki rastlinam niso toksične oziroma je njihova toksičnost majhna (Hg, Pb, Mo, Se), medtem ko je potencialna toksičnost za živali velika. Zato povečanih koncentracij kovin v tleh preko poškodb na vegetaciji ne opazimo, rast rastlin ni vidno zmanjšana, kovine prehajajo naprej v prehranjevalno verigo živali in človeka ter škodljivo ali celo toksično delujejo živali in/ali človeku. Zato so kovine v okolju nevidna grožnja za zdravje človeka (Slika 2).



Slika 1: Splošna krivulja učinka mikroelementov na organizme (Keller, 1996: 354)

Figure 1: Generalized dose-response curve of trace elements on organisms (Keller, 1996: 354)

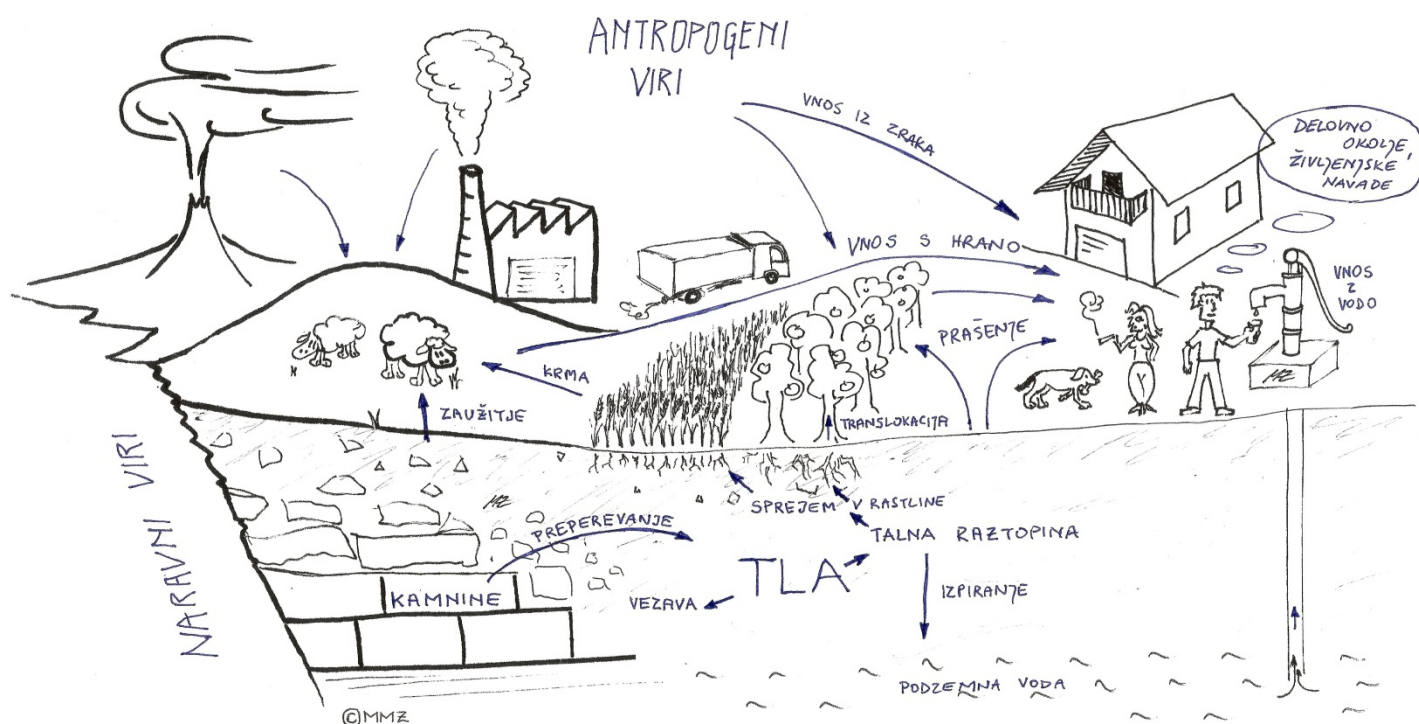
Preglednica 5: Potrebe nekaterih mikroelementov v prehrani rastlin in živali (Eikman in Kloke, 1991)
 Table 5: The needs of certain elements in the diet of plants and animals (Eikman and Kloke, 1991)

Element	Potrebe v prehrani		Toksičnost		
	RASTLINE	ŽIVALI	RASTLINE	ŽIVALI*	ŽIVALI**
Cd	ne	ne	srednja	visoka	visoka
Cr	ne	da	nizka	nizka	nizka
Cu	da	da	visoka	srednja	zmerna
Hg	ne	ne	nizka	visoka	nizka
Ni	ne	da	visoka	srednja	nizka
Pb	ne	ne	nizka	visoka	nizka
Mo	da	da	nizka	visoka	srednja
Se	ne	da	nizka	visoka	srednja
Zn	da	da	srednja	nizka	nizka

* neposredno kot krmilo

** krmljeno prek poljščine, ki je rasla na kontaminiranih tleh

Najbolj neposredno je človek izpostavljen kovinam v specifičnem delovnem okolju, na primer na mestu pridobivanja (rudniki) ali predelave (talilnice), kjer je potencialna pot vnosa kovin v človeka preko zraka oziroma vdihavanja hlapov in prahu. Vendar je takšna izpostavljenost poznana oziroma pričakovana, zato so ljudje običajno ustrezno zaščiteni oziroma se izvajajo preventivni ukrepi za omilitev potencialnih negativnih učinkov, hkrati pa je takšnemu viru izpostavljeno relativno malo ljudi. Večje število ljudi je izpostavljeno nevidni grožnji vnosa kovin v telo, če živijo v onesnaženem okolju. Ob vsesplošni skrbi za okolje je neposredne izpostavljenosti preko zraka in vode precej manj, vendar onesnažena tla kot posledica onesnaževanja v preteklosti zaradi akumulacije kovin tudi več desetletij po prenehanju onesnaževanja predstavljajo vir kovin za rastline, živali in človeka. V tem primeru sta glavni poti vnosa (i) prašenje tal in (ii) vnos preko rastlin oziroma živil rastlinskega in živalskega izvora (Slika 2).

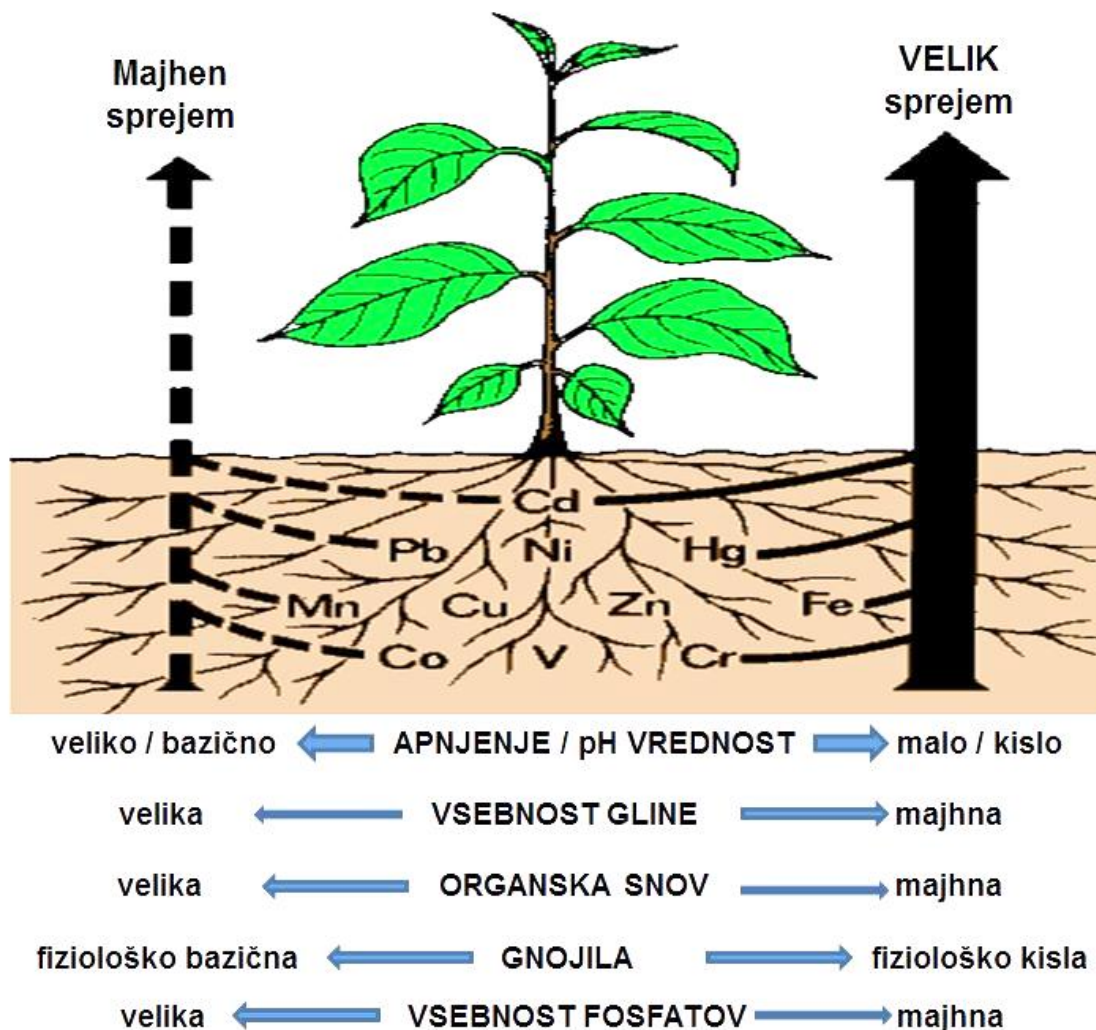


Slika 2: Izvori kovin in kroženje v sistemu tla – prehranjevalna veriga – človek
Figure 2: Sources and cycles of metals from soil via food chain to humans

2.2 KOVINE V SISTEMU TLA - RASTLINE

2.2.1 Parametri, ki vplivajo na vsebnost kovin v rastlinah

Kemijske pretvorbe kovin in kompleksnost procesov v tleh so razlogi, zaradi katerih je napovedovanje biodostopnosti kovin še vedno nezanesljivo. Na dostopnost kovin poleg lastnosti tal vplivajo še vrsta in koncentracija kovine, njena oblika (speciacija), prisotnost drugih kovin in v primeru biodostopnosti tudi vrsta in starost organizma. Biodostopnost pomeni, da je kovina v tleh na voljo v taki obliki, da jo živi organizmi lahko sprejemajo. Najpomembnejše lastnosti tal, ki vplivajo na lastnosti kovin v tleh, so pH, redoks potencial, delež organske snovi, glin, karbonatov, fosfatov in oksidov Fe in Mn (Alloway, 1990; Adriano, 2001). Vsebnost nekega elementa v tleh, ki je razpoložljiva rastlinam, je odvisna od celotne vsebnosti tega elementa v tleh, njegovih kemijskih lastnosti in prej omenjenih lastnosti tal, ki vplivajo na dinamiko procesov v talni raztopini (Slika 3).



Slika 3: Vpliv lastnosti tal in gnojenja na sprejem težkih kovin v rastline (Bergmann, 1992)

Figure 3: Main soil factors influencing heavy metal uptake by plants (Bergmann, 1992)

Kovine se v tleh pojavljajo v obliki mineralnih ali organskih spojin, njihova mobilnost in dostopnost pa je najprej odvisna od kemijske oblike kovine v tleh oziroma od tega, kje v tleh se kovina nahaja (Sliki 3 in 4). Procesom transporta in transformacij so podvržene le tiste oblike kovin, ki so adsorpcijsko vezane na površini delcev oziroma koloidov ali so proste v talni raztopini (Slika 4). Tudi Shuman (1991) navaja, da se glede na to, kje v tleh se kovine nahajajo, razlikujejo glede dostopnosti:

1. topne v talni raztopini,
2. adsorpcijsko vezane na anorganske nosilce sorpcije,
3. specifično vezane na anorganske delce tal,
4. vezane z netopnimi komponentami humusa,
5. v obliki čistih ali mešanih oborin,
6. kot sestavina sekundarnih mineralov,
7. kot sestavina primarnih mineralov.



Slika 4: Oblike kovin v tleh (Ross, 1994: 126)
 Figure 4: Forms of metals in soils (Ross, 1994: 126)

Kovine so v talni raztopini kot prosti ioni (na primer: Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , ...), v obliki različnih topnih kompleksnih spojin z anorganskimi ali organskimi ligandi (na primer: CdSO_4^0 , ZnCl^+ , CdCl_3^- , ...) in vezane na majhne (koloidne) delce organskega ali anorganskega izvora. Kompleksna spojina je definirana kot enota z določeno geometrijsko strukturo, v kateri je centralni kovinski ion vezan z enim ligandom ali več ligandi (McLean in Bledsoe, 1992). Ligandi, s katerimi kovine najbolj pogosto tvorijo topne komplekse, so SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , PO_4^- , NO_3^- , CO_3^{2-} (anorganski) ter nizkomolekularni alifatski in aromatski ogljikovodiki, aminokisljine in topne fulvo kisline (organski). Tvorba in prisotnost kompleksnih oblik kovin v talni raztopini močno vpliva na usodo kovin v talni raztopini in s tem na njihovo mobilnost, dostopnost in tudi toksičnost kovin v talnem ekosistemu. S tvorbo kompleksov lahko kovina spremeni svoj naboj: CdCl_3^- , CdCl^+ , CdCl_2^0 . Poznamo pa tudi kovine in nekovine, ki kot prosti ioni ali v kompleksnih spojinah v talni raztopini nastopajo z različnimi valenčnimi stanji: krom Cr(III), Cr(VI); selen Se(VI), Se(IV); arzen As(V), As(III); živo srebro Hg(II), Hg(I). Valenčno stanje oziroma kemijska oblika iona velikokrat močno vpliva na lastnosti in obnašanje kovine v tleh (McLean in Bledsoe, 1992).

Vsak električno nabit talni delec privlači delec nasprotnega naboja iz talne raztopine, zato na meji med trdno in tekočo fazo (talno raztopino) pride do začasne vezave, ki ji rečemo adsorpcija. Večina talnih delcev in koloidov v tleh zmerno toplega pasu ima negativen naboj, zato v tleh prevladuje kationska sorpcija. Naboj na površini talnih delcev je lahko posledica izomorfni zamenjav v kristalnih rešetkah glinenih mineralov in protonacije oziroma deprotonacije funkcionalnih skupin aluminijevih oksidov in huminskih kislin.

Slednji način je odvisen od pH talne raztopine. Sposobnost adsorpcije je odvisna tudi od naboja in hidratacije ionov v talni raztopini. Bolje se vežejo manj hidratizirani ioni (Yaron in sod., 1996), večvalentni kationi imajo prednost pred enovalentnimi, prav tako se Al^{3+} veže močnejše kot Ca^{2+} . Kationi mikroelementov, kot so Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} in Zn^{2+} , morajo tekrovati z drugimi prevladujočimi kationi v talni raztopini, kot so Ca^{2+} , Mg^{2+} in Na^+ . Kljub temu da je njihova privlačnost večja kot pri Ca^{2+} , močna vezava teh elementov na prosta negativna mesta ni pogosta. To je razlog, da je veliko kovin v tleh vezanih na specifična mesta amorfnih oksidov Al, Fe in Mn oziroma na organsko snov (Ross, 1994).

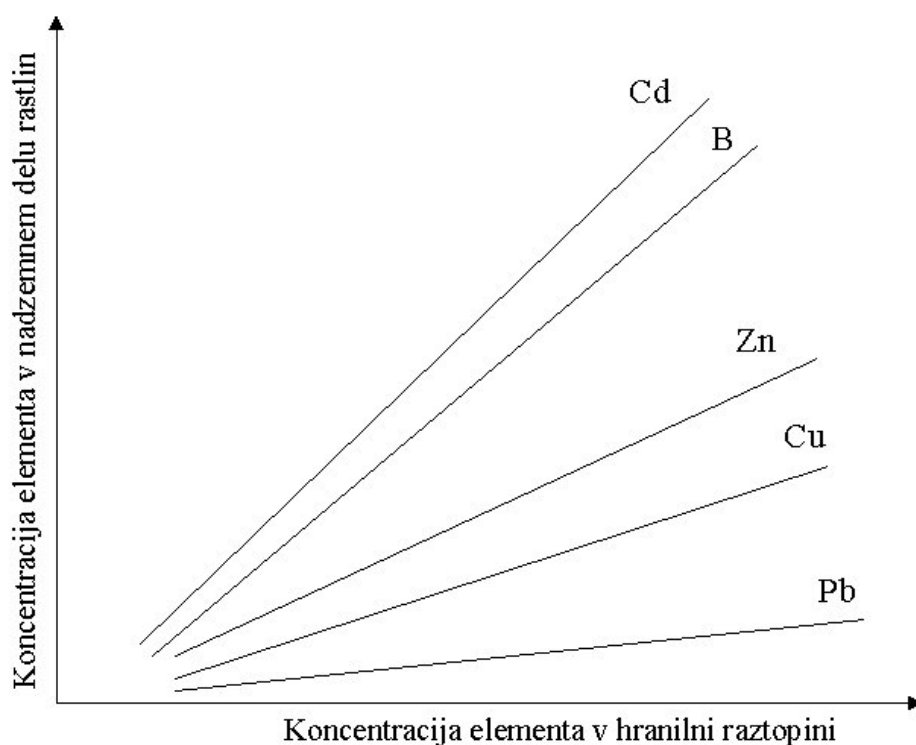
Adsorpcija kovin v tleh je odvisna tudi od sestave adsorpcijskega kompleksa tal, kot skupno imenujemo vse sestavine, kjer lahko poteka sorpcija. V Preglednici 6 so povzeta zaporedja vezave nekaterih kovin v tleh, ki jih navajajo različni avtorji glede na rezultate eksperimentalnega dela. Iz navedenih primerov lahko povzamemo, da sta Pb in Cu močnejše vezana v tleh v primerjavi s Zn, Cd in Ni (McLean in Bledsoe, 1992). Obraten proces od vezave oziroma adsorpcije je sproščanje oziroma desorpcija. Do desorpcije pride zaradi sprememb v talni raztopini, največkrat zaradi spremembe pH talne raztopine ali pa močnega povečanja koncentracije konkurenčnega iona (Yaron in sod., 1996). Pri tem je lahko zelo aktivna tudi rastlina, saj preko korenin v svojo okolico, torej v talno raztopino ob korenini (rizosfero), sprošča izločke, kot so organske kisline, amino kisline, sladkorje, protone in druge ione, da pospešijo izmenjavo kovin iz sorptivnega dela tal (Gupta in sod., 2016).

Rastline večino kovin sprejemajo preko korenin, zato je koncentracija kovine v rastlini za nekatere dobro dostopne elemente v dobri odvisnosti od koncentracije v tleh. Elementi Cd, B, Br, Cs in Rb imajo za večino rastlin dobro dostopnost, medtem ko so Pb, Ba, Ti, Zn, Sc, Bi, Ga in delno tudi Fe in Se težje sprejemljivi za rastline oziroma se slabo premeščajo od korenin v nadzemne dele (Slika 5). Na koncentracijo kovin v rastlinah v največji meri vpliva biodostopnost kovine v tleh, ne smemo pa zanemariti tudi foliarnega (preko listov) sprejema kovin v rastline (Bergmann, 1992). Ta je odvisen od habitusa rastline, njene starosti in od izvora kovin (škropiva, ki vsebujejo veliko Fe, Mn, Zn in Cu, onesnažen zrak urbanih ali industrijskih območij, ipd.). Rastline lahko vsebujejo tudi prašne delce onesnaženih tal, kar ni nezanemarljivo pri nadaljnjem vnosu kovin v prehranjevalno verigo preko živali (prašna krma) ali kadar uživamo neoprane pridelke neposredno na vrtu - na primer jagode. V preglednici 7 so navedeni biotični in nebiotični faktorji, ki vplivajo na sprejem Cd v rastlino, vendar v večji meri veljajo za večino kovin, ki jih rastline sprejemajo v kationski obliki (McLaughlin in Sing, 1999).

Preglednica 6: Relativna afiniteta kovinskih kationov v tleh oziroma sorptivnem delu tal (cit. po McLean in Bledsoe, 1992: 6)

Table 6: Relative affinity of metals for soils and soil constituents (as cited in McLean and Bledsoe, 1992: 6)

Tla oziroma sestavni del trdne faze tal	Vrstni red adsorpcije	Avtor
Goethit	Cu > Pb > Zn > Co > Cd	Forbes in sod., 1976
Fe-oksidi	Pb > Cu > Zn > Cd	Benjamin in Leckie, 1981
Montmorillonit	Cd = Zn > Ni	Puls in Bohn, 1988
Kaolinit	Cd > Zn > Ni	Puls in Bohn, 1988
Tla	Pb > Cu > Zn > Cd > Ni	Biddappa in sod., 1981
Tla	Zn > Ni > Cd	Tiller in sod., 1984
Mineralna tla	Pb > Cu > Zn > Cd	Elliott in sod., 1986
Organska tla	Pb > Cu > Cd > Zn	Elliott in sod., 1986
Tla	Pb > Cu > Zn > Ni	Harter, 1983



Slika 5: Vsebnost kovin v rastlinah v odvisnosti od koncentracije v rastnem mediju (Kabata-Pendias in Pendias, 1984: 55)

Figure 5: Heavy metal uptake by plants as a function of their concentrations in nutrient solutions (Kabata-Pendias and Pendias, 1984: 55)

Preglednica 7: Faktorji, ki vplivajo na dostopnost Cd rastlinam (McLaughlin in Sing, 1999: 261)
Table 7: Factors affecting Cd uptake by plants (McLaughlin and Sing, 1999: 261)

BIOTIČNI	NEBIOTIČNI
vrsta rastline	pH tal
sorta	vsebnost gline
rastlinsko tkivo	prisotnost karbonatov
starost listov	oksidi Fe in Mn
aktivnost korenin	redoks potencial
razvejanost koreninskega sistema	vrsta in količina organske snovi
rizosfera in mikorizne glive	topne soli
	agrotehnični ukrepi:
	uporaba fosfornih gnojil
	uporaba hlevskega gnoja
	apnenje
	uporaba blata ČN
	obdelava tal
	namakanje

2.2.2 Sprejem in translokacija kovin v rastlini

Glavni sprejem kovin v rastlino poteka preko korenin. Rastline sprejemajo kovine podobno kot ostala hranila, najprej radialno od površine do centralnega dela korenine, nato jih po ksilemu premeščajo v nadzemne dele rastlin. Sprejem od zunanje površine do centralnega prevodnega dela korenine je možen na dva načina (Vodnik, 2012):

- skozi celične membrane in iz protoplasta v protoplast (simplast);
- po celičnih stenah (apoplast) do ligninske pregrade (Casparijeva proga) tik pred centralnim delom korenine, kjer prav tako preidejo v simplast.

Sprejem skozi membrane celičnih sten lahko poteka pasivno in aktivno. Pasivni transport poteka v smeri gradienta (razlika v koncentraciji in v naboju) skozi t.i. kanalčke ali s pomočjo membranskih prenašalnih proteinov (angl. carriers). Aktivni sprejem poteka v smeri proti elektrokemijskemu gradientu, zato je potreben vložek energije, ki jo zagotavlja hidroliza ATP (primarni aktivni transport) ali z njo nastali protonski gradient (sekundarni aktivni transport) (Vodnik, 2012). Esencialne in potencialno toksične kovine se prevzemajo v obliki kationov, zato je njihov transport skozi membrano pasiven, čeprav je posredno vzpodbujen z aktivnostjo protonskih črpalk na membrani. Ioni kovin skozi membrano prehajajo s pomočjo specifičnih prenašalnih proteinov (npr. transporterji za Zn^{2+}), nespecifičnih prenašalcev za dvovalentne katione (Demidchik in sod., 2002) in skozi kanalčke namenjene transportu esencialnih makroelementov. Prenasalni proteini delujejo z različno afiniteto, kar vpliva na hitrost transporta skozi membrano.

Sprejem po celičnih steni, po apoplastu, je pomemben za kationske oblike elementov, saj apoplast deluje kot kationski izmenjelvalec (v največji meri ga zagotavlja radikal organskih kislin R-COO⁻), pri čemer nekatere ione veže močnejše kot druge. Manj močno vezane katione hranil, na primer Mg, lahko izpodrinejo druga hranila (K, Ca) ali celo ioni neesencialnih elementov, na primer Cd (Vodnik, 2012). Rastlinske vrste se razlikujejo glede na število mest, kjer lahko vežejo katione. Podobno kot za tla lahko količino mest izrazimo kot kationsko izmenjalno kapaciteto (KIK) v mmol/100g suhe rastlinske mase. Vrednosti v koreninah vrtnin so večje kot v žitih; na primer za fižol in paradižnik je KIK 54 oziroma 62 mmol/100g suhih korenin, za pšenico in koruzo pa 23 oziroma 29 mmol/100g suhe snovi korenin (Marschner, 2012).

Mikroelementi, tako esencialni kot neesencialni, lahko ostanejo v koreninah in se malo premeščajo v nadzemne dele rastlin. Razlog za to je tvorba netopnih oblik v apoplastu ali zadržanje v različnih delih protoplasta z namenom preprečitve vstopa v transportni centralni del korenine (Page in Feller, 2015). V centralnem delu korenine se nahajajo žive (floem) in mrtve (ksilem) celice prevodnega tkiva, ki omogočajo aksialni transport. Ksilem je prvenstveno namenjen transportu vode iz korenin v nadzemne dele, ksilemski tok je enosmeren in odvisen od transpiracije in osmotskega tlaka. Floemski tok poteka v obeh smereh skozi celične membrane in protoplast (simplast) in je namenjen premeščanju hranil in asimilatov po rastlini. Koncentracija ionov in organskih molekul v floemu je precej večja, hitrost premeščanja pa precej manjša kot v ksilemu. Ksilemski in floemski tok sta medsebojno povezana tako, da je iz ksilema prehod v floem možen. Na ta način se ohrani preskrbljenost rastlin z minerali tudi ob zmanjšanju transpiracijskega toka (Marschner, 2012; Vodnik, 2012).

Mobilnost kovin v rastlinah je različna. Dobro mobilni elementi se lažje premeščajo na mesto, kjer jih rastlina potrebuje, slabo mobilni pa ne. Kovine za učinkovito premeščanje potrebujejo tudi nosilce, na primer nikotinamine in fitokelatine. Zelo dobro mobilni element v floemskih celicah je Ni; srednje dobro se po nadzemnih delih rastline premešča tudi Zn in večina mikrohranil. Srednje mobilni v floemu je tudi neesencialni element Cd, vendar je njegovo premeščanje v nadzemnih delih slabše kot pri Zn (Page in Feller, 2015). Svinec se po rastlini slabo premešča, saj se veže v celice korenin pred Casparijevo progo in večinoma ne pride do ksilema (Pourrut in sod., 2011).

2.2.3 Določanje celokupne oblike in izmenljivih oblik kovin v tleh

Za prikaz splošne razširjenosti elementov, na primer pri izdelavi geokemičnih kart oziroma kart onesnaženosti tal ter pri monitoringu tal, običajno določimo celokupno (celotno) vsebnost kovin v tleh. Z metodami za določanje celokupne vsebnosti ne pridobimo podatkov o kemijski obliki elementov v tleh ali njihovi biodostopnosti, vendar so rezultati manj odvisni od različnih lastnosti tal in omogočajo primerjavo tudi v

različnem (daljšem) časovnem obdobju. Sicer je najbolj pogost način pridobitve podatka o koncentraciji kovin in polkovin v tleh sledeč:

- terensko delo: odvzem reprezentativnih vzorcev tal (točkovni ali združeni iz več odvzemov na določenem območju (zemljiška parcela, vzorčno mesto, ...));
- predpriprava v laboratoriju, ki zajema, homogenizacijo, sušenje do 40 °C, drobljenje, mletje in sejanje do različnih granulacij (< 2 mm; < 0,25 mm; < 0,16 mm);
- priprava izvlečka z razklopom ali ekstrakcijo kovin iz trdnega vzorca v tekočo fazo (različne metode ekstrakcije (voda, elektroliti, ligandi) in kislinskih razklopov);
- določitev koncentracije s pomočjo različnih tehnik spektroskopije.

Najmočnejša kislina, ki jo uporabljamo za razklop, je fluorovodikova kislina (HF). Čisto uporabljamo predvsem za tla z veliko organske snovi; kombinacija z dodatkom oksidirajoče kisline (HF + HNO₃ ali HClO₄) pa je najbolj univerzalna mešanica kislin za določitev celokupne (totalne) vsebnost, saj raztopimo vse talne delce, vključno s primarnimi minerali (Ure, 1990).

Nekoliko manj agresivne, a v praksi lažje izvedljive, so metode razgradnje talnega vzorca z anorganskimi kislinami brez dodatka fluorovodikove kisline (HF). To so močne anorganske kisline HCl, HNO₃, HClO₄ in H₂SO₄, ki jih uporabljamo tako posamezno kot v različnih mešanicah. Določitev vsebnosti kovin s pomočjo le-teh imenujejo tudi 'psevdo-totalne' analize, ker ne raztopijo kovin, vezanih v silikate (Ure, 1990). Med tovrstne analize spada razklop z zlatotopko, to je mešanica HNO₃ in HCl v razmerju 1:3, ki je predpisana tudi v slovenski zakonodaji o mejnih, opozorilnih in kritičnih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uredba o mejnih, ...1996). Metoda je standardizirana tudi v okviru Mednarodne organizacije za standarde (ISO) in Slovenskega inštituta za standardizacijo (SIST). Metoda je primerna za analizo Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni in Pb, saj omogoča določitev od 70 % do 90 % elementa glede na celokupno vsebnost (Ure, 1990).

Za določevanje izmenljivih oblik kovin oziroma rastlinam dostopnega dela kovin v tleh se uporabljajo različna ekstrakcijska sredstva. Kemikalije oziroma raztopine, ki se uporabljajo za ekstrakcijo rastlinam dostopnih oblik kovin, razdelimo v tri skupine (Ross, 1994):

- šibke anorganske soli, ki zamenjajo šibko vezane kovine v tleh (MgCl₂, CaCl₂, ...);
- šibke, pretežno organske kisline (ocetna kislina, ...) in
- kelatotvorne spojine, kot sta EDTA in DTPA.

Glavni namen uporabe različnih ekstrakcijskih sredstev je najti dovolj dobro metodo, ki bo statistično značilno odražala povezanost vsebnosti kovine v rastlini od vsebnosti kovine v tleh (Tiller, 1989). Problem pri izboru velikega števila ekstrakcijskih sredstev je, katero od njih je res primerno za napoved sprejema kovin v rastline (Gupta in sod., 1996; Tambasco in sod., 2000). Ločimo enostavne in sekvenčne ekstrakcije, s pomočjo katerih določimo

različne frakcije kovin v tleh: vodotopne, lahko izmenljive, organsko vezane in podobno (Ross, 1994; Berti in sod., 1997; McLaughlin in sod., 2000).

Enostavne metode so številni avtorji razvijali z namenom določitve rastlinam dostopne količine kovin, pri čemer se srečamo še z dodatno spremenljivko, to je vrsta rastline (Novozamsky, 1993). V Preglednici 8 so navedena nekatera ekstrakcijska sredstva in testne rastline, s katerimi je bila metoda testirana (Ross, 1994). Alloway (1990) navaja podobno preglednico, kjer zasledimo EDTA, DTPA, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, CaCl_2 in NaNO_3 kot reagente za ekstrakcijo rastlinam dostopnih kovin. Splošno lahko zaključimo, da je uveljavljenih že kar nekaj metod, s katerimi podajamo rastlinam dostopne količine mikroelementov, vendar je velika večina teh metod specifičnih le za en element oziroma samo za določeno rastlinsko vrsto. V najširšem smislu sta verjetno najbolj pogosto v rabi 0,01 M ali 0,05 M EDTA in 0,005 M DTPA, za Cd in Pb pa tudi 0,05 M CaCl_2 in 0,1 M NaNO_3 (Ure, 1990). Omeniti moramo tudi metode, ki so že našle prostor v zakonodaji in standardih, kot na primer 1 M NH_4NO_3 , ki je nemška standardna metoda (DIN 19730) za določitev mobilne oblike kovin v tleh (Hall in sod., 1988) in je kasneje postala tudi mednarodni standard (ISO 19730, 2008). Na Nizozemskem priporočajo metodo ekstrakcije z 0,01 M CaCl_2 (Houba in sod., 1996, 2000), v Švici pa kot standardno metodo za mobilno frakcijo kovin v tleh uporabljajo ekstrakcijo z 0,1 M NaNO_3 (Gupta in sod., 1996; Pueyo in sod., 2004).

Preglednica 8: Ekstrakcijska sredstva za določitev rastlinam dostopne količine kovin v tleh (cit. po Ross, 1994: 135)

Table 8: Chemical extractants used to measure 'plant available' soil metals in comparison with metals taken up by test plants (as cited in Ross, 1994: 135)

REAGENT	KOVINA	RASTLINA	AVTOR
2 M MgCl_2	Zn	proso	Steward in Berger, 1965
0,25 M MgCl_2	Zn	fižol	Neilsen in sod., 1987
0,005 M CaCl_2	Zn	detelja, pšenica	Tiller in sod., 1972
0,005 M CaCl_2	Cd	solata, zelje	Jackson in Alloway, 1991
1 M NH_4NO_3	Cd	redkev	Symeonides in McRae, 1977
1 M CH_3COOH	Zn, Ni, Cd, Cu	pesa	Haq in sod., 1980
5 % CH_3COOH	Zn, Pb, Cd, Cu	redkev	Davies in sod., 1987
$(\text{NH}_4)_2\text{-EDTA}$	Zn, Pb, Cd, Cu	redkev	Davies in sod., 1987
0,05 M HCl + 0,025 M H_2SO_4	Zn	koruza, sirek	Wear in Evans, 1968
0,005 M DTPA	Zn, Ni, Cd, Cu	koruza	Rappaport in sod., 1988
0,005 M DTPA + 1 M NH_4HCO_3 (pH = 7,6)	Zn	ječmen, sirek	Le Claire in sod., 1984
0,005 M DTPA + 0,1 M trietanolamin + + 0,01 M CaCl_2 (pH = 7,3)	Fe, Zn, Mn, Cu	sirek	Lindsay in Norvell, 1978

Za določanje tveganja se vedno bolj uveljavlja metoda ekstrakcije z razredčeno dušikovo (V) kislino (0,43 M HNO_3) in določitev t.i. reaktivne frakcije, ki zajame tudi adsorpcijsko vezane kovine na amorfnih Fe in Al oksidih (Roemkens in sod., 2009; Rodrigues in sod., 2010, 2013; Santiago-Martín in sod., 2015; Li in sod., 2015). Rodrigues s sodelavci (2013)

navaja, da je določitev reaktivne frakcije primerna za določitev tveganja vnosa Cd, Cu, Pb in Zn iz urbanih tal v podzemno vodo, v vrtnine ali neposredni vnos z zaužitjem.

Pomanjkljivosti pri ugotavljanju biodostopnosti kovin so predvsem v velikem številu različnih metod in ekstrakcijskih sredstev (v različnih državah različne), v talnih specifičnostih, in pomanjkanju predpisanih mejnih vrednosti oziroma kriterijev za vrednotenje teh podatkov (Leštan in sod., 2003; Pueyo in sod., 2004; Chojnacka in sod., 2005; Finžgar in sod., 2007; Udovič in sod., 2007).

Učinkovitost sprejema kovin iz tal ali hranilne raztopine v rastlino podajamo z bioakumulacijskim faktorjem oziroma transportnimi količniki (Zupan in sod., 1995; Chojnacka in sod., 2005; Na Zheng in sod., 2007; Kugonič, 2009), na podlagi katerih lahko rastline razvrstimo v skupine glede na sprejem kovin (Kloke in sod., 1984). Z vidika vnosa kovin v prehranjevalno verigo je pomembna predvsem vsebnost v užitnem delu rastline, pri čemer je v pomoč splošno pravilo, da največ kovin pride v rastlino preko korenin in se tam tudi zadrži; le del se transportira v nadzemne dele, najmanj kovin se premešča v tkiva semen oziroma plodov, saj ima veliko kovin slabo mobilnost v floemu (Bergmann, 1992; Zupan in sod., 1995; You-Jing in sod., 2004; Na Zheng in sod., 2007; Marschner, 2012; Page in Feller, 2015). V skupini z veliko in srednjo sposobnostjo za sprejem in vnos kovin v užitne dele spadajo predvsem rastline, pri katerih uživamo zeleni nadzemni del (špinača, solata, blitva, endivija) in/ali podzemni del (pesa, redkvica, repa, krompir); večina kapusnic ima majhno translokacijo v liste, najmanj kovin se premešča v plod (Preglednica 9).

Preglednica 9: Razvrstitev kmetijskih rastlin glede na sposobnost vnosa kovin v užitne dele (prirejeno po Kloke in sod., 1984; Zupan in sod., 1996)

Table 9: Groups of agricultural plants according to the uptake and redistribution of metals into edible plant parts (adjusted to Kloke et al., 1984; Zupan et al., 1996)

VELIKA	SREDNJA	MAJHNA	ZELO MAJHNA
solata	ohrovt	zelje	fižol
špinača	pesa – koren	sladka koruza	grah
blitva	repa – koren	brokoli	melone
endivija	redkvica	cvetača	paradižnik
kreša	gorčica	brstični ohrovt	paprika
repa – zeleni del	krompir	zelena	jajčevcevec
pesa - zeleni del	čebula	jagodičje	sadje
korenje			

Vsebnost kovin v rastlinah se razlikuje tudi med sortami. Podatke za različne sorte vrtnin glede na stopnjo onesnaženosti tal je po različnih študijah zbrala Romih (2015). V preglednicah 10, 11 in 12 povzemamo njene ugotovitve.

Preglednica 10: Koncentracija Cd v mg/kg sveže mase v sortah vrtnin, gojenih na različno onesnaženih tleh (cit. po Romih, 2015)

Table 10: Concentration of Cd (mg/kg DW) in various cultivars of the vegetables grown on contaminated soils (as cited in Romih, 2015)

VRTNINA	Stopnja onesnaženosti tal s Cd (mg/kg)					VIR
	0-1	1-2	2-4	4-8	8-12	
FIŽOL						
'Huabijia'		0,008	0,009			Yang in sod., 2010
'Chaojisiji'		0,003	0,005			Yang in sod., 2010
'Baifeng'		0,004	0,008			Yang in sod., 2010
'Masterpiece'	0,0004			0,002		Alexander in sod., 2006
'Prince'	0,0032			0,006		Alexander in sod., 2006
ČEBULA						
'Buffalo'	0,021			0,439		Alexander in sod., 2006
'Express'	0,024			0,388		Alexander in sod., 2006
'Keepwell'	0,012			0,365		Alexander in sod., 2006
'Shenshyu'	0,023			0,406		Alexander in sod., 2006
KITAJSKI KAPUS						
'New Beijing 3'		0,012	0,049	0,173		Liu in sod., 2010
'Saixin 5'		0,013	0,065	0,208		Liu in sod., 2010
'Lvxing 80'	0,009	0,019	0,079	0,375		Liu in sod., 2010
'Quansheng'	0,009	0,020	0,111	0,379		Liu in sod., 2010
'Tianlv 60'	0,012	0,022	0,114	0,474		Liu in sod., 2010
KORENČEK						
'Juhong 1'	0,173	0,411	0,758			Yang in sod., 2009
'Early Nantes'	0,005			0,196		Alexander in sod., 2006
'Ingot'	0,008			0,248		Alexander in sod., 2006
'Mokum'	0,005			0,230		Alexander in sod., 2006
'Nairobi'	0,006			0,131		Alexander in sod., 2006
KUMARE						
'Sijicuibai'		0,005	0,006			Yang in sod., 2010
'Helanmini'		0,007	0,008			Yang in sod., 2010
'Baiyesan'		0,007	0,008			Yang in sod., 2010
'Zhongnong 8'	0,003	0,022	0,028			Yang in sod., 2009
PARADIŽNIK						
		0,005				Hu in sod., 2013
'Jiafen'	0,035	0,052	0,081			Yang in sod., 2009
RDEČA PESA						
		0,233				Nabulo in sod., 2011
'Wodan F1'		0,117				Sekara in sod., 2005
REDKVICA						
					0,21	Pal in sod., 2013
'Huaye'	0,038	0,164	0,20			Yang in sod., 2009
'Cherry red F1'	0,130	0,173				Li in sod., 2006
SOLATA						
'Mimosa'	0,045	0,111	0,199		0,343	Fontes in sod. 2009
'Regina Verao'	0,108	0,208	0,603		0,944	Fontes in sod. 2009
'Tanya'	0,021	0,048	0,129		0,198	Sterrett in sod., 1996
'Lakeland'		0,073				Nabulo in sod., 2011
'Evola'		0,068				Nabulo in sod., 2011
'Pinokkio'	0,013			0,458		Alexander in sod., 2006
'Lobjoits'	0,005			0,509		Alexander in sod., 2006
ZELJE						
'Kamienna Głowa'	0,007				0,374	Szczyglowska in
'Ditmarska'	0,008				0,538	Konieczka, 2013
'Krautman F1'		0,059				Sekara in sod., 2005
'Drumhead'		0,030				Nabulo in sod., 2011

Preglednica 11: Koncentracija Pb v mg/kg sveže mase v sortah vrtnin, gojenih na različno onesnaženih tleh (cit. po Romih, 2015)

Table 11: Concentration of Pb (mg/kg DW) in various coultivars of the vegetables grown on contaminated soils (as cited in Romih, 2015)

VRTNINA	Stopnja onesnaženosti tal s Pb (mg/kg)					VIR
	0-100	100-200	200-400	400-600	600-800	
ČEBULA						
'Buffalo'	0,184				0,707	Alexander in sod., 2006
'Expres'	0,133				0,953	Alexander in sod., 2006
'Keepwell'	0,123				0,711	Alexander in sod., 2006
'Toughball'	0,217				0,376	Alexander in sod., 2006
FIŽOL						
						Liu in sod., 2005
'Roma II'	0,087	0,011	0,742	0,599	0,210	McBride, 2013
'Tara'	0,11		0,220	0,180		Sekara in sod., 2005
'Prince'	0,409				0,025	Alexander in sod., 2006
'Sprite'	0,014				0,035	Alexander in sod., 2006
GRAH						
'Douce P'	0,0109				0,0441	Alexander in sod., 2006
'Feltham'	0,0109				0,0269	Alexander in sod., 2006
'Meteor'	0,0215				0,0233	Alexander in sod., 2006
'Pilot'	0,0055				0,0178	Alexander in sod., 2006
KORENČEK						
'New Kuroda'		0,14	0,34			Ding in sod., 2013
'Korea red'		0,29	0,38			Ding in sod., 2013
'Early Nantes'	0,018				0,681	Alexander in sod., 2006
'Ingot'	0,045				0,541	Alexander in sod., 2006
'Mokum'	0,031				0,780	Alexander in sod., 2006
'Royal Chantenay'	0,1	0,47	0,51	0,42	1,550	Mc Bride, 2013
KROMPIR						
	0,045	0,045	0,091			Dudka in sod., 1996
'Zhengzhou No.6'		0,030	0,040			Ding in sod., 2013
'Chongqing No.1'		0,070	0,080			Ding in sod., 2013
'Netherlands'		0,130	0,160			Ding in sod., 2013
PARADIŽNIK						
	0,020	0,194				Sangster in sod., 2012
'Sub arctic plenty'	0,050	0,040	0,060	0,070	0,110	McBride, 2013
RDEČA PESA						
'Wodan F1'	0,303					Sekara in sod., 2005
'Itapua 202'				13,43		Lima in sod., 2009
REDKVICA						
'Cherry red'		0,080	0,130			Ding in sod., 2013
'Red pulp'		0,130	0,180			Ding in sod., 2013
'Green fruit'		0,160	0,380			Ding in sod., 2013
SOLATA						
'Tanya'	0,124		0,254	0,296		Sterrett in sod.,1996
'Lakeland'	0,023					Nabulo in sod., 2011
'Pinokkio'	0,162				1,102	Alexander in sod., 2006
'Paris Island'	0,141				0,558	Alexander in sod., 2006
'Pinokkio'	0,062				1,037	Alexander in sod., 2006
'Simpson Elite'	0,040	0,110	0,110	0,20	0,750	McBride, 2013
ŠPINAČA						
'Bloomsdale'	0,054				0,153	Alexander in sod., 2006
'Grodane'	0,061				0,157	Alexander in sod., 2006
'Mediana'	0,045				0,176	Alexander in sod., 2006
'Spartacus'	0,067				0,166	Alexander in sod., 2006

Preglednica 12: Koncentracija Zn mg/kg sveže mase v sortah vrtnin gojenih, na različno onesnaženih tleh (cit. po Romih, 2015)

Table 12 Concentration of Zn g/kg DW) in various cultivars of the vegetables grown on contaminated soils (as cited in Romih, 2015)

Stopnja onesnaženosti tal s Zn (mg/kg)						
VRTNINA	0-200	200-400	400-600	600-800	800-1000	VIR
ČEBULA	2,01	10,91				Harmanescu in sod., 2011
'Buffalo'	2,59	5,50				Alexander in sod., 2006
'Express'	3,52	6,64				Alexander in sod., 2006
'Keepwell'	1,77	7,28				Alexander in sod., 2006
'Toughball'	2,81	8,54				Alexander in sod., 2006
FIŽOL	4,83	8,94		10,00	7,62	Liu in sod., 2005
'Tara'	4,11					Sekara in sod., 2005
'Cropper teepee'	4,64	4,99				Alexander in sod., 2006
'Prince'	3,67	4,38				Alexander in sod., 2006
'Sprite'	3,99	4,45				Alexander in sod., 2006
GRAH						
'Douce P'	3,33	4,91				Alexander in sod., 2006
'Feltham'	3,79	4,92				Alexander in sod., 2006
'Fortune'	3,78	5,59				Alexander in sod., 2006
'Meteor'	3,42	5,31				Alexander in sod., 2006
'Pilot'	4,33	6,12				Alexander in sod., 2006
KORENČEK						
'Amsterdam'	2,125	5,68				Alexander in sod., 2006
'Nantes'	2,054	4,59				Alexander in sod., 2006
'Ingot'	1,99	3,61				Alexander in sod., 2006
'Mokum'	2,122	5,84				Alexander in sod., 2006
KROMPIR	5,22		7,26		11,35	Dudka in sod., 1996
'Adora'	5,29	6,1				Musilova in sod., 2011
RDEČA PESA						
'Wodan F1'	4,05					Sekara in sod., 2005
SOLATA	5,14	14,46				Harmanescu in sod., 2011
'Tanya'	1,31	1,90	9,02	5,43		Sterrett in sod., 1996
'Lakeland'		1,55				Nabulo in sod., 2011
'Evola'		1,96				Nabulo in sod., 2011
'Little Gem'		1,48				Nabulo in sod., 2011
'Buttercrunch'	0,81	2,84	3,63	5,23	7,28	Tambasco in sod., 1999
'Corsair'	2,87	9,01				Alexander in sod., 2006
'Pinokkio'	3,95	9,64				Alexander in sod., 2006
'Lobjoits'	3,26	9,15				Alexander in sod., 2006
'Paris Island'	3,23	7,98				Alexander in sod., 2006
ŠPINAČA						
'Bloomsdale'	21,70	29,38				Alexander in sod., 2006
'Grodane'	18,39	33,46				Alexander in sod., 2006
'Mediana'	22,56	30,20				Alexander in sod., 2006
'Spartacus'	24,20	31,83				Alexander in sod., 2006
ZELJE	8,51	16,3				Harmanescu in sod., 2011
'Kamienna'	5,75		9,62			Szczyglowska in
'Ditmarska'	4,97		14,35			Konieczka, 2013
'Krautman F1'	1,55					Sekara in sod., 2005

V Sloveniji je bila glede sprejema kovin v rastline najbolj proučevana kovina kadmij; največ raziskav pa je bilo narejenih na območju Celja (Lobnik in sod., 1991, Zupan in sod., 1996; Eržen in sod., 2003; Klavs, 2004; Lobnik in sod. 2010; Zupan in sod., 2010). Največje vsebnosti kadmija so bile največkrat določene v korenovkah (korenje, pesa), užitnih zelenih delih rastlin (endivija, špinača) in v nekaterih poljščinah (pšenica), manj pogosto v plodovkah (paradižnik, kumare) in zrnju koruze ter najmanj v stročnicah (Preglednici 13 in 14). Primerjava vsebnosti kadmija v užitnih delih kmetijskih rastlin z normativnimi vrednostmi za živila rastlinskega izvora (Uredba komisije (ES) št. 629/08, 2008; Preglednica 16) potrjuje navedeno dejstvo, da so največkrat prekoračene vsebnosti Cd v korenih in listih vrtnin.

Preglednica 13: Zaporedje vrtnin, gojenih na območju Celja glede na akumulacijo Cd v žitnem delu
Table 13: The order of vegetables grown in the area of Celje according on Cd accumulation in the edible part

Zaporedje akumuliranja Cd v rastlini	Avtor
špinača > endivija > korenje > rdeča pesa > solata > redkev > paradižnik > krompir > grah > brstični ohrovt > zelje > > grah > koleraba > fižol	Zupan in sod., 1996
pšenica > solata > rdeča pesa > korenje > krompir > paradižnik > kuruza > zelje > kumare > fižol	Eržen in sod., 2003
korenje > peteršilj > radič > endivija > paradižnik > kumare	Klavs, 2004

Preglednica 14: Povprečna vsebnost Cd v užitnem delu kmetijskih rastlin, gojenih na območju Celja (cit. po Zupan in sod., 2010: 26)

Table 14: The average content of Cd in the edible part of agricultural plants cultivated in the area of Celje (as cited in Zupan et al., 2010: 26)

Užitni del kmetijskih rastlin	Normativ Ur. l. ES 629/08 (mg/kg sv.m.) sv.m.)	Povprečje Cd 2008 (mg/kg sv.m.) ^A	Povprečje Cd 2003 (mg/kg sv.m.) ^B	Povprečje		Poljski poskus		
				Cd 2002 (mg/kg sv.m.) ^C		Cd 1994 (mg/kg sv.m.) ^D		
				KS Teharje	KS Medlog	Dobrna	Medlog	Oblakova
<i>VRTNINE KJER UŽIVAMO ZELENI DEL (LIST)</i>								
Endivija	0,20	0,112	0,114			0,007	0,108	0,552*
Radič	0,20	0,163	0,111					
Solata	0,20					0,010	0,047	0,074
Špinača	0,20					0,051	0,249*	0,648*
Zelje	0,20	0,014		0,037	0,012	< 0,010	< 0,010	0,014
Brstični ohrov	0,20					<0,011	<0,011	0,013
Peteršilj – listi	0,20		0,149					
<i>VRTNINE KJER UŽIVAMO KOREN (KORENOVKE)</i>								
Peteršilj – koren	0,10		0,115*					
Korenje	0,10	0,139*	0,143*	0,261*	0,121*	0,022	0,216*	0,241*
Pesa	0,10	0,075		0,282*	0,184*	< 0,013	0,048	0,234*
Redkvica	0,10					<0,006	0,037	0,062
<i>VRTNINE KJER UŽIVAMO PLOD (PLODOVKE)</i>								
Paradižnik	0,05	0,024	0,034	0,061*	0,029	< 0,007	0,028	0,074*
Kumare	0,05		0,006	0,026	0,006			
Bučke	0,05	0,006						
<i>OSTALE VRTNINE (GOMOLJ, ODEBELJENO STEBLO)</i>								
Krompir	0,10	0,054		0,121*	0,087	0,024	0,029	0,103*
Koleraba	0,10					<0,022	<0,022	<0,022
Čebula	0,10	0,030						
<i>STROČNICE</i>								
Fižol - zrnje	0,05			0,015	0,016	<0,022		
Fižol - strok	0,05					<0,010	<0,010	
Grah - zrnje	0,05					<0,022	<0,022	0,036
<i>POLJŠČINE</i>								
Koruza –zrnje	0,10			0,044	0,018	<0,097	<0,097	<0,097
Pšenica- zrnje	0,20			0,833*	0,395*	0,163	0,378*	1,256*

* Povprečna vsebnost Cd presega normativ Uredb komisije ES (Uredba komisije (ES) št. 1881, 2006; Uredba Komisije (ES) št. 629, 2008)

^A Karo Bešter, 2013 ^B Klavs, 2004 ^C Eržen in sod., 2003 ^D Zupan in sod., 1996

2.2.4 Zakonodajno določene vrednosti kovin v tleh in rastlinah

V Sloveniji velja Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (1996), v kateri imamo za 10 kovin predpisane tri normativne vrednosti (Preglednica 15):

- mejno vrednost, ki je sicer večja od naravnega ozadja, vendar praviloma ne predstavlja negativnih vplivov na zdravje človeka in okolje;
- opozorilno vrednost, ki pomeni, da pri določenih vrstah rabe tal obstaja verjetnost škodljivih učinkov oziroma vplivov na človeka in okolje ter
- kritično vrednost, ki pomeni takšno koncentracijo nevarnih snovi, da tla niso primerna za pridelavo rastlin, namenjenih prehrani ljudi ali živali ter za zadrževanje ali filtriranje vode.

Normativne vrednosti so določene arbitrarno in veljajo za meritev kovin po razklopu talnega vzorca z zlatotopko. Normativne vrednosti so enake za vse vrste rabe tal, kar je pomanjkljivost te uredbe, saj so poti vnosa kovin iz tal do človeka različne, zato je tudi potencialna ogroženost zaradi povečane vsebnosti kovin v tleh različna. Na Ministrstvu za okolje poteka priprava nove Uredbe o stanju kakovosti tal, ki bo opredelila različne normativne vrednosti kovin v tleh za različne rabe tal, mogoče tudi za različne metode ekstrakcije kovin. Zato normativnih vrednosti iz uredbe (Uredba o mejnih ..., 1996) ne moremo uporabljati kot edini parameter vrednotenja ogroženosti življenjskega okolja, vendar so dobra osnova za razvrstitev tal (zemljišč) glede stopnje onesnaženosti, saj enak način uporablja večina evropskih držav pri ugotavljanju stanja (kakovosti) tal.

Preglednica 15: Mejne, opozorilne in kritične imisijske vrednosti kovin v tleh v Sloveniji (Uredba o mejnih ..., 1996)

Table 15: Limit, warning and critical values of metals in soil in Slovenia (Uredba o mejnih ..., 1996)

Kovine	ekstrakcija z zlatotopko (mg/kg suhih tal)		
	Mejna vrednost	Opozorilna vrednost	Kritična vrednost
As	20	30	55
Cd	1	2	12
Co	20	50	240
Cr	100	150	380
Cu	60	100	300
Hg	0,8	2	10
Mo	10	40	200
Ni	50	70	210
Pb	85	100	530
Zn	200	300	720

Mejne vrednosti kovin v rastlinah oziroma živilih rastlinskega izvora smo privzeli po evropski zakonodaji – Uredba Komisije (ES) št. 1882 (2006) o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih oziroma Uredba Komisije (ES) št. 629 (2008) o spremembi

Uredbe Komisije (ES) št. 1881 (2006) o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih (Preglednica 16). Določene so mejne vrednosti le za dve kovini: kadmij in svinec za prehranska dopolnila in za ribe tudi za živo srebro, za živila v pločevinkah in za otroško hrano pa je določena tudi mejna vrednost za kositer, vendar slednjih v preglednici 16 ne navajamo.

Preglednica 16: Mejne vrednosti za Cd in Pb v živilih rastlinskega izvora glede na EU zakonodajo (Uredba komisije (ES) št.629, 2008)

Table 16: Maximum levels for Cd and Pb in vegetables according to EU legislation (Commission Regulation (EC) No 629, 2008)

Vrtnina oziroma rastlinsko živilo	Cd (mg/kg sv. m.)	Pb (mg/kg sv. m.)
Korenovke Stebelna zelenjava, korenovke in krompir razen gomoljne zelene. Pri krompirju se mejna vrednost uporablja za olupljeni krompir	0,1	0,1
Listnata zelenjava Listnata zelenjava, sveža zelišča, gomolja zelena	0,2	0,3
Plodovke Zelenjava in sadje razen listnate zelenjave, svežih zelišč, gob, stebelne zelenjave, korenovk in krompirja	0,05	0,2

2.3 MODELI ZA NAPOVED VSEBNOSTI KOVIN V RASTLINAH

Ideja, da bi vzorčenje in analizo vsebnosti kovin v rastlinah nadomestili z izračunanimi (predvidenimi) vrednostmi s pomočjo statističnih modelov oziroma matematičnih zvez med koncentracijo kovine v tleh kot neodvisno spremenljivko in vsebnostjo kovin v rastlinah kot odvisno spremenljivko, ni nova. Obstajata dva pristopa pri modeliranju (Jackson in Alloway, 1992):

- na osnovi znanih teoretičnih zakonitosti se postavi model, ki ga preverimo z merjenimi podatki;
- iz dovolj velikega števila meritev razvijemo empirični model.

Za biološke sisteme je večinoma uporaben predvsem drugi pristop.

Prvi korak razvoja empiričnih modelov za napoved vsebnosti kovin v rastlinah glede na lastnosti tal je pridobiti dovolj kakovostne podatke o koncentraciji kovin v tleh in rastlini ter talnih parametrih, ki na to akumulacijo vplivajo. Pri modeliranju za izmerjene podatke izračunamo ustrezno matematično zvezo, ki jo imenujemo regresijska funkcija. Koncentraciji odvisne in neodvisne spremenljivke je potrebno logaritmirati, da je dobljena zveza linearna. Primer enostavnega regresijskega modela odvisnosti koncentracije Cd v

rastlini od koncentracije Cd v tleh so podali Browne in sod. (1984), Rieuwerts in sod. (1998), McBride (2002), Boshoff in sod. (2014) in drugi:

$$\log(\text{Cd}_{\text{rastlina}}) = b_0 + b_1 \log(\text{Cd}_{\text{ta}}) \quad \dots (1)$$

Izhodiščni model opisuje odvisnost koncentracije kovine v rastlini od koncentracije kovine v tleh. Na voljo je veliko talnih in rastlinskih parametrov, ki so lahko dodatno vključeni v ta model, na primer pH vrednost in odstotek organske snovi. Izhodiščni regresijski model nadgradimo z upoštevanjem dodatnih talnih (pH, delež organske snovi, delež glin, in drugih) in rastlinskih parametrov (vrsta rastline, del rastline, starost, in drugih) z uporabo multiple regresije (Adriano, 2001; Alloway in sod., 1990; Alegria in sod., 1991; Otte in sod., 1991; Davies, 1992; Wenzel in sod., 1996; Borůvka in sod., 1997; McLaughlin in sod., 1997; Garrett in sod., 1998; Rieuwerts in sod., 1998; Gray in sod. 1999; Lehoczyk in sod., 2000; De Meeus in sod., 2002; Podar in Ramsey, 2005; Kirkham, 2006; Rieuwerts in sod., 2006; Roemkens in sod., 2009; Boshoff in sod., 2014).

Modeli, ki jih navajajo posamezni avtorji, se razlikujejo. Razlog je verjetno v tem, da na koncentracijo kovin v rastlinah vpliva veliko število parametrov in da so podatki regionalno specifični ali pa se razlikujejo v analitskih postopkih, na podlagi katerih so pridobljeni. Oliver in sod. (1999) na primer navajajo, da koeficient determinacije za vsebnost Cd v pšenici ni presegal 0,60 pri nobenem od sledečih ekstrakcijskih sredstev za določitev koncentracije Cd v tleh: EDTA, CaCl₂ in Ca(NO₃)₂. Dobro napoved vsebnosti kovin v nadzemnem delu rastlin opisujejo tudi Nilsen in sod. (1987) za Zn s pomočjo ekstrakcije tal z MgCl₂ ter Jackson in Alloway (1991) za Cd z ekstrakcijo s CaCl₂. Gray in sodelavci (1999) so testirali 4 ekstrakcijska sredstva v različnih koncentracijah in ugotovili, da so NH₄OAc, CaCl₂ in Ca(NO₃)₂ primerni za dobro napoved vsebnosti Cd v rastlinah.

Uporaba različnih modelov, ki jih najdemo v literaturi, v popolnoma drugih okoljih za podobne podatkovne zbirke običajno ne daje enako dobrih rezultatov ali pa jih ni moč uporabiti zaradi manjkajočih parametrov. Pri napovedovanju pričakovanih vrednosti pa je potrebno paziti tudi na območje, kjer je model veljaven. Model daje dobre napovedi in je veljaven le v območju vrednosti neodvisnih spremenljivk (Košmelj, 2007). Pri vključitvi več parametrov je možno pričakovati, da se območja za posamezne neodvisne spremenljivke različno ujemajo oziroma ne vplivajo enako na odvisno spremenljivko v celotnem območju vrednosti.

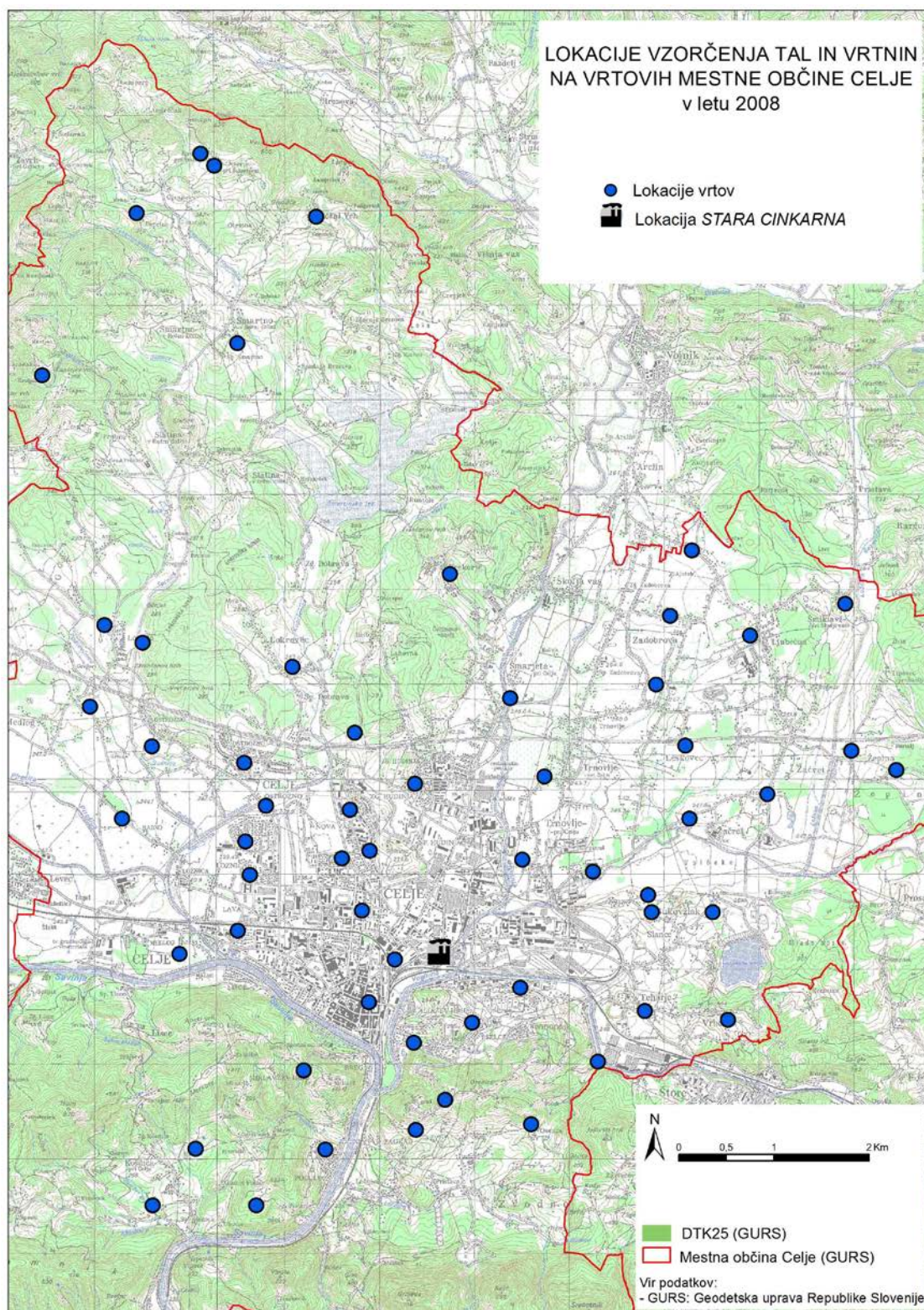
3 MATERIALI IN METODE

3.1 VZORČENJE TAL IN VRTNIN

Za potrebe razvoja modelov smo uporabili podatke o talnih karakteristikah ter vsebnosti kovin v tleh in rastlinah z območja Mestne občine Celja (MOC): tla (globine 0-20 cm) in užitni deli rastlin (endivija, korenje, rdeča pesa, paradižnik, bučke, zelje, krompir in čebula), ki smo jih vzorčili v letu 2008. V modeliranje smo vključili 58 individualnih vrto, kjer smo odvzeli zadostno število vzorcev vrtnin; prostorska razporeditev vrto, vključenih v raziskavo statističnega modeliranja je prikazana na sliki 6.

Vzorci tal smo odvzeli z žlebato sondo, vedno smo odvzeli združeni talni vzorec iz globine od 0 do 20 cm oziroma globine obdelave tal. Združeni vzorec smo naredili iz 10 – 25 sondiranj, število smo prilagodili velikosti vrta. Sondo smo po vsakem vzorčenju očistili, pred odvzemom vzorcev pa smo naredili slepo sondiranje (prva dva vzorca zavržemo), da smo preprečili navzkrižno kontaminacijo vzorcev tal. Vzorce smo odvzeli neposredno v papirnate vrečke. Vzorce tal smo sušili pri temperaturi 40°C v ventilatorskem sušilniku. Zračno suhe talne vzorce smo zdrobili v keramični terilnici in presejali skozi sito odprtini 2 mm. V tako pripravljenih vzorcih smo določili pedološke parametre tal (Preglednica 18). Za določitev vsebnosti kovin smo del vzorca dodatno zmleli na ahatni terilnici in presejali skozi sito 0,160 mm (SIST ISO 10381-5, 2005; SIST ISO 11464, 2006).

Vrtnine smo vzorčili ročno oziroma smo jih odrezali z nožem iz nerjavnega jekla, ki smo ga predhodno očistili z deionizirano vodo in nato z etilnim alkoholom (70 %). Rastline smo odvzeli enakomerno po celi gredici, pri čemer smo se izogibali robu gredice, število vzorčenih vrtnin smo prilagodili vrsti rastline in velikosti gredice (Preglednica 17). Vzorce vrtnin smo shranili v vrečke za živila in jih pripeljali v laboratorij, kjer smo jih očistili in razrezali s keramičnim nožem. Tako pripravljene vzorce smo zmrznili s tekočim dušikom in shranili v zamrzovalniku do liofilizacije. Liofilizacijo, to je postopek odstranjevanja vode s sublimacijo iz zamrznjenega vzorca, smo izvedli v laboratoriju Katedre za aplikativno botaniko na Agronomskem oddelku Biotehniške fakultete v Ljubljani. Liofilizirane vzorce smo zmleli na mlinu 'Retsch ZM 100' na 0,25 mm velike delce. V preglednici 15 je podrobneje opisan postopek vzorčenja in priprave posameznih vrtnin.



Slika 6: Lokacije vrtov, vključenih v vzorčenje tal in vrtnin v Mestni občini Celje v letu 2008
Figure 6: Location of gardens in Municipality of Celje where soil and plant samples were collected in year 2008

Preglednica 17: Podrobnejši opis vzorčenja vrtnin na vrtovih in njihova priprava za kemijsko analizo
Table 17: A description of vegetable sampling in the gardens and their preparation for chemical analysis

Vrtnina	Velikost /zrelost	Št. vrtnin za en vzorec	Postopek odvzema	Postopek priprave
Paradižnik	Zrel plod	6 – 8 plodov	Iz različnih rastlin smo nabrali 6-8 srednje velikih plodov in jih shranili v vrečke.	Odstranili smo peclje, liste in druge morebitne nečistoče. Paradižnike smo temeljito očistili, splaknili z deionizirano vodo in narezali na rezine Vsako drugo rezino smo dali v vrečko za živila ter ga shranili v zamrzovalniku do liofilizacije. Po liofilizaciji smo suhe rezine paradižnika zmleli v mlinu »Retsch ZM 100« na 0,25 mm velike delce ter ga shranili v polipropilenski steklenici.
Endivija ali radič	Glava oziroma rozeta	1 – 5 glav	Izbrali smo primerno razvite in približno enako velike glave iz različnih delov gredice. Odrezali in odstranili smo gnile in poškodovane liste, prav tako smo odstranili spodnje liste, ki so bili zamazani s talnimi delci.	Glave smo razrezali oziroma razstavili na liste, ki smo jih dobro očistili s tekočo vodo in splaknili z deionizirano vodo. Od vsake vrtnine smo vzeli polovico glave oziroma listov (od starih zunanjih do notranjih). Vzorec smo dali v papirnate vrečke, jih zamrznili s tekočim dušikom in shranili v zamrzovalniku do nadaljnjega poteka liofilizacije. Po liofilizaciji smo vzorec zmleli v mlinu »Retsch ZM 100« (0,25mm) ter ga shranili v polipropilenski steklenici.
Korenje	Koren velikosti 10 – 20 cm	3 – 15 korenov	Izpulili smo korenje z dovolj razvitim korenem. Z nožem smo odrezali zeleni del tik ob korenu.	Korene smo temeljito očistili s tekočo vodo in splaknili z deionizirano vodo. Vzorec smo razrezali na kolute. Povprečen vzorec smo pripravili tako, da smo zavrgli vsak drugi kolot. Vzorec smo nato dali v papirnato vrečko, ga zamrznili v tekočem dušiku in shranili v zamrzovalniku do nadaljnjega poteka liofilizacije. Po liofilizaciji smo vzorec zmleli v mlinu »Retsch ZM 100« (0,25mm) ter ga shranili v polipropilenski steklenici.
Bučka	Zrel plod večji od 10 cm	1 – 4 zrelih plodov	Odtrgali smo zrele bučke dolžine cca. 10 – 20 cm. Nismo izbirali največjih ali najmanjših, razen v primeru, ko je bilo na razpolago zelo malo plodov.	Bučke smo očistili z vodo in splaknili z deionizirano vodo. Nadaljnji postopek smo izvedli enako kot pri korenju.
Rdeča pesa	Koren	5 – 10 korenov	Izbrali smo enakomerno velike korene, odstranili liste in zemljo s korenin.	Korene rdeče pese smo dobro očistili s tekočo vodo in splaknili z deionizirano vodo. Popolnoma smo odstranili liste in korenine ter vrtnino razrezali na kolute. Nadaljnji postopek je potekal enako kot pri korenju.
Čebula	Tehnološko zrela	3 – 11 čebul	Izbrali smo enakomerno velike čebule (>5 cm) in odstranili liste, ki so se le delno držali čebule.	Popolnoma smo odstranili korenine in liste ter čebulo narezali na tanke rezine. Nadaljnji postopek je potekal enako kot pri korenju.
Krompir	Gomolj	4 – 11 gomoljev	Izbrali smo enakomerno velike gomolje.	Gomolje smo očistili s tekočo vodo, olupili in splaknili z deionizirano vodo. Razrezali smo jih na kocke. Nadaljnji postopek je potekal enako kot pri korenju.
Zelje	Glava	1 glava	Izbrali smo zelje, ki je imelo razvito glavo. Odrezali in odstranili smo zunanje, delno suhe liste.	Glavo smo razdelili na 4 dele, odstranili kocen in liste razrezali na rezine. Nadaljnji postopek je potekal enako kot pri korenju.

3.2 ANALIZE TAL IN RASTLIN

Talne lastnosti so bile analizirane v laboratoriju Katedre za pedologijo in varstvo okolja (Preglednica 18). Vsebnost 37 elementov v tleh in rastlinah je bila izmerjena z metodo multi-elementne analize ICP MS v mednarodnem laboratoriju AcmeLabs (Bureau Veritas Commodities Canada Ltd). Določitev oziroma meritev elementov je bila izvedena spektrofotometrično z metodo induktivne sklopljene plazme in masnega detektorja (ICP-MS) (ISO 17294-2, 2003); predhodno so bili talni in rastlinski vzorci raztopljeni z mešanico solitrne in solne kisline v razmerju 1:3 (Preglednica 19).

Preglednica 18: Postopki za določitev osnovnih fizikalno kemijskih lastnosti talnih vzorcev

Table 18: Analytical procedures for determination of basic soil properties

Parameter / lastnost	Oznaka metode (ISO, SIST ISO, drugo)	Naslov metode oziroma princip metode
Priprava vzorca	SIST ISO 11464, 1995	Kakovost tal: Priprava vzorcev za fizikalno-kemične analize
	SIST ISO 10381-5, 2006	Kakovost tal – Vzorčenje – 5. del: Navodilo za postopek preiskave onesnaženosti tal urbanih in industrijskih območij
Suha snov	SIST ISO 11465, 2006	Kakovost tal: Ugotavljanje suhe snovi na osnovi mase
Reakcija tal	SIST ISO 10390, 1996	Kakovost tal: Ugotavljanje pH; elektrometrično merjenje v suspenziji tal z 0.01 mol/l CaCl ₂
Prosti karbonati	SIST EN ISO 10693, 2014	Kakovost tal - Določevanje karbonatov - Volumetrijska metoda
Tekstura tal	Janytzki 1986: Soil survey laboratory methods manual, 1992	Sedimentacijsko pipetna metoda z ameriško teksturno klasifikacijo
Organski ogljik / organska snov	SIST ISO 14235, 1999	Kakovost tal - Določevanje organskega ogljika z oksidacijo v kromžvepleni kislini – modificirano brez zunanjega segrevanja in s titracijsko določitvijo (Walkley-Bleck)
Dostopni kalij	ÖNORM L 1087, 1993; modifikacija: AL ekstrakcija	Amon- laktatna (AL) ekstrakcija rastlinam dostopnega kalija in določitev z absorpcijsko spektroskopijo (AAS)
Dostopni fosfor	ÖNORM L 1087, 1993; modifikacija: AL ekstrakcija	Amon- laktatna (AL) ekstrakcija rastlinam dostopnega fosforja in spektrofotometrična določitev
Izmenljivi bazični kationi	Amon-acetatna ekstrakcija; Soil survey laboratory methods manual, 1992	Amon-acetatna ekstrakcija pri pH=7 in določitev izmenjanih bazičnih kationov (Ca, Mg, K, Na) z absorpcijsko spektroskopijo (AAS)
Izmenljiva kislost	Melihova metoda; Soil survey laboratory methods manual, 1992	ekstrakcija z raztopino barijevega klorida pri pH=8 in titracijska določitev
Izmenjalna kapaciteta	Soil survey laboratory methods manual, 1992	Seštevek koncentracije bazičnih in kislih kationov
Stopnja nasičenosti z bazami	Soil survey laboratory methods manual, 1992	Delež bazičnih kationov glede na izmenjalno kapaciteto

V obdelavo smo vključili 16 kovin, ki so bile v večini vzorcev tal in vrtnin nad mejo detekcije uporabljene metode: Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Ti in Zn. Na osnovi opisnih statistik in razsevnih grafikonov smo izbrali štiri kovine za

razvoj modelov: Cd, Cu, Pb, in Zn. Za izbrane kovine Cd, Cu, Pb in Zn smo talne vzorce dodatno analizirali s tremi kemijskimi postopki oziroma ekstrakcijami: 0,43M HNO₃, 0,01 M CaCl₂ in 1 M NH₄NO₃ (Preglednica 19). Ekstrakcije in meritve elementov z metodo induktivne sklopljene plazme in masnega detektorja (ICP-MS) (ISO 17294-2, 2003) so bile opravljene v laboratoriju Zavoda za melioracije na Agronomski fakulteti Sveučilišta v Zagrebu. Na ta način smo pridobili podatke za oceno dostopnosti kovin rastlinam, pri čemer smo predpostavili, da bodo statistični modeli napovedi vsebnosti kovin v rastlinah za dostopne oblike boljši od modelov za najbolj pogosto analizo kovin v tleh z zlatotopko.

Preglednica 19: Metode določanja celokupne frakcije in dostopih frakcij kovin v talnih in rastlinskih vzorcih¹

Table 19: Analytical procedures for determination of total (pseudo total) and mobile fractions of metals in soil and plant samples

Metoda ekstrakcije / reagent	Oznaka metode (ISO, SIST ISO) oziroma referenca	Kratek opis metode
Celokupna (psevdo totalna) koncentrirani HNO ₃ + HCl (1:3)	SIST ISO 11466, 1996	Zračno suhe talne vzorce (<0,16mm) zatehtamo (3 g) in jih raztopimo v mešanici koncentriranih kislin (7 ml HCl in 2 ml HNO ₃ - zlatotopka) v zaprtem mikrovalovnem sistemu. Osnovna razredčitev je s 25 ml deionizirane vode. V tako pripravljene raztopini izmerimo koncentracijo elementov ² .
Reaktivna 0,43 M HNO ₃	Roemkens in sod., 2009	Zatehtamo 5 g fino zmetega (<0,16 mm) zračno suhega talnega vzorca, dodamo 50 ml 0,43 M HNO ₃ in stresamo pri sobni temperaturi na stresalniku 2 uri. Nato suspenzijo filtriramo (<0,45 µm) in v filtratu izmerimo koncentracijo elementov ² .
Mobilna 0,01 M CaCl ₂	Houba in sod., 2000	Zatehtamo 3 g fino zmetega (<0,16 mm) zračno suhega talnega vzorca, dodamo 30 ml 0,01 M CaCl ₂ in stresamo pri sobni temperaturi na stresalniku 2 uri. Nato suspenzijo najprej centrifugiramo, nato filtriramo (<0,45 µm) in v filtratu izmerimo koncentracijo elementov ² .
Mobilna 1 M NH ₄ NO ₃	Pueyo in sod., 2004 ISO 19730, 2008	Zatehtamo 20 g fino zmetega (<0,16 mm) zračno suhega talnega vzorca, dodamo 50 ml 1 M HNO ₃ in stresamo pri sobni temperaturi na stresalniku 2 uri. Nato suspenzijo najprej centrifugiramo, nato filtriramo (<0,45 µm) in v filtratu izmerimo koncentracijo elementov ² .

1 V rastlinskih vzorcih je bila določena samo celokupna vsebnost kovin po razklopu z zlatotopko

2 Določitev z metodo induktivne sklopljene plazme in masno detekcijo (ICP-MS) (ISO 17294-2, 2003)

V nalogi za metode določitve kovin v talnih vzorcih v nadaljevanju uporabljamo sledeče okrajšave:

- M1 – zlatotopka (konc. HNO₃ + HCl, 1:3)
- M2 - 0,43M HNO₃,
- M3 - 0,01 M CaCl₂,
- M4 - 1 M NH₄NO₃.

Rezultate smo podali v mg/kg zračno suhih tal oziroma v mg/kg suhih rastlin. Z rezultati na zračno suh oziroma suh vzorec smo naredili statistično obdelavo podatkov in izračun regresijskih modelov. Za primerjavo z normativnimi vrednostmi smo koncentracijo Cd in Pb v rastlinah v suhi snovi pretvorili na svežo biomaso, pri čemer smo uporabili povprečno vsebnost vode (Priloga A); povzeto po različnih virih (Paul in Southgate, 1978; Haenel, 1979, Souci in sod., 1981; Favier in sod., 1995).

3.2.1 Izračun bioakumulacijskega faktorja

Z bioakumulacijskim faktorjem (BAF) v grobem lahko izrazimo dostopnost kovin rastlinam in primerjamo koncentracijsko zelo različne elemente. Bioakumulacijski faktor (BAF) smo izračunali za štiri izbrane kovine (Cd, Cu, Pb in Zn) na sledeč način:

$$BAF = \frac{\text{koncentracija kovine v obravnavani vrtnini } \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg s.s.}}\right)}{\text{celokupna koncentracija kovine v tleh } \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg s.s.}}\right)} \quad \dots (2)$$

Uporabili smo celokupno koncentracijo kovine v užitem delu vrtnine (Priloga F) in koncentracijo kovine v tleh, določeno po razklopu z zlatotopko (metoda M1). Za primerjavo BAF za različne kovine in izbrane vrtnine smo uporabili povprečno vrednost (mediano) izračunanega BAF (Priloga H).

3.3 ANALIZA PODATKOV

Razvoj modelov je temeljil na statistični obdelavi podatkov, pri čemer smo uporabili osnovne statistične metode, metode enostavne in multiple regresije ter metode multivariatne statistike. Za urejanje podatkov smo uporabili MS Excel, za statistično modeliranje pa programsko orodje R (R Core Team, 2015).

3.3.1 Osnovna opisna statistika in grafični prikazi

Za lastnosti tal in celokupno vsebnost kovin v vseh vzorcih tal in rastlin smo izračunali opisne statistike in frekvenčne porazdelitve, ki so bile za izbrane elemente izrazito nesimetrične. Parametre smo grafično prikazali z okvirji z ročaji in razsevnimi grafikoni.

Za izbrane kovine Cd, Cu, Mo, Pb in Zn smo naredili detajlne razsevne grafikone vsebnosti v rastlini in vsebnostih v tleh za vse štiri metode ekstrakcije tal (M1, M2, M3, M4). Na grafikonih smo prikazali tudi normativne vrednosti za tla (zlatotopka) in mejne

vrednosti za rastline (Cd in Pb). V detajlnih razsevnih grafikonih smo prikazali le tri vrtnine, in sicer endivijo (END - listnata zelenjava), korenje (KOR - korenovka) in paradižnik (PAR - plodovka), ki imajo dovolj ponovitev, da smo jih v nadaljevanju lahko uporabili za razvoj regresijskih modelov.

3.3.2 Regresijski modeli za posamezno kovino in posamezno metodo

Razvoj regresijskih modelov smo naredili na predpostavki, da sta odvisna in neodvisna spremenljivka linearno povezani. Večjo linearnost dobimo, če podatke transformiramo z logaritmom; uporabili smo logaritem z osnovo 10, ki nam je omogočil tudi boljšo vsebinsko interpretacijo rezultatov.

Odvisna spremenljivka je vsebnost kovine v rastlini (vrtnini), neodvisna spremenljivka je vsebnost kovine v tleh, pri čemer smo naredili primerjavo modelov za različne vrtnine (endivija, korenje, paradižnik) in različne ekstrakcije kovine v tleh (M1, M2, M3 in M4). Za ugotavljanje tipa zveze smo uporabili gladilnike, ki nakazujejo primernost uporabe linearnega modela oziroma morebitno drugačno transformacijo podatkov. Testiranje modelov za različne vrste vrtnin smo naredili z regresijsko analizo in analizo ostankov. Analizo modelov smo naredili s pomočjo primerjave odsekov in naklonov regresijskih premic.

Enostavni regresijski model ne omogoča vključitve drugih talnih lastnosti, ki lahko vplivajo na odvisno spremenljivko – koncentracijo kovine v rastlini. Zato smo za boljšo napoved koncentracije kovine v vrtnini v odvisnosti od koncentracije kovine v tleh in lastnosti tal uporabili metodo multiple regresije. V regresijski analizi smo uporabili lastnosti tal: pH vrednost, odstotek prostih karbonatov, deleže peska, melja in gline (tekstura tal), odstotek organske snovi, koncentracijo rastlinam dostopnega fosforja in kalija ter kationsko izmenjalno kapaciteto tal (Priloga B).

4 REZULTATI

4.1 OPISNE STATISTIKE IN GRAFIČNI PRIKAZI

4.1.1 Osnovni parametri tal

Za statistično modeliranje odvisnosti koncentracije kovin v rastlinah od vsebnosti kovin v tleh in lastnosti tal smo uporabili podatke 58 individualnih vrtov v Mestni občini Celje. Lastniki na vrtovih pridelujejo vrtnine za lastno uporabo; vrtovi so praviloma dobro oskrbovani. Združene vzorce tal do globine obdelave, ki je bila največkrat okoli 20 cm, smo odvzeli na območju pridelave vzorčenih vrtnin.

Vrtna tla se v nekaterih lastnostih zelo razlikujejo, v drugih pa manj (Preglednica 19, Priloga B). Za vrtna tla je značilno, da ljudje v skrbi za vrtnine običajno pretiravajo z gnojenjem, zato smo izmerili precej veliko založenost s hranili. Povprečna vsebnost rastlinam dostopnega fosforja in kalija v vzorčenih vrtovih večkratno presega optimalno založenost tal. Ta dva parametra imata tudi največji variacijski razmik (Preglednica 20).

Preglednica 20: Opisne statistike za osnovne parametre vrtnih tal (n=58)

Table 20: Descriptive statistics of garden soil properties (n=58)

Parameter	Minimum	Maksimum	Aritmetična sredina	Mediana	Standardni odklon
pH (CaCl ₂)	6,4	7,3	6,9	6,9	0,2
Pesek (%)	12,8	67,4	30,8	28,8	11,7
Melj (%)	24,7	74,3	52,3	52,6	10,6
Glina (%)	7,9	33,9	16,9	15,8	5,3
Organska snov (%)	2,9	12,3	6,7	6,7	1,9
Prosti karbonati (%)	0,4	19,5	6,2	4,7	5,1
T (mmol+/100 g)	19,2	48,2	33,6	33,1	6,0
P (mg P ₂ O ₅ /100 g)	24,3	338,9	124,2	120,3	66,3
K (mg K ₂ O/100 g)	12,0	217,1	60,9	54,1	37,8

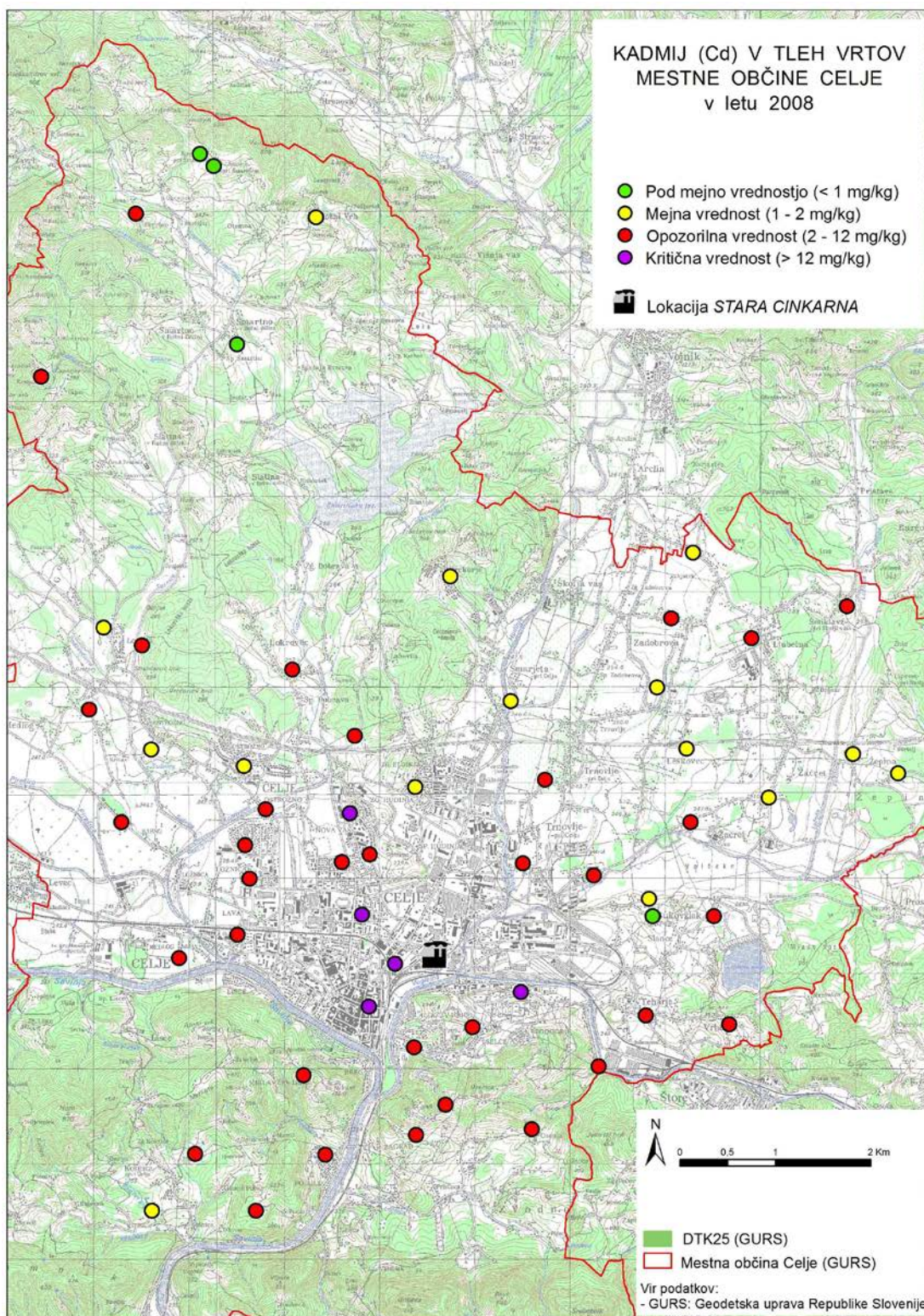
Ker so vrtovi prostorsko razporejeni na velikem območju; razdalja sever – jug je 11 km, vzhod – zahod pa 9 km (Slika 6), imajo velik variacijski razmik tudi nekatere lastnosti, ki so posledica nastanka tal oziroma matične podlage in na katere človek običajno ne vpliva. Takšna lastnost je tekstura tal oziroma delež posameznih velikostnih skupin talnih delcev. Velik variacijski razmik smo zabeležili pri deležu peska in melja, nekoliko manjši je

variacijski razmik pri deležu gline (Preglednica 20). Prevladujejo srednje težka tla meljasto ilovnate teksture (MI) in ilovnate teksture (I). Zelo malo je vrtov, ki imajo lahko peščeno ilovnato (PI) teksturo in težko glinasto ilovnato (GI) teksturo (Priloga B).

Tla so v povprečju dobro humozna, imajo srednjo kationsko izmenjalno kapaciteto (T) in vsebnost prostih karbonatov. Preseneča zelo majhen variacijski razmik vrednosti pH tal, saj znaša le 0,9 pH enote. Skoraj vsa obravnavana vrtna tla lahko opredelimo kot nevtralna (Preglednica 20, Priloga B).

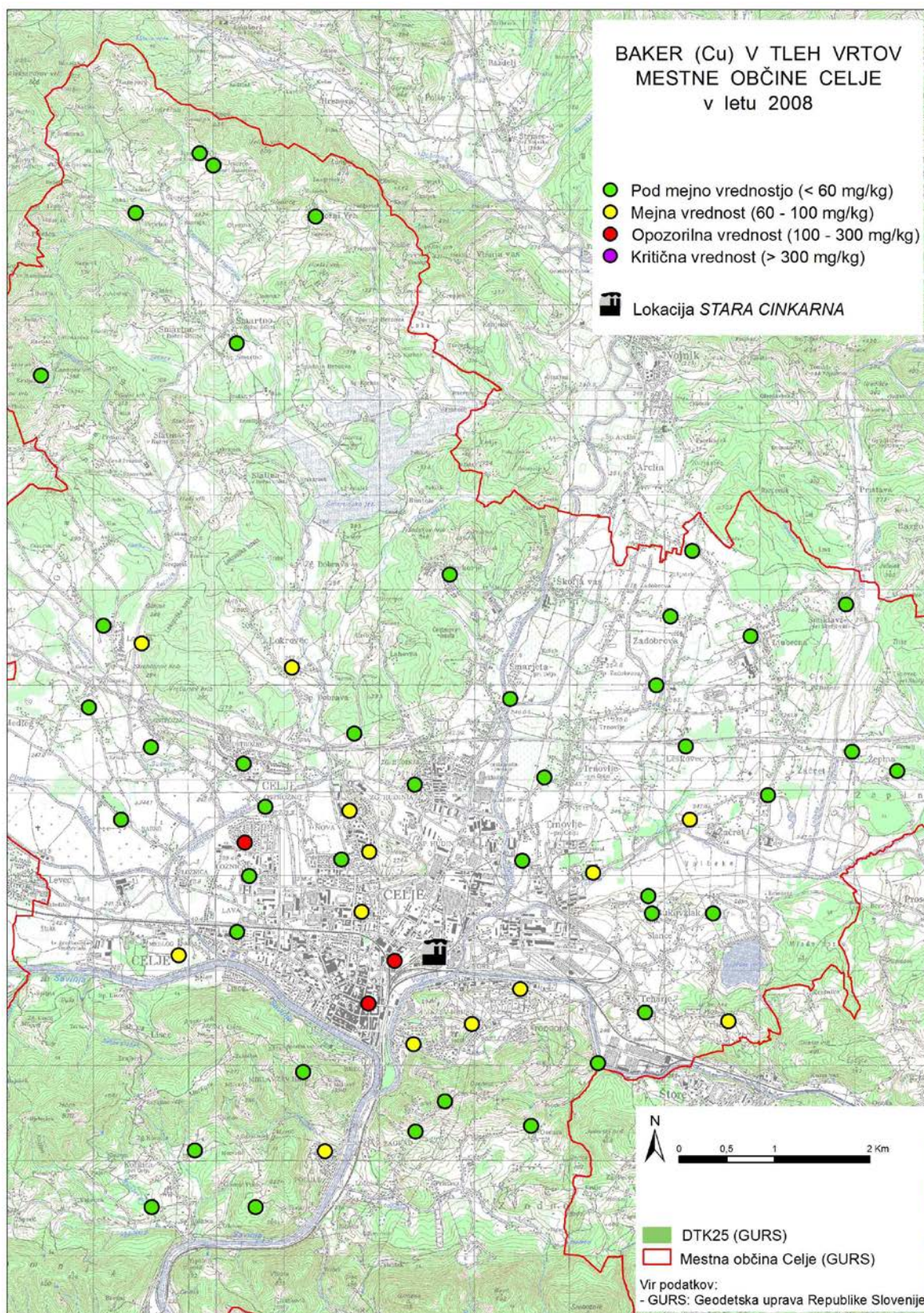
4.1.2 Vsebnost kovin v tleh

Iz širše podatkovne baze meritev šestnajstih kovin v tleh in v užitnih delih različnih vrtnin vzorčenih na vrtovih v Mestni občini Celje, smo na osnovi preliminarne analize podatkov izbrali štiri kovine Cd, Cu, Pb in Zn za statistično modeliranje koncentracije kovin v vrtninah glede na lastnosti tal in koncentracijo kovin v tleh. Pri izboru kovin smo upoštevali koncentracijska območja in prostorsko porazdelitev kovin na preiskovanem območju (Slike 7-10). Upoštevali smo koncentracijo kovin po razklopu talnega vzorca z zlatotopko (M1). Za omenjeno metodo so v slovenski zakonodaji predpisane mejne, opozorilne in kritične imisijske vrednosti v tleh (Uredba o mejnih, 1996), na osnovi katerih opredelimo onesnaženost tal. Največja stopnja onesnaženosti tal je takrat, kadar koncentracija kovine presega največjo, to je kritično vrednost, kar na preiskovanem območju velja za kovine Cd, Pb in Zn . Razlog za povečane koncentracije v tleh je (bila) raznolika industrija v Celju. Največ je k akumulaciji kovin v tleh prispevala talilnica cinka, ki je na lokaciji 'stara cinkarna' obratovala skoraj 100 let (Lobnik in sod., 1991, 2010). Koncentracijo izbranih kovin Cd, Cu, Pb in Zn, določeno po razklopu talnega vzorca z zlatotopko, prikazujemo glede na doseženo stopnjo onesnaženosti tal (Priloga C, Slike 7-10).



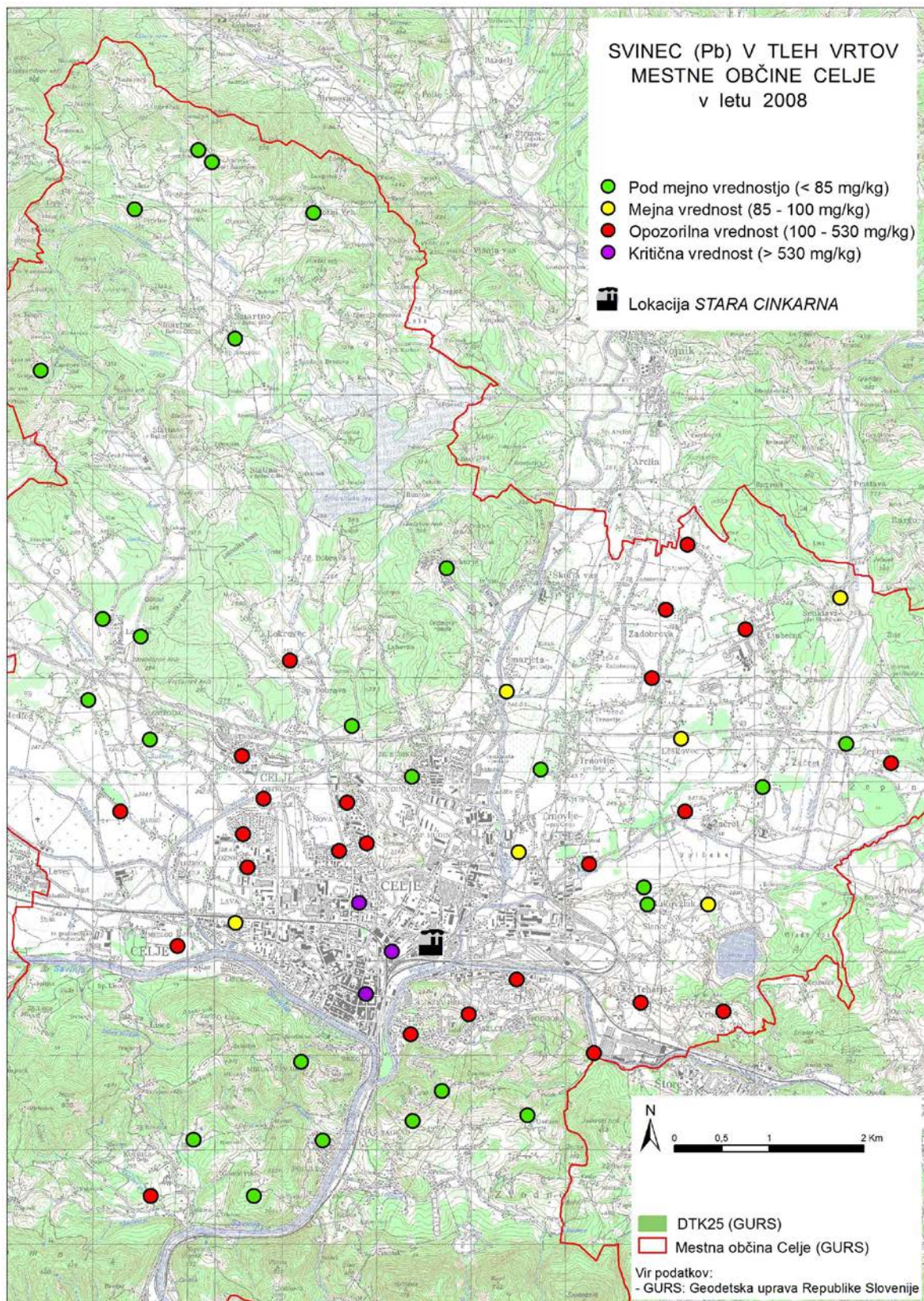
Slika 7: Celokupna koncentracija Cd v vzorcih vrtnih tal v Mestni občini Celje v letu 2008

Figure 7: Concentration of Cd in garden soils (aqua regia) in Municipality of Celje in year 2008

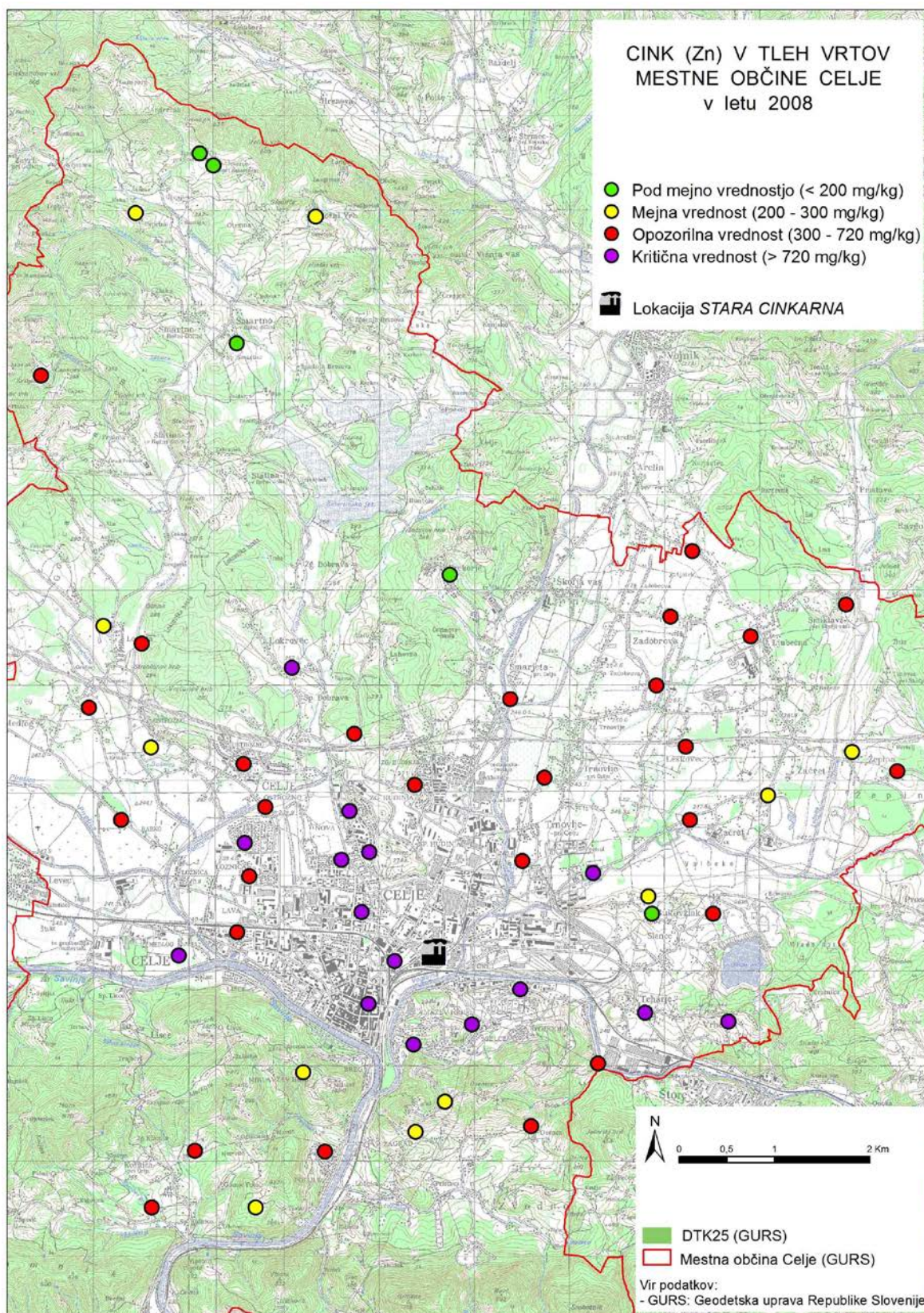


Slika 8: Celokupna koncentracija Cu v vzorcih vrtnih tal v Mestni občini Celje v letu 2008

Figure 8: Concentration of Cu in garden soils (aqua regia) in Municipality of Celje in year 2008



Slika 9: Celokupna koncentracija Pb v vzorcih vrtnih tal v Mestni občini Celje v letu 2008
Figure 9: Concentration of Pb in garden soils (aqua regia) in Municipality of Celje in year 2008



Slika 10: Celokupna koncentracija Zn v vzorcih vrtnih tal v Mestni občini Celje v letu 2008

Figure 10: Concentration of Zn in garden soils (aqua regia) in Municipality of Celje in year 2008

Za dokazovanje domneve 4 smo vsebnost Cd, Cu, Pb in Zn v tleh določili tudi z drugimi metodami, ki predstavljajo aktivno oziroma izmenljivo obliko kovine, ki je domnevno boljši parameter za regresijsko zvezo napovedi koncentracije kovine v rastlini od koncentracije kovine v tleh. Analizni rezultati reaktivnega deleža kovin določeni po razklopu z 0,43 M HNO₃ (M2) in izmenljivih oblik kovin, določenih po ekstrakciji talnega vzorca z 0,01 M CaCl₂ (M3) in 1 M NH₄NO₃ (M4), so prikazani v prilogah D, E in F; opisne statistike pa v preglednici 21.

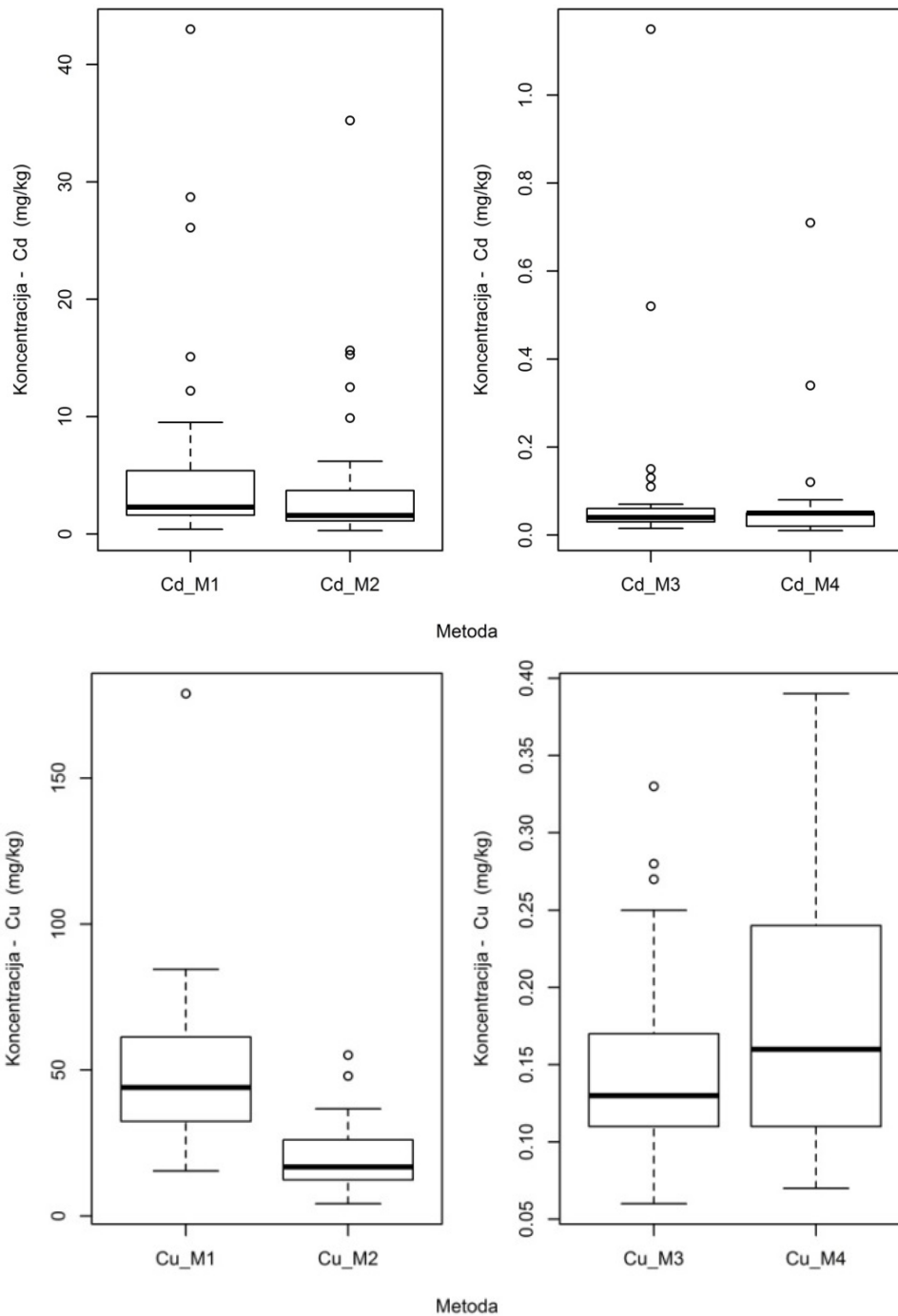
Štiri metode se med seboj razlikujejo po moči ekstrakcije kovine iz tal. Od uporabljenih metod je najmočnejša metoda M1, najšibkejša pa metoda M4. Koncentracije kovin, določene po metodi M1 in M2, so v enakem koncentracijskem območju, prav tako koncentracije, določene z metodama M3 in M4 (mobilna oblika kovin v tleh), vendar se koncentracijski območji razlikujeta približno stokratno. Porazdelitev koncentracij Cd, Cu, in Zn v tleh za štiri metode in Pb za dve metodi prikazujemo na slikah 11 in 12.

Preglednica 21: Opisne statistike za koncentracijo izbranih kovin v tleh (0-20cm) v mg/kg suhih tal, določenih z različnimi metodami (n=58)

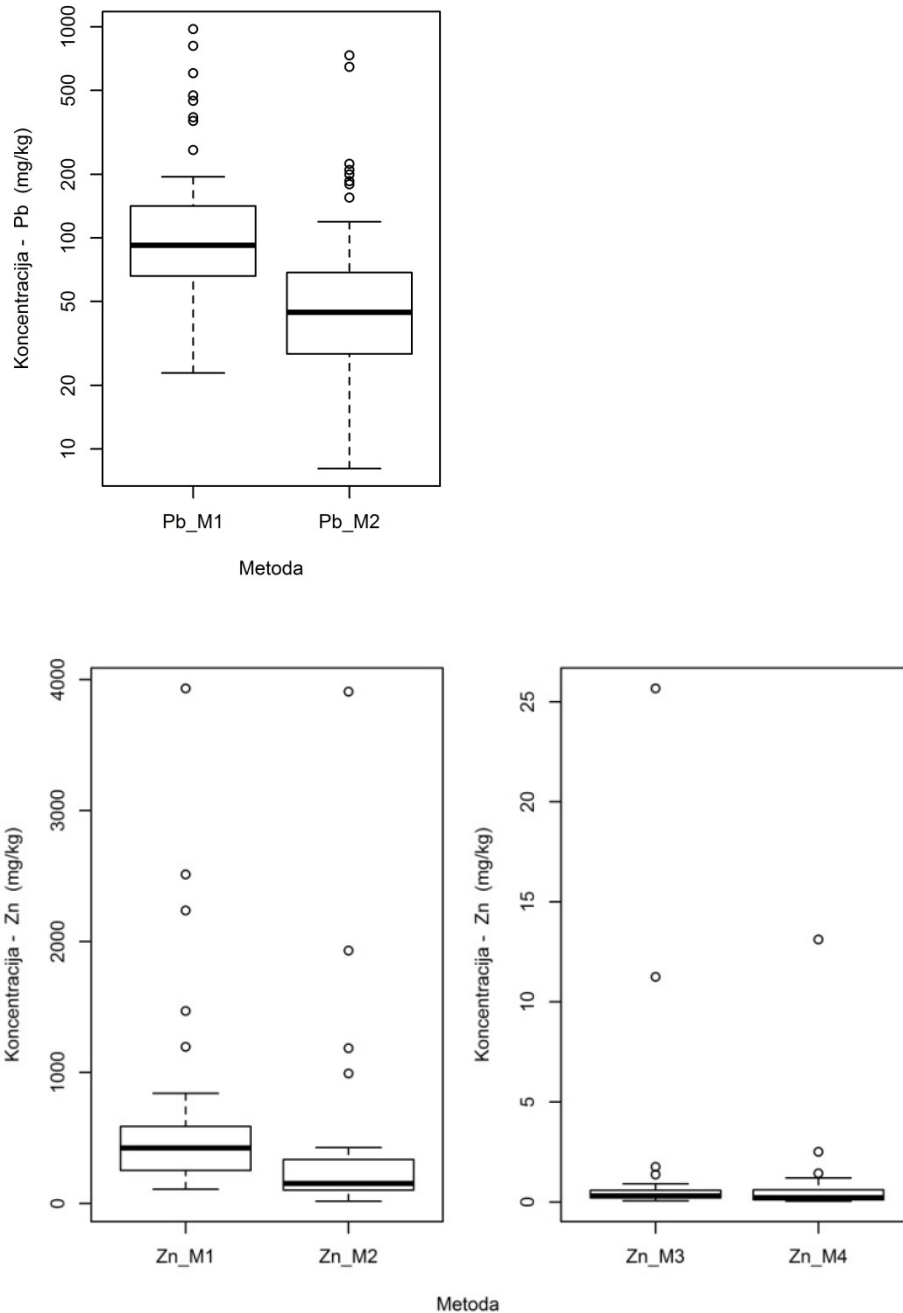
Table 21: Descriptive statistic of selected metal concentrations in garden soils (0-20 cm) in mg/kg dry soil using different extraction procedures (n=58)

Kovina	Oznaka metode	LOD	n>LOD	Minimum	Maksimum	Aritmetična sredina	Mediana	Standardni odklon
Cd	M1	0,01	58	0,40	43,00	4,94	2,30	7,34
	M2	0,03	58	0,29	35,23	3,39	1,58	5,35
	M3	0,03	55	<LOD	1,15	0,07	0,04	0,16
	M4	0,01	32	<LOD	0,71	0,06	0,02	0,13
Cu	M1	0,01	58	11,70	178,90	49,00	42,40	27,80
	M2	0,04	58	4,15	65,69	21,22	17,55	12,87
	M3	0,04	58	0,06	0,33	0,15	0,13	0,05
	M4	0,01	58	0,05	0,42	0,18	0,16	0,09
Pb	M1	0,01	58	23	976	154	92	182
	M2	0,30	58	8,08	733,06	81,57	44,44	127,08
	M3	0,30	0	-	-	-	-	-
	M4	0,10	0	-	-	-	-	-
Zn	M1	0,10	58	70	5898	762	420	1010
	M2	0,02	58	17,54	3907	383	154	654
	M3	0,02	58	0,06	25,66	1,33	0,32	3,94
	M4	0,005	58	0,04	18,58	1,05	0,21	3,08

M1- zlatotopka; M2 – 0,43 M HNO₃; M3 - 0,01 M CaCl₂; M4 – 1 M NH₄NO₃ LOD – meja detekcije



Slika 11: Porazdelitev koncentracije Cd (zgoraj) in Cu (spodaj) v vzorcih vrtnih tal (n=58) za vse štiri kemijske metode (M1- zlatotopka; M2 – 0,43 M HNO₃; M3 - 0,01 M CaCl₂; M4 – 1 M NH₄NO₃)
Figure 11: Distribution of Cd (top) and Cu (bottom) concentration in garden soils in Municipality of Celje (n=58) for all methods (M1- aquaregia; M2 – 0,43 M HNO₃; M3 - 0,01 M CaCl₂; M4 – 1 M NH₄NO₃)



Slika 12: Porazdelitev koncentracije Pb (zgoraj) in Zn (spodaj) v vzorcih vrtnih tal (n=58) za dve oziroma za vse štiri kemijske metode (M1- zlatotopka; M2 – 0,43 M HNO₃; M3 - 0,01 M CaCl₂; M4 – 1 M NH₄NO₃) - vsebnost Pb v ekstraktih M3 in M4 je bila pod mejo detekcije

Figure 12: Distribution of Pb (top) and Zn (bottom) concentration in garden soils in Municipality of Celje (n=58) for two and all methods (M1- aquaregia; M2 – 0,43 M HNO₃; M3 - 0,01 M CaCl₂; M4 – 1 M NH₄NO₃) - the content of Pb in M3 and M4 extracts was below the limit of detection

4.1.3 Vsebnost kovin v rastlinah

Na 58 vrtovih smo v rastni sezoni 2008 odvzeli vzorce 8 različnih vrst vrtnin, ki smo jih glede na užiten del rastline razvrstili v tri skupine:

- rastline, kjer uživamo zeleni del (oznaka skupine LIST): endivija, čebula, zelje;
- rastline, kjer uživamo koren oziroma podzemni del (oznaka skupine KOREN): korenje, krompir, rdeča pesa;
- rastline, kjer uživamo plod (oznaka skupine PLOD): paradižnik, bučke.

Najpogosteje so bili v individualnih vrtovih prisotni endivija oziroma radič, korenje in paradižnik, pogosta je bila tudi čebula; v manj kot polovici vrtov smo odvzeli vzorce zgodnjega krompirja, bučk in rdeče pese, najmanj je bilo vzorcev zelja (Preglednica 22).

Preglednica 22: Število odvzetih rastlinskih vzorcev v 58 vrtovih v MOC v letu 2008

Table 22: The number so vegetable samples taken from 58 gardens in Municipality of Celje in year 2008

skupina	LIST	LIST	LIST	KOREN	KOREN	KOREN	PLOD	PLOD
Vrtnina	Endivija ali radič	Čebula	Zelje	Korenje	Krompir	Rdeča pesa	Paradižnik	Bučke
Število vzorcev	57	35	16	54	28	19	53	22

Koncentracija vseh kovin v vseh odvzetih vzorcih je v prilogi F. V prilogi G je prikazana porazdelitev koncentracije izbranih kovin Cd, Cu, Pb in Zn v vseh rastlinskih vzorcih. Z enako barvo so prikazane rastline skupine KOREN (modra), LIST (zeleno) in PLOD (rdeča barva); ta informacija je lahko le okvirna, saj je zaradi različnega števila vzorcev vrtnin prostorska porazdelitev vzorčnih vrtov za vrtnine z manj vzorci lahko tudi nereprezentativna. Statistično modeliranje smo izvedli le za najpogostejše vrtnine (Preglednica 22), ki so hkrati tudi predstavniki treh različnih skupin glede užitnega dela:

- LIST: endivija (oznaka END),
- KOREN: korenje (oznaka KOR),
- PLOD: paradižnik (oznaka PAR).

V preglednici 23 navajamo opisne statistike za izbrane 4 kovine v treh vrtninah endiviji, korenju in paradižniku.

Preglednica 23: Opisne statistike za koncentracijo izbranih kovin (mg/kg s.s.) v endiviji (n=57), korenju (n=54) in paradižniku (n=53)

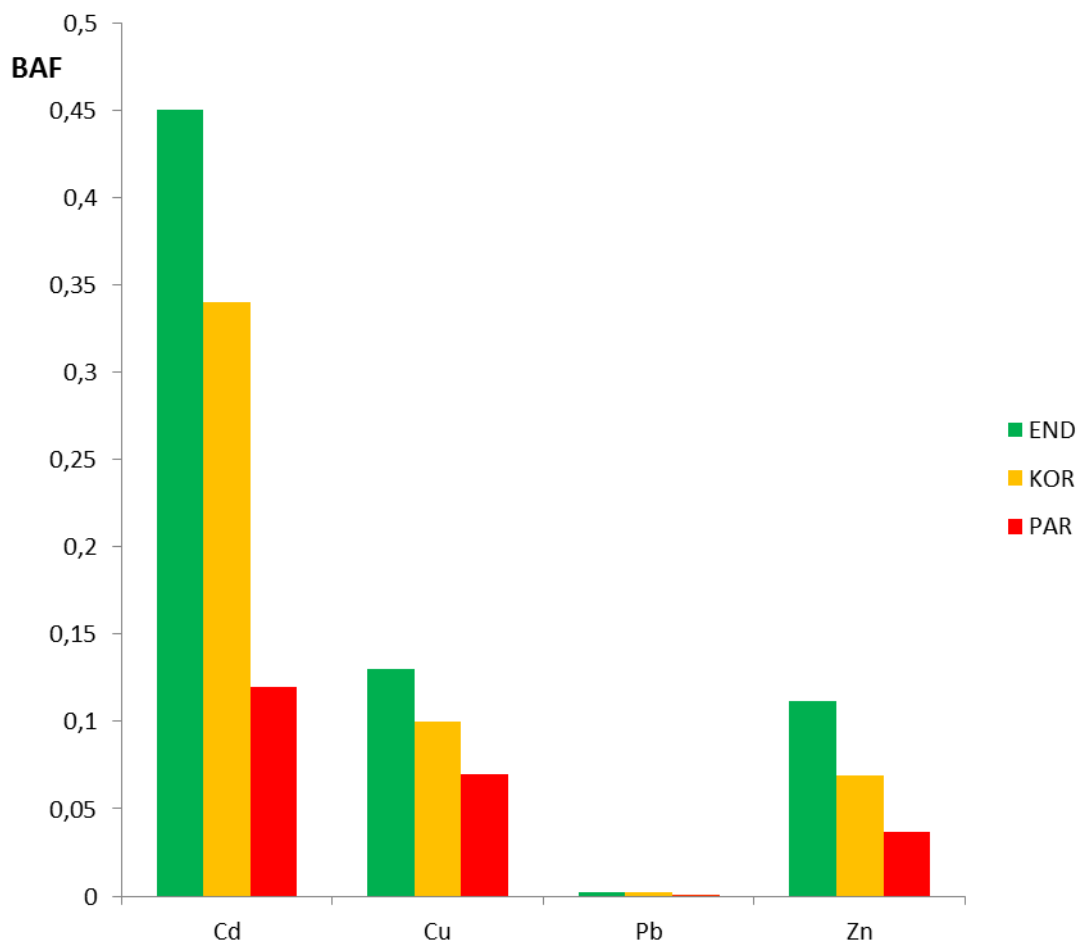
Table 23: Descriptive statistics of concentration (mg/kg DW) of selected metals in endive (n=57), carrot (n=54) and tomato (n=53)

Parameter	Vrtnina	LOD	Minimum	Maksimum	Aritmetična sredina	Medianana	Standardni odklon
Cd	END	0,01	0,13	24,54	2,49	1,08	4,57
	KOR	0,01	0,21	8,06	1,30	0,90	1,22
	PAR	0,01	0,10	1,34	0,39	0,35	0,25
Cu	END	0,01	2,40	14,92	6,66	5,96	2,46
	KOR	0,01	1,97	7,36	4,55	4,43	1,19
	PAR	0,01	2,93	12,92	7,09	6,83	2,14
Pb	END	0,01	0,01	2,63	0,30	0,22	0,36
	KOR	0,01	0,01	3,17	0,37	0,26	0,46
	PAR	0,01	0,01	0,55	0,05	0,02	0,09
Zn	END	0,1	13,5	408,30	70,34	48,30	76,15
	KOR	0,1	13,9	141,60	34,49	30,25	23,37
	PAR	0,1	9,30	43,80	18,32	17,20	5,91

END – endivija KOR – korenje PAR - paradižnik

4.1.4 Kovine v tleh in kovine v vrtninah

Koncentracija kovin v rastlinah je odvisna od koncentracije kovin v tleh in običajno narašča z rastočo koncentracijo v tleh. Neposredna primerjava koncentracije različnih kovin v različnih rastlinah ni mogoča zaradi različnih koncentracijskih območij tako v tleh kot v rastlinah, zato je smiselna primerjava t.i. bioakumulacijskih faktorjev (BAF). Večji BAF pomeni večji delež dostopne frakcije kovine v tleh oziroma večjo akumulacijo v užitnem delu rastline, ki je lahko delno tudi fiziološko pogojena glede na potrebe rastlin in način premeščanja elementov po rastlini. Na sliki 13 je razvidno, da imajo elementi Cd, Cu in Zn podobno akumulacijo v obravnavanih rastlinah. Največ elementa se glede na zalogo v tleh nahaja v listih endivije, manj v korenju korenja in najmanj v plodu paradižnika. Zelo slaba fito dostopnost pa je značilna za Pb, saj so vrednosti BAF 100 krat manjše kot pri Cd, Cu in Zn (Slika 13, Priloga H).



Slika 13: Mediana za bioakumulacijski faktor (BAF) za Cd, Cu, Pb in Zn za vse tri izbrane vrtnine; BAF je izračunan glede na celokupno koncentracijo elementov v tleh (metoda M1- zlatotopka);
Figure 13: Median for bioaccumulation factor (BAF) of Cd, Cu, Pb, and Zn for three vegetables calculated according to *pseudototal* concentration of metals in soil (method M1- aquaregia)

Porazdelitev kovin v tleh in izbranih rastlinah prikazujemo na razsevnih grafikonih na slikah 14 – 17. Za kovine Cd, Cu in Zn so prikazani grafikoni za vse štiri različne metode ekstrakcije, za Pb za dve metodi. Poleg razporeditve koncentracije elementa v rastlini in tleh je na zgornjem delu vsakega razsevnega grafikona z okvirjem z ročaji prikazana porazdelitev koncentracije elementa v tleh, na desni strani pa porazdelitev koncentracije elementa v endiviji, korenju in paradižniku. Na vseh razsevnih grafikonih so s sivo prekinjeno črto označene meje detekcije kovine v tleh. Pri metodi M1 so s polno sivo črto prikazane tudi mejne, opozorilne in kritične vrednosti glede na slovensko zakonodajo (Uredba o mejnih ..., 1996).

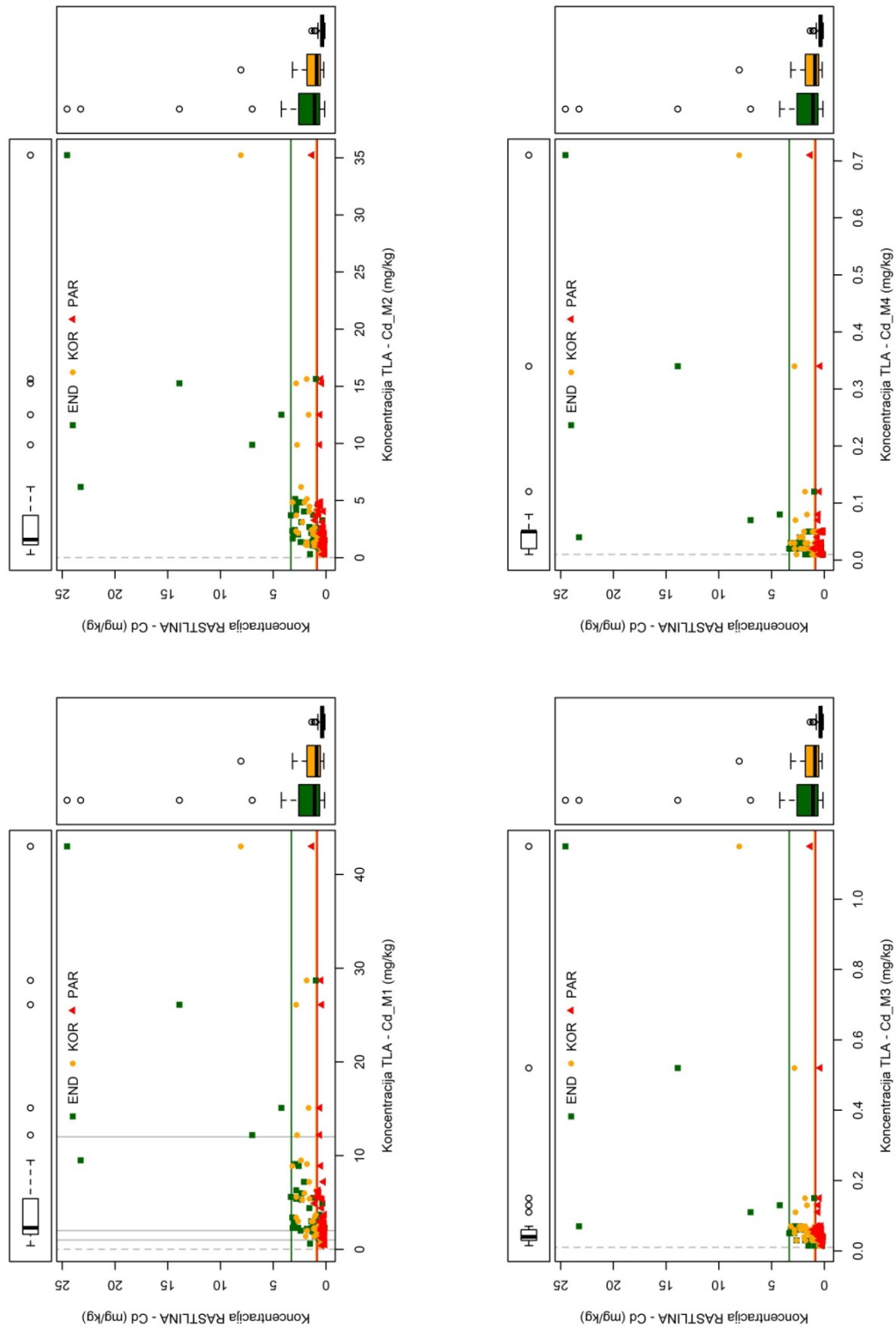
4.1.4.1 Kadmij – vsebnost v rastlini glede na vsebnost v tleh

Na sliki 14 vidimo, da je porazdelitev koncentracije Cd v tleh pri vseh štirih metodah podobna, čeprav so koncentracijska območja različna; pri vseh metodah se pojavljajo osamelci. Pri metodah M3 in M4 je večina podatkov blizu meje detekcije (siva vertikalna prekinjena črta).

Pri metodi M1 (razklop z zlatotopko) lahko izmerjene koncentracije Cd v tleh primerjamo z vrednostmi v slovenski zakonodaji, kjer se mejne, opozorilne in kritične imisijske vrednosti v tleh nanašajo na razklop tal z zlatotopko (Uredba o mejnih ..., 1996). Na grafikonu zgoraj levo (Slika 14) so s sivimi vertikalnimi črtami označene mejna (1 mg/kg), opozorilna (2 mg/kg) in kritična (12 mg/kg) imisijska vrednost Cd v tleh, kar nam omogoča vrednotenje izmerjene koncentracije v talnem vzorcu. Kot je razvidno že na sliki 7, večina podatkov o vsebnosti Cd v tleh po metodi M1 presega mejno in opozorilno vrednost, nekaj vrto pa je močno onesnaženih, saj koncentracije presegajo kritično imisijsko vrednost (Uredba o mejnih ..., 1996).

Porazdelitev vsebnosti Cd v rastlinah je različna, največ Cd vsebujeta endivija in korenje, kjer vidimo tudi največ osamelcev in ekstremnih osamelcev (Priloga G in Slika 14 - desni okvir razsevnih grafikonov). Na razsevnih grafikonih je razvidno, da se z večanjem koncentracije Cd v tleh povečuje tudi vsebnost Cd v rastlinah. Najbolj se na povečano koncentracijo odziva endivija, dobro tudi korenje, najslabše pa paradižnik. Odziv rastlin je podoben pri vseh štirih metodah ekstrakcije Cd iz tal.

Za vrtnine so predpisane tudi mejne vrednosti vsebnosti Cd v užitem delu. Uredba komisije (ES) 1881/2006 o določitvi mejnih vrednostih nekaterih onesnaževal v živilih (Uredba komisije ...2006) ima različne mejne vrednosti glede na vrsto užitnega dela (Preglednica 13) in podaja mejne vrednosti na svežo snov. Zato smo za primerjavo vrednosti na razsevnom grafikonu uporabili povprečno vsebnost vode v endiviji, korenju in paradižniku (Priloga A) in mejne vrednosti preračunali na suho snov. Na grafih na sliki 14 so prikazane z barvnimi črtami, in sicer zelena za endivijo, oranžna za korenje in rdeča za paradižnik. Na sliki 14 je razvidno, da največkrat mejno vrednost presega koncentracija Cd v korenju, skoraj nikoli v paradižniku, kar pomeni, da je tveganje za pridelavo oporečnih živil na onesnaženem območju največje pri korenju, manjše pri endiviji in najmanjše pri paradižniku.



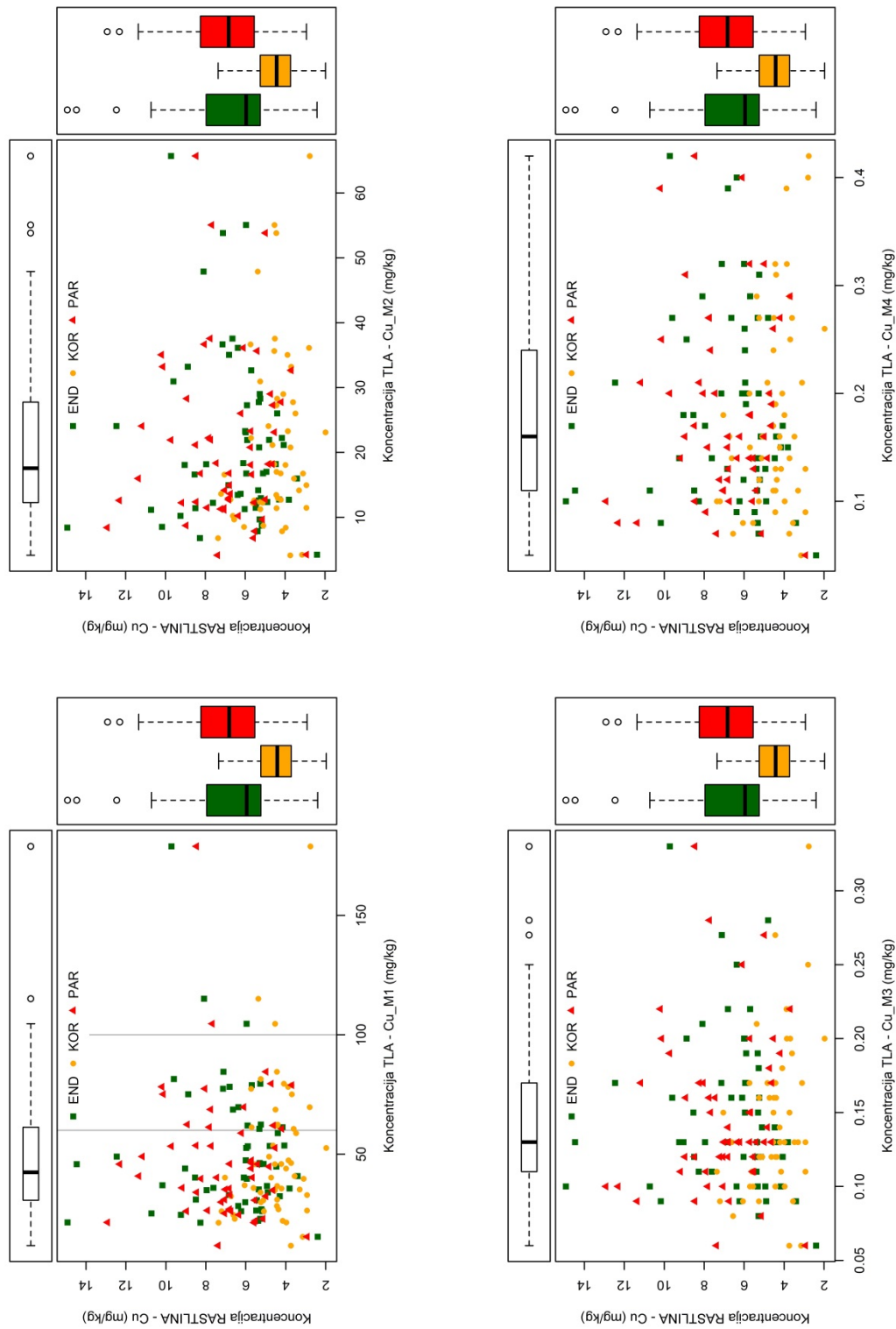
Slika 14: Koncentracija kadmija v izbranih vrtninah glede na koncentracijo Cd v tleh za štiri različne metode: M1 - psevdo totalna (zlatotopka), M2 - reaktivna (0,43 M HNO₃) ter izmenljivi metodi M3 (CaCl₂) in M4 (NH₄NO₃)
Figure 14: Cadmium concentration in selected vegetables according to soil Cd concentration after four analytical methods: M1 - pseudo total (aqua regia), M2 - reactive (0.43 M HNO₃), and mobile fractions M3 (CaCl₂) and M4 (NH₄NO₃)

4.1.4.2 Baker - vsebnost v rastlini glede na vsebnost v tleh

Na sliki 15 vidimo, da je porazdelitev vsebnosti Cu v tleh pri vseh štirih metodah podobna, čeprav so koncentracijska območja različna; pri vseh metodah (razen pri metodi M4) se pojavljajo osamelci.

Pri metodi M1 (razklop z zlatotopko) lahko izmerjene vrednosti Cu v tleh primerjamo z vrednostmi v slovenski zakonodaji, kjer se mejne, opozorilne in kritične imisijske vrednosti v tleh nanašajo na razklop tal z zlatotopko (Uredba o mejnih ..., 1996). Na sliki 15 sta v razsevnem grafikonu za metodo M1 s sivimi vertikalnimi črtami označeni mejna (60 mg/kg) in opozorilna (100 mg/kg) imisijska vrednost Cu v tleh, kar nam omogoča vrednotenje izmerjene koncentracije v talnem vzorcu. Kritična imisijska vrednost (300 mg/kg) na grafikonu ni prikazana, saj maksimalne vsebnosti Cu v vrtnih tleh v MOC ne dosegajo tako velikih koncentracij. Kot je razvidno že na sliki 8, je večina podatkov o vsebnosti Cu v tleh po metodi M1 manjša od mejne vrednosti, saj le na trinajstih vrtovih koncentracija presega mejno vrednost in le na treh vrtovih presega tudi opozorilno vrednost po uredbi (Uredba o mejnih ..., 1996).

Porazdelitev vsebnosti Cu v rastlinah je različna in drugačna od porazdelitve vsebnosti Cd. Največ Cu vsebujeta paradižnik in endivija, kjer vidimo tudi največ osamelcev, najmanj pa korenje (Priloga G in Slika 15). Sicer je glede na vsebnost Cu v rastlinah najboljši predstavnik korenovk rdeča pesa, kjer smo izmerili največjo koncentracijo Cu tudi v primerjavi z ostalimi vrtninami, vključenimi v raziskavo (Priloga G). Vendar bomo v nadaljevanju za izračun regresijskih zvez potrebovali več ponovitev. Vzorcev rdeče pese je bilo le 19, zato v razsevnem grafikonu na sliki 15 kot predstavnika korenovk prikazujemo korenje (n=54). Na razsevnih grafikonih trend koncentracije Cu v rastlinah glede na vsebnost Cu v tleh ni razviden, saj so podatki zelo razpršeni (Slika 15).



Slika 15: Koncentracija bakra v izbranih vrtninah glede na koncentracijo Cu v tleh za štiri različne metode: M1 - psevdo totalna (zlatotopka), M2 – reaktivna (0,43 M HNO₃) ter izmenljivi metodi M3 (CaCl₂) in M4 (NH₄NO₃)
Figure 15: Copper concentration in selected vegetables according to soil Cu concentration after four analytical methods: M1 - pseudo total (aqua regia), M2 – reactive (0.43 M HNO₃), and mobile fractions M3 (CaCl₂) and M4 (NH₄NO₃)

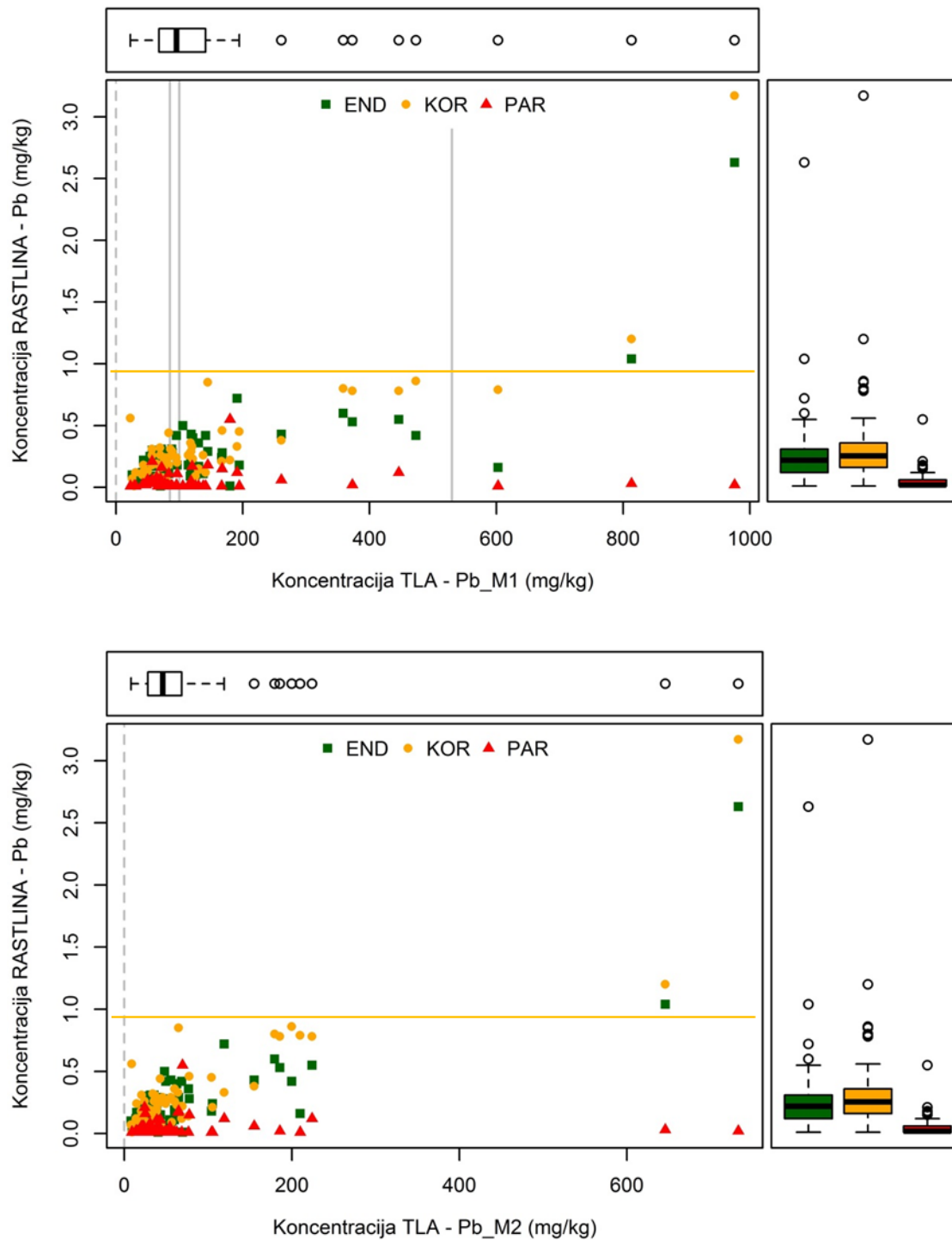
4.1.4.3 Svinec - vsebnost v rastlini glede na vsebnost v tleh

Na sliki 16 je prikazana porazdelitev vsebnosti Pb v rastlinah glede na dve ekstrakciji Pb v tleh, saj so bile koncentracije izmenljive frakcije Pb (metodi M3 in M4) pod mejo detekcije. Pri metodah M1 (psevdo totalna vsebnost) in M2 (reaktivna vsebnost) se pojavljajo osamelci, večina podatkov pa se nahaja v spodnji četrtini vseh meritev.

Pri metodi M1 lahko izmerjene vrednosti Pb v tleh primerjamo z vrednostmi v slovenski zakonodaji, kjer se mejne, opozorilne in kritične imisijske vrednosti v tleh nanašajo na razklop tal z zlatotopko (Uredba o mejnih ..., 1996). Na grafikonu zgoraj na sliki 16 so s sivimi vertikalnimi črtami označene mejna (85 mg/kg), opozorilna (100 mg/kg) in kritična (530 mg/kg) imisijska vrednost Pb v tleh, kar nam omogoča vrednotenje izmerjene koncentracije v talnem vzorcu. Razvidno je, da večina podatkov o psevdo totalni vsebnosti Pb v tleh presega mejno in opozorilno vrednost, trije vrtovi pa so močno onesnaženi, saj koncentracije presegajo kritično imisijsko vrednost (Uredba o mejnih ..., 1996). Prostorska razporeditev koncentracije Pb v vrtnih tleh v MOC je prikazana na tudi na karti (Slika 9).

Koncentracija Pb v vrtninah se malo spreminja glede na povečano koncentracijo Pb v tleh (Priloga G ter Sliki 13 in 16), velja za vse izbrane vrtnine. Nekaj Pb vsebujejo korenje, endivija in koren rdeče pese, medtem ko je vsebnost v paradižniku in ostalih vrtninah zanemarljivo majhna (Priloga G). Pri paradižniku se pojavi en osamelec pri precej majhni koncentraciji Pb v tleh; velja tako za navidezno celotno vsebnost (M1) kot za reaktivno frakcijo Pb v tleh (M2).

Za vrtnine so predpisane tudi mejne vrednosti vsebnosti Pb v užitem delu. Uredba komisije (ES) 1881 (2006) o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih (Uredba komisije ...2006) ima različne mejne vrednosti glede na vrsto užitnega dela (Preglednica 13) in podaja mejne vrednosti na svežo snov. Zato smo za primerjavo vrednosti na razsevnom grafikonu uporabili povprečno vsebnost vlage v endiviji, korenju in paradižniku (Priloga A) in mejne vrednosti za koncentracijo Pb preračunali na suho snov: 4,92 mg/kg s.s. za endivijo, 0,94 mg/kg s.s. za korenje in 3,33 mg/kg s.s. za paradižnik. Mejno vrednost presegajo le koncentracije svinca v korenju, in sicer le v dveh vzorcih od 54 vzorcev. Koncentracija Pb v endiviji oziroma radiču in paradižniku je precej pod mejno vrednostjo, zato na razsevnih grafikonih na sliki 16 prikazujemo le mejno vrednost za korenje (oranžna vodoravna črta). To pomeni, da obstaja zelo majhno tveganje za pridelavo oporečnih živil (vrtnin) glede vsebnosti Pb na onesnaženem območju Mestne občine Celje.



Slika 16: Koncentracija svineca v izbranih vrtninah glede na koncentracijo Pb v tleh za dve metodi: M1 – psevdotalna (zlatotopka) in M2 – reaktivna (0,43 M HNO₃), vsebnost izmenljivega Pb je bila pri metodah M3 (CaCl₂) in M4 (NH₄NO₃) pod mejo detekcije

Figure 16: Lead concentration in selected vegetables according to soil Pb concentration after two analytical methods: M1 - pseudo total (aqua regia), M2 – reactive (0.43 M HNO₃); content of mobile fractions of Pb using methods M3 (CaCl₂) and M4 (NH₄NO₃) was under detection limit

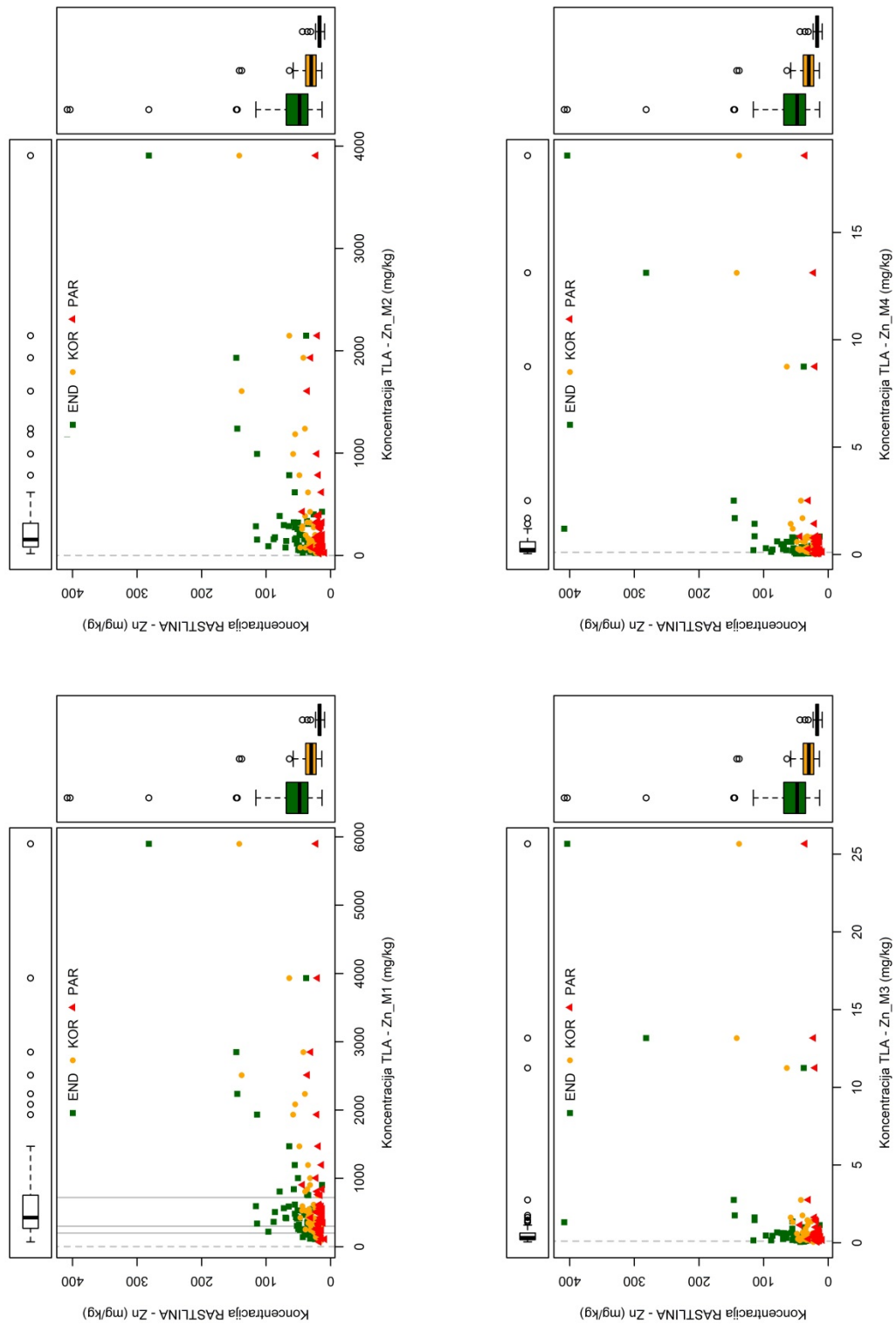
4.1.4.4 Cink - vsebnost v rastlini glede na vsebnost v tleh

Na sliki 17 vidimo, da je porazdelitev vsebnosti Zn v tleh podobna za metodi M1 in M2, ki se razlikujeta od porazdelitve koncentracije Zn v tleh, določene po metodah M3 in M4 (glej tudi sliko 14). Predvsem pri določitvi izmenljive frakcije Zn v tleh (metodi M3 in M4) je večina podatkov malo nad detekcijsko mejo (siva prekinjena črta), pojavljajo se osamelci.

Pri metodi M1 (razklop z zlatotopko) lahko izmerjene vrednosti Zn v tleh primerjamo z vrednostmi v slovenski zakonodaji, kjer se mejne, opozorilne in kritične imisijske vrednosti v tleh nanašajo na razklop tal z zlatotopko (Uredba o mejnih ..., 1996). Na grafikonu za metodo M1 (Slika 17) so s sivimi vertikalnimi črtami označene mejna (200 mg/kg), opozorilna (300 mg/kg) in kritična (720 mg/kg) imisijska vrednost Zn v tleh, kar nam omogoča vrednotenje izmerjene koncentracije v talnem vzorcu. Kot je razvidno tudi pri prostorski razporeditvi na sliki 10, je večina podatkov o koncentraciji Zn v tleh večja od normativnih vrednosti po Uredbi o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (1996). Le na štirih vrtovih je koncentracija Zn manjša od mejne vrednosti, večina vrtov v Celju presega opozorilno in precej tudi kritično imisijsko vrednost (Uredba o mejnih ..., 1996), kar je posledica obratovanja topilnice cinka od 1872 leta dalje.

Porazdelitev vsebnosti Zn v rastlinah je različna, največ Zn vsebuje endivija, primerljivo vsebnost (mediana) smo sicer zabeležili v korenu rdeče pese (Priloga G), ki pa je na razsevnih grafikonih ne prikazujemo (Slika 17). Vsebnost Zn v stebelnem gomolju rdeče pese je precej večja od vsebnosti Zn v korenu korenja, vendar imamo za nadaljnjo modeliranje premalo podatkov (n=19) in bomo kot predstavnika korenovk uporabili vsebnost Zn v korenju. Podobno je koncentracija Zn večja tudi v bučkah (n=22) kot v paradižniku, vendar bomo kot predstavnika plodovk uporabili paradižnik zaradi večjega števila ponovitev (Priloga G, Preglednica 22).

Na razsevnih grafikonih je razvidno, da se z večanjem koncentracije Zn v tleh povečuje tudi vsebnost Zn v rastlinah. Najbolj se koncentracija Zn glede na povečano koncentracijo v tleh poveča pri endiviji, srednje pri korenju in najmanj pri paradižniku.



Slika 17: Koncentracija cinka v izbranih vrtninah glede na koncentracijo Zn v tleh za štiri različne metode: M1 - psevdo totalna (zlatotopka), M2 – reaktivna (0,43 M HNO₃) ter izmenljivi metodi M3 (CaCl₂) in M4 (NH₄NO₃)
Figure 17: Zinc concentration in selected vegetables according to soil Zn concentration after four analytical methods: M1 - pseudo total (aqua regia), M2 – reactive (0.43 M HNO₃), and mobile fractions M3 (CaCl₂) and M4 (NH₄NO₃)

4.2 REGRESIJSKI MODELI

4.2.1 Odvisnost kovine v vrtnini od koncentracije kovine v tleh za posamezno metodo

Regresijske modele za analizo odvisnosti koncentracije kovine v vrtninah od koncentracije kovine v tleh smo razvili za vsako izbrano kovino (Cd, Cu, Pb, Zn) in za vsako metodo posebej (M1, M2, M3, M4). Najprej smo grafično predstavili odvisnost koncentracije kovine v vrtnini od koncentracije kovine v tleh za tri vrtnine: endivijo, korenje in paradižnik. Na osnovi vsebinskega razmisleka in grafičnih prikazov smo ugotovili, da je za obe koncentraciji smiselna uporaba logaritemske transformacije; zaradi bolj nazorne interpretacije smo uporabili logaritem z desetiško osnovo. Da bi ugotovili, ali je linearna zveza sprejemljiva, smo za vsako vrtnino uporabili gladilnik. Vsebinsko obrazložljivost presečišča premice smo dosegli tako, da smo logaritmirano koncentracijo kovin v tleh centralizirali.

Zanimala nas je primerjava modelov za tri izbrane vrtnine. Kovino v rastlini označimo y , kovino v tleh x ; indeks i označuje skupino vrtnin, $i = 1, 2, 3$, kjer 1 označuje END, 2 KOR in 3 PAR. Za vsako metodo določitve kovine v tleh (M1, M2, M3, M4) smo naredili tri različne modele (Neter in sod., 1996).

Model identičnih premic (MODEL 1); geometrijsko to pomeni, da je za vse tri vrtnine primerna ista regresijska funkcija, torej imajo vse tri vrtnine isto presečišče b_0 in isti naklone b_1 :

$$\log y = b_0 + b_1 \log x \quad \dots (3)$$

Model vzporednih premic (MODEL 2); za vse tri vrtnine velja, da so presečišča različna (b_{01} za END, b_{02} za KOR in b_{03} za PAR), naklon premic b_1 pa isti:

$$\log y = b_{0i} + b_1 \log x \quad \dots (4)$$

Model različnih premic (MODEL 3); vsaka vrtnina ima različno presečišče (b_{01} za END, b_{02} za KOR in b_{03} za PAR) in različen naklon (b_{11} za END, b_{12} za KOR in b_{13} za PAR):

$$\log y = b_{0i} + b_{1i} \log x \quad \dots (5)$$

S statističnim pristopom smo izbrali najprimernejši model (Neter in sod., 1996). Sprejeti model smo analizirali dalje. Če je bilo smiselno, smo ugotavljali statistično značilne razlike med presečišči in/ali statistično značilne razlike med nakloni premic. Pri testiranju je bila uporabljena stopnja značilnosti 0,05.

Za ilustracijo podrobno podajamo povzetek izbranega modela za koncentracijo Pb v endiviji, korenju in paradižniku v odvisnosti od koncentracije Pb v tleh za metodo M1. Izbran je bil model treh različnih premic. Enačbe regresijskih premic so:

$$\text{END} \quad \log y = -0,705 + 0,656 \log x \quad \dots (6a)$$

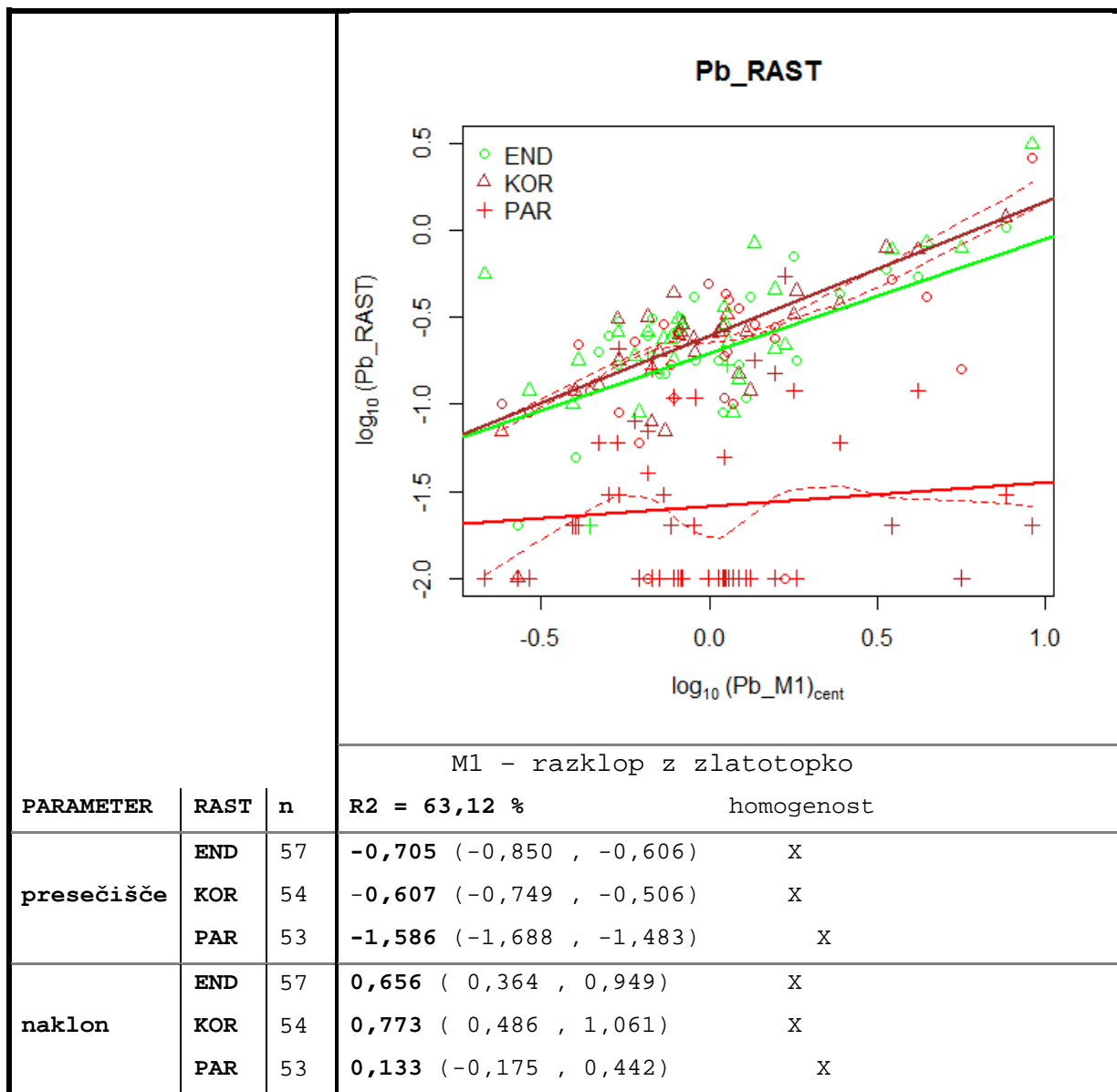
$$\text{KOR} \quad \log y = -0,607 + 0,773 \log x \quad \dots (6b)$$

$$\text{PAR} \quad \log y = -1,586 + 0,133 \log x \quad \dots (6c)$$

Na sliki 18 je za izbrani model podan tudi koeficient determinacije R^2 ; za vsak parameter je v izpisu predstavljen pripadajoči 95 % interval zaupanja. Z 'X' so predstavljeni rezultati primerjave presečišč (b_0) in naklonov (b_1), homogeno skupino glede na presečišče oziroma naklon kažejo znaki 'X', ki so na isti vertikalni poziciji.

Vsebinska interpretacija modela za Pb za metodo M1 (Slika 18):

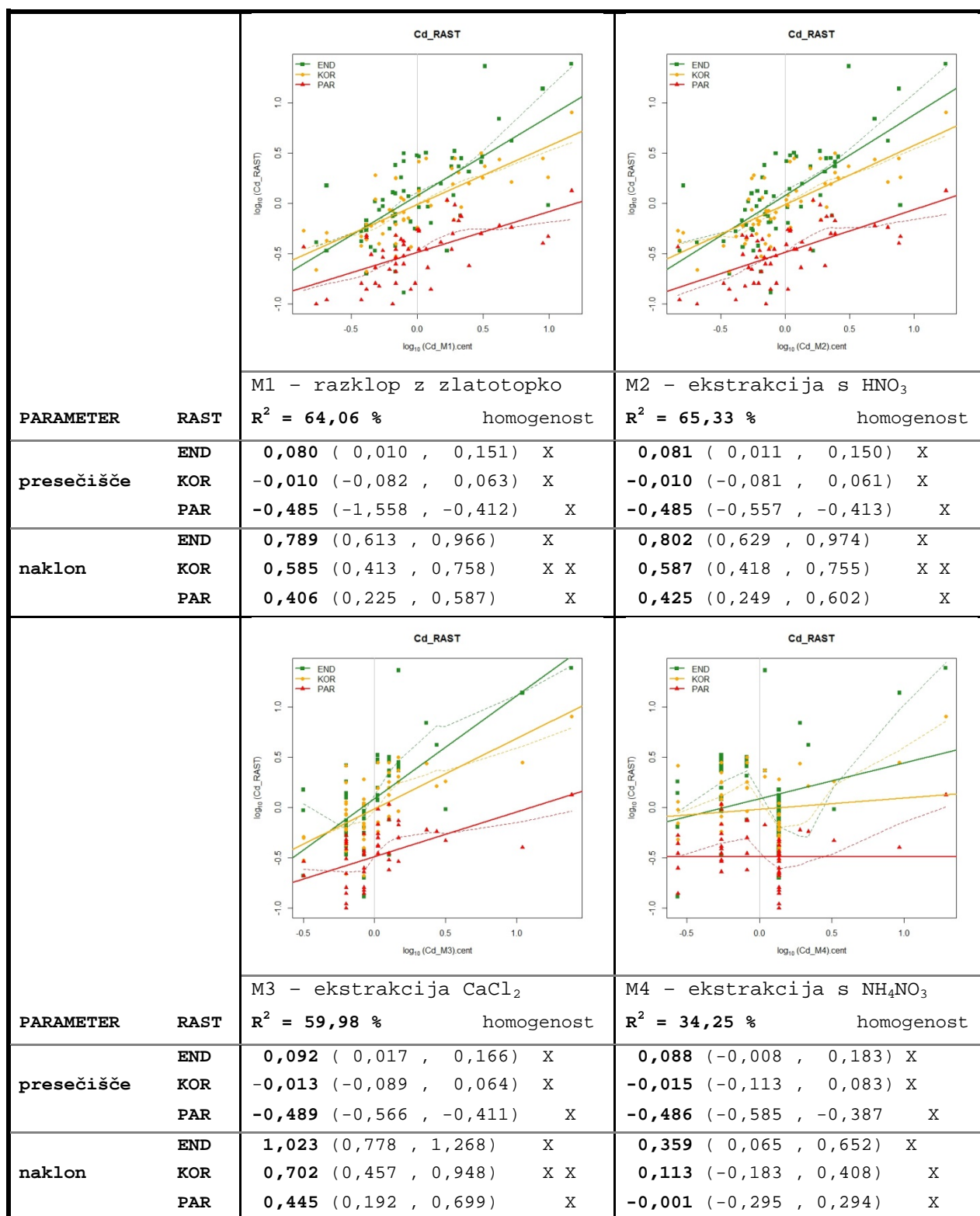
- odstotek pojasnjene variabilnosti je 63 %;
- primerjava presečišč v regresijskem modelu kaže, da ni statistično značilnih razlik med endivijo in korenjem, paradižnik se statistično značilno razlikuje od obeh;
- primerjava naklonov kaže podobno stanje, statistično značilnih razlik med endivijo in korenjem ni, od obeh ima statistično značilno manjši naklon paradižnik;
- za paradižnik ugotovimo, da koncentracija Pb v tleh nima vpliva na koncentracijo Pb v plodu paradižnika; saj 95 % interval zaupanja vsebuje 0;
- naklon premice za endivijo je 0,656 z intervalom zaupanja (0,364 , 0,949) in za korenje 0,773 (0,486 , 1,061); statistično značilne razlike nismo ugotovili;
- če se koncentracija Pb v tleh poveča za 1 %, se koncentracija Pb v listih endivije poveča za 0,66 %, v korenju korenja pa za 0,77 %.



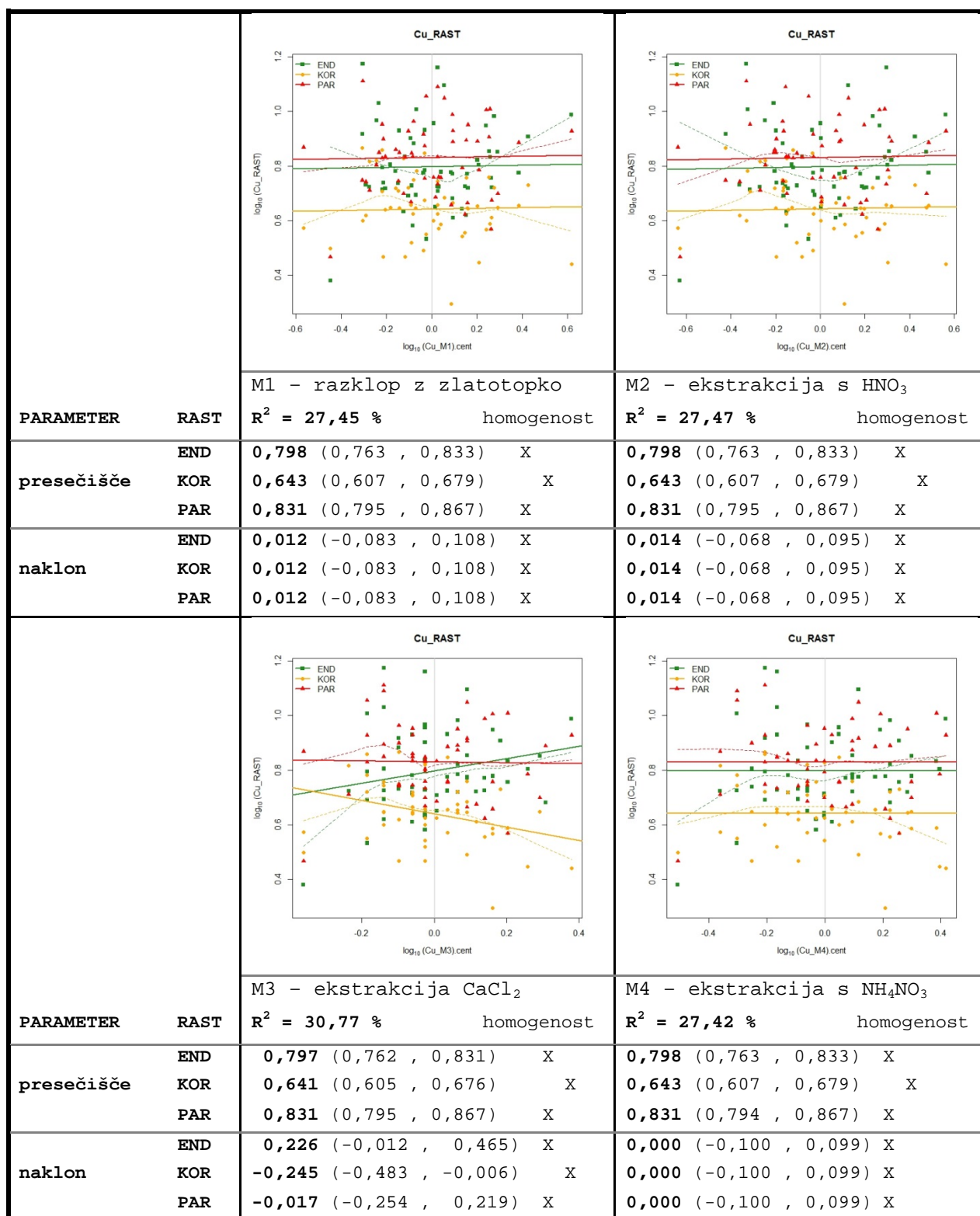
Slika 18: Povzetek izbranega regresijskega modela za koncentracijo Pb v endiviji, korenju in paradižniku glede na koncentracijo Pb v tleh za metodo M1

Figure 18: Summary of the regression model for Pb concentration for endive, carrot and tomato, according to Pb concentration in soil for the method M1

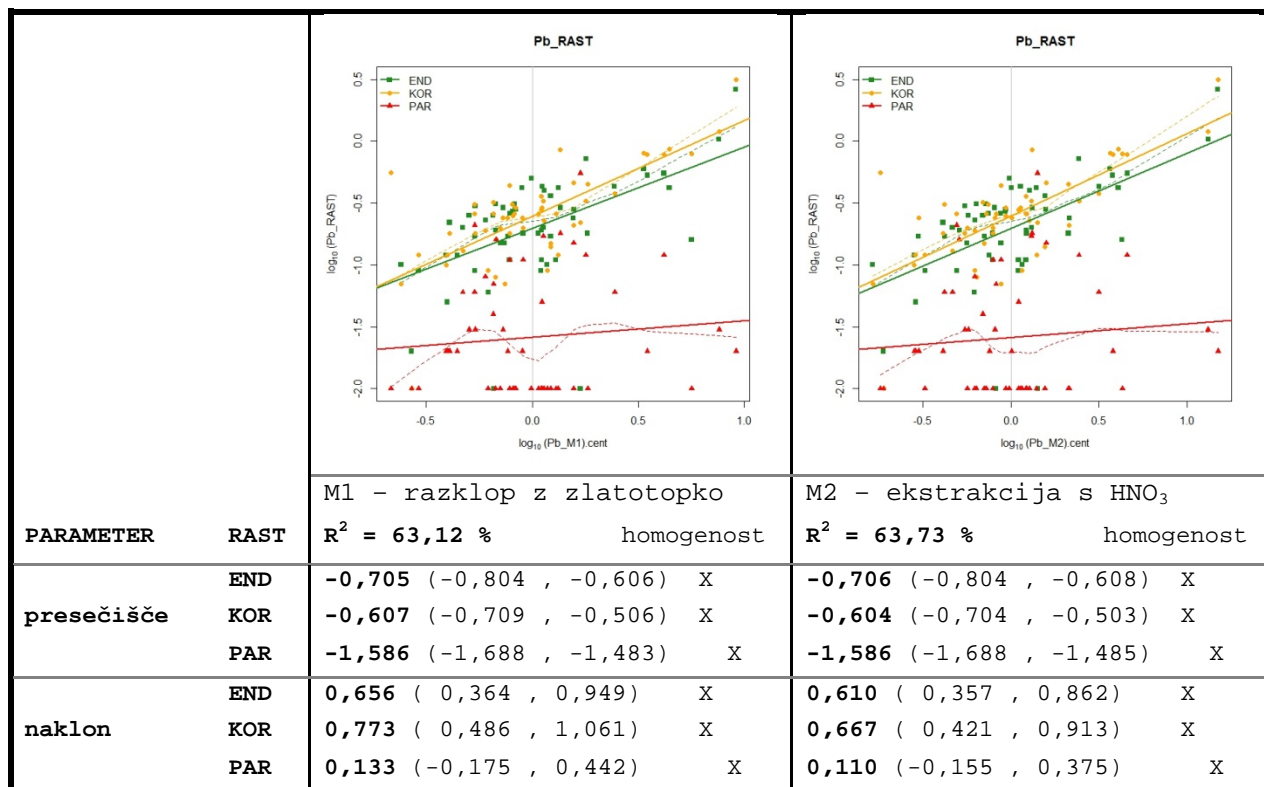
Rezultati za vse izbrane kovine in vse metode so na slikah od 19 do 22, shematičen povzetek rezultatov za naklone premic pa v preglednici 24.



Slika 19: Povzetek izbranega regresijskega modela za koncentracijo Cd v endiviji, korenju in paradižniku glede na koncentracijo Cd v tleh za metode M1, M2, M3 in M4
 Figure 19: Summary of the regression model for Cd concentration for endive, carrot and tomato, according to Cd concentration in soil for the methods M1, M2, M3 and M4

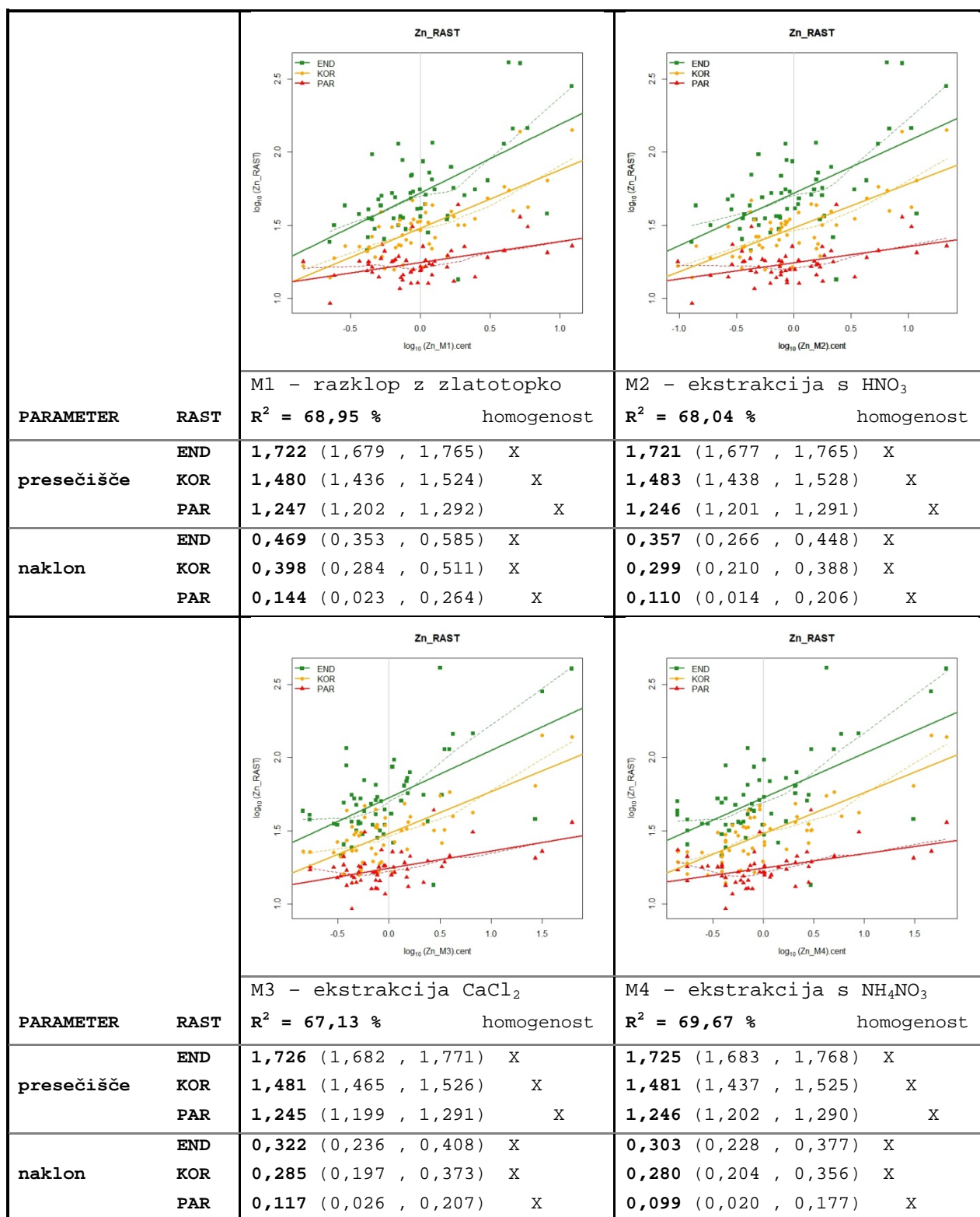


Slika 20: Povzetek izbranega regresijskega modela za koncentracijo Cu v endiviji, korenju in paradižniku glede na koncentracijo Cu v tleh za metode M1, M2, M3 in M4
 Figure 20: Summary of the regression model for Cu concentration for endive, carrot and tomato, according to Cu concentration in soil for the methods M1, M2, M3 and M4



Slika 21: Povzetek izbranega regresijskega modela za koncentracijo Pb v endiviji, korenju in paradižniku glede na koncentracijo Pb v tleh za metodi M1 in M2

Figure 21: Summary of the regression model for Pb concentration for endive, carrot and tomato, according to Pb concentration in soil for the methods M1 and M2



















Slika 22: Povzetek izbranega regresijskega modela za koncentracijo Zn v endiviji, korenju in paradižniku glede na koncentracijo Zn v tleh za metode M1, M2, M3 in M4


Figure 22: Summary of the regression model for Zn concentration for endive, carrot and tomato, according to Zn concentration in soil for the methods M1, M2, M3 and M4

Preglednica 24: Izbrani model, koeficient determinacije in nakloni premic za regresijske modele za endivijo, korenje in paradižnik

Table 24: Chosen model, coefficient of determination and slope of linear regression models for endive, carrot and tomato

metoda		M1 (razklop z zlatotopko)			
kovina		Cd	Cu	Pb	Zn
vrsta modela					
R ² (%)		64,1	27,5	63,1	69,0
ENDIVIJA		0,79 X	0,012 X	0,66 X	0,47 X
KORENJE		0,59 XX	0,012 X	0,77 X	0,40 X
PARADIŽNIK		0,41 X	0,012 X	0,13 X	0,14 X
metoda		M2 (razklop z 0,43 M HNO ₃)			
kovina		Cd	Cu	Pb	Zn
vrsta modela					
R ² (%)		65,3	27,5	63,7	68,0
ENDIVIJA		0,80 X	0,014 X	0,61 X	0,36 X
KORENJE		0,59 XX	0,014 X	0,67 X	0,30 X
PARADIŽNIK		0,43 X	0,014 X	0,11 X	0,11 X
metoda		M3 (ekstrakcija s 0,01 M CaCl ₂)			
kovina		Cd	Cu	Pb	Zn
vrsta modela					
R ² (%)		60,0	30,8		67,1
ENDIVIJA		1,02 X	0,25 X		0,32 X
KORENJE		0,70 XX	-0,25 X		0,29 X
PARADIŽNIK		0,45 X	-0,02 X		0,12 X
metoda		M4 (ekstrakcija s 1 M NH ₄ NO ₃)			
kovina		Cd	Cu	Pb	Zn
vrsta modela					
R ² (%)		34,3	27,4		69,7
ENDIVIJA		0,36 X	0,00 X		0,30 X
KORENJE		0,11 X	0,00 X		0,28 X
PARADIŽNIK		-0,00 X	0,00 X		0,10 X

Legenda:  model vzporednih premic  model različnih premic

 sivo obarvane celice označujejo naklone premic, ki so statistično značilno enaki 0

4.2.2 Multipla regresija z dodatnimi talnimi parametri

Na procese vezave in sproščanja kovin v tleh oziroma v talni raztopini vplivajo različne lastnosti tal in prisotnost drugih elementov. Zato smo v model odvisnosti koncentracije kovine v vrtnini od koncentracije kovine v tleh dodali še parametre tal: pH, odstotek karbonatov, gline in organske snovi, vrednost kationske izmenjalne kapacitete in količino izmenljivega fosforja. Izračuni za posamezne kovine so prikazani v prilogah I (Cd), J (Cu), K (Pb) in L (Zn). V preglednicah 25 - 28 prikazujemo statistično značilnost dodatnih talnih parametrov in odstotek pojasnjene variabilnosti za izhodiščni model in za dopolnjeni model, posebej za vsak obravnavan element in metodo ekstrakcije kovine iz tal.

4.2.2.1 Kadmij

Iz prilog od I-1 do I-4 je razvidno, da so dopolnjeni modeli statistično značilno boljši kot izhodiščni model. Model za Cd za metodo M4 (ekstrakcija z NH_4NO_3) je bistveno različen od modelov za metode M1, M2 in M3. Pri slednjih je odstotek pojasnjene variabilnosti koncentracije Cd v vrtninah med 65 % in 71 %, dodatni talni parametri izboljšajo pojasnjeno variabilnost izhodiščnega modela za nekaj odstotkov. Pri M4 je pojasnjena le dobra polovica variabilnosti koncentracije Cd v vrtninah, dodatni talni parametri pojasnijo okoli 20 % (Preglednica 25, Priloga I).

Preglednica 25: Statistična značilnost parametrov tal dodanih v izhodiščni model za Cd za različne metode analize Cd v tleh - s sivo so označeni značilni parametri tal, ki imajo negativen parcialni naklon

Table 25: Statistical significance of soil parameters added into the model for Cd, for various analytical methods of soil Cd determination – grey colour is used for significant parameters with negative partial slope

Cd – metoda določitve v tleh	M1	M2	M3	M4
R ² (%)– izhodiščni model	64,1	65,3	60,0	34,3
R ² (%)– dopolnjeni model	71,4	71,3	64,8	52,8
pH				***
KARBONATI (%)			*	***
GLINA (%)			*	**
FOSFOR (mg P ₂ O ₅ /100g)	***	**	**	**
KATIONSKA IZM.KAP.(mmol+/100g)		.		
ORGANSKA SNOV (%)			*	

Statistična značilnost: *** = 0.001; ** = 0.01; * = 0.05; . = 0.1 negativni nakloni premic

Pri vseh štirih metodah določitve vrednosti koncentracije Cd v tleh ugotovimo, da ima ključni vpliv vsebnost izmenljivega fosforja. Ta vpliv je negativen, kar pomeni, da je pri večji vrednosti izmenljivega fosforja v vrtnih tleh manjša koncentracija Cd v vrtninah pri enakih ostalih pogojih.

Pri metodi M4 je poleg izmenljivega fosforja močno statistično značilen vpliv še treh talnih parametrov: pH, odstotek karbonatov in odstotek gline, pri čemer ima pH prav tako negativen vpliv na koncentracijo Cd v vrtninah. Pri metodi M3 ugotovimo statistično značilen vpliv odstotka karbonatov, odstotka gline in odstotka organske snovi (Preglednica 25, Priloga I).

4.2.2.2 Baker

Izhodiščni modeli za napoved koncentracije Cu v vrtninah kažejo, da povečanje koncentracije Cu v tleh ne povečuje koncentracije Cu v vrtninah. Z dodatnimi talnimi parametri se modeli mejno statistično izboljšajo (Priloga J), koeficient determinacije se poveča za nekaj odstotkov na dobro tretjino pri vseh štirih metodah (Preglednica 26).

Pri metodah M1 in M2 ima statistično značilen in negativen vpliv količina izmenljivega fosforja, pri metodah M3 in M4 pa je statistično značilen in pozitiven vpliv odstotka gline v vrtnih tleh (Preglednica 26, Priloga J).

Preglednica 26: Statistična značilnost parametrov tal dodanih v izhodiščni model za Cu za različne metode analize Cu v tleh - s sivo so označeni značilni parametri tal, ki imajo negativen parcialni naklon
Table 26: Statistical significance of soil parameters added into the model for Cu, for various analytical methods of soil Cu determination – grey colour is used for significant parameters with negative partial slope

Cu – metoda določitve v tleh	M1	M2	M3	M4
R ² (%)– izhodiščni model	27,5	27,5	30,8	27,4
R ² (%)– dopolnjeni model	34,4	34,9	36,1	35,0
pH				
KARBONATI (%)				
GLINA (%)			*	*
FOSFOR (mg P ₂ O ₅ /100g)	*	*	■	■
KATIONSKA IZM.KAP.(mmol+/100g)				
ORGANSKA SNOV (%)				

Statistična značilnost: *** = 0.001; ** = 0.01; * = 0.05; . = 0.1 ■ negativni nakloni premic


4.2.2.3 Svinec

Delež pojasnjene variabilnosti v izhodiščnem regresijskem modelu za napoved koncentracije Pb v vrtninah glede na koncentracijo Pb v tleh, določeno po metodah M1 in M2 znaša 63,1 % oziroma 63,7 %. Delež izmenljivega Pb v tleh je zelo majhen, zato so koncentracije Pb določene po metodah M3 (CaCl₂) in M4 (NH₄NO₃) pod mejo detekcije in regresijskih modelov nismo mogli izračunati. Dodatni parametri tal statistično značilno ne izboljšajo izhodiščnega regresijskega modela (Preglednica 27, Priloga K).

Preglednica 27: Statistična značilnost parametrov tal dodanih v izhodiščni model za Pb za metodi M1 in M2 - dodatni talni parametri niso statistično značilni

Table 27: Statistical significance of soil parameters added into the model for Pb for methods M1 and M2 - additional soil parameters are not significant

Pb – metoda določitve v tleh	M1	M2	M3	M4
R ² (%)– izhodiščni model	63,1	63,7		
R ² (%)– dopolnjeni model	64,1	64,7		
pH				
KARBONATI (%)				
GLINA (%)				
FOSFOR (mg P ₂ O ₅ /100g)				
KATIONSKA IZM.KAP.(mmol+/100g)				
ORGANSKA SNOV (%)				

Statistična značilnost: *** = 0.001; ** = 0.01; * = 0.05; . = 0.1  negativni nakloni premic


4.2.2.4 Cink

Ugotovili smo, da dodatni parametri tal izboljšajo statistično značilno izhodiščni model za Zn le pri metodi M2 (p=0,041) (Priloga L). Delež pojasnjene variabilnosti je relativno velik in znaša za vse štiri metode okoli 70 %, kar je primerljivo s Cd. K izboljšavi regresijskega modela prispeva le vsebnost izmenljivega fosforja v tleh, podobno kot pri Cd večja vsebnost izmenljivega fosforja v tleh pomeni zmanjšanje koncentracije Zn v vrtninah (Preglednica 28, Priloga L).

Preglednica 28: Statistična značilnost parametrov tal dodanih v izhodiščni model za Zn za različne metode analize Zn v tleh - s sivo so označeni značilni parametri tal, ki imajo negativen parcialni naklon

Table 28: Statistical significance of soil parameters added into the model for Zn, for various analytical methods of soil Zn determination – grey colour is used for significant parameters with negative partial slope

Zn – metoda določitve v tleh	M1	M2	M3	M4
R ² (%)– izhodiščni model	69,0	68,0	67,1	69,7
R ² (%)– dopolnjeni model	70,6	70,7	69,1	71,8
pH				
KARBONATI (%)				
GLINA (%)				
FOSFOR (mg P ₂ O ₅ /100g)	.	*		.
KATIONSKA IZM.KAP.(mmol+/100g)				
ORGANSKA SNOV (%)				

Statistična značilnost: *** = 0.001; ** = 0.01; * = 0.05; . = 0.1  negativni nakloni premic

4.2.3 Povzetek regresijskih modelov

S statističnim modeliranjem smo analizirali vsebnost kovine v treh vrtninah v odvisnosti od vsebnosti kovine v tleh ter od izbranih talnih parametrov; vsebnost kovine v tleh je bila dobljena z različnimi metodami. Povzetek regresijskih modelov kaže, da lahko kovine uvrstimo v tri skupine.

Skupina 1: Cd in Zn

Izhodiščni model

Analiza presečišč dobljenih regresijskih premic je pokazala, da je povprečna vsebnost kovine v vrtnini pri povprečni vsebnosti kovine v tleh v naslednjem naraščajočem vrstnem redu: PAR, KOR, END; pri Cd nismo ugotovili statistično značilne razlike med KOR in END. Nakloni teh premic so pozitivni in v naslednjem naraščajočem vrstnem redu: PAR, KOR, END; razlika med naklonoma za KOR in END je statistično neznačilna.

Dopolnjeni model

Pri obeh kovinah je dopolnjeni model boljši od izhodiščnega modela, ključni parameter tal je izmenljivi fosfor v tleh, ki zmanjšuje koncentracijo kovine v vrtnini. Pri dopoljenih modelih je pojasnjeno okoli 70 % variabilnosti koncentracije kovine v vrtninah. Model za metodo M4 pri Cd je bistveno drugačen od ostalih modelov.

Skupina 2: Pb

Izhodiščni model

Analiza presečišč dobljenih regresijskih premic pri Pb je pokazala, da je povprečna koncentracija kovine v vrtnini pri povprečni koncentraciji kovine v tleh v naslednjem naraščajočem vrstnem redu: PAR, KOR, END, pri čemer nismo ugotovili statistično značilne razlike med KOR in END. Nakloni premic pri END in KOR so pozitivni, med njima ni statistično značilne razlike. Pri PAR interval zaupanja za naklon vsebuje vrednost nič.

Dopolnjeni model

Dodani talni parametri ne izboljšajo izhodiščnega modela.

Z izračunanimi modeli je pojasnjeno okoli 63 – 64 % variabilnosti koncentracije kovine v vrtninah.

Skupina 3: Cu

Izhodiščni model

Analiza presečišč dobljenih regresijskih premic je pokazala, da je povprečna vsebnost kovine v vrtnini pri povprečni vsebnosti kovine v tleh v naslednjem naraščajočem vrstnem redu: KOR, END, PAR; statistično značilne razlike med PAR in END nismo ugotovili. Nakloni premice so statistično gledano nič.

Dopolnjeni model

Dodani talni parametri mejno statistično značilno izboljšajo izhodiščni model na račun izmenljivega fosforja v tleh, njegov vpliv je negativen.

Z dobljenimi modeli je pojasnjeno okoli 35 % variabilnosti koncentracije kovine v vrtninah.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

Statistično modeliranje odvisnosti koncentracije kovin v vrtninah od koncentracije kovin v tleh smo izvedli na osnovi vzorčenja in analiz talnih in rastlinskih vzorcev iz 58 individualnih vrtov v Mestni občini Celje v 2008; v nadaljevanju MOC-2008. Vrtovi so prostorsko razporejeni na velikem območju; razdalja sever – jug je 11 km, vzhod – zahod pa 9 km (Slika 6). Lastniki na vrtovih pridelujejo vrtnine za lastno uporabo; vrtovi so bili v letu vzorčenja v povprečju dobro oskrbovani.

5.1.1 Lastnosti vrtnih tal

Vrtna tla se v nekaterih lastnostih zelo razlikujejo, v nekaterih pa manj (Preglednica 20, Priloga B). Za vrtna tla je značilno, da ljudje v skrbi za vrtnine pretiravajo z gnojenjem, zato smo izmerili precej veliko založenost s hranili in humusom. Povprečna vsebnost rastlinam dostopnega fosforja (124 mg $P_2O_5/100$ g) in kalija (60,9 mg $K_2O/100$ g tal) v vzorčenih vrtovih večkratno presega optimalno založenost tal (razred C), ki znaša 13 – 25 mg izmenljivega fosforja izraženega kot mg $P_2O_5/100$ g tal oziroma 20 – 30 mg izmenljivega kalija (mg $K_2O/100$ g tal) za srednje težka tla (Mihelič in sod., 2010). Podatki o založenosti tal z izmenljivim fosforjem in kalijem imajo tudi zelo velik variacijski razmik, čeprav nobeden od vrtov nima založenosti s fosforjem manjše od razreda C. Glede na vsebnost izmenljivega fosforja in kalija je rodovitnost vrtnih tal na obravnavanem območju v MOC-2008 dobra.

Količina organske snovi oziroma razgrajenih organskih ostankov (humusa) je tudi zelo pomemben dejavnik rodovitnosti tal. V povprečju vrtna tla MOC-2008 vsebujejo 6,7 % organske snovi, kar je glede na splošno rabo tal močno humozno (Blume, 1992). Vrtna tla sicer običajno vsebujejo več humusa kot njivska, za katera velja poenostavljeno priporočilo, da naj vsebujejo vsaj desetino toliko humusa, kot je odstotek gline v tleh (Mihelič in sod., 2010). Povprečni odstotek gline v vrtnih tleh MOC-2008 je 16,7 %, zato tudi s tega vidika lahko obravnavana vrtna tla uvrstimo med zelo humozna in rodovitna tla.

Na vsebnost glavnih hranil in humusa v vrtnih tleh vpliva človek z načinom obdelave in gnojenja, zato imajo lastnosti tal, ki v največji meri opisujejo rodovitnost tal, velik variacijski razmik (Preglednica 20). Velik variacijski razmik imajo tudi nekatere lastnosti, ki so posledica nastanka tal oziroma matične podlage in na katere človek običajno ne

vpliva. Takšna lastnost je tekstura tal oziroma delež posameznih velikostnih skupin talnih delcev. Velik variacijski razmik smo zabeležili pri deležu peska in melja, nekoliko manjši je variacijski razmik pri deležu gline (Preglednica 20). Prevladujejo srednje težka tla meljasto ilovnate teksture (MI) in ilovnate teksture (I), zelo malo je vrtov, ki imajo lahko peščeno ilovnato (PI) teksturo in težko glinasto ilovnato (GI) teksturo (Priloga B).

Tla vrtov imajo v povprečju srednjo kationsko izmenjalno kapaciteto in vsebnost prostih karbonatov; pri omenjenih parametrih tal ekstremnih vrednosti nismo določili (Preglednica 20). Preseneča zelo majhen variacijski razmik vrednosti pH tal, saj znaša le 0,9 pH enote (Preglednica 20, Priloga B). Skoraj vsa obravnavna vrtna tla lahko opredelimo kot nevtralna tla, za katera je v Sloveniji najbolj pogosto uporabljen razred pH vrednosti od vključno 6,8 do 7,2 (Mihelič in sod., 2010).

Primerljive pedološke lastnosti v vrtnih tleh navajajo Waterlot in sodelavci (2013), ki so gojili solato v tleh, onesnaženih s Cd, Cu, Pb in Zn zaradi talilniške dejavnosti. Povprečno so tla vsebovala 130 mg P₂O₅/100 g (od 40 do 270 mg P₂O₅/100 g), 10 % organske snovi (od 2,8 do 21,3 %) in 4 % prostih karbonatov (od 0,05 do 10,1 %). Tla so bila podobna tudi po teksturi in prav tako nevtralna z majhnim variacijskim razmikom pH vrednosti (1,3 pH enote). McBride s sodelavci (2014) je poučeval sprejem Pb, Cd in Ba v vrtnine na 195 vrtovih v sedmih vrtničarskih območjih New Yorka in Buffala. V diskusiji navaja, da je nevtralna reakcija (povprečna pH je bila 6,9) in velik delež organske snovi (od 1 do 27 %) razlog za manjšo dostopnost Pb in Cd.

5.1.2 Celotna in mobilna oblika kovin v tleh

V vzorcih vrtnih tal je bila z multielementno analizo določena navidežno celotna koncentracija 35 kovin in polkovin (razklop talnega vzorca z zlatotopko). Elementi, katerih koncentracija je tako v talnih kot rastlinskih vzorcih presegala mejo kvantifikacije, je bilo 16: Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Ti in Zn (Priloga C). Modeliranje koncentracije kovin v rastlinah v odvisnosti od koncentracije kovin v tleh temelji ali na velikem številu analitskih podatkov z različnih območij (Rieuwerts in sod., 1998; McBride, 2002) ali na manjših območjih s povečano vsebnostjo kovin v tleh, kot so urbana območja (Rodrigues in sod., 2013) ali industrijska območja (Na in sod., 2007; Xu in sod., 2013; Boshoff in sod., 2014). Boljše regresijske modele dobimo, če so na voljo podatki z velikim variacijskim razmikom za odvisne in neodvisne spremenljivke, kar lažje dosežemo z vzorčenjem in analizami na industrijskih območjih oziroma vplivnih območjih zaradi rudniške ali topilniške dejavnosti.

Območje Mestne občine Celje je v Sloveniji pogosto predmet različnih raziskav v okolju, saj so zaradi posledic (predvsem pretekle) industrije, tla močno onesnažena s kovinami Zn, Cd in Pb; normativne vrednosti za tla presegajo tudi koncentracije Cu in As (Lobnik in sod., 1989; Žibert in Šajn, 2008, Lobnik in sod., 2010). Koncentracije Cd in Zn ter delno tudi Pb kažejo podobno prostorsko razporeditev – največje vrednosti so bile izmerjene v starem delu mesta in na vzhodni 'industrijski' strani mesta (Slike 7, 9, 10). Onesnaženo območje se razprostira predvsem v smeri vzhod – zahod. S prostorsko analizo je bilo ugotovljeno, da je z vsaj enim elementom onesnaženo preko 7000 ha, od tega 2800 ha je kmetijskih zemljišč, od tega 180 ha njiv (Lobnik in sod., 1994; Vrščaj in sod. 2000, Šajn, 2001). Večina vrtov, vključenih v raziskavo leta 2008, leži na onesnaženem območju, saj le na štirih vrtovih nobena od izbranih kovin ne presega mejne imisijske vrednosti glede na Uredbo o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uredba o mejnih, ... 1996).

V prilogi C1 in C2 so navedene koncentracije 16 kovin, izmerjenih v talnih vzorcih z vrtov MOC-2008: Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Ti in Zn. Vse omenjene kovine so bile v talnih vzorcih določene po razklopu tal z zlatotopko (SIST ISO 11466). Metoda razklopa tal z zlatotopko je zelo razširjena v različnih državah (Ure 1990; Gupta in sod., 1996). Tudi veliko nacionalnih zakonodaj za tla je narejenih za vrednosti določenih po razklopu z zlatotopko (Vollmer in sod., 1995; Carlon in sod., 2007). Podobno je tudi v Sloveniji, kjer imamo za opredelitev kakovosti tal določeno mejno, opozorilno in kritično imisijsko vrednost za 10 kovin in polkovin po razklopu z zlatotopko (Preglednica 15; Uredba o mejnih, 1996).

5.1.3 Koncentracija kovin v tleh in rastlinah

Vzorčenje tal in vrtnin na vrtovih v MOC smo v letu 2008 izvedli z namenom pridobiti dovolj dobro zbirko podatkov o koncentraciji kovin v tleh in rastlinah za razvoj empiričnih modelov za napoved koncentracije kovine (elementa) v vrtnini v odvisnosti od koncentracije kovine (elementa) v tleh. Omenili smo, da so tla v Celju in okolici onesnažena s kovinami Zn, Cd in Pb, kar ob dejstvu, da je Celje tretje največje mesto v Sloveniji, pomeni, da na onesnaženem območju živi veliko število ljudi, ki so lahko posledično ogroženi zaradi onesnaženih tal. Tla v Celju so bila v preteklosti ponor za izpuste kovin v okolje, danes pa predstavijo izvor potencialno nevarnih kovin. Poti vnosa kovin iz onesnaženih tal v ljudi so predvsem (Slika 2):

- prašenje onesnaženih tal ob izkopih in premeščanjih;

- gojenje in uporaba vrtnin, pridelanih na onesnaženih tleh;
- uživanje kmetijskih pridelkov in proizvodov iz živali z onesnaženih območij;
- zaužitje onesnaženih tal ob delu na vrtu;
- vnos talnih delcev iz onesnaženega okolja v bivalno okolje z domačimi živalmi (pes, maček) in
- posredno preko virov pitne vode, če je zajetje v vplivnem območju onesnaženih tal oziroma se iz onesnaženih tal kovine izpirajo v vir pitne vode.

Različne raziskave so pokazale, da je največji vir vnosa kovin iz onesnaženih tal na območju MOC v ljudi preko zaužite hrane, pridelane na onesnaženem območju (Eržen, 2003; Karo Bešter, 2013). Meritve koncentracije kovin v užitnih delih kmetijskih rastlin in njihov odziv na različne koncentracije kovin v tleh so informacije, ki jih potrebuje lokalna skupnost ali strokovna javnost za svetovanje o pridelavi vrtnin na onesnaženem območju. Prva tovrstna navodila so bila izdana v letu 1989 (Lobnik in Hrustel, 1989). Dodatne meritve (Zupan in sod., 1996, Klavs, 2004) so potekale predvsem v smeri zagotoviti dovolj podatkov tudi za statistično modeliranje, na osnovi katerega bi bilo možno dovolj dobro napovedati koncentracijo kovin v rastlinah glede na koncentracijo kovine v tleh, pri čemer je bilo največ regresijskih analiz narejenih za Cd (Zupan in sod., 2005; Karo Bešter in sod., 2013).

V prilogi F so navedene koncentracije, v prilogi G pa porazdelitve Cd, Cu, Pb in Zn v vseh odvzetih vrtninah na 58 vrtovih v MOC v letu 2008. Največ Cd vsebujeta korenje in endivija, največ Cu pesa, endivija, bučke in paradižnik; oba elementa sta potencialno toksična za človeka. Toksičen element je tudi Pb, vendar ga analizirane vrtnine ne akumulirajo. Pri koncentraciji Zn izstopata porazdelitvi za peso in endivijo.

Ker so koncentracijski nivoji posameznih kovin zelo različni in so odvisni tudi od dela rastline, ki ga proučujemo (na primer užitni del vrtnin), je neposredna primerjava koncentracij različnih kovin v rastlinah nesmiselna. Zato pogosto dostopnost kovin in premeščanje v rastline izražamo z bioakumulacijskim faktorjem (BAF), v literaturi zasledimo tudi izraz transportni faktor (TF) oziroma koeficient, ki predstavlja razmerje med koncentracijo elementa v rastlini in koncentracijo elementa v tleh (Lehoczky in sod., 2000; Cui in sod., 2004, Chojnacka in sod., 2005; Zheng in sod., 2007; Waterlot in sod., 2012; Xu in sod., 2013; Mc Bride in sod., 2014). V prilogi H so izračunani BAF za Cd, Cu, Pb in Zn za endivijo, korenje in paradižnik.

Izračunani BAF je glede na navidezno celotno koncentracijo v tleh (M1) za izbrane kovine in izbrane vrtnine največji za Cd in najmanjši za Pb, za Cu in Zn so mediane BAF skoraj

enake (Slika 13). Vrtine so za vse tri kovine v istem vrstnem redu: endivija, korenje in paradižnik. Največja vrednost mediane BAF in največja variabilnost BAF je pri endiviji (Cd: 0,03 do 2,52; Cu: 0,02 do 0,93; Zn: 0,01 do 0,44; Pb: 0,00006 do 0,005). Sledi BAF za korenje (Cd: 0,06 do 1,36; Cu: 0,02 do 0,35; Zn: 0,015 do 0,24; Pb: 0,0003 do 0,025) in paradižnik (Cd: 0,02 do 0,93; Cu: 0,05 do 0,63; Zn: 0,004 do 0,26; Pb: 0,00002 do 0,0037).

Waterlot in sodelavci (2012), ki so meritve opravili na primerljivo onesnaženih tleh v okolici dveh talilnic Pb in Zn na severu Francije, za solato navajajo primerljive BAF: Cd: 0,55 do 1,59; Cu: 0,09 do 0,16; Zn: 0,023 do 0,041; Pb: 0,002 do 0,004.

Zelo podobno zaporedje BAF za kovine Cd, Cu, Pb in Zn za skupno 283 vzorcev 12 različnih vrst vrtnin navaja tudi Xu s sodelavci (2013); čeprav so bili koncentracijski nivoji kovin v tleh manjši, so povprečne vrednosti BAF za Cu in Pb primerljive z izračunanimi vrednostmi v vrtninah, vzorčenih v MOC-2008.

Manj običajno je, da BAF računamo iz koncentracije kovine v sveži rastlini glede na celokupno koncentracijo kovine v suhih tleh (Cui in sod., 2004; Zheng in sod., 2007). Zheng in sodelavci (2007) so BAF kovin v užitne dele vrtnin v okolici talilnice cinka Huludao izračunali iz koncentracije kovine v rastlini, podani na svežo maso in na suho maso; BAF za neužitne dele rastlin pa le iz koncentracije kovine, podane na suho biomaso. Zanimiva je primerjava povprečnih vrednosti BAF, izračunanih iz koncentracij kovin v suhi snovi za korenje, saj so poleg užitnega dela izmerili vsebnost kovin tudi v listih korenja:

Korenje – list (Huludao – 2006)	Cd = 2,22;	Cu = 0,32;	Zn = 0,48;	Pb = 0,375
Korenje – koren (Huludao – 2006)	Cd = 0,75;	Cu = 0,18;	Zn = 0,095;	Pb = 0,032
Korenje – koren (MOC -2008)	Cd = 0,41;	Cu = 0,12;	Zn = 0,07;	Pb = 0,0003

Zheng in sodelavci (2007) so skupno odvzeli 254 vzorcev 20 različnih vrst kmetijskih rastlin, pri čemer niso odvzeli le vzorcev užitnega dela. Vrednosti BAF so od največjega proti najmanjšemu v sledečem zaporedju: BAF-list, BAF-steblo, BAF-koren, BAF-plod. Avtorji so domnevali, da je del akumulacije kovin v listih kmetijskih rastlin posledica industrijskih emisij in transporta na rastline neposredno po zraku (Zheng in sod., 2007).

Sicer pri tako izračunanem BAF ne moremo vedeti, ali je razmerje le posledica deleža dostopne (mobilne) oblike kovine v tleh ali tudi dobrega premeščanja v rastlini, saj primerjamo morfološko različne dele rastlin. Kljub vsemu omenjeni avtorji uporabljajo

BAF kot parameter za primerjavo kovin glede na sposobnost premeščanja iz tal v užitne dele kmetijskih rastlin.

Podajanje vsebnosti kovin na svežo maso je običajno v raziskavah, kjer se ocenjuje dnevni vnos kovin s prehrano oziroma tveganje za ljudi (Zheng in sod., 2007; McBride in sod., 2014). Tudi normativne vrednosti v različnih zakonodajah so podane na svežo maso (Uredba komisije (ES) št. 629/2008, 2008). Zheng in sodelavci (2007) so v raziskavi vrtnin v okolici talilnice cinka v užitnih delih rastlin določili tudi vsebnost vode, da so lahko preračunali vsebnost kovin na svežo maso. V vrtninah z vrtov MOC, odvzetih v letu 2008, deleža vode nismo določili. Za primerjavo z normativnimi vrednostmi za Cd in Pb, ki jih navajamo v preglednici 16, koncentracij teh dveh elementov nismo preračunali na svežo snov, da bi preverili, koliko vzorcev vrtnin, vzorčenih v MOC v letu 2008, je bilo oporečnih, ampak smo normativno vrednost preračunali na suho snov s pomočjo povprečne vrednosti vode v vrtninah, povzete po literaturi (Preglednica A). Največkrat normativno vrednost presega vsebnost Cd v korenju (14/54 vzorcev) in endiviji (5/57 vzorcev) ter pri dveh vzorcih korenja tudi vsebnost Pb (Sliki 16 in 19). Preseganje normativnih vrednosti Cd in Pb v solati glede na EU zakonodajo (Uredba komisije (ES) št. 629/2008, 2008) navajajo tudi Waterlot in sodelavci (2012), ki so solato gojili v zemlji s primerljivimi koncentracijami Cd, Cu, Pb in Zn.

5.1.4 Podatki za statistično analizo

5.1.4.1 Izbira kovin

Izmed 16 izmerjenih elementov smo izbrali 4 kovine za razvoj modelov: Cd, Cu, Pb, in Zn. Kovine Cd, Cu, Pb in Zn smo izbrali, ker njihove koncentracije pogosto presegajo normativne vrednosti za tla (Slike 7, 8, 9 in 10) in kažejo prostorsko porazdelitev koncentracije kovin v tleh glede na oddaljenost od glavnega vira onesnaževanja. Na nekaterih vrtovih so koncentracije Cu nekoliko povečane, na treh vrtovih pa presegajo opozorilno imisijsko vrednost za tla, kar je lahko tudi posledica dejstva, da je Cu aktivna snov sredstev za varstvo rastlin. Izbrani štirje elementi so zelo pogosto predmet raziskav tal in tudi vegetacije v okolici rudnikov in talilnic Pb in Zn (Davies, 1992; Cui in sod., 2004; sod., 2007; Na in sod., 2007; Žibert in Šajin, 2008; Rodrigues in sod., 2010; Waterlot in sod., 2013; Xu in sod., 2013; Boshof in sod., 2014).

Za izbrane kovine Cd, Cu, Pb in Zn smo talne vzorce dodatno analizirali s tremi kemijskimi postopki za določitev mobilne oblike. Uporabili smo sledeča ekstrakcijska

sredstva: 0,43M HNO₃ (metodo označimo z M2), 0,01 M CaCl₂ (M3) in 1 M NH₄NO₃ (M4), opis metod je v preglednici 19. Z upoštevanjem metode z zlatotopko (metoda M1) imamo pri Cd, Cu in Zn podatke za 4 metode (M1, M2, M3, M4), pri Pb za dve (M1 in M2). Pri določitvi Pb z metodama M3 in M4 so bili podatki pod mejo detekcije.

5.1.4.2 Izbira vrtnin

Izbrane kovine smo določili v vseh vrtninah, ki smo jih odvzeli na vrtovih poleti 2008: bučke, čebula, endivija, korenje, krompir, paradižnik, rdeča pesa in zelje. Večinoma pridelovalci gojijo vrtnine za zeleno solato, zelo pogosti vrtnini sta tudi paradižnik in korenje, vseh ostalih vrtnin je manj (Preglednica 22). Vzorčenje je potekalo v drugi polovici poletja, da so dozorele plodovke, zato je bila kot vrtnina za zeleno solato najbolj zastopana endivija; t. i. mehke solate in drugih vrst iz rodu *Lactuca sp.* nismo vzorčili. Iz preglednic 10, 11 in 12 je razvidno, da je variabilnost koncentracije Cd, Pb, Zn v vrtninah med vrstami in tudi znotraj vrst (različne sorte) lahko velika.

V prilogi F je informacija o koncentraciji izbranih kovin v vseh osmih vrtninah. Iz priloge je razvidno, da so bile najbolj pogosto vzorčene naslednje vrtnine: endivija (n = 57), korenje (n = 54) in paradižnik (n = 53), ki so hkrati tudi predstavniki vrtnin, kjer uživamo zeleni del (endivija), koren oziroma podzemni del (korenje) ali plod (paradižnik).

5.1.5 Regresijski modeli

Regresijske modele za analizo odvisnosti koncentracije kovine v vrtninah od koncentracije kovine v tleh smo razvili za vsako izbrano kovino (Cd, Cu, Pb, Zn) in za vsako metodo posebej (M1, M2, M3, M4). Modeliranje smo izvedli v več korakih.

Najprej smo grafično predstavili odvisnost koncentracije kovine v vrtnini od koncentracije kovine v tleh za tri vrtnine: endivijo, korenje in paradižnik; dodani so robni okvirji z ročaji (Slike od 14 do 17). Na slikah so dodane vertikalne prekinjene črte, ki označujejo spodnjo mejo detekcije (LOD) koncentracije kovine v tleh; za metodo M1 pa tudi črte, ki prikazujejo normativne vrednosti kovin v tleh (Uredba o mejnih, ..., 1996). Na slikah za Cd (Slika 14) in Pb (Slika 16) prikazujemo tudi normativne vrednosti za različne vrste vrtnin. Normativna vrednost za Cd v endiviji je 3,28 mg/kg suhe snovi, vrednosti za korenje in paradižnik sta 0,94 mg/kg s.s. oziroma 0,83 mg/kg s.s.; vrednosti so preračunane iz normativa za svežo biomaso (Priloga A).

Na osnovi vsebinskega razmisleka in grafičnih prikazov smo ugotovili, da je za obe koncentraciji (odvisna in neodvisna spremenljivka) smiselna uporaba logaritemske transformacije; zaradi bolj nazorne interpretacije smo uporabili logaritem z desetiško osnovo. Logaritemska transformacija koncentracije odvisne in neodvisne spremenljivke omogoča vsebinsko primerjavo naklonov regresijskih premic, saj naklon regresijske premice pomeni odziv koncentracije kovine v vrtnini v odstotkih od spremembe koncentracije kovine v tleh za en odstotek. To omogoča primerjavo naklonov za metode določanja kovin v tleh z zelo različnimi koncentracijskimi območji, isto velja tudi za primerjavo naklonov pri različnih vrtninah.

Logaritemska transformacija je pogosto uporabljena, da zagotovimo linearni model, saj imajo koncentracije kovin običajno asimetrične porazdelitve (Davies, 1991; McBride, 2002; Boshoff, 2014), kar še posebej velja za območja s povečanimi vrednostmi kovin v tleh. Območja s povečanimi koncentracijami kovin v tleh so kljub vsemu primerna za pridobitev podatkov za statistično modeliranje, saj s širokim intervalom vrednosti neodvisne spremenljivke povečamo uporabnost modela za napovedovanje.

Da bi ugotovili, ali je linearna zveza med logaritmiranimi spremenljivkama ustrezna, smo na sliki za vsako vrtnino uporabili gladilnik (Slike od 19 do 22). Vsebinsko obrazložljivost presečišča premice smo dosegli s tem, da smo logaritmirano koncentracijo kovin v tleh centralizirali tako, da smo odšteli pripadajoče povprečje.

Za vsako metodo smo naredili tri različne modele (Neter in sod., 1996):

- model identičnih premic; geometrijsko to pomeni, da je za vse tri vrtnine primerna ista regresijska funkcija, torej imajo vse tri vrtnine ista presečišča in iste naklone (MODEL 1);
- model vzporednih premic; za vse tri vrtnine velja, da so presečišča različna, nakloni premic pa isti (MODEL 2);
- model različnih premic; vsaka vrtnina ima različno presečišče in različen naklon (MODEL 3).

S statističnim pristopom smo izbrali najprimernejši model (Neter in sod., 1996). Sprejeti model smo analizirali dalje. Če je bilo smiselno, smo ugotavljali statistično značilne razlike med presečišči in/ali statistično značilne razlike med nakloni premic. Pri testiranju je bila uporabljena stopnja značilnosti 0,05. Tako smo izračunali izhodiščne modele za vsako kovino in za vsako metodo ekstrakcije kovine iz tal.

Izhodiščne modele smo dopolnili s parametri tal, ki najbolj vplivajo na sorpcijsko-desorpcijske lastnosti kovin v sistemu trdna faza tal – talna raztopina: pH, odstotek karbonatov, gline in organske snovi, vrednost kationske izmenjalne kapacitete in količino izmenljivega fosforja (Rieuwerts in sod., 1998). V nadaljevanju komentiramo izhodiščne in dopolnjene modele za vsak element.

5.1.5.1 Kadmij

Testiranje regresijskih modelov za napoved koncentracije Cd v endiviji, korenju in paradižniku za vse štiri metode ekstrakcije Cd iz tal pokaže, da je najbolj ustrezen model različnih premic. To pomeni, da imajo dobljene premice različna presečišča in naklone.

Primerjava napovedanih vrednosti za logaritem koncentracije Cd pri povprečni vrednosti logaritma koncentracije Cd v tleh (analiza presečišč) pri metodi M1 pokaže največji vrednosti pri endiviji in korenju, med njima ni statistično značilne razlike; vrednost za paradižnik je manjša in statistično odstopa od vrednosti za endivijo in korenje. Primerjava presečišč za ostale tri metode je zelo podobna. McBride in sodelavci (2014) navajajo isti vrstni red vsebnosti Cd glede na užitne dele vrtnin od največjega do najmanjšega: listi, zel, koren, plod; vendar so bile koncentracije Cd v vrtnih tleh manjše kot v MOC.

Primerjava naklonov premic za metode M1, M2 in M3 kaže, da ima največjo vrednost naklon za endivijo, sledita korenje in paradižnik. Med endivijo in korenjem ni statistično značilne razlike v naklonu, med korenjem in paradižnikom tudi ni statistično značilne razlike (Slika 19). Naklon regresijske premice pomeni odziv koncentracije kovine v vrtnini v odstotkih od spremembe koncentracije kovine v tleh za en odstotek. Na primer, pri metodi M1 povečanje koncentracije Cd v tleh za 1 % povzroči povečanje koncentracije Cd v endiviji poveča za 0,79 % (0,61 do 0,97), v korenju za 0,59 % (0,41 do 0,76) in v paradižniku za 0,41 % (0,23 do 0,59); podobni rezultati so pri metodah M2 in M3. Rezultati pri metodi M4 so bistveno drugačni (Slika 19).

Na osnovi raziskav z izotopom ^{109}Cd vemo (Page in Feler, 2015), da se Cd dobro transportira po ksilemu, manj dobro pa po floemu. To pomeni, da ga rastlina dobro sprejema iz tal preko korenin in relativno dobro premešča tudi v nadzemne dele, pri čemer se akumulira v vakuolah celic v listih. Premeščanja po floemu iz listov v druge morfološke dele rastlin, je v primerjavi s ksilemskim tokom manj. Tako si lahko pogojno razlagamo naklone izračunanih regresijskih premic; le-ti si sledijo v naslednjem padajočem vrstnem redu: list endivije, koren korenja in plod paradižnika.

Odstotek pojasnjene variabilnosti pri metodah M1 in M2 je okoli 65 %, pri metodi M3 je 60 %, precej manjši pa pri metodi M4 (34 %).

Alegria in sodelavci (1991) poročajo, da so za različne kmetijske rastline uporabili regresijski model, s katerim so pojasnili 57,2 % variabilnosti kadmija v nadzemnih delih (listi in stebila) glede na celokupno vsebnost Cd v tleh. Davies (1992) je objavil model za Cd v podzemnem in nadzemnem delu redkvice ($n = 46$) za Cd v tleh, določenem po dveh različnih metodah: zlatotopka in dostopna oblika (ekstrakcija z očetno kislino). Koeficient determinacije za podzemni del je 49 %, za nadzemni del pa 71 %; pri čemer je bil Cd v tleh določen po razklopu z zlatotopko. Pri uporabi ekstrakcije Cd z oceno kislino je bil koeficient determinacije za podzemni del 59 %, za nadzemni del pa 76 %. Davies (1992) je prav tako kot mi uporabil transformacijo z desetiškim logaritmom in podaja naklon 0,722 za sprejem Cd v liste redkvice glede na koncentracijo izmenljivega Cd v tleh (ekstrakcija z očetno kislino). Naklon je primerljiv z izračunanim naklonom za liste endivije v naši raziskavi (Slika 19).

Vključitev talnih parametrov v izhodiščni regresijski model poveča delež pojasnjene variabilnosti za nekaj odstotkov: na 71% za metodi M1 in M2, na 64,8 % za metodo M3 in na 52,8 % za metodo M4. Največ k izboljšanju regresijske zveze pri vseh metodah ekstrakcije Cd iz tal doprinese izmenljivi fosfor v tleh, pri metodi M4 pa tudi pH, odstotek karbonatov in delež gline (Preglednica 25). Vpliv fosforja je negativen, kar pomeni, da je pri večji vrednosti izmenljivega P v vrtnih tleh napovedana koncentracija Cd v vrtninah manjša ob enakih ostalih pogojih. Pri metodi M4 ima tudi pH negativen vpliv.

Boshoff in sodelavci (2014) so izdelali statistične modele za napoved koncentracije As, Cd, Cu, Pb in Zn v navadni koprivi ($n = 68$) in travi (šopulja in latovka; $n = 37$) glede na navidezno celokupno (zlatotopka) in izmenljivo (CaCl_2) vsebnost kovin v tleh. Vzorce so nabirali na 11 različnih območjih v Belgiji, kjer so v preteklosti delovale talilnice. Vse spremenljive (razen pH tal) so logaritmirali z desetiškim logaritmom. Uporabili so metodo multiple regresije. V končnem modelu za Cd je bil vključen tudi delež gline kot napovedna spremenljivka, vendar le pri metodi z zlatotopko.

Primerjava z rezultati v naši raziskavi je možna le pogojno, saj primerjamo modele za vrtnine in vrtna tla z modeli za koprivo oz. travo in travniška tla. Naši metodi M1 in M3 sta bili uporabljeni tudi v njihovi raziskavi. Primerjamo naklon z intervalom zaupanja (IZ)

za endivijo (Slika 19), koprivo in trave (Boshoff in sod., 2014):

	Endivija	Kopriva	Trava
M1(zlatotopka)	0,79 (0,61; 0,97)	0,69	0,58
M3(CaCl ₂)	1,02 (0,78; 1,27)	0,24	0,27

Nakloni so pogojno primerljivi le pri metodi M1 (zlatotopka). To pomeni, da sprememba koncentracije Cd v tleh (vrtna oziroma travniška tla) za en odstotek povzroči podobno povečanje koncentracije Cd v endiviji (0,79 %), koprivi (0,69 %) oziroma travi (0,58 %).

5.1.5.2 Baker

Pri bakru smo dobili model vzporednih premic za metode M1, M2 in M4, intervali zaupanja za naklone pokažejo, da je vrednost naklona statistično enaka nič. To pomeni, da povečana koncentracija Cu v tleh ne vpliva na povečano koncentracijo Cu v vrtninah. Za metodo M3 smo dobili model različnih premic, pri korenju celo negativen naklon, kar razlagamo s šumom v podatkih oziroma dodatnim vplivom talnih parametrov (Slika 20).

Analiza napovedanih vrednosti za logaritem koncentracije Cu pri povprečni vrednosti logaritma koncentracije Cu v tleh (analiza presečišč) za vse štiri metode pokaže največjo vrednost pri paradižniku, sledi endivija in nazadnje korenje (Slika 20). Drugačen vrstni red kot pri Cd bi lahko pripisali možnim dodatnim virom vnosa Cu v vrtnine, na primer s sredstvi za varstvo rastlin, ki jih nanašamo na nadzemne dele rastlin.

Odstotek pojasnjene variabilnosti pri vseh štirih metodah je majhen in znaša okoli 30 %.

Pri Cu ugotovimo manjši vpliv dodatnih talnih parametrov, tudi v tem primeru ga povzroča vsebnost izmenljivega P v tleh, njegov vpliv je negativen. Pri metodah M3 in M4 ima dodaten vpliv tudi odstotek gline. Koeficient determinacije se pri vseh metodah poveča na okoli 35 %.

V tleh, kjer poteka kmetijska pridelava, je koncentracija Cu večja v primerjavi s koncentracijami v 'naravnih' tleh. Največkrat je vsebnost Cu v tleh povečana zaradi uporabe fitofarmaceutskih sredstev v vinogradih, sadnih plantažah in območjih pridelave vrtnin (László, 2014). Na individualnih vrtovih, kjer je potekala naša raziskava, skoraj povsod gojijo paradižnik in nekateri pridelovalci uporabljajo tudi sredstva za varstvo rastlin na osnovi Cu; le-ta so dovoljena tudi v ekološki pridelavi. Zato je velik variacijski

razmik koncentracije Cu v vrtnih tleh MOC-2008 pričakovan, kljub temu pa dobre povezave med vsebnostjo Cu v tleh in vrtninah nismo ugotovili. Razlog je lahko tudi v močni vezavi Cu v organskem delu tal in oksidih Fe in Mn (László, 2014).

5.1.5.3 Svinec

Pri Pb so bile koncentracije pri metodah M3 in M4 pod mejo detekcije, zato smo naredili regresijski model le za metodi M1 in M2. Rezultati kažejo, da je primeren model različnih premic, naklona za korenje in endivijo sta v statističnem smislu enaka, naklon za paradižnik je enak nič (Slika 21). To pomeni, da povečanje koncentracije Pb v tleh ne vpliva na koncentracijo Pb v plodu paradižnika. Podobno informacijo dobimo tudi iz vrednosti bioakumulacijskega faktorja (BAF); v prilogi H so podane mediane za endivijo (0,0020), korenje (0,0024) in paradižnik (0,0002). Iz primerjave median za BAF z ostalimi kovinami (Slika 13) vidimo, da so te vrednosti blizu 0 in za nekaj velikostnih redov manjše od ostalih kovin. Ti rezultati so tudi v skladu s trditvami v literaturi, da se Pb po rastlini slabo premešča, saj se veže v celice korenin pred Casparijevo progo. Posledično ga malo pride v prevodno tkivo (ksilem) in v nadzemne dele rastlin (Pourrut in sod., 2011). Nekateri avtorji (Bergman, 1992) opozarjajo, da ne smemo zanemariti tudi foliarnega vpliva sprejema kovin v rastline. V našem primeru bi lahko tako razložili nekoliko večjo koncentracijo Pb v listih endivije, ki so glede na habitus rastlin bolj izpostavljeni prašnim talnim delcem kot plodovi paradižnika.

Odstotek pojasnjene variabilnosti za metodi M1 in M2 je okoli 63 %. Vključitev dodatnih talnih parametrov ne izboljša izhodiščnega modela.

5.1.5.4 Cink

Testiranje regresijskih modelov za napoved koncentracije Zn v endiviji, korenju in paradižniku za vse štiri metode ekstrakcije Zn iz tal pokaže, da je najbolj ustrezen model različnih premic. Primerjava napovedanih vrednosti za logaritem koncentracije Zn pri povprečni vrednosti logaritma koncentracije Zn v tleh je za vse štiri metode podobna, vrednosti so največje pri endiviji, sledi korenje in paradižnik, med njimi so statistično značilne razlike (Slika 22).

Primerjava naklonov premic je tudi za vse štiri metode podobna, vendar za vse tri vrtnine velja, da se vrednosti naklonov zmanjšujejo od metode M1 do M4. Največje naklone imajo premice za endivijo in korenje, med njimi za vse štiri metode ni statistično značilnih razlik.

Najmanjše naklone imajo regresijske premice za paradižnik, ki se pri vseh štirih metodah statistično razlikujejo od naklonov premic za endivijo in korenje (Slika 22). Praktični vidik napovedi iz modela za metodo M1 je, da povečanje koncentracije cinka v tleh za 1 % povzroči povečanje koncentracije Zn v endiviji za 0,47% (0,35; 0,59), v korenju za 0,40 % (0,28; 0,51) in v paradižniku za 0,14 % (0,023; 0,26). Nakloni pri Zn so manjši kot pri Cd, kar lahko razlagamo z dejstvom, da se Zn bolj mobilni po floemu kot ksilemu (Page in Feler, 2015; Gupta in sod., 2016), zaradi česar pride do dobrega premeščanja po rastlini tudi v primeru, da je sprejem v korenine manjši.

Odstotek pojasnjene variabilnosti za metode M1, M2, M3 in M4 je v območju od 67 % do 70 %.

Vključitev dodatnih talnih parametrov v izhodiščni regresijski model poveča delež pojasnjene variabilnosti le za 1 % - 2 %. Minimalen in mejno statistično značilen je doprinos izmenljivega fosforja v tleh za metode M1, M2 in M4 ter odstotek karbonatov za metodo M3 (Preglednica 28). Vpliv fosforja je negativen, kar pomeni, da je pri večji vrednosti izmenljivega P v vrtnih tleh napovedana koncentracija Zn v vrtninah manjša ob enakih ostalih pogojih.

5.1.5.5 Primerjava naklonov pri vrtninah

Za metodo M1 lahko primerjamo naklone za vse kovine pri posamezni vrtnini. Podatki so v preglednici 24, tu navajamo naklone in pripadajoče intervale zaupanja v padajočem zaporedju.

Endivija:

Cd: 0,79 (0,61 , 0,97); **Pb:** 0,66 (0,36 , 0,95); **Zn:** 0,47 (0,35 , 0,59);
Cu: 0,01 (-0,08 , 0,11)

Korenje:

Pb: 0,77 (0,49 , 1,06); **Cd:** 0,59 (0,41 , 0,76); **Zn:** 0,40 (0,28 , 0,51);
Cu: 0,01 (-0,08 , 0,11)

Paradižnik:

Cd: 0,41 (0,23 , 0,59); **Zn:** 0,14 (0,02 , 0,26); **Pb:** 0,13 (-0,18 , 0,44);
Cu: 0,01 (-0,08 , 0,11)

Veliki nakloni pomenijo tveganje zaradi dobre akumulacije v užitne dele vrtnin za tiste kovine, ki so ljudem potencialno škodljive: Cd in Pb pri endiviji, Pb in Cd pri korenju in

mejno Cd pri paradižniku. Pri Zn smo pričakovali nekoliko večje vrednosti naklona vsaj pri korenju.

Page in Feler (2015) razlagata mehanizem sprejema in transporta kovin v rastlinah. Na osnovi raziskav z izotopi (^{109}Cd , ^{65}Zn) navajata, da se Cd dobro transportira po ksilemu, manj dobro pa po floemu in da Zn rastline slabše sprejemajo v korenino, premeščanje po rastlini pa je boljše kot pri Cd. Naši rezultati (nakloni regresijskih premic) so v skladu z njihovimi izsledki. Tako lahko razlagamo, da so nakloni izračunanih regresijskih premic za Zn manjši kot za Cd; le-ti si sledijo v enakem padajočem vrstnem redu: list endivije, koren korenja in plod paradižnika.

Dobljeni rezultati se samo delno ujemajo z navedbo v viru Kabata-Pendias in Pendias (1984). Razlog je lahko v dejstvu, da so navedbe v omenjenem viru povzete po različnih citiranih virih in so za različne rastline in situacije, ki so bile najbolj pogosto navedene.

5.1.6 Primerjava izračunanih modelov z objavljenimi in splošni zaključki

Za neposredno primerjavo izračunanih regresijskih modelov z modeli iz literature bi morali biti izpolnjeni nekateri pogoji:

- proučevane morajo biti iste kovine, pri čemer morajo biti uporabljene enake metode ekstrakcije kovine v tleh;
- koncentracijsko območje kovin v tleh in lastnosti tal morajo biti podobne;
- analizirane morajo biti iste rastline oziroma njihovi užitni deli, pri čemer je zaželeno, da imamo dovolj ponovitev in podatke gojenih rastlin v naravni in ne v lončnih poskusih.

Najmanj težav imamo pri določitvi izbora proučevanih kovin, saj so Cd, Cu, Pb in Zn najbolj pogosto proučevane kovine v povezavi s sprejemom v rastline in človeka. Na proučevanem območju so te štiri kovine presegale naravno ozadje in tudi zakonsko določene normativne vrednosti. Vse štiri kovine se v talni raztopini pojavljajo kot kationi.

Tudi podatkov o vsebnosti kovin v tleh, pridobljenih z uporabljenimi kemijskimi postopki, je veliko. Najbolj pogosto so uporabljene metode razklopa tal z zlatotopko, pri izmenljivih oblikah pa imamo veliko pestrost tako pri vrsti kot koncentraciji uporabljenega ekstrakcijskega sredstva. Za izmenljive oblike določitve kovin s CaCl_2 in NH_4NO_3 nismo našli primerljivih kmetijskih rastlin, zato smo modele pogojno primerjali z modeli za sorodne rastline na primer endivijo z drugimi rastlinami, kjer je bil podan podatek za zeleni del rastline. Modele težko primerjamo med seboj, če so koncentracijski nivoji kovin v tleh

zelo različni in predvsem če odstopajo v lastnostih tal, ki vplivajo na obliko in kemijsko ravnotežje kovine v talni raztopini (pH, % organske snovi, % karbonatov, KIK). Z nadaljnjo obdelavo različno izračunanih BAF (na primer koncentracija kovine v sveži masi) in izračunom korelacije glede na izmenljivo vsebnost kovine v tleh (razredčena HNO_3 , CaCl_2 in NH_4NO_3) lahko izboljšamo praktično uporabnost metod za določanje izmenljivih oblik kovin v tleh.

V naši raziskavi smo ugotovili pomembno vlogo izmenljivega fosforja v tleh kot napovednega dejavnika za koncentracije Cd, Cu in Zn v vrtninah. Njegov vpliv je bil vedno negativen, kar pomeni, da večja vsebnost izmenljivega fosforja v tleh pomeni zmanjšanje koncentracije kovine v vrtninah. Namembnost tal v naši študiji je vrtnarjenje za domačo rabo, vrtničkarji pa pogosto uporabljajo gnojila, kjer je fosfor prisoten. Koncentracije izmenljivega fosforja v analiziranih vrtovih močno odstopajo navzgor glede na koncentracijo v njivskih tleh in imajo velik variacijski razmik (Preglednica 20). Boshoff in sodelavci (2014) so v svojih regresijskih modelih ugotovili pomemben vpliv drugih talnih parametrov, na primer pH, % glin, % organske snovi. V naši raziskavi bistvenega vpliva teh dejavnikov nismo zaznali. To dejstvo si razlagamo s prej omenjeno veliko variabilnostjo koncentracije rastlinam dostopnega fosforja, majhno variabilnostjo pH vrednosti, % glin in delno tudi % organske snovi.

5.2 SKLEPI

Iz podatkovne zbirke o 58 izbranih vrtovih v Mestni občini Celje za leto 2008 smo na osnovi preliminarne pregleda podatkov za koncentracijo kovin v tleh in v užitnih delih vrtnin izbrali pet kovin in tri vrtnine. Izbira kovin Cd, Cu, Pb in Zn je temeljila na vsebinskem premisleku. Izbira vrtnin je temeljila na največji zastopanosti v vrtovih. Odločili smo se za najbolj zastopane predstavnike listnatih vrtnin, korenovk in plodovk, to so: endivija ($n = 57$), korenje ($n=54$) in paradižnik ($n = 53$).

Tla v Mestni občini Celje so predvsem zaradi pretekle industrije in tudi prometa onesnažena s kovinami Zn, Cd in Pb. Glede na Uredbo o mejnih, opozorilnih in kritičnih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uredba o mejnih ..., 1996) lahko analizirane vrtove razvrstimo v 4 kategorije glede na stopnjo onesnaženosti s Cd, Cu, Pb in Zn:

- 1) neonesnaženi vrtovi (koncentracije vseh petih kovin so manjše od mejne imisijske vrednosti) so 4 od 58 (6,9 %);
- 2) vrtovi s povečano vsebnostjo (koncentracija vsaj ene kovine presega mejno imisijsko vrednost), takšnih vrtov je 54 (93,1 %); prevladujeta Cd ($n = 54$) in Zn

- (n = 53), mejna vrednost za koncentracijo Pb v tleh je presežena v 33 vrtovih, Cu pa v 16 vrtovih;
- 3) onesnaženi vrtovi (koncentracija vsaj ene kovine presega opozorilno imisijsko vrednost), takšnih vrtov je 42 (72,4 %) zaradi velike koncentracije Zn (n = 42) in Cd (n = 39) v tleh; veliko vrtov je onesnaženih tudi s Pb (n = 27), na treh vrtovih je presežena tudi opozorilna vrednost za Cu;
 - 4) kritično onesnaženi vrtovi (koncentracija vsaj ene kovine presega kritično imisijsko vrednost), takšnih vrtov je 15 (25,9 %), večinoma so onesnaženi s Zn (n = 15), s Cd (n = 5) in Pb (n = 3) je kritično onesnaženih malo vrtov, Cu v nobenem vrtu ne presega kritične imisijske vrednosti.

Vrtnine, ki so jih pridelali na omenjenih vrtovih, tudi presegajo mejne vrednosti kovin v rastlinah, ki jih za Cd in Pb predpisuje Uredba Komisije (ES) št. 629 (2008) o spremembi Uredbe Komisije (ES) št. 1882 (2006) o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih. Koncentracija Cd presega mejno vrednost v 26 vzorcih korenja, v 6 vzorcih endivije in 3 vzorcih paradižnika; koncentracija Pb presega mejno vrednost v dveh vzorcih korenja, koncentracije v endiviji in paradižniku niso presegale mejnih vrednosti za živila rastlinskega izvora.

V nalogi postavljene domneve smo vrednotili s statistično analizo podatkov. Sklepe bomo podali kot odgovore na raziskovalne domneve, ki so postavljene v nalogi. Odgovore na domnevo 1 in 2 smo združili.

Domneva 1: Vsebnost kovine v tleh vpliva na vsebnost kovine v užitem delu vrtnine.

Domneva 2: Različne vrtnine oziroma njihovi užitni deli imajo različne regresijske zveze med vsebnostjo kovine v tleh in vsebnostjo v užitem delu. Predvidevamo, da so regresijski modeli pri korenovkah, plodovkah in listnatih vrtninah različni.

Z uporabo logaritemske transformacije za koncentracijo kovine v tleh in koncentracijo kovine v vrtnini smo dobili linearne regresijske modele; spremenljivka, ki opisuje stanje v tleh, je bila zaradi vsebinske obrazložitve centrirana. Dobljeni regresijski modeli so različni, iz vidika pojasnjene variabilnosti so najboljši modeli za Cd, Pb in Zn, najmanj kakovosten model je pri Cu. Predstavljamo vsebinsko obrazložitev presečišč in naklonov premic.

Presečišča so napovedane vrednosti za logaritem koncentracije v vrtnini pri povprečni vrednosti logaritmirane koncentracije kovine v tleh:

- pri Cd, Pb in Zn smo ugotovili najmanjšo napovedano vrednost pri paradižniku, večji pa pri endiviji in korenju; pri Cd in Pb sta dobljeni vrednosti za endivijo in korenje v statističnem smislu enaki;
- pri Cu je najmanjša napovedana vrednost pri korenju; večja pri paradižniku in endiviji, njuni vrednosti sta v statističnem smislu enaki.

Nakloni odražajo odzivnost analizirane koncentracije v vrtnini na povečanje analizirane koncentracije v tleh:

- z naraščanjem koncentracije Cd v tleh narašča tudi koncentracija Cd v izbranih vrtninah; najmanjši odziv smo ugotovili pri paradižniku, pri korenju in endiviji je odziv bolj izrazit; enak rezultat velja za Zn;
- z naraščanjem koncentracije Pb v tleh smo ugotovili naraščanje koncentracije Pb pri endiviji in korenju, pri paradižniku pa ne;
- pri Cu se izbrane vrtnine ne odzivajo na povečano koncentracijo Cu v tleh;
- najmanj se na povečano koncentracijo Cd, Pb in Zn v tleh odziva paradižnik.

Razlike med modeli za endivijo, korenje in paradižnik so rezultat dejstva, da gre za precejšnje razlike v načinu transporta kovin iz tal v različne užitne dele vrtnin (korenovke, plodovke in listnate vrtnine. Kadmij se dobro transportira po ksilemu, manj dobro pa po floemu. Cink rastline slabše sprejemajo v korenino, premeščanje po rastlini pa je boljše kot pri Cd. Svinec se veže v celicah korenin, saj ga zadrži Casparijeva proga, zato se posledično slabo premešča v nadzemne dele rastlin.

Domneva 3: Na vsebnost kovine v užitnem delu rastline vplivajo tudi lastnosti tal: pH, delež organske snovi, tekstura tal oziroma odstotek gline, odstotek karbonatov, kationska izmenjalna kapaciteta in dostopni fosfor. Predvidevamo, da informacija o določenih lastnostih tal bistveno izboljša regresijski model za napoved vsebnosti kovine v vrtnini na osnovi vsebnosti kovine v tleh.

Izhodiščne modele smo dopolnili z informacijo o talnih parametrih. V splošnem nismo ugotovili večjih razlik med izhodiščnimi in dopolnjenimi modeli. Ugotovili smo pomembno vlogo izmenljivega fosforja v tleh, njegov vpliv je bil vedno negativen. Ostali talni parametri zaradi majhne variabilnosti niso prispevali k izboljšanju modela.

Pri Cd in Zn je dopolnjeni model boljši od izhodiščnega modela. Ključni parameter tal je koncentracija izmenljivega fosforja, ki zmanjšuje koncentracijo kovine v vrtnini. Pri dopoljenih modelih je pojasnjeno okoli 70 % variabilnosti analizirane koncentracije kovine v vrtninah. Model za metodo M4 pri Cd je bistveno drugačen od ostalih modelov.

Pri Cu ugotovimo podoben, a manjši vpliv dodatnih talnih parametrov. Tudi v tem primeru ga povzroča vsebnost izmenljivega fosforja v tleh, njegov vpliv je negativen. Z dobljenimi modeli je pojasnjeno okoli 35 % variabilnosti koncentracije kovine v vrtninah.

Pri Pb dopolnjena modela ne izboljšata izhodiščnega modela.

Statistično dokazana dejstva lahko uporabimo za nasvet pri pridelavi vrtnin na onesnaženih območjih MOC:

- priporočamo gojenje paradižnika in verjetno tudi drugih plodovk;
- na kritično onesnaženih tleh odsvetujemo gojenje korenja in endivije;
- na onesnaženih vrtovih lahko koncentracijo Cd v vrtninah zmanjšamo z gnojenjem s fosforjem.

Domneva 4: Vsebnost kovine v tleh je lahko vrednotena na različne načine. Predvidevamo, da je informacija o biodostopni frakciji izbranih kovin boljši napovedni dejavnik za napovedovanje vsebnosti kovine v rastlini od celokupne vsebnosti kovine v tleh.

Regresijski modeli za kovine Cd, Cu in Zn v tleh, ekstrahirane s CaCl_2 (M3) in zlasti NH_4NO_4 (M4) niso boljši od regresijskih modelov z navidezno celotno vsebnostjo kovin (metoda M1). Pri Cd je model za M4 manj kakovosten kot za ostale tri metode.

Pri Cu in Zn nismo ugotovili bistvenih razlik pri rezultatih vseh štirih metod.

6 POVZETEK (SUMMARY)

6.1 POVZETEK

Posamezne kovine, ki so sicer potrebne v prehrani živih organizmov, povzročajo v večjih koncentracijah v okolju negativne učinke. Kopičijo se v prehranjevalni verigi in akumulirajo v organizmih, s čimer ogrožajo človekovo zdravje, lahko so toksične tudi za same rastline. Ker praviloma koncentracije niso akutne, je vnos preko prehranjevalne verige nevidna grožnja. Pri vrednotenju potencialno škodljivega vpliva kovin je zato zelo pomembno poznavanje mehanizmov, s katerimi specifična kovina potuje od vira na mesto aktivnosti. Dostopnost in s tem povezano kopičenje težkih kovin v rastlinah je odvisna predvsem od vrste, koncentracije in kemijske oblike kovine v tleh, lastnosti tal in vrste oziroma tudi sorte rastline.

V nalogi smo v okviru raziskovalnih hipotez skušali potrditi domnevo, da koncentracija kovine v tleh vpliva na koncentracijo kovine v užitem delu izbrane vrtnine, pri čemer imajo različne vrtnine različne regresijske zveze med koncentracijo kovine v tleh in koncentracijo v užitem delu. Domnevali smo, da se regresijski modeli razlikujejo glede na vrsto oziroma užiti del vrtnine (korenovke, plodovke, listnate vrtnine) ter da dodatni talni parametri izboljšajo regresijske modele. Koncentracija kovine v tleh je lahko ovrednotena na različne načine. Predpostavili smo, da je informacija o biodostopni frakciji izbranih kovin boljši napovedni dejavnik za napovedovanje koncentracije kovine v rastlini od navidezno celokupne koncentracije kovine v tleh, določene po metodi z zlatotopko.

Statistično modeliranje odvisnosti koncentracije kovine v vrtninah od koncentracije kovine v tleh smo izvedli s podatki talnih in rastlinskih vzorcev z 58 individualnih vrtov v Mestni občini Celje. Vzorčenje in kemijske analize smo izvedli v letu 2008. Združene vzorce tal smo odvzeli iz globine 0 - 20 cm s celotne površine vrta, kjer pridelujejo vrtnine. Na vrtovih smo odvzeli prisotne vrtnine (endivijo ali radič, korenje, rdečo peso, paradižnik, bučke, kumare, zelje, krompir in čebulo), pri čemer smo zagotovili različne užitne dele: koren, list in plod.

Analize so bile opravljene po kislinem razklopu z zlatotopko z metodo multielementne analize, kjer je bila izmerjena vsebnost 37 makro-in-mikroelementov (AcmeLabs, Vancouver). Le 16 elementov presega mejo detekcije, tako v talnih kot rastlinskih vzorcih: Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Ti in Zn. Talne lastnosti pH, odstotek prostih karbonatov in organskega ogljika, izmenljivi fosfor in kalij, kationska izmenjalna kapaciteta in tekstura tal so bile izmerjene v laboratoriju Katedre za pedologijo in varstvo okolja, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani. Reaktivna oblika (0,43 M HNO₃) in izmenljive oblike Cd, Cu, Pb in Zn v tleh (0,01 M CaCl₂ in 1 M NH₄NO₃) so

bile izmerjene v laboratoriju Zavoda za melioracije Agronomske fakultete Sveučilišta v Zagrebu.

Kemijske analize tal so pokazale, da so tla v MOC zaradi industrije v preteklosti onesnažena s Cd, Pb in Zn. Za statistično analizo smo na osnovi preliminarnega pregleda podatkov za 58 vrtov za koncentracijo kovin v tleh in v užitnih delih vrtnin izbrali štiri kovine in tri vrtnine. Izbira kovin Cd, Cu, Pb in Zn je temeljila na vsebinskem premisleku. Izbira vrtnin je temeljila na največji zastopanosti v vrtovih. Odločili smo se za najbolj zastopane predstavnike listnatih vrtnin, korenovk in plodovk, to so: endivija ($n = 57$), korenje ($n=54$) in paradižnik ($n = 53$).

S statističnim modeliranjem smo analizirali odvisnost koncentracije kovine v treh vrtninah (endivija, korenje, paradižnik) v odvisnosti od koncentracije kovine v tleh za različne metode ekstrakcije kovine iz tal ter od izbranih talnih parametrov. Z uporabo logaritemske transformacije za koncentracijo kovine v tleh in koncentracijo kovine v vrtnini smo dobili izhodiščne linearne regresijske modele; spremenljivka, ki opisuje stanje v tleh, je bila zaradi večje vsebinske obrazložljivosti centrirana. Dopolnjene regresijske modele smo dobili tako, da smo izhodiščnim modelom dodali informacijo o talnih parametrih: pH, odstotek karbonatov, gline, in organske snovi, kationska izmenjalna kapaciteta in izmenljivi fosfor. Povzetek regresijskih modelov kaže, da lahko kovine uvrstimo v tri skupine: (1) Cd in Zn, (2) Pb in 3 (Cu).

Analiza presečišč dobljenih regresijskih premic v izhodiščnem modelu za Cd in Zn je pokazala, da je povprečna analizirana koncentracija kovine v vrtnini pri povprečni analizirani koncentraciji kovine v tleh v naslednjem naraščajočem vrstnem redu: paradižnik, korenje, endivija; pri Cd nismo ugotovili statistično značilne razlike med korenjem in endivijo. Nakloni teh premic so pozitivni in v naslednjem naraščajočem vrstnem redu: paradižnik, korenje in endivija; razlika med naklonoma za korenje in endivijo je statistično neznačilna. Pri obeh kovinah je dopolnjeni model boljši od izhodiščnega modela, ključni parameter tal je izmenljivi fosfor v tleh, ki zmanjšuje koncentracijo kovine v vrtnini. Pri dopoljenih modelih je pojasnjeno okoli 70 % variabilnosti koncentracije kovine v vrtninah. Model za metodo M4 pri Cd je bistveno drugačen od ostalih modelov.

Analiza presečišč dobljenih regresijskih premic v izhodiščnem modelu pri Pb je pokazala, da je povprečna analizirana koncentracija Pb v vrtnini pri povprečni koncentraciji Pb v tleh v naslednjem naraščajočem vrstnem redu paradižnik, endivija in korenje, pri čemer nismo ugotovili statistično značilne razlike med korenjem in endivijo. Nakloni premic so pozitivni z izjemo za paradižnik. Dodatni talni parametri ne izboljšajo izhodiščnega modela. Z dobljenimi modeli je pojasnjeno okoli 63 % variabilnosti koncentracije Pb v vrtninah.

Analiza presečišč dobljenih regresijskih premic izhodiščnega modela za Cu je pokazala, da je povprečna koncentracija Cu v vrtnini pri povprečni koncentraciji Cu v tleh v naslednjem naraščajočem vrstnem redu: korenje, endivija, paradižnik; statistično značilne razlike med paradižnikom in endivijo nismo ugotovili. Nakloni premic so statistično gledano nič, kar pomeni, da povečana koncentracija Cu v tleh ne pomeni povečane koncentracije Cu v vrtninah. Dodatni talni parametri mejno statistično značilno izboljšajo izhodiščni model zaradi vpliva izmenljivega fosforja v tleh, njegov vpliv je negativen. Z dobljenimi modeli je pojasnjeno okoli 35 % variabilnosti koncentracije Cu v vrtninah, kar je najmanj od vseh proučevanih kovin.

6.2 SUMMARY

Specific metals, which are a necessary part in the nutrition of living organisms, can have negative consequences in excess quantities and concentrations in the environment. They accumulate in the food chain and in individual organisms; this threatens human health, and can also have toxic effects on plant life. Due to the non-acute nature of these concentrations, the intake of these substances via the food chain is an invisible threat. When evaluating potential harmful effects of metals, it is very important to understand the mechanisms by which specific metals are carried from their source to where they are most active. Availability and the related accumulation of specific heavy metals in plants are dependent primarily on species, concentrations and chemical forms of metals in the soil, soil properties and even varieties or cultivars of certain species.

Within research hypotheses, we have attempted to confirm the assumption that metal concentration in soil affects metal concentration in edible parts of specific garden vegetables. We assumed that the regression models differ for root vegetables, vegetable fruit, and leafy vegetables, and that additional soil parameters (pH, % CaCO₃, % organic matter content, exchangeable phosphorous and potassium, cation exchange capacity and texture) improve the models. Metal content in soil can be evaluated in different ways. We assumed that exchangeable fractions of specific metals better indicate the relationship between metal content in vegetables and soil than total metal content in soil.

Data on soil characteristics and plant content in soils from the Municipality of Celje (MOC) were collected. In 2008, we took soil samples and samples of home-grown vegetables on 58 gardens: endive, carrot, beetroot, tomato, zucchini, cabbage and onion. In soil samples (0-20 cm) and edible vegetable parts (root, leaves, fruit), which were then acid-digested using aqua regia, 37 macro- and micro-elements were found using multi-element analysis (AcmeLabs, Vancouver), out of which 16 exceed detection levels in soil and vegetables (Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Ti and Zn). Soil

pH properties, % CaCO₃, organic matter content, exchangeable phosphorous and potassium, cation exchange capacity and texture were measured in the laboratory of the Chair for soil and environmental science, Biotechnical faculty, University of Ljubljana. Reactive (0,43 M HNO₃) and mobile forms of Cd, Cu, Pb and Zn in the soils (0,01 M CaCl₂ and 1 M NH₄NO₃) were measured in the Analytical laboratory of the Department of Soil Amelioration, Faculty of Agriculture, University of Zagreb.

The chemical analyses showed that the soils in MOC has been considerably polluted with Cd, Pb and Zn due to previous industries in the area.

Preliminary data analysis of the 58 gardens and subject-matter approach led to the choice of four metals (Cd, Cu, Pb, Zn), and three representative vegetables: endive (n = 57), carrot (n = 54) and tomato (n = 53). By the means of statistical modelling, dependency of vegetable metal concentration on soil metal concentration was analysed, for four different methods of metal extraction from the soil. Log transformation of vegetable and soil metal concentration was used to obtain linear models; for the purpose of better interpretation, the independent variable was centred on the mean value. The summary of these baseline regression models shows that the metals can be assigned into three groups: (1) Cd and Zn, (2) Pb and (3) Cu.

The analysis of the intercept in the baseline models for Cd and Zn has shown that the average metal concentration in vegetables grown in soil with average metal content is in the following ascending order: tomato, carrot, endive; with Cd we did not identify a statistically significant difference between carrot and endive. The slopes of these lines are positive and in the following ascending order: tomato, carrot and endive; the difference between the slopes for carrot and endive is nonsignificant. For both metals, the model with additional soil parameters was better than the baseline model; the key soil parameter is the exchangeable phosphorus in the soil, which reduces the content of the metal in the vegetables. Models with additional soil parameters account for 70% of the variability of metal concentration in vegetables. The model for Cd for the M4 method is different from the other models.

The analysis of the intercept in the baseline models for Pb has shown that the average metal concentration in vegetables grown in soil with average metal concentration is in the following ascending order tomato, endive and carrot; we did not identify significant difference between carrots and endive. The slopes of the lines are positive, except for Pb for tomato. Additional soil parameters did not improve the baseline models. The obtained models account for approximately 63% variability of metal concentration in the vegetables.

The analysis of intercepts of obtained regression lines of the baseline model for Cu has shown that the average concentration of Cu in vegetables grown in soil with average Cu

concentration is in the following ascending order: carrot, endive, tomato; statistically significant differences between tomato and endive have not been detected. The regression slopes are statistically zero, which means that an increased concentration of Cu in soils does not increase Cu concentrations in the vegetables. Additional soil parameters moderately improve the baseline model due to the influence of exchangeable phosphorus in the soil; its effect is negative. The obtained models account for 35% of the variability of metal concentration in vegetables, the least of all studied metals.

7 VIRI

- Adriano D. C. 2001. Trace elements in the terrestrial environments. 2nd ed. New York, Berlin, Heidelberg, Tokyo, Springer-Verlag: 867 str.
- Alegria A., Barbera R., Boluda R., Errecalde F., Farre R., Lagarda M. J. 1991. Environmental cadmium, lead and nickel contamination: possible relationship between soil and vegetable content. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 339: 654–657
- Alloway B. J. 1990. Heavy metals in soils. Glasgow, Blackie: 339 str.
- Alloway B. J., Jackson A. P., Morgan H. 1990. The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources. *The Science of Total Environment*, 91: 223–236
- Andjelov M. 2012. Regionalna porazdelitev geokemičnih prvin v tleh Slovenije. *RMZ - Materials and Geoenvironment*, 59, 2/3: 125-140
- Atanasova N. 2005. Priprava in uporaba ekspertnega predznanja za avtomatizirano modeliranje vodnih ekosistemov. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo: 60 str.
- Augustsson A.L.M., Uddh-Söderberg T.E., Hogmalm K.J., Filipsson M.E.M. 2015. Metal uptake by home grown vegetables – The relative importance in human health risk assessments at contaminated sites. *Environmental Research*, 138: 181–190
- Barcelo J., Poschenrieder C. 1990. Plant water relations as affected by heavy metal stress: a review. *Journal of Plant Nutrition*, 13, 1: 1–37
- Batjes N.H. 1995. Development of a world data set of soil water retention properties using pedotransfer rules. *Geoderma*, 71: 31-52
- Bergmann W. 1992. Nutritional disorders of plants-development, visual and analytical diagnosis. Jena, Gustav Fischer Verlag: 741 str.
- Berti W. R., Cunningham S. D., Jacobs W. L. 1997. Sequential chemical extraction of trace elements: Development and use in remediating contaminated soils. V: Contaminated soils. Proceedings of the Third International Conference on the Biogeo-chemistry of trace elements, Pariz 15.–19. maj 1995. Prost R. (ed.). Paris, INRA: 121–132
- Bešter P. K., Lobnik F., Eržen I., Kastelec D., Zupan M. 2013. Prediction of cadmium concentration in selected home-produced vegetables. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 96: 182-190
- Blume H. P. 1992. Handbuch des Bodenschutzes. Ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg: 794 str.

- Borůvka L., Kozák J., Kriřtoufková S. Distribution of cadmium, lead and zinc in plants grown on heavily polluted soils. *Rostlinná Vůroba*, 43, 6: 249–256
- Boshoff M., De Jonge M., Scheifler R., Bervoets L. 2014. Predicting As, Cd, Cu, Pb, and Zn levels in grasses (*Agrostis* sp., and *Poa* sp.) and stinging nettle (*Urtica dioica*) applying soil-plant transfer models. *Science of the Total Environment*, 493: 862-871
- Brady C. N., Weil R. R. 2008. The nature and properties of soil. 14th ed. Upper Saddle River, Pearson Prentice Hall: 975 str.
- Campbell P. G. C., Stokes P. M., Galloway J. N. 1983. The effect of atmospheric deposition on the geochemical cycling and biological availability of metals. V: Heavy metals in the environment. International Conference. Vol. 2. Heidelberg, Edinburgh, CEP Consultants: 760–763
- Carlson C, D'Alessandro M., Swartjes F. 2007. Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization. EUR 22805-EN. Ispra, European Commission, Joint Research Centre: 306 str.
- Chojnacka K., Chjonacki A., Gorecka H., Gorecki H. 2005. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Science of the Total Environment*, 337: 175-182
- Cui Y. J., Zhu Y. G., Zhai R. H., Chen D. Y., Huang Y. Z., Qiu Y., Liang J. Z. 2004. Transfer of metals from soil to vegetables in an area near a smelter in Nanning, China. *Environment International*, 30: 785-791
- Davidson C. M., Urquhart G.J., Ajmone-Marsan F., Biasioli M., Da Costa Duarte A., Diaz-Barrientos E., Grčman H., Hossack I., Hursthouse A., Madrid L., Rodrigues S., Zupan M. 2006. Fractionation of potentially toxic elements in urban soils from five European cities by means of a harmonised sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 565: 63-72
- Davies B. E. 1992. Inter-relationships between soil properties and the uptake of cadmium, copper, lead and zinc from contaminated soils by radish (*Raphanus sativus* L.). *Water, Air and Soil Pollution*, 63: 331–342
- Davis B. E. 1990. Lead. V: Heavy metals in soils. Alloway B. J. (ed.). Glasgow, London, Blackie: 175–196
- De Meeus C., Eduljee G.H., Hutton M. 2002. Assessment and management of risk arising from exposure to cadmium in fertilizers. *The Science of the Total Environment*, 291: 167-187
- De Santiago-Martín A., Van Oort F., González C., Quintana J.R., Lafuente A.I., Lamy I. 2015. Improving the relationship between soil characteristics and metal bioavailability by using reactive fractions of soil parameters in calcareous soils *Environmental Toxicology and Chemistry*, 34, 1: 37–44

- Demidchik V., Davenport R.J., Tester M. 2002. Non selective cation channels in plants. *Annual Review of Plant Biology* 53: 67–107
- DIN 19730. Extraction von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlosung. Berlin, Deutsches Institut für Normung. 1997: 9 str.
- Eikmann T. H., Kloke A. 1991. Nutzungs- und schutzgutbezogene Orientierungswerte fuer (Schad-) Stoffe in Boeden. *VDLUFA-Mitteilunegen*, H1: 19-26
- Eržen I. 2003. Proučevanje vsebnosti kadmija in svinca v živilih rastlinskega izvora, ki so pridelana na območju KS Teharje ter ugotavljanje tipične vsebnosti kadmija v krvi pri otrocih iz tega območja (zaključno poročilo). Celje, ZZV Celje: 22 str.
- Favier J.C., Ireland-Ripert J., Toque C., Feinberg M. 1995. Repertoire general des aliments. V: Table de composition. Paris, Centre informatique sur la qualite des aliments: 477-551
- Felja I., Romić M., Romić D., Bakić H., Pikelj K., Juračić M. 2016. Application of empirical model to predict background metal concentration in mixed carbonate-alumosilicate sediment (Adriatic Sea, Croatia). *Marine Pollution Bulletin*, 106, 1–2: 190-199
- Ferri R., Hashim D., Smith D.R., Guazzetti S, Donna F., Ferretti E., Curatolo M., Moneta C, Beone G.M., Lucchini R.G. 2015. Metal contamination of home garden soils and cultivated vegetables in the province of Brescia, Italy: Implications for human exposure *Science of the Total Environment*, 518–519: 507-517
- Finžgar N., Tlustoš P., Leštan D. 2007. Relationship od soil properties to fractionation, bioavailability and mobility of lead and zinc in soil. *Plant and Soil Environment*, 53, 5: 225-238
- Garrett R. G., MacLaurin A. I., Gawalko E. J., Tkachuk R., Hall G. E. M. 1988. A prediction model for estimating the cadmium content of durum wheat from soil chemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, 64: 101-110
- Gosar M., Šajn R. 2001. Mercury in soil and attic dust as a reflection of Idrija mining and mineralization (Slovenia) = Živo srebro v tleh in podstrešnem prahu v Idriji in okolici kot posledica orudenja in rudarjenja. *Geologija*, 44, 1: 137-159
- Gray C. W., McLaren R. G., Roberts A. H. C., Cordon L. M. 1999. Effect of soil pH on cadmium phytoavailability in some New Zealand soils. *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, 27: 169–179
- Grčman H., Lobnik F., Zupan M., Vrščaj B., Kralj T., Pačnik T., Ruprecht J., Hodnik A. 2005. Sofinanciranje EU projekta z naslovom URBSOIL "Urban soils as a source and sink for pollution: towards a common European methodology for the evolution of their environmental quality as a tool for sustainable resource management": končno poročilo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Center za pedologijo in varstvo okolja: 43 str.

- Gupta D. K., Chatterjee S., Datta S., Veer V., Walther C. 2014. Role of phosphate fertilizers in heavy metal uptake and detoxification of toxic metals. *Chemosphere*, 108: 134-144
- Gupta N., Ram H., Kumar B. 2016. Mechanism of Zinc absorption in plants: uptake, transport, translocation and accumulation. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 15: 89-109
- Gupta S. K., Vollmer M. K., Krebs R. 1996. The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *The Science of the Total Environment*, 178: 11-20
- Haenel H. 1979. *Energie und Nährstoffgehalt von Lebensmitteln. V: Lebensmitteltabellen.* Berlin, Volk und Gesundheit: 492-567
- Hall G. E. M., MacLaurin A. I., Garrett R. G. 1998. Assessment of the 1M NH₄NO₃ extraction protocol to identify mobile forms of Cd in soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 64: 153–159
- Houba V. J. G., Lexmond Th. M., Novozamsky I., Van der Lee J.J. 1996. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment. *Science of the Total Environment*, 178: 21-28
- Houba V. J. G., Temminghoff E. J. M., Gaikhorst G. A., Van Vark W. 2000. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. *Communications of Soil Science and Plant Analysis*, 31: 1299-1396
- ISO 17294-2. Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) — Part 2: Determination of 62 elements. 2003: 21 str.
- ISO 19730. Soil quality – Extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution. 2008: 10 str.
- Jackson A. P., Alloway B. J. 1991. The bioavailability of cadmium to lettuce and cabbage in soils previously treated with sewage sludge. *Plant and Soil*, 132: 179–186
- Jackson A. P., Alloway B. J. 1992. The transfer of cadmium from agricultural soils to the human food chain. V: *Biogeochemistry of trace metals.* Adriano D. C. (ed.). Boca Raton, Lewis Publishers: 109–157
- Kabata-Pendias A., Pendias, H. 1984. *Trace elements in soils and plants.* Boca Raton Florida, CRC Press: 315 str.
- Karo Bešter P. 2013. Ocena tveganja vnosa kadija z vrtninami na lokacijo prebivalstvo mestne občine Celje. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani: 130 str.
- Keller E. A. 1996. *Environmental geology.* 7th ed. Upper Saddle River. New Jersey, Prentice-Hall Inc.: 560 str.

- Kirkham M. B. 2006. Cadmium in plants on polluted soils: Effect of soil factors, hyperaccumulation and amendments. *Geoderma*, 137: 19-31
- Klavs V. 2004. Kadmij v vrtninah pridelanih in kupljenih na območju Mestne občine Celje. Diplomsko delo. Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 44 str.
- Kloke A., Sauerbeck D. R., Vetter H. 1984. The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains. V: Changing metal cycles and human health. Nriagu J.O. (ed.). Dahlem Konferenzen. Berlin, Springer-Verlag: 113–141
- Košmelj K. 2007. Uporabna statistika. 2. dop. izdaja. Ljubljana, Biotehniška fakulteta: 239 str.
- Krauskopf K.B., Bird D.K. 1995. Introduction to Geochemistry. 3rd ed. New York, McGraw-Hill: 647 str.
- László S. 2014. Potentially harmful elements in agricultural soils. V: PHEs, Environment and Human Health. Bini C., Bech J. (eds.). Dordrecht, Springer: 85-150
- Lehoczky É., Marth P., Szabados I., Szomolányi A. 2000. The cadmium uptake by lettuce on contaminated soils as influenced by liming. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31, 11–14: 2433–2438
- Leštan D., Grčman H., Zupan M., Bačac N. 2003. Relationship of soil properties to fractionation of Pb and Zn in soil and their uptake into *Plantago lanceolata*. *Soil and Sediment Contamination*, 12, 4: 507-522
- Lewitt E. A. 1988. Geochemical monitoring of atmospheric heavy metal pollution: theory and applications. *Advances in Ecological Research*, 18: 65–177
- Li S.W., Jie Li, Hong-Bo Li, Ravi Naidu, L.Q. Ma. 2015. Arsenic bioaccessibility in contaminated soils: Coupling in vitro assays with sequential and HNO₃ extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 295: 145–152
- Lobnik F., Hrustel M., Zupan M., Vrščaj B., Hodnik A., Omerza V., Andoljšek L., Ruprecht J., Šporar M., Virant D., Vidic N., Prus T., Hudnik V., Kozak E., Vučko H., Bizjak M., Grgič I., Medved M., Lapajne S., Brumen S., Žerjal E., Vončina E., Štajnbaher D., Štancer A. 1991. Vpliv onesnaženosti tal na nekatere rastline na območju občine Celje. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Katedra za pedologijo, prehrano rastlin in ekologijo: 143 str.
- Lobnik F., Hrustel Majcen M. 1989. Preliminarna navodila za nekatere preventivne ukrepe na območju onesnaženem s kadmijem in svincem v celjski občini. Ljubljana, BF, VTOZD za agronomijo: 7 str.
- Lobnik F., Hrustel Majcen M., Zupan M., Vrščaj B., Hodnik A., Hudnik V., Medved M., Lapajne S., Ruprecht J., Šporar M., Vidic N., Virant D., Omerza V., Andoljšek L. 1989.

Tematska karta onesnaženosti zemljišč celjske občine. Poročilo za Občino Celje. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 159 str.

- Lobnik F., Vidic J.N, Grčman H., Lisec A., Šporar M., Zupan M., Prus T., Ruprecht J., Vrščaj B., Suhadolc M., Mihelič R. 2006. Tla Slovenije - pedološka karta v merilu 1:250000 = Soils of Slovenia: soil map 1:250000. V: Novi izzivi v poljedelstvu 2006: zbornik simpozija: proceedings of symposium, Rogaška Slatina, 7. in 8. december. Tajnšek A. (ur.). Ljubljana, Slovensko agronomsko društvo: 193-197
- Lobnik F., Zupan M., Grčman H. 2010. Onesnaženost tal in rastlin v Celjski kotlini. V: Onesnaženost okolja in naravni viri kot omejitveni dejavnik razvoja v Sloveniji – modelni pristop za degradirana območja. Zbornik 1. konference. Ribarič Lasnik C. (ur.). Laško: 14–21
- Lobnik F., Zupan M., Hudnik V., Vidic J. N. 1994. A soil and plant pollution case study in an industrial area in Slovenia. V: Biogeochemistry of trace elements. Adriano D. C. (ur.). Environmental Geochemistry and Health, Vol. 16. Nortwood (Science and Technology Letters, 16): 287-299
- Madrid L., Díaz-Barrientos E., Ruiz-Cortés E., Reinoso R., Biasioli M., Davidson C. M., DaCosta-Duarte A., Grčman H., Hossack I., Hursthouse A., Kralj T., Ljung K., Otabbong E., Rodrigues S., Urquhart G., Ajmone-Marsan F. 2006. Variability in concentrations of potentially toxic elements in urban parks from six European cities. Journal of Environmental Monitoring, 8: 1158-1165
- Marschner P. 2012. Marschner's mineral nutrition of higher plants. Third edition. London, Academic Press: 651 str.
- Martin M. H., Coughtrey P. J., Ward P. 1979. Historical aspects of heavy metal pollution in the Gordano Valey. Proceedings of the Bristol Natural History Society, 37: 91–97
- McBride M. B. 2002. Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and pH. Soil Science, 167, 1: 62–67
- McBride M. B., Shayler H.A., Spliethoff H. M., Mitchell G. R., Marquez-Bravo L. G., Ferez G. S., Russell-Anelli J. M., Casey L., Bachman S. 2014. Concentrations of lead, cadmium and barium in urban garden-grown vegetables: The impact of soil variables. Environmental Pollution, 194: 254–261
- McLaughlin M. J., Zarcinas B. A., Stevens D. P., Cook N. 2000. Soil testing for heavy metals. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 31, 11–14: 1661–1700
- McLean J. E., Bledsoe B. E. 1992. Behavior of heavy metals in soils. Ground Water Issue, EPA/540/S-92/018: 25 str.
- Mengel K., Kirkby E. A. 2001. Principles of plant nutrition. Fifth edition. Bern, International Potash Institute: 593 str.

- Mihelič R., Čop J., Jakše M., Štampar F., Majer D., Tojnko S., Vršič S. 2010. Smernice za strokovno utemeljeno gnojenje. Ljubljana, Ministrstvo za kmetijstvo gozdarstvo in prehrano: 182 str.
- Mitchell R. L. 1964. Trace elements in soil. V: Chemistry of the soil. Bear F. E. (ed.). New York, London, Reinhold Publishing Corporation: 320–368
- Na Z., Qichao W., Dongmei Z. 2007. Human risk of Hg, Pb, Cd, Zn, and Cu to the inhabitants around Huludao Zinc Plant in China via consumption of vegetables. *Science of the Total Environment*, 383: 81-89
- Neilsen D., Hoyt P. B., MacKenzie A. F. 1987. Measurement of plant-available zinc in British Columbia orchard soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 18, 2: 161–186
- Neter J., Kutner H. M., Nachtsheim J. C., Wasserman W. 1996. Applied Linear Statistical Models. 4th ed. Boston, Burr Ridge, Dubuque, Madison, New York, San Francisco, St. Louis, WCB/McGraw-Hill: 1408 str.
- Novozamsky I., Lexmond TH. M., Houba V.J.G. 1993. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51: 47-58
- Oliver D. P., Tiller K. G., Alston A. M., Naidu R., Conzens G. D. 1999. A comparison of three soil tests for assessing Cd accumulation in wheat grain. *Australian Journal of Soil Research*, 37: 1123–1138
- ÖNORM L 1087. Chemische Bodenuntersuchungen Bestimmung von pflanzenverfügbarem Phosphat und Kalium nach der Calcium-Acetat-Lactat(CAL)-Methode. 1993: 4 str.
- Otte M. L., Bestebroer S. J., van der Linden J. M., Rozema J., Broeckman R. A. 1991. A survey of zinc, copper and cadmium concentrations in salt marsh plants along the Dutch coast. *Environmental Pollution*, 72: 175–189
- Ovečka M. and Takáč T. 2014. Managing heavy metal toxicity stress in plants: Biological and biotechnological tools. *Biotechnology Advances*, 32: 73–86
- Pacyna J. M. 1986. Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources. V: Toxic metals in the atmosphere. Nriagu J. O., Davidson C. I. (eds.). New York, Wiley: 33–52
- Page V., Feller U. 2015. Heavy metals in Crop Plants: Transport and Redistribution - Processes on the Whole Plant Level. *Agronomy*, 5: 447-463
- Paul A.A., Southgate D.A.T. 1978. McCance and Widdowson's The composition of foods. London, Her Majesty's Stationery Office, Elsevier, Biomedical Press: 229 str.

- Pirc S., Šajn R. 1997. Vloga geokemije v ugotavljanju kemične obremenitve okolja. V: Kemizacija okolja in življenja – do katere meje? Lah A. (ur.). Ljubljana, Slovensko ekološko gibanje: 165–186
- Plesničar A., Zupančič N. 2005. Heavy metal contamination of roadside soil along Ljubljana-Obrežje highway = onesnaženje tal s težkimi kovinami vzdolž avtoceste Ljubljana-Obrežje. *RMZ - Materials and geoenvironment*, 52, 2: 403-418
- Podar D., Ramsey M. H. 2005. Effect of alkaline pH associated Zn on the concentration and total uptake of Cd by lettuce: comparison with predictions from the CLEA model. *Science of the Total Environment*, 347: 53-63
- Polanec K. 2006. Strojno učenje. Portal Publikacije.net.
<http://dat.si/publikacije/Article/Strojno-u--269-enje/66> (maj, 2015)
- Pourrut B., Shahid M., Dumat C., Winterton P., Pinelli E. 2011. Lead uptake, toxicity, and detoxification in plants. V: *Reviews of environmental contamination and toxicology*, vol. 213. Whitacre D. M. (ed.). Dordrecht, Springer: 113-136
- Pruess A. 1995. Action values for mobile (NH₄NO₃-extractable) trace elements in soils based on the German national standard DIN 19730. V: *3rd International Conference on the biogeochemistry of trace elements*, Paris (France), May 15-19, 1995. Prost R. (ur.). *Contaminated soils: proceedings, Les Colloques, No. 85*: 415-423
- Pueyo M., Lopez-Sanchez J.F. Rauret G. 2004. Assessment of CaCl₂, NaNO₃ and NH₄NO₃ extraction procedures for the study of Cd, Cu, P and Zn extractability in contaminated soils. *Analytica Chimica Acta*, 504: 217-226
- R Core Team (2015). *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
<http://www.R-project.org/> (maj, 2015)
- Rieuwerts J. S., Ashmore M. R., Farago M.E., Thornton I. 2006. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, P and Zn in upland and moorland soils. *Science of the Total Environment*, 366: 864-875
- Rieuwerts J. S., Thornton I., Farago M. E., Ashmore M. R. 1998. Quantifying the influence of soil properties on the solubility of metals by predictive modelling of secondary data. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 10, 3: 83–94
- Rodrigues S. M., Cruz N., Coelho C., Henriques B., Carvalho L., Duarte A. C., Pereira E., Römken P. F. A. M. 2013. Risk assessment for Cd, Cu, P and Zn in urban soils: Chemical availability as the central concept. *Environmental Pollution*, 183: 234-242
- Rodrigues S. M., Henriques B., Ferreira da Silva E., Pereira M. E., Duarte A. C., Römken P. F. A. M. 2010. Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of twenty potentially toxic elements in soils: part I - the role of key soil properties in the variation of contaminants reactivity. *Chemosphere*, 81: 1549-1559

- Roemkens P.F.A.M., Guo H.Y., Chu C.L., Liu T.S., Chiang C.F., Koopmans G.F. 2009. Prediction of Cadmium uptake by bown rice and derivation of soil-plant transfer models to improve soil protection guidelines. *Environmental Pollution*, 157: 2435-2444
- Romić M., Bragato G., Zovko M., Romić D., Mosetti D., Galović L., Bakić H. 2014. The characteristics of cultivated soils developed from coastal paleosand (Korcula Island, Croatia). *Catena*, 113: 281-291
- Romić M., Hengl T., Romić D., Husnjak S. 2007. Representing soil pollution by heavy metals using continuous limitation scores. *Computers & Geosciences*, 33, 10: 1316-1326
- Romih N. 2015. Vsebnost in bioakumulacijski faktorji za Cd, Pb in Zn v izbranih vrtninah gojenih na različno onesnaženih tleh v Mestni občini Celje. Magistrsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 50 str.
- Ross M. S. 1994. Toxic metals in soil-plant systems. Chichester, John Wiley & Sons: 467 str.
- ROTS_1989-2014. Podatki iz Talnega informacijskega sistema ICPVO (TIS/ICPVO). 2015. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Infrastrukturni center za pedologijo in varstvo okolja (interno gradivo - pridobljeno oktober 2015)
- Šajn R. 2001. Geokemične raziskave tal in podstrešnega prahu na območju Celja. *Geologija*, 44, 2: 351-362
- Shuman L. M. 1991. Chemical forms of micronutrients in soils. V: *Micronutrients in agriculture*. Mortved J. J. (ed.). Book Series 4. Madison, WI, Soil Science Society of America: 113-124
- SIST EN ISO 10693. Kakovost tal - Določevanje karbonatov - Volumetrijska metoda (ISO 10693:1995). 2014: 7 str.
- SIST ISO 10381-5. Soil quality, Sampling, Part 5: Guidance on the procedure for the investigation of urban and industrial sites with regard to soil contamination. 2006: 5 str.
- SIST ISO 10390. Soil quality - Determination of pH. 1996: 5 str.
- SIST ISO 11464. Soil quality - Pretreatment of samples for physico-chemical analysis. 2006: 6 str.
- SIST ISO 11466. Soil quality - Extraction of trace elements soluble in aqua regia. 1995: 6 str.
- SIST ISO 14235. Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation. 1999: 5 str.
- Soil survey laboratory methods manual. 1992. National Soil Survey Centre: 400 str.

- Sollitto D., Romić M., Castrignanò A., Romić D., Bakić H. 2010. Assessing heavy metal contamination in soils of the Zagreb region (Northwest Croatia) using multivariate geostatistics. *Catena*, 80, 3: 182-194
- Souci S.W., Fachmann W., Kraut H. 1981. Die Zusammensetzung der Lebensmittel. Nährwerttabellen 1981/82. Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft: 1352 str.
- Symeonides C., McRae S. G. 1977. The assessment of plant available cadmium in soils. *Journal of Environmental Quality*, 6: 120–123
- Šajn R., Bidovec M., Andjelov M., Pirc S., Gosar M. 1998a. Geokemični atlas Ljubljane in okolice = Geochemical atlas of Ljubljana and environs. Ljubljana, Inštitut za geologijo, geotehniko in geofiziko: 34 str.
- Šajn R., Bidovec M., Gosar M., Pirc S. 1998b. Geochemical soil survey at Jesenice area, Slovenia = Geokemične raziskave tal na območju Jesenic. *Geologija*, 41: 319-338
- Šajn R., Gosar M., Bidovec M. 2000. Geokemične lastnosti tal, poplavnega sedimenta ter stanovanjskega in podstrešnega prahu na območju Mežice = Geochemical properties of soil, overbank sediment, household and attic dust in Mežica area (Slovenia). *Geologija*, 43, 2: 235-245
- Šajn R. 2001. Geokemične raziskave tal in podstrešnega prahu na območju Celja = Geochemical research of soil and attic dust in Celje area (Slovenia). *Geologija*, 44, 2: 351-362
- Šajn R., Gosar M. 2007. Vpliv rudarjenja na onesnaženje tal v Litiji in okolici = Influence of mining on soil pollution in Litija and surroundings. V: Strategija varovanja tal v Sloveniji: zbornik referatov Konference ob svetovnem dnevu tal 5. decembra 2007. Knapič M. (ur.). Ljubljana, Pedološko društvo Slovenije: 393-399
- Tambasco G., Sauve S., Cook N., McBride M., Hendershot W. 2000. Phytoavailability of Cu and Zn to lettuce (*Lactuca sativa*) in contaminated urban soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 80: 309–317
- Teršič T., Šajn R., Gosar M. 2005. Vpliv rudnika in topilnice živega srebra Sv. Ana - Podljubelj na porazdelitev kemičnih prvin v tleh = Impact of mercury mine and smelter St. Ana - Podljubelj on spatial distribution of chemical elements in soil. *Geologija*, 48, 1: 73-81
- Tiller K. G. 1989. Heavy metals in soils and their environmental significance. V: *Advances in Soil Science*. Stewart B. A. (ed.). New York, Springer-Verlag, 9: 113–142
- Udovič M., Plavc Ž., Leštan D. 2007. The effect of earthworms on the fractionation, mobility and bioavailability of Pb, Zn and Cd before and after soil leaching with EDTA. *Chemosphere*, 70: 126-134

- Unterbrunner R., Puschenreiter M., Sommer P., Wieshammer G., Tlustoš P., Zupan M., Wenzel W.W. 2007. Heavy metal accumulation in trees growing on contaminated sites in Central Europe. *Environmental Pollution*, 148, 1: 107-114
- Ure A. M. 1990. Methods of analysis for heavy metals in soils. V: Heavy metals in soils. Alloway B. J. (ed.). Glasgow, London, Blackie: 40–82
- Uredba komisije (ES) št. 1881/2006 o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih. 2006. Ur. l. EU. L.364/5
- Uredba komisije (ES) št. 629/2008 o spremembi Uredbe Komisije (ES) št. 1881/2006 o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih. 2008. Ur. l. EU. L. 173/6
- Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh. 1996. Ur.l. RS št. 68-5773/96
- Van Gestel C. A. M. 2008. Physico-chemical and biological parameters determine metal bioavailability in soils. *Science of the Total Environment*, 406: 385–395
- Vodnik D. 2012. Osnove fiziologije rastlin. Ljubljana, Oddelek za agronomijo, Biotehniška fakulteta, Univeza v Ljubljani: 141 str.
- Vollmer M. K., Gupta S. K., Krebs R. 1995. New standards on contaminated soil in Switzerland – comparison with Dutch and German quality criteria. V: 3rd International Conference on the biogeochemistry of trace elements, Paris (France), May 15-19, 1995. Prost R. (ur.). Contaminated soils: proceedings, Les Colloques, 85: 445-457
- Vrščaj B., Zupan M., Lobnik F. 2000. Identification of areas suitable for food production on polluted soils. V: International conference on GIS for Earth science applications, 11-14 September, 2000, Menemen-Izmir, Turkey. Proceedings of 2nd ICGESA 2000. Organizing Committee for ICGESA: 60-67
- Waterlot C., Bidar G., Pelfrene A., Roussel H., Fourier H., Douay F. 2013. Contamination, fractionation and availability of metals in urban soils in the vicinity of former lead and zinc smelters, France. *Pedosphere*, 23, 2: 143-159
- Wenzel W. W., Blum W. E. H., Brandstetter A., Jockwer F., Köchl A., Oberforster M., Oberländer H. E., Riedler C., Roth K., Vladeva I. 1996. Effect of soil properties and cultivar on cadmium accumulation in wheat grain. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 159: 609–614
- Woesten J. H. M., Pachepsky Ya.A., Rawls W.J. 2001. Pedotransfer functions: bridging the gap between available basic soil data and missing soil hydraulic characteristics. *Journal of Hydrology*, 251: 123-150
- Xu D., Zhou P., Zhan J., Gao Y., Dou C., Sun Q. 2013. Assessment of trace metal bioavailability in garden soils and health risks via consumption of vegetables in the vicinity of Tongling mining area, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 90: 103–111

- Yan X., Gao D., Zhang F., Zeng C., Xiang W., Zhang M. 2013. Relationships between heavy metal concentrations in roadside topsoil and distance to road edge based on field observations in the Qinghai-Tibet Plateau, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 10: 762-775
- Yaron B., Calvet R., Prost R. 1996. *Soil pollution processes and dynamics*. Berlin, Springer-Verlag: 313 str.
- Zupan M., Hudnik V., Lobnik F., Kadunc V. 1995. Accumulation of Pb, Cd and Zn from contaminated soil to various plants and evaluation of soil remediation with indicator plant (*Plantago lanceolata* L.). V: 3rd International Conference on the biogeochemistry of trace elements, Paris (France), May 15-19, 1995. Prost R. (ur.). *Contaminated soils: proceedings, Les Colloques*, No. 85: 325-335
- Zupan M., Hudnik V., Lobnik F., Grčman H. 1996. Akumulacija kadmija, svinca in cinka v nekaterih kmetijskih rastlinah. V: 1. slovenski kongres o hrani in prehrani, Bled: 1-9
- Zupan M., Pačnik T., Klavs V., Grčman H., Hodnik A. 2005. Izvedba modela sanacije onesnaženih tal na območju Mestne občine Celje s programom ukrepov za zmanjšanje orgoženosti zdrvoja zaradi vnosa živil rastlinskega izvora pridelanih na onesnaženih območjih. *Fazno poročilo za Mestno občina Celje*. Ljubljana, Biotehniška fakulteta: 48 str.
- Zupan M., Grčman H., Lobnik F. 2008. *Raziskave onesnaženosti tal Slovenije*. Ljubljana, Agencija RS za okolje: 63 str.
- Zupan M., Karo Bešter P., Klavs V., Lobnik F., Grčman H. 2010. Kakovost vrtnin pridelanih na območju Mestne občine Celje. V: *Onesnaženost okolja in naravni viri kot omejitveni dejavnik razvoja v Sloveniji - modelni pristop za degradirana območja: zbornik 1. konference*. Ribarič-Lasnik C., Lakota M. (ur.). Celje, Inštitut za okolje in prostor: 23-36
- Žibret G., Šajn R. 2005. Razširjenost onesnaženja s cinkom in kadmijem v Celjski kotlini = distribution of zinc and cadmium pollution in Celje basin. *RMZ - Materials and Geoenvironment*, 52, 3: 561-569
- Žibret G., Šajn R. 2008a. Impacts of the mining and smelting activities to the environment - Slovenian case studies. V: *Causes and effects of heavy metal pollution*. Sánchez M. L. (ur.). New York, Nova Science Publishers: 1-80
- Žibert G., Šajn R. 2008b. Modelling of atmospheric dispersion of heavy metals in the Celje area, Slovenia. *Journal of Geochemical Exploration*, 97: 29-41

ZAHVALA

Za potrpežljivost in vsestransko podporo se zahvaljujem mentorici prof. dr. Heleni Grčman, predvsem hvala za njeno angažiranje na Agronomski fakulteti v Zagrebu.

Iskreno se zahvaljujem somentorici prof. dr. Katarini Košmelj, ki je bila bolj vztrajna od mene in me je neizprosno in korektno vodila k cilju, čeprav sem jo občasno spravljaj v obup.

Predsedniku komisije prof. dr. Dominiku Vodniku in recenzentkama prof. dr. Nini Zupančič in prof. dr. Mariji Romić se zahvaljujem za pregled naloge in koristne dopolnitve.

Brez Milana in njegovih hitrih prstov ter idej, ko je poganjal R, bi šlo še bolj počasi. Milan, najlepša hvala.

Ireni, ki je vedno pripravljena pomagati, hvala.

Karmen, ki me nikoli ne pozabi, hvala.

Petri hvala za pomoč na terenu in pri pripravi vzorcev.

Zahvaljujem se vsem sedanjim in tudi nekaterim nekdanjim članom Centra za pedologijo in varstvo okolja za vsestransko pomoč v laboratoriju ali pri nadomeščanju.

Mojim domačim, ki sem jih v preteklih mesecih večkrat 'pustil na cedilu'.

Prijateljem SZZLO za donacijo papirja.

Renati za vejice in pike.

Vsem, ki ste me spodbujali, da še ni prepozno.

PRILOGA A

Povprečna vsebnost vode v vrtninah, izračunana iz različnih virov

Vrtnina	Vsebnost vode (%)				Povprečje
	Paul in Southgate (1978)	Haenel (1979)	Souci in sod. (1981)	Favier in sod. (1995)	
Bučka	94,7	91,0	91,3	94,0	92,8
Paradižnik	93,4	94,0	94,2	93,8	93,9
Zelje	90,3	90,0	92,1	/	90,8
Čebula	92,8	88,0	87,6	89,0	89,4
Zg. krompir	/	78,0	77,8	/	77,9
Korenje	89,9	90,0	89,7	89,2	89,7
Rdeča pesa	87,1	89,0	88,8	/	88,3
Endivija	93,7	94,0	94,3	93,8	94,0
Radič	96,2	94,0	94,4	94,7	94,8

Za primerjavo z normativnimi vrednostmi v Uredbi komisije ES št. 629/2008 smo rezultate vsebnosti Cd in Pb v rastlinah podane na suho snov preračunali na svežo biomaso po spodnji enačbi:

$$C_{\text{vrtnina}} (\text{mg/kg sv.m.}) = \frac{C_{\text{vrtnina}} (\text{mg/kg s.s.}) * (100\% - C_{\text{voda}} \%)}{100\%}$$

Kjer je :

C_{vrtnina} vsebnost Cd ali Pb v rastlini v mg/kg s.s. (suha snov)

C_{voda} vsebnost vode v vrtnini (%)

PRILOGA B

Pedološke lastnosti vrtnih tal, vzorčenih v MOC v letu 2008: n=58, globina 0 – 20 cm

OZNAKA	pH CaCl2	prosti	tekstura	tekstura	tekstura	tekstura	tekstura	dostopni	dostopni	organska	kationska
		karbonati	pesek	grobi melj	fini melj	skupni melj	glina	fosfor	kalij	snov	izmenjalna kapaciteta
		%	%	%	%	%	%	mg/100g	mg/100g	%	mmol+/100g
1	6,6	4,2	35,1	7,2	29,8	37,0	27,9	146,7	66,1	8,6	43,7
4	7,1	1,9	12,8	22	44,1	66,1	21,1	24,7	23	4	27,8
6	6,9	5,7	21	21,5	42,1	63,6	15,4	183,9	106,5	7,3	32,4
11	6,9	7,2	17,8	11,5	49,1	60,6	21,6	133	77,3	8,4	48,2
12	6,4	12,5	48,2	15,3	23,5	38,8	13	174,1	125,5	6,7	31,2
14	6,8	11,4	34,4	18,2	33,1	51,3	14,3	121,4	41,1	7,1	35,1
16	6,9	14,3	45,4	14,8	26,7	41,5	13,1	184,3	28,6	8	37,2
19	6,8	3,8	18	21,1	43,9	65,0	17	128,2	81,7	7,1	32,9
22	6,7	3	35,1	13,9	33,4	47,3	17,6	114,1	32,3	5,5	32,8
23	6,8	5,9	28,7	27,1	23,8	50,9	20,4	125,9	33,3	7,9	38,9
26	6,6	1,7	25,9	21,1	42,3	63,4	10,7	165,1	101,5	7,3	30,8
27	6,9	19	38,1	18	29	47,0	14,9	143,7	50,3	6,1	30,9
29	6,8	4,9	35,4	14,8	34,1	48,9	15,7	178,7	34,8	6,1	32,2
32	6,6	1,3	25,6	15,9	39,1	55,0	19,4	41,1	18,1	6,1	26,3
34	6,5	2,1	37,8	15,6	31,1	46,7	15,5	160,1	29,3	6,4	24,6
35	7,1	4,5	16,1	16,5	36,8	53,3	30,6	103,5	88,4	4,6	42
41	6,7	1,7	25,4	19,4	35,2	54,6	20	114,3	104,8	13,8	38,9
42	6,6	1,3	26,2	17	39,1	56,1	17,7	120,5	91,2	8,7	44,4
48	7,3	2,5	23,3	17,2	34,7	51,9	24,8	64,3	58,6	3,3	36,2
49	7	2,1	23,1	13,5	35,6	49,1	27,8	53,9	67	5	32,8
50	6,9	4	24,7	16,3	41,6	57,9	17,4	82,2	49	6,7	37
52	6,7	3,4	22,6	23,7	40,6	64,3	13,1	120,1	26,7	8,9	31,6
59	6,8	2,1	50,9	10,1	21,7	31,8	17,3	94,1	65,2	4,2	27,1
63	7	7,4	47,1	15,5	24	39,5	13,4	147,9	74,6	7,7	38,9
69	7	10,2	34,1	15,7	35,4	51,1	14,8	93,3	56,4	5,9	36,4
72	7	19,5	45	21,4	24,3	45,7	9,3	151	34,8	5,5	29,2
73	7,1	13,8	67,4	7,8	16,9	24,7	7,9	24,3	12	4,5	24,6
74	6,9	17,4	35,6	16,9	33,7	50,6	13,8	171,9	61,5	8	39,4
75	6,7	1,3	42,5	6,7	36,5	43,2	14,3	31,4	17,3	6,5	19,2
78	6,8	5,5	36,1	15,9	32,2	48,1	15,8	162,9	104,1	7,3	36
80	6,7	4,2	19,4	21,3	45,2	66,5	14,1	270,6	121,3	9,2	38,4
82	6,9	2,7	32,9	14,7	33,3	48,0	19,1	55	28,8	2,9	31,1
83	7	9	43,8	12,2	27,7	39,9	16,3	338,9	102,9	8,2	46,8

...se nadaljuje

...nadaljevanje

OZNAKA	pH	prosti karbonati	tekstura pesek	tekstura grobi melj	tekstura fini melj	tekstura skupni melj	tekstura glina	dostopni fosfor	dostopni kalij	organska snov	kationska izmenjalna kapaciteta
	CaCl ₂	%	%	%	%	%	%	mg/100g	mg/100g	%	mmol+/100g
84	7,1	4,6	23,6	18,4	43,3	61,7	14,7	105,8	36,2	5,4	30,3
85	6,9	5,1	23,4	18,4	43,8	62,2	14,4	63,9	24,7	7,1	33,7
86	7,2	6,7	21,7	19,6	38,3	57,9	20,4	136,2	46	5,5	35,3
88	6,9	7,4	46,9	14,3	27,5	41,8	11,3	198,9	72,4	7,4	35,2
89	7,1	7,2	24	24	31,9	55,9	20,1	32,6	17,9	3,7	26,5
90	6,7	1,1	20,3	23,4	42,3	65,7	14	38,5	19,7	5,1	26,4
91	6,9	4	21,3	18,2	45,3	63,5	15,2	49,6	55,4	5,7	34,9
94	7,1	4,8	22,4	25,3	41,9	67,2	10,4	95,5	121,7	6,7	34,6
95	6,9	2,1	13,5	19,7	41,2	60,9	25,6	88,6	71,2	4,4	29,2
97	7	4	12,9	7,4	45,8	53,2	33,9	93,3	36,6	5,6	39,8
98	6,5	0,4	37	13,3	33,3	46,6	16,4	75,2	32,6	7,3	26
100	6,9	16,4	33	13,3	44,1	57,4	9,6	146,6	33,9	8,8	35,4
101	6,7	1,3	13,9	21,3	53	74,3	11,8	53,5	52,7	4,9	23,7
104	6,7	1,7	16,5	22,2	48,5	70,7	12,8	186,2	57,6	6,2	30,9
105	6,8	0,6	37,9	12,6	26,3	38,9	23,2	160,1	43,6	7,9	36,9
107	6,8	11,3	32,8	22,2	36,5	58,7	8,5	195,9	57,6	8,5	36,7
110	7,3	16,3	45,1	11,6	26,6	38,2	16,7	231,7	131,4	6,1	34,6
112	6,9	6,1	24,8	15,5	38,1	53,6	21,6	115,1	44,9	4,7	28,9
114	7,1	6,3	22,6	15,3	42,8	58,1	19,3	47	37,1	6,4	30,5
115	6,8	4,8	18,8	18,5	47	65,5	15,7	136,9	108,3	10,1	37,8
116	6,7	0,8	43,3	12,7	25,9	38,6	18,1	84,1	61,7	5,8	28,4
118	6,9	2,3	28,8	20,1	34,4	54,5	16,7	74,2	66,8	7,2	32,2
119	6,7	8,6	37,4	15,6	28,3	43,9	18,7	76,4	22,9	6,6	29,3
121	6,7	15	50,8	15,2	20,5	35,7	13,5	277,2	217,1	11,2	44,8
123	6,6	10	35,7	14	36,4	50,4	13,9	217,6	48,5	8,7	33,3
n	58	58	58	58	58	58,0	58	58	58	58	58
min.	6,4	0,4	12,8	6,7	16,9	24,7	7,9	24,3	12,0	2,9	19,2
maks.	7,3	19,5	67,4	27,1	53,0	74,3	33,9	338,9	217,1	13,8	48,2
povprečje	6,9	6,2	30,8	16,8	35,6	52,3	16,9	124,2	60,9	6,7	33,6
mediana	6,9	4,7	28,8	16,1	35,5	52,6	15,8	120,3	54,1	6,7	33,1
st.odklon	0,19	5,09	11,66	4,55	8,12	10,6	5,28	66,32	37,79	1,94	5,94

PRILOGA C

Koncentracija 16 kovin v vzorcih vrtnih tal, vzorčenih v MOC v letu 2008 – ekstrakcija z zlatotopko (M1): n=58, globina 0 – 20 cm

PRILOGA C-1: Koncentracija Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg in K v vzorcih vrtnih tal – ekstrakcija z zlatotopko (M1)

OZNAKA	TLA_Ca	TLA_Cd	TLA_Co	TLA_Cr	TLA_Cu	TLA_Fe	TLA_Hg	TLA_K
1	17500	7,2	12	41	79,5	29900	0,13	3900
4	5200	1,2	9,8	30	25,2	24500	0,07	1100
6	15300	2,6	8,7	46	69,7	23800	0,25	2800
11	18200	5,5	10,5	39	58,8	30000	0,16	3500
12	36300	26,1	8	21	61,3	18500	0,32	2700
14	23700	8,9	8,4	24	62,4	19600	0,14	1700
16	30000	9,1	9,6	26	81,5	24300	0,33	1600
19	9300	1,8	10,8	35	45,9	27100	0,14	2200
22	11700	4,4	10,2	27	53,4	22900	0,19	2200
23	20100	9,5	10,2	34	115,1	25600	0,18	1900
26	6000	2,3	9,7	29	31	22800	0,08	2300
27	45500	5,3	10	27	78,2	22300	0,12	2200
29	16400	2,3	11,4	31	35,9	24200	0,08	1900
32	5200	2,3	8,9	15	40,2	20600	0,12	900
34	7600	6,3	6,5	16	53,6	17800	0,15	1600
35	13400	1,1	13,9	37	49	22600	0,06	2500
41	9500	2,2	8,6	26	45,8	24200	0,08	2700
42	11000	2,8	16,1	18	44,8	33000	0,1	4300
48	9200	0,6	11,7	28	37	30800	0,08	2000
49	7800	5,6	10,5	27	30,7	34800	0,1	1700
50	10900	2	9,3	21	46,3	22800	0,24	1800
52	9600	1,4	9,7	25	35,2	21100	0,07	1100
59	8400	0,6	9	17	15,4	21700	0,07	3400
63	30800	1,2	11	19	35,6	23100	0,09	3200
69	31200	1,3	8,5	21	29,9	20400	0,13	1900
72	46400	1,5	9,8	22	47,4	21400	0,1	2100
73	34800	2	10,6	13	26,1	19900	0,2	1200
74	44000	15,1	10,7	25	75,1	24700	0,49	2000
75	4200	2	5,6	7	44	16100	0,15	900
78	15400	12,2	9,7	29	77,4	24800	0,21	2600
80	13000	1,1	7,5	25	40,2	21500	0,1	1900
82	6400	2,3	8,7	18	26,1	19400	0,1	1300
83	33300	2	8,1	32	62	18400	0,13	2400

se nadaljuje...

...nadaljevanje

OZNAKA	TLA_Ca	TLA_Cd	TLA_Co	TLA_Cr	TLA_Cu	TLA_Fe	TLA_Hg	TLA_K
84	9200	2	13,2	25	26,4	24400	0,11	1200
85	11700	2,9	6	24	32,9	17200	0,12	1000
86	20000	1,6	8,7	31	26,9	19200	0,15	1400
88	20000	2,5	8	24	60,6	19200	0,12	2100
89	18200	3	10,3	21	24,6	21800	0,07	1700
90	5000	1,2	7,4	25	28,3	21200	0,08	900
91	9600	1,6	7,8	26	34,9	22700	0,09	1300
94	10100	0,5	10,6	24	22,1	22600	0,24	1900
95	4400	2	12	33	40,8	98600	0,17	1500
97	9700	1,9	17,4	48	45,8	30900	0,08	2100
98	5500	3,4	7	11	34	16400	0,11	1600
100	43300	3	6,8	22	32,4	17500	0,13	1200
101	4300	1,4	8,5	29	22,9	23500	0,07	1200
104	8300	1,9	8,1	45	36,7	24600	0,07	1200
105	12600	6,2	10,1	28	53,3	22100	0,15	1700
107	35300	5,4	9,4	20	39,7	19400	0,16	1600
110	58900	3,7	9,1	25	52,6	18400	0,19	2900
112	12200	6	9,2	24	68,7	23500	0,1	1500
114	15600	1,2	9	28	21,4	23600	0,11	1300
115	12800	3,5	7,9	35	84,5	19100	0,07	2000
116	5400	0,4	5,2	16	11,7	11100	0,04	1800
118	11100	3	11	23	21,3	22600	0,08	1700
119	24200	43	12,9	28	104,6	28300	0,48	1700
121	59900	28,7	9,6	35	178,9	21200	1,98	3900
123	26200	4,9	10,2	58	78,9	22700	0,29	1900
n	58	58	58	58	58	58	58	58
min.	4200	0,40	5,2	7	11,70	11100	0,04	900
maks.	59900	43,00	17,4	58	178,90	98600	1,98	4300
pov.	18290	4,94	9,6	27	49,04	23903	0,18	1962
mediana	12700	2,30	9,6	26	42,40	22600	0,12	1850
st.odk.	13953	7,34	2,2	9	28,02	10848	0,26	779

PRILOGA C-2: Koncentracija Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Ti in Zn v vzorcih vrtnih tal – ekstrakcija z zlatotopko (M1)

OZNAKA	TLA_Mg	TLA_Mn	TLA_Mo	TLA_Na	TLA_Ni	TLA_Pb	TLA_Ti	TLA_Zn
1	6100	861	1	80	48,9	137,8	60	841
4	4500	543	0,6	90	19,4	53,7	80	206
6	6000	708	0,8	100	20,4	83,3	80	365
11	7400	913	2	220	38,7	125,5	50	753
12	6800	663	1,1	80	20,3	372,9	70	2512
14	8500	478	1,2	90	22,1	167,5	60	1004
16	9000	643	2	190	24,8	473,1	110	2237
19	6000	762	0,8	70	23,3	120,3	130	486
22	5500	989	0,7	80	27,6	105,5	70	491
23	7400	772	1,5	130	29,3	358,4	40	2084
26	4500	696	0,6	60	21,8	70,1	130	382
27	20500	635	0,7	110	30,3	144,9	130	807
29	7100	766	0,9	100	30,7	57,1	90	321
32	1700	645	0,7	30	17,3	64,1	50	219
34	2300	629	1,2	50	14,4	121,3	30	615
35	5400	849	0,6	160	31,7	43,4	60	177
41	5200	499	0,8	80	27,8	81,8	50	424
42	14200	1897	0,5	130	18,9	47,2	150	205
48	7000	554	1	50	35,1	25,6	60	140
49	3200	484	1,1	70	19,9	86,5	50	483
50	4800	875	1	110	24,2	194,6	50	527
52	5500	591	0,7	70	18,7	83,5	100	416
59	4700	560	0,4	50	14,9	28,7	50	109
63	9900	1200	0,5	70	24,9	42,4	80	201
69	11200	674	0,8	120	24,1	57,4	60	207
72	16100	456	0,8	80	27,3	87,9	120	351
73	14800	598	0,5	60	17,5	57	80	253
74	11000	755	1,5	110	29	813,1	90	2848
75	1900	400	0,8	60	7,5	69,7	30	244
78	5600	918	1,5	120	27,8	446,1	80	1933
80	3900	462	1,1	60	12,8	50,1	70	219
82	3300	884	1	60	19,9	191,1	50	593
83	6400	882	1,7	280	20,6	71,9	70	362

se nadaljuje...

...nadaljevanje

OZNAKA	TLA_Mg	TLA_Mn	TLA_Mo	TLA_Na	TLA_Ni	TLA_Pb	TLA_Ti	TLA_Zn
84	6000	854	0,8	50	19,9	95,6	70	313
85	5700	401	0,6	80	16,4	141,5	40	507
86	6000	962	0,8	80	19,5	130,4	50	304
88	7100	580	1,2	90	20,9	117,2	80	463
89	12400	517	0,9	70	28,9	89	80	431
90	3800	501	0,6	40	16,6	79	50	229
91	4500	377	0,8	50	17,4	117,8	50	412
94	5700	923	0,9	50	18,5	31	50	117
95	3300	2543	1,6	30	36,2	41,8	170	268
97	5800	1163	0,7	80	49	130,3	40	588
98	2300	620	0,5	30	21,4	77,7	20	338
100	10600	414	0,8	80	16,9	118,8	50	529
101	3700	492	1,1	70	16,7	166,8	80	551
104	5300	621	1,1	170	18,2	86	80	338
105	3100	810	1	60	26,9	118,3	60	762
107	17400	766	0,8	90	27,9	96,5	80	563
110	11100	1233	0,6	130	28,5	75,5	80	416
112	6800	573	1	70	24,9	260,9	40	1469
114	7500	534	0,9	120	18,6	71,7	60	257
115	4900	489	1	100	20,3	114	50	1196
116	2900	356	0,3	50	9,1	22,9	30	70
118	4200	571	0,7	40	21,1	66	50	346
119	10700	669	1,8	80	35,8	975,7	70	5898
121	10900	1164	1,6	220	28,3	602,7	140	3932
123	11200	827	0,9	90	27,7	179,9	80	904
n	58	58	58	58	58	58	58	58
min.	1700	356	0,3	30	7,5	22,9	20	70
maks.	20500	2543	2,0	280	49,0	975,7	170	5898
pov.	7074	745	1,0	90	23,8	154,1	71	762
mediana	6000	654	0,9	80	21,6	92,3	65	420
st.odk.	3994	357	0,4	49	8,0	181,6	31	1010

PRILOGA D

Koncentracija 4 kovin (Cd, Cu, Pb, Zn) v vzorcih vrtnih tal, vzorčenih v MOC v letu 2008
– ekstrakcija z 0,43 HNO₃ (M2): n=58, globina 0 – 20 cm

OZNAKA	Cd_HNO3	Cu_HNO3	Pb_HNO3	Zn_HNO3
1	4,05	29,01	59,77	323,24
4	0,92	11,15	28,18	52,1
6	1,53	36,12	38,69	138,97
11	3,75	26,01	56,84	307,58
12	15,26	22,23	185,72	1605,74
14	4,86	28,29	77,61	320,89
16	5,14	30,94	199,78	1239,26
19	1,09	16,78	64,25	137,18
22	2,69	21,94	48,05	185,81
23	6,19	47,88	179,45	1185,02
26	1,53	11,41	40,43	135,17
27	3,12	35,05	64,77	385,48
29	1,21	12,24	24,23	96,37
32	1,68	16,6	30,68	89,52
34	4,16	21,16	62,58	274,15
35	0,66	24,06	20,24	67,3
41	1,32	12,6	14,7	77,51
42	1,69	18,2	37,12	400,79
48	0,32	8,53	8,08	25,42
49	3,71	12,27	45,72	154,05
50	1,48	20,78	104,09	199,29
52	1,03	14,17	43,07	140,85
59	0,3	4,24	9,29	23,34
63	0,73	12,71	14,16	76,45
69	0,93	11,27	26,93	65,21
72	0,97	23,28	35,49	127,43
73	1,09	8,73	20,66	75,31
74	12,51	33,21	645,84	1931,27
75	1,37	18,08	34,03	48,39
78	9,88	36,67	224,14	992,08
80	0,82	18,35	22,88	84,7
82	2,03	13,63	119,33	284,34
83	1,23	27,28	25,04	157,47

... se nadaljuje

...nadaljevanje

OZNAKA	Cd_HNO3	Cu_HNO3	Pb_HNO3	Zn_HNO3
84	1,39	11,48	49,49	102,06
85	2,18	14,96	68,55	176,32
86	1,19	12,96	34,7	141,91
88	1,63	27,76	54,15	158,38
89	2,43	10,22	45,91	167,24
90	1,12	13,45	43,16	61,48
91	1,26	18,19	59,99	115,63
94	0,41	7,85	15,99	34,03
95	1,29	15,98	13,92	63,93
97	1,41	35,64	76,59	285,49
98	2,33	12,36	39,75	153,93
100	2,16	12,75	55,68	257,85
101	1,13	9,68	105,26	113,38
104	1,47	17,02	36,56	90,15
105	4,59	21,91	54,25	335,6
107	4,49	16,75	38,75	296,27
110	2,09	23,11	27,76	201,57
112	4,84	37,56	155,07	784,45
114	0,99	8,41	31,31	52,94
115	2,64	53,82	60,3	616,82
116	0,29	4,15	8,92	17,54
118	2,08	6,8	30,53	81,96
119	35,23	55,06	733,06	3907,33
121	15,64	65,69	209,99	2147,15
123	3,28	32,65	69,52	426,59
n	58	58	58	58
min.	0,29	4,15	8,08	17,54
maks.	35,23	65,69	733,06	3907,33
pov.	3,39	21,22	81,57	382,72
mediana	1,58	17,55	44,44	153,99
st.odk.	5,35	12,97	127,08	654,44

PRILOGA E

Koncentracija 3 kovin (Cd, Cu, Zn) v vzorcih vrtnih tal, vzorčenih v MOC v letu 2008,
n=58, globina 0 – 20 cm;
ekstrakcija z 0,01 M CaCl₂ (M3); ekstrakcija z 1 M NH₄NO₃ (M4)

OZNAKA	Cd_CaCl2	Cu_CaCl2	Zn_CaCl2	Cd_NH4NO3	Cu_NH4NO3	Zn_NH4NO3
1	0,06	0,18	0,64	0,030	0,20	0,59
4	0,03	0,1	0,07	<0,01	0,11	0,04
6	0,03	0,25	0,22	<0,01	0,40	0,17
11	0,05	0,13	0,29	0,020	0,16	0,28
12	0,52	0,1	25,66	0,337	0,15	18,58
14	0,07	0,16	0,55	0,030	0,31	0,77
16	0,06	0,16	1,76	0,026	0,27	1,69
19	0,03	0,14	0,21	<0,01	0,16	0,16
22	0,05	0,28	0,44	0,019	0,27	0,34
23	0,07	0,21	1,32	0,043	0,29	1,20
26	0,04	0,12	0,37	0,010	0,11	0,29
27	0,06	0,22	0,67	0,022	0,39	0,61
29	0,05	0,11	0,15	<0,01	0,14	0,11
32	0,06	0,15	0,47	0,021	0,18	0,29
34	0,07	0,12	1,37	0,029	0,17	0,80
35	0,03	0,17	0,07	<0,01	0,21	0,05
41	0,03	0,1	0,24	0,011	0,08	0,26
42	0,04	0,14	0,46	<0,01	0,14	0,40
48	<0,03	0,09	0,06	<0,01	0,08	0,04
49	0,05	0,12	0,18	0,024	0,14	0,18
50	0,04	0,15	0,38	0,011	0,14	0,21
52	0,04	0,13	0,62	<0,01	0,11	0,33
59	0,03	0,06	0,18	<0,01	0,05	0,12
63	0,04	0,13	0,14	<0,01	0,15	0,11
69	0,03	0,12	0,12	<0,01	0,12	0,07
72	0,04	0,2	0,18	<0,01	0,32	0,18
73	0,03	0,12	0,24	0,017	0,16	0,23
74	0,13	0,2	2,76	0,077	0,25	2,51
75	0,07	0,13	0,2	0,018	0,18	0,15
78	0,11	0,17	1,63	0,074	0,20	1,43
80	0,03	0,16	0,13	<0,01	0,20	0,12
82	0,03	0,09	0,16	0,017	0,10	0,20
83	0,04	0,17	0,16	<0,01	0,19	0,12

... se nadaljuje

...nadaljevanje

OZNAKA	Cd_CaCl2	Cu_CaCl2	Zn_CaCl2	Cd_NH4NO3	Cu_NH4NO3	Zn_NH4NO3
84	0,04	0,11	0,21	<0,01	0,09	0,08
85	0,05	0,13	0,45	0,019	0,13	0,23
86	<0,03	0,12	0,22	<0,01	0,12	0,10
88	0,05	0,19	0,31	<0,01	0,27	0,20
89	0,06	0,13	0,32	0,024	0,14	0,29
90	0,03	0,10	0,23	<0,01	0,09	0,11
91	0,04	0,13	0,19	<0,01	0,17	0,12
94	0,03	0,11	0,34	<0,01	0,13	0,05
95	<0,03	0,09	0,15	<0,01	0,08	0,05
97	0,03	0,13	0,31	<0,01	0,11	0,20
98	0,06	0,09	1,46	0,030	0,10	0,85
100	0,03	0,13	0,31	0,013	0,16	0,26
101	0,04	0,08	0,32	<0,01	0,07	0,19
104	0,03	0,10	0,2	<0,01	0,13	0,13
105	0,06	0,19	1,00	0,031	0,20	0,48
107	0,05	0,17	0,63	0,033	0,21	0,48
110	0,03	0,20	0,28	0,011	0,26	0,22
112	0,07	0,16	0,59	0,044	0,27	0,59
114	0,03	0,10	0,35	<0,01	0,10	0,04
115	0,04	0,27	0,91	0,019	0,32	0,80
116	0,04	0,06	0,33	<0,01	0,07	0,11
118	0,04	0,11	0,38	0,019	0,10	0,14
119	1,15	0,15	13,17	0,708	0,24	13,12
121	0,15	0,33	11,25	0,125	0,42	8,75
123	0,06	0,22	1,14	0,021	0,29	0,84
n	55	58	58	32	58	58
min.	<0,03	0,06	0,06	<0,01	0,05	0,04
maks.	1,15	0,33	25,66	0,71	0,42	18,58
pov.	0,07	0,15	1,33	0,06	0,18	1,05
mediana	0,04	0,13	0,32	0,02	0,16	0,21
st.odk.	0,16	0,05	3,94	0,13	0,09	3,08

PRILOGA F

Koncentracija kovin v vzorcih vrtnin, vzorčenih v MOC v letu 2008

PRILOGA F – 1: Koncentracija Cd (mg/kg s.s.) v vrtninah

Oznaka vrta	BUČKE	ČEBULA	ENDIVIJA	KORENJE	KROMPIR	PARADIŽ- NIK	RDEČA PESA	ZELJE
1	0,1	0,43	2,08	1,58	0,25	0,24		
4		0,12	0,68		0,23	0,48		0,22
6	0,05	0,14	0,66	0,37	0,09	0,14		0,17
11		0,29	1,21	0,69	0,41	0,68	0,94	0,19
12			13,89	2,83	0,76	0,4		
14		0,45	2,59	3,18	0,42	0,5		
16			2,92	1,8				
19	0,05	0,27	0,56	0,87		0,22		
22	0,14		1,57		0,22	0,41		
23			23,26	2,36				0,34
26	0,05	0,21	0,13	0,7	0,2	0,25	0,77	
27			2,34	2,25		0,35		
29			1,33	0,68	0,2	0,42	0,65	
32		0,14	3,16	0,82	0,17	0,3	0,62	
34	0,27	0,42	2,82	0,92	0,35	0,74		0,25
35			0,42	0,38		0,16		
41	0,11	0,14	1,81	1,15	0,18	0,44		
42		0,16	0,56			0,16		
48		0,06	1,51	0,51			0,36	0,13
49			3,33	2,81		0,97		0,33
50	0,02	0,14	0,65	0,48	0,09	0,35	0,72	0,06
52			1,05	1,11	0,13	0,23		
59		0,1	0,34	0,43	0,1	0,11	0,24	
63	0,02	0,03	0,2	0,21		0,14	0,17	0,02
69		0,13	0,37	0,6		0,31		
72		0,13	0,86	0,4	0,14	0,15	0,35	
73		0,21	1,26	1,78		0,48		
74			4,23	1,64		0,58		
75		0,4	2,41	1,8		0,29		
78	0,09	0,72	6,99	2,74		0,6		
80			0,53	0,47	0,14	0,11		

se nadaljuje ...

... nadaljevanje

<i>Oznaka vrta</i>	<i>BUČKE</i>	<i>ČEBULA</i>	<i>ENDIVIJA</i>	<i>KORENJE</i>	<i>KROMPIR</i>	<i>PARADIŽ- NIK</i>	<i>RDEČA PESA</i>	<i>ZELJE</i>
82			2,64	1,09		0,39	0,7	
83	0,06	0,14	0,38	0,62		0,16		
84			0,78	0,4	0,25	0,25		
85		0,22	3,02	0,58	0,22	0,55		
86		0,08	0,94	0,5		0,29		0,05
88		0,11	1,18	0,72	0,2	0,35	1,1	
89	0,04		2,95	1,34		0,35	0,57	
90		0,21	0,54	0,62	0,11		0,39	
91		0,11	1,08	0,67	0,28	0,34	0,42	0,18
94		0,1	0,41	0,22		0,1		
95			0,21	0,3		0,21	0,37	0,05
97	0,01	0,1	1,29	0,85		0,1		
98	0,05	0,48	3,19	2,83		0,35		
100		0,22	1,39	2,63		0,53		
101	0,07	0,2	0,34	1,91	0,18	0,16	0,32	0,1
104	0,13		0,75	0,85				
105	0,1		0,76			0,76		0,11
107		0,35	2,84	1,56		0,5		
110		0,14	0,64	0,96	0,26	0,14	0,92	0,11
112		0,32	2,34	2,04		0,67		
114	0,07		0,61	0,44	0,18	0,46		0,16
115			0,93	1,05	0,34	0,23	0,83	
116	0,07			0,54		0,37	0,43	
118	0,03		0,92	1,22	0,32	0,55		
119	0,1	2,27	24,54	8,06		1,34		
121			0,96	1,82		0,47		
123	0,05		0,34	1,07	0,28	1,08		
n	58	58	58	58	58	58	58	58
n<LOD	36	23	1	4	30	5	39	42
n>LOD	22	35	57	54	28	53	19	16
minimum	0,01	0,03	0,13	0,21	0,09	0,1	0,17	0,02
maksim.	0,27	2,27	24,54	8,06	0,76	1,34	1,1	0,34
povprečje	0,08	0,28	2,49	1,30	0,24	0,39	0,57	0,15
mediana	0,065	0,16	1,08	0,895	0,21	0,35	0,57	0,15
st.odklon	0,05	0,37	4,57	1,22	0,13	0,25	0,25	0,09

PRILOGA F – 2: Koncentracija Cu (mg/kg s.s.) v vrtninah

<i>Oznaka vrta</i>	<i>BUČKE</i>	<i>ČEBULA</i>	<i>ENDIVIJA</i>	<i>KORENJE</i>	<i>KROMPIR</i>	<i>PARADIŽ- NIK</i>	<i>RDEČA PESA</i>	<i>ZELJE</i>
1	5,33	3,68	5,27	4,09	6,33	4,73		
4		4,8	10,72		5,16	7,06		1,68
6	6,53	2,6	6,37	2,8	4,93	6,1		3,98
11		3,29	4,4	3,48	2,94	6,22	11,61	1,73
12			4,16	5,71	5,87	7,83		
14		1,55	5,25	4,4	5,55	8,93		
16			9,6	5,25				
19	11,62	4,16	5,11	4,22		6,81		
22	10,6		4,8		6,09	7,74		
23			8,09	5,37				3,47
26	6,57	1,35	8,5	4,43	4,4	7,06	8,78	
27			6,81	3,88		10,2		
29			7,62	5,61	4,19	9,19	11,74	
32		3,7	8,54	7,04	5,12	5,68	6,25	
34	4,34	3,24	4,07	4,63	6,61	8,49		2,94
35			12,46	4,83		11,18		
41	9,18	2,85	5,32	5,55	5,1	12,31		
42		3,25	4,47			4,84		
48		4,83	10,17	6,06			4,89	2,25
49			5,45	5,12		5,55		3,43
50	4,71	2,49	5,3	3,73	3,3	5,74	8,38	2,7
52			5,35	3,3	3,69	7,03		
59		2,22	2,4	3,15	1,88	2,93	6,53	
63	9,32	1,52	3,81	4,21		6,83	8,59	2,26
69		2,37	6,03	5,24		7,23		
72		3,07	6	3,86	5,3	5,72	13,46	
73		4,01	5,17	5,09		8,97		
74			8,88	3,69		10,13		
75		4,74	9,04	3,98		5,73		
78	8,84	2,92	7,14	5,73		8,05		
80			6,1	4,73	6,25	7,46		

se nadaljuje ...

... nadaljevanje

<i>Oznaka vrta</i>	<i>BUČKE</i>	<i>ČEBULA</i>	<i>ENDIVIJA</i>	<i>KORENJE</i>	<i>KROMPIR</i>	<i>PARADIŽ- NIK</i>	<i>RDEČA PESA</i>	<i>ZELJE</i>
82			6,23	7,21		6,75	9,03	
83	7,54	2,98	5,91	4,43		4,62		
84			5,48	2,93	3,29	7,92		
85		3,5	6,84	2,93	3,7	6,79		
86		3,16	5,22	4,36		6,82		1,34
88		2,39	5,32	3,6	3,53	4,2	11,73	
89	5,51		9,25	6,62		6,35	5,42	
90		3,32	6,38	4,44	2,59		5,77	
91		4,12	7,96	4,54	3,15	4,65	10,06	2,19
94		3,44	5,38	4,15		5,52		
95			3,41	3,55		11,36	5,69	3,62
97	3,22	3,37	14,46	4,54		5,41		
98	5,38	2,68	4,9	5,26		8,47		
100		2,99	4,3	6,74		5		
101	8,66	3,04	5,28	6,55	4,87	5,14	6,67	1,85
104	8,19		4,94	4,43				
105	6,25		5,9			9,73		2,7
107		2,35	5,95	3,1		8,25		
110		2,14	5,98	1,97	4,91	4,54	16,37	3,13
112		3,67	6,64	4,51		7,76		
114	6,83		14,92	3,97	4,23	12,92		1,5
115			7,12	4,44	5,62	4,99	9,24	
116	8,85			3,74		7,39	8,11	
118	5,61		8,27	7,36	5,05	5,59		
119	4,06	2,38	5,96	4,53		7,68		
121			9,72	2,76		8,47		
123	5,6		5,7	3,71	5,16	3,7		
n	58	58	58	58	58	58	58	58
n<LOD	36	23	1	4	30	5	39	42
n>LOD	22	35	57	54	28	53	19	16
minimum	3,22	1,35	2,4	1,97	1,88	2,93	4,89	1,34
maksim.	11,62	4,83	14,92	7,36	6,61	12,92	16,37	3,98
povprečje	6,94	3,09	6,66	4,55	4,60	7,09	8,86	2,55
mediana	6,55	3,07	5,96	4,43	4,92	6,83	8,59	2,48
st.odklon	2,17	0,86	2,46	1,19	1,20	2,14	2,98	0,80

PRILOGA F – 3: Koncentracija Pb (mg/kg s.s.) v vrtninah

<i>Oznaka vrta</i>	<i>BUČKE</i>	<i>ČEBULA</i>	<i>ENDIVIJA</i>	<i>KORENJE</i>	<i>KROMPIR</i>	<i>PARADIŽ- NIK</i>	<i>RDEČA PESA</i>	<i>ZELJE</i>
1	0,02	0,04	0,11	0,26	0,01	0,01		
4		0,02	0,25		0,03	0,03		0,02
6	0,01	0,01	0,11	0,18	0,01	0,01		0,04
11		0,06	0,1	0,09	0,04	0,01	0,07	0,02
12			0,53	0,78	0,14	0,02		
14		0,01	0,28	0,46	0,16	0,15		
16			0,42	0,86				
19	0,15	0,12	0,2	0,33		0,17		
22	0,19		0,5		0,13	0,01		
23			0,6	0,8				0,13
26	0,16	0,01	0,01	0,26	0,2	0,07	0,29	
27			0,29	0,85		0,18		
29			0,09	0,26	0,06	0,21	0,43	
32		0,04	0,23	0,19	0,07	0,08	0,12	
34	0,11	0,07	0,4	0,23	0,08	0,01		0,03
35			0,22	0,18		0,02		
41	0,05	0,03	0,17	0,24	0,04	0,02		
42		0,03	0,12			0,02		
48		0,02	0,1	0,07			0,23	0,01
49			0,27	0,25		0,01		0,01
50	0,09	0,03	0,18	0,45	0,03	0,01	0,4	0,07
52			0,26	0,44	0,01	0,11		
59		0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	
63	0,01	0,01	0,05	0,12		0,02	0,04	0,03
69		0,18	0,3	0,18		0,03		
72		0,02	0,31	0,26	0,02	0,01	0,23	
73		0,03	0,17	0,31		0,06		
74			1,04	1,2		0,03		
75		0,06	0,25	0,32		0,04		
78	0,07	0,12	0,55	0,78		0,12		
80			0,2	0,13	0,06	0,06		

se nadaljuje ...

... nadaljevanje

<i>Oznaka vrta</i>	<i>BUČKE</i>	<i>ČEBULA</i>	<i>ENDIVIJA</i>	<i>KORENJE</i>	<i>KROMPIR</i>	<i>PARADIŽ- NIK</i>	<i>RDEČA PESA</i>	<i>ZELJE</i>
82			0,72	0,33		0,12	0,43	
83	0,02	0,01	0,19	0,16		0,16		
84			0,42	0,24	0,19	0,02		
85		0,04	0,42	0,12	0,02	0,01		
86		0,01	0,17	0,15		0,01		0,06
88		0,02	0,09	0,28	0,01	0,01	0,26	
89	0,06		0,28	0,29		0,01	0,2	
90		0,01	0,15	0,07	0,01		0,16	
91		0,01	0,19	0,36	0,03	0,01	0,06	0,01
94		0,02	0,09	0,12		0,01		
95			0,12	0,1		0,02	0,08	0,06
97	0,01	0,01	0,36	0,14		0,01		
98	0,06	0,03	0,29	0,24		0,03		
100		0,01	0,43	0,29		0,01		
101	0,06	0,01	0,24	0,21	0,01	0,01	0,44	0,01
104	0,01		0,26	0,31				
105	0,04		0,11			0,05		0,05
107		0,02	0,18	0,2		0,11		
110		0,01	0,15	0,2	0,02	0,01	0,17	0,12
112		0,06	0,43	0,38		0,06		
114	0,05		0,31	0,08	0,01	0,01		0,01
115			0,18	0,26	0,01	0,01	0,19	
116	0,03			0,56		0,01	0,16	
118	0,07		0,06	0,09	0,03	0,01		
119	0,12	0,07	2,63	3,17		0,02		
121			0,16	0,79		0,01		
123	0,01		0,01	0,22	0,03	0,55		
n	58	58	58	58	58	58	58	58
n<LOD	36	23	1	4	30	5	39	42
n>LOD	22	35	57	54	28	53	19	16
minimum	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
maksim.	0,19	0,18	2,63	3,17	0,2	0,55	0,44	0,13
povprečje	0,06	0,04	0,30	0,37	0,05	0,05	0,21	0,04
mediana	0,055	0,02	0,22	0,255	0,03	0,02	0,19	0,03
st.odklon	0,05	0,04	0,36	0,46	0,06	0,09	0,13	0,04

PRILOGA F – 4: Koncentracija Zn (mg/kg s.s.) v vrtninah

<i>Oznaka vrta</i>	<i>BUČKE</i>	<i>ČEBULA</i>	<i>ENDIVIJA</i>	<i>KORENJE</i>	<i>KROMPIR</i>	<i>PARADIŽ- NIK</i>	<i>RDEČA PESA</i>	<i>ZELJE</i>
1	23,9	22,5	57,1	36,2	12,7	13,1		
4		15,5	40,5		13,7	17,1		20,9
6	27,6	11,2	35,6	17	15,7	14,5		35,1
11		19,1	34,8	19,6	18,7	16,4	67,3	24
12			403,7	137,9	19,4	36,1		
14		23,2	50,7	31,9	17,4	22,6		
16			144,7	39,9				
19	53,9	21,9	36,3	29,3		16,5		
22	47,3		41,2		13,8	15,8		
23			408,3	55				47,3
26	20,5	17,7	29,8	25,3	10,4	18,2	57,8	
27			79	39,4		21,2		
29			49,1	22,4	13,8	18,5	68,6	
32		16,8	96,6	26,5	12	16,4	76,1	
34	46	23,4	55,4	26,2	18,7	18		35,8
35			37,6	22,7		18		
41	54,6	14,9	69,9	47	21,7	30,9		
42		18,4	26,2			17,8		
48		13,7	43,2	22,9			27,8	22
49			55,5	33,6		15,5		38,5
50	23,3	18,2	44	38,7	12,8	18,3	103,3	37,7
52			68,8	32,6	16,2	15,2		
59		13,3	24,3	13,9	12,6	9,3	33,6	
63	37	9	21,4	21		15,5	39,3	21,1
69		16,3	35,2	22,5		17,8		
72		19,4	36,4	23,1	18,8	13,9	77,9	
73		18,9	43,2	39		18,8		
74			146,2	42,3		30,9		
75		21,6	47,4	31		14		
78	51,1	31,7	114,1	58		21,3		
80			34,8	26,5	20,3	15,1		

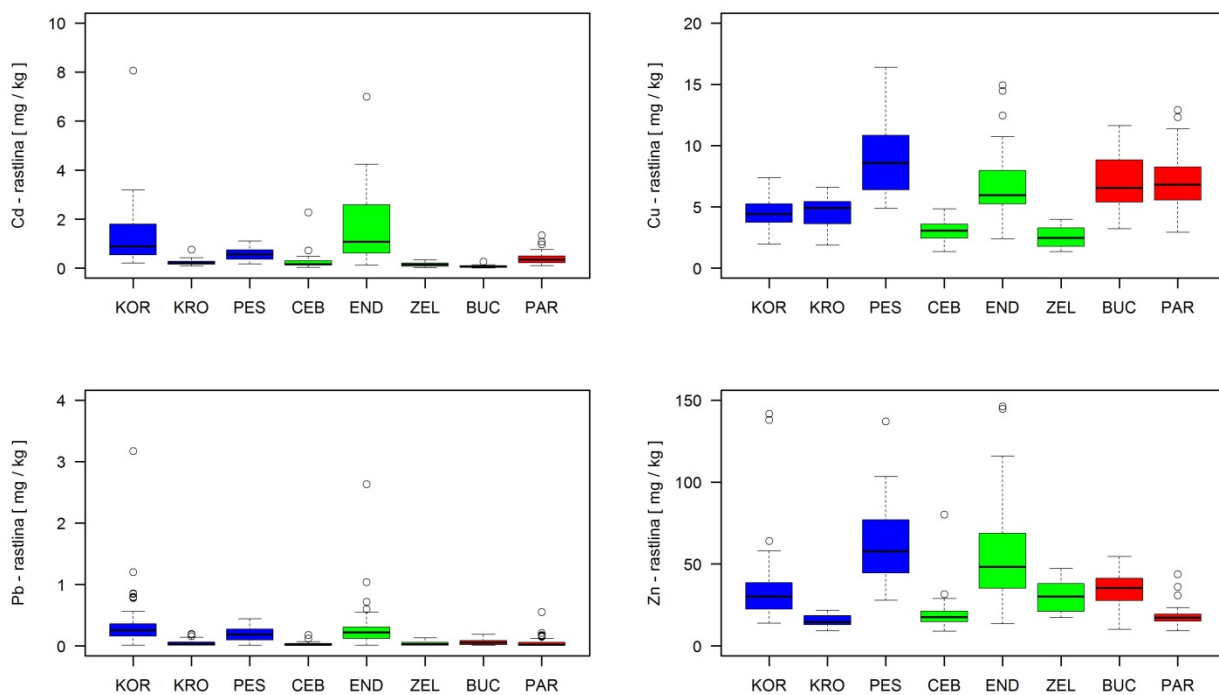
se nadaljuje ...

... nadaljevanje

<i>Oznaka vrta</i>	<i>BUČKE</i>	<i>ČEBULA</i>	<i>ENDIVIJA</i>	<i>KORENJE</i>	<i>KROMPIR</i>	<i>PARADIŽ- NIK</i>	<i>RDEČA PESA</i>	<i>ZELJE</i>
82			115,8	43,7		17	75,5	
83	39,7	21,4	88,4	27,2		13,4		
84			35,2	15,8	9,2	18,1		
85		19,3	86,4	16,5	16,8	22,7		
86		12,7	52,3	30,7		17,9		19,3
88		13,1	40,9	33,4	14,3	12,8	99,4	
89	27,9		53,8	35		15,8	50,6	
90		14,1	29,9	19,3	11,9		44,4	
91		16,8	52,4	29,8	13,2	15,1	34,1	17,2
94		21,2	31,8	18,9		14,4		
95			25,5	16		21,1	48,9	31,7
97	10,1	12,3	65	22		14,5		
98	35,4	29	114	32,2		19,4		
100		17,1	51,2	44,3		16,5		
101	37,1	15,8	28,3	33,3	13,2	12,7	44,8	28,8
104	34,9		31,6	23,2				
105	36,9		36,6			19,7		38,4
107		16,3	72,5	23,6		17,2		
110		14,5	48,3	24,1	20	12,7	90,8	43,1
112		19,5	64,2	48,4		19,1		
114	33,8		50,3	19,4	15	23,4		20,6
115			55,7	35,1	14	14	137	
116	41,3			16,7		17,9	49,7	
118	26,5		34,8	34,7	15,1	11,7		
119	28,2	80,2	281,7	141,6		22,9		
121			38	64		20,6		
123	35,4		13,5	31,9	18,4	43,8		
n	58	58	58	58	58	58	58	58
n<LOD	36	23	1	4	30	5	39	42
n>LOD	22	35	57	54	28	53	19	16
minimum	10,1	9	13,5	13,9	9,2	9,3	27,8	17,2
maksim.	54,6	80,2	408,3	141,6	21,7	43,8	137	47,3
povprečje	35,11	19,71	70,34	34,49	15,35	18,32	64,57	30,09
mediana	35,4	17,7	48,3	30,25	14,65	17,2	57,8	30,25
st.odklon	11,00	11,36	76,15	23,37	3,16	5,91	27,61	9,24

PRILOGA G

Porazdelitev izbranih kovin v vzorcih vrtnin, vzorčenih v MOC v letu 2008; označene so tri skupine vrtnin glede na užitni del: modra – KOREN; zelena – LIST; rdeča - PLOD



PRILOGA H

Bioakumulacijski faktor (BAF) za Cd, Cu, Pb in Zn za tri izbrane vrtnine, vzorčene v MOC v letu 2008

<i>Vrt</i>	<i>BAF- Cd- END</i>	<i>BAF- Cd- KOR</i>	<i>BAF- Cd- PAR</i>	<i>BAF- Cu- END</i>	<i>BAF- Cu- KOR</i>	<i>BAF- Cu- PAR</i>	<i>BAF- Pb- END</i>	<i>BAF- Pb- KOR</i>	<i>BAF- Pb- PAR</i>	<i>BAF- Zn- END</i>	<i>BAF- Zn- KOR</i>	<i>BAF- Zn- PAR</i>
1	0,289	0,219	0,033	0,066	0,051	0,059	0,0008	0,0019	0,0001	0,068	0,043	0,016
4	0,567		0,400	0,425		0,280	0,0047		0,0006	0,197		0,083
6	0,254	0,142	0,054	0,091	0,040	0,088	0,0013	0,0022	0,0001	0,098	0,047	0,040
11	0,220	0,125	0,124	0,075	0,059	0,106	0,0008	0,0007	0,0001	0,046	0,026	0,022
12	0,532	0,108	0,015	0,068	0,093	0,128	0,0014	0,0021	0,0001	0,161	0,055	0,014
14	0,291	0,357	0,056	0,084	0,071	0,143	0,0017	0,0027	0,0009	0,050	0,032	0,023
16	0,321	0,198		0,118	0,064		0,0009	0,0018		0,065	0,018	
19	0,311	0,483	0,122	0,111	0,092	0,148	0,0017	0,0027	0,0014	0,075	0,060	0,034
22	0,357		0,093	0,090		0,145	0,0047		0,0001	0,084		0,032
23	2,448	0,248		0,070	0,047		0,0017	0,0022		0,196	0,026	
26	0,057	0,304	0,109	0,274	0,143	0,228	0,0001	0,0037	0,0010	0,078	0,066	0,048
27	0,442	0,425	0,066	0,087	0,050	0,130	0,0020	0,0059	0,0012	0,098	0,049	0,026
29	0,578	0,296	0,183	0,212	0,156	0,256	0,0016	0,0046	0,0037	0,153	0,070	0,058
32	1,374	0,357	0,130	0,212	0,175	0,141	0,0036	0,0030	0,0012	0,441	0,121	0,075
34	0,448	0,146	0,117	0,076	0,086	0,158	0,0033	0,0019	0,0001	0,090	0,043	0,029
35	0,382	0,345	0,145	0,254	0,099	0,228	0,0051	0,0041	0,0005	0,212	0,128	0,102
41	0,823	0,523	0,200	0,116	0,121	0,269	0,0021	0,0029	0,0002	0,165	0,111	0,073
42	0,200		0,057	0,100		0,108	0,0025		0,0004	0,128		0,087
48	2,517	0,850		0,275	0,164		0,0039	0,0027		0,309	0,164	
49	0,595	0,502	0,173	0,178	0,167	0,181	0,0031	0,0029	0,0001	0,115	0,070	0,032
50	0,325	0,240	0,175	0,114	0,081	0,124	0,0009	0,0023	0,0001	0,083	0,073	0,035
52	0,750	0,793	0,164	0,152	0,094	0,200	0,0031	0,0053	0,0013	0,165	0,078	0,037
59	0,567	0,717	0,183	0,156	0,205	0,190	0,0007	0,0003	0,0003	0,223	0,128	0,085
63	0,167	0,175	0,117	0,107	0,118	0,192	0,0012	0,0028	0,0005	0,106	0,104	0,077
69	0,285	0,462	0,238	0,202	0,175	0,242	0,0052	0,0031	0,0005	0,170	0,109	0,086
72	0,573	0,267	0,100	0,127	0,081	0,121	0,0035	0,0030	0,0001	0,104	0,066	0,040
73	0,630	0,890	0,240	0,198	0,195	0,344	0,0030	0,0054	0,0011	0,171	0,154	0,074
74	0,280	0,109	0,038	0,118	0,049	0,135	0,0013	0,0015	0,0000	0,051	0,015	0,011
75	1,205	0,900	0,145	0,205	0,090	0,130	0,0036	0,0046	0,0006	0,194	0,127	0,057
78	0,573	0,225	0,049	0,092	0,074	0,104	0,0012	0,0017	0,0003	0,059	0,030	0,011
80	0,482	0,427	0,100	0,152	0,118	0,186	0,0040	0,0026	0,0012	0,159	0,121	0,069

se nadaljuje ...

... nadaljevanje

<i>Vrt</i>	<i>BAF- Cd- END</i>	<i>BAF- Cd- KOR</i>	<i>BAF- Cd- PAR</i>	<i>BAF- Cu- END</i>	<i>BAF- Cu- KOR</i>	<i>BAF- Cu- PAR</i>	<i>BAF- Pb- END</i>	<i>BAF- Pb- KOR</i>	<i>BAF- Pb- PAR</i>	<i>BAF- Zn- END</i>	<i>BAF- Zn- KOR</i>	<i>BAF- Zn- PAR</i>
82	1,148	0,474	0,170	0,239	0,276	0,259	0,0038	0,0017	0,0006	0,195	0,074	0,029
83	0,190	0,310	0,080	0,095	0,071	0,075	0,0026	0,0022	0,0022	0,244	0,075	0,037
84	0,390	0,200	0,125	0,208	0,111	0,300	0,0044	0,0025	0,0002	0,112	0,050	0,058
85	1,041	0,200	0,190	0,208	0,089	0,206	0,0030	0,0008	0,0001	0,170	0,033	0,045
86	0,588	0,313	0,181	0,194	0,162	0,254	0,0013	0,0012	0,0001	0,172	0,101	0,059
88	0,472	0,288	0,140	0,088	0,059	0,069	0,0008	0,0024	0,0001	0,088	0,072	0,028
89	0,983	0,447	0,117	0,376	0,269	0,258	0,0031	0,0033	0,0001	0,125	0,081	0,037
90	0,450	0,517		0,225	0,157		0,0019	0,0009		0,131	0,084	
91	0,675	0,419	0,213	0,228	0,130	0,133	0,0016	0,0031	0,0001	0,127	0,072	0,037
94	0,820	0,440	0,200	0,243	0,188	0,250	0,0029	0,0039	0,0003	0,272	0,162	0,123
95	0,105	0,150	0,105	0,084	0,087	0,278	0,0029	0,0024	0,0005	0,095	0,060	0,079
97	0,679	0,447	0,053	0,316	0,099	0,118	0,0028	0,0011	0,0001	0,111	0,037	0,025
98	0,938	0,832	0,103	0,144	0,155	0,249	0,0037	0,0031	0,0004	0,337	0,095	0,057
100	0,463	0,877	0,177	0,133	0,208	0,154	0,0036	0,0024	0,0001	0,097	0,084	0,031
101	0,243	1,364	0,114	0,231	0,286	0,224	0,0014	0,0013	0,0001	0,051	0,060	0,023
104	0,395	0,447		0,135	0,121		0,0030	0,0036		0,093	0,069	
105	0,123		0,123	0,111		0,183	0,0009		0,0004	0,048		0,026
107	0,526	0,289	0,093	0,150	0,078	0,208	0,0019	0,0021	0,0011	0,129	0,042	0,031
110	0,173	0,259	0,038	0,114	0,037	0,086	0,0020	0,0026	0,0001	0,116	0,058	0,031
112	0,390	0,340	0,112	0,097	0,066	0,113	0,0016	0,0015	0,0002	0,044	0,033	0,013
114	0,508	0,367	0,383	0,697	0,186	0,604	0,0043	0,0011	0,0001	0,196	0,075	0,091
115	0,266	0,300	0,066	0,084	0,053	0,059	0,0016	0,0023	0,0001	0,047	0,029	0,012
116		1,350	0,925		0,320	0,632		0,0245	0,0004		0,239	0,256
118	0,307	0,407	0,183	0,388	0,346	0,262	0,0009	0,0014	0,0002	0,101	0,100	0,034
119	0,571	0,187	0,031	0,057	0,043	0,073	0,0027	0,0032	0,0000	0,048	0,024	0,004
121	0,033	0,063	0,016	0,054	0,015	0,047	0,0003	0,0013	0,0000	0,010	0,016	0,005
123	0,069	0,218	0,220	0,072	0,047	0,047	0,0001	0,0012	0,0031	0,015	0,035	0,048
n	57	54	53	57	54	53	57	54	53	57	54	53
min	0,033	0,063	0,015	0,054	0,015	0,047	0,0001	0,0003	0,0000	0,010	0,015	0,004
maks.	2,517	1,364	0,925	0,697	0,346	0,632	0,0052	0,0245	0,0037	0,441	0,239	0,256
med.	0,450	0,343	0,122	0,133	0,096	0,158	0,0020	0,0024	0,0002	0,112	0,069	0,037
pov.	0,551	0,414	0,147	0,168	0,123	0,187	0,0023	0,0029	0,0005	0,131	0,074	0,049

PRILOGA I

Dopolnjeni izhodiščni regresijski model za kadmij

Priloga I - 1: Kadmij - metoda M1

```
Call:
lm(formula = log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] +
    data[, "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[,
    "P_AL"] + data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"])

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-0.8207 -0.1549  0.0193  0.1618  0.8656

Coefficients:
                Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)    -0.0439234   1.0554044   -0.042  0.966858
x.cent          0.8778535   0.0966707    9.081 5.33e-16 ***
data[, "rast"]KOR -0.0896618   0.0467110   -1.920 0.056794 .
data[, "rast"]PAR -0.5664525   0.0469173  -12.073 < 2e-16 ***
data[, "pH"]     0.0715228   0.1606443    0.445 0.656791
data[, "KARB"]   0.0006024   0.0063350    0.095 0.924366
data[, "GLINA"]  0.0008371   0.0054537    0.154 0.878206
data[, "P_AL"]  -0.0016057   0.0004204   -3.820 0.000194 ***
data[, "T"]     -0.0090083   0.0056856   -1.584 0.115180
data[, "OS"]     0.0177437   0.0160101    1.108 0.269491
x.cent:data[, "rast"]KOR -0.2105182   0.1137108   -1.851 0.066060 .
x.cent:data[, "rast"]PAR -0.3869591   0.1164821   -3.322 0.001119 **
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.2457 on 152 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.7138,    Adjusted R-squared:  0.6931
F-statistic: 34.46 on 11 and 152 DF,  p-value: < 2.2e-16

> anova(mod_m0, mod_m1)
Analysis of Variance Table

Model 1: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent * data[, "rast"]
Model 2: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] + data[,
    "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[, "P_AL"] +
    data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"]
  Res.Df  RSS Df Sum of Sq    F    Pr(>F)
1     158 11.522
2     152  9.175   6     2.347 6.4804 4.182e-06 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

Priloga I - 2: Kadmij - metoda M2

Call:

```
lm(formula = log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] +  
  data[, "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[,  
  "P_AL"] + data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"])
```

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-0.80472	-0.16806	0.01893	0.13977	0.89140

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	0.3002143	1.0383250	0.289	0.77287	
x.cent	0.8364199	0.0934587	8.950	1.16e-15	***
data[, "rast"]KOR	-0.0915440	0.0467492	-1.958	0.05204	.
data[, "rast"]PAR	-0.5679081	0.0469575	-12.094	< 2e-16	***
data[, "pH"]	0.0085885	0.1572935	0.055	0.95653	
data[, "KARB"]	0.0047064	0.0060947	0.772	0.44118	
data[, "GLINA"]	0.0040605	0.0053457	0.760	0.44868	
data[, "P_AL"]	-0.0014146	0.0004218	-3.354	0.00101	**
data[, "T"]	-0.0097364	0.0056916	-1.711	0.08918	.
data[, "OS"]	0.0189750	0.0160166	1.185	0.23798	
x.cent:data[, "rast"]KOR	-0.2176736	0.1134279	-1.919	0.05685	.
x.cent:data[, "rast"]PAR	-0.3756624	0.1161552	-3.234	0.00150	**

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.2459 on 152 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.7133, Adjusted R-squared: 0.6925

F-statistic: 34.37 on 11 and 152 DF, p-value: < 2.2e-16

```
> anova(mod_m0, mod_m1)
```

Analysis of Variance Table

Model 1: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent * data[, "rast"]

Model 2: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] + data[,
 "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[, "P_AL"] +
 data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"]

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	158	11.1154				
2	152	9.1924	6	1.923	5.2997	5.465e-05 ***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Priloga I - 3: Kadmij - metoda M3

```
Call:
lm(formula = log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] +
    data[, "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[,
    "P_AL"] + data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"])

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-0.75255 -0.18579  0.01671  0.17211  1.07570

Coefficients:
                Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)      0.3629361   1.2338323    0.294  0.76904
x.cent            0.9506213   0.1347192    7.056 5.67e-11 ***
data[, "rast"]KOR -0.1062692   0.0517492   -2.054  0.04173 *
data[, "rast"]PAR -0.5830327   0.0519887  -11.215 < 2e-16 ***
data[, "pH"]     -0.0563119   0.1838874   -0.306  0.75985
data[, "KARB"]   0.0162272   0.0064501    2.516  0.01291 *
data[, "GLINA"]  0.0144497   0.0056816    2.543  0.01198 *
data[, "P_AL"]  -0.0012853   0.0004699   -2.735  0.00698 **
data[, "T"]      -0.0093434   0.0063029   -1.482  0.14031
data[, "OS"]     0.0360481   0.0177412    2.032  0.04391 *
x.cent:data[, "rast"]KOR -0.3233363   0.1678468   -1.926  0.05592 .
x.cent:data[, "rast"]PAR -0.5691479   0.1705937   -3.336  0.00107 **
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.2724 on 152 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6483,    Adjusted R-squared:  0.6229
F-statistic: 25.47 on 11 and 152 DF,  p-value: < 2.2e-16

> anova(mod_m0, mod_m1)
Analysis of Variance Table

Model 1: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent * data[, "rast"]
Model 2: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] + data[,
    "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[, "P_AL"] +
    data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"]
  Res.Df  RSS Df Sum of Sq    F    Pr(>F)
1     158 12.831
2     152 11.275  6      1.556 3.4962 0.002879 **
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

Priloga I - 4: Kadmij - metoda M4

Call:

```
lm(formula = log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] +  
  data[, "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[,  
  "P_AL"] + data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"])
```

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-0.81867	-0.18713	-0.00221	0.21133	1.17838

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	4.9422222	1.2169322	4.061	7.79e-05	***
x.cent	0.3122112	0.1313866	2.376	0.01873	*
data[, "rast"]KOR	-0.1077561	0.0599545	-1.797	0.07427	.
data[, "rast"]PAR	-0.5816883	0.0602303	-9.658	< 2e-16	***
data[, "pH"]	-0.7514615	0.1800037	-4.175	5.01e-05	***
data[, "KARB"]	0.0393654	0.0064090	6.142	6.80e-09	***
data[, "GLINA"]	0.0216000	0.0064792	3.334	0.00108	**
data[, "P_AL"]	-0.0017917	0.0005421	-3.305	0.00118	**
data[, "T"]	-0.0103236	0.0073603	-1.403	0.16278	.
data[, "OS"]	0.0377566	0.0213923	1.765	0.07958	.
x.cent:data[, "rast"]KOR	-0.2479219	0.1821265	-1.361	0.17545	.
x.cent:data[, "rast"]PAR	-0.3746749	0.1817460	-2.062	0.04096	*

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.3155 on 152 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.5279, Adjusted R-squared: 0.4938

F-statistic: 15.45 on 11 and 152 DF, p-value: < 2.2e-16

```
> anova(mod_m0, mod_m1)
```

Analysis of Variance Table

Model 1: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent * data[, "rast"]

Model 2: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] + data[,
 "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[, "P_AL"] +
 data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"]

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	158	21.079				
2	152	15.134	6	5.9443	9.9502	2.964e-09 ***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

PRILOGA J

Dopolnjeni izhodiščni regresijski model za baker

Priloga J - 1: Baker - metoda M1

Call:

```
lm(formula = log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] +  
  data[, "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[,  
  "P_AL"] + data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"])
```

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-0.34525	-0.09114	-0.00724	0.09908	0.35789

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	0.3336835	0.5090239	0.656	0.5131
x.cent	0.1572306	0.1030841	1.525	0.1293
data[, "rast"]KOR	-0.1534772	0.0249003	-6.164	6.1e-09 ***
data[, "rast"]PAR	0.0350874	0.0250491	1.401	0.1633
data[, "pH"]	0.0668260	0.0780565	0.856	0.3933
data[, "KARB"]	0.0015567	0.0031515	0.494	0.6220
data[, "GLINA"]	0.0041559	0.0030129	1.379	0.1698
data[, "P_AL"]	-0.0004754	0.0002317	-2.051	0.0419 *
data[, "T"]	-0.0020889	0.0030310	-0.689	0.4918
data[, "OS"]	0.0080703	0.0086853	0.929	0.3543
x.cent:data[, "rast"]KOR	-0.1963305	0.1154198	-1.701	0.0910 .
x.cent:data[, "rast"]PAR	-0.0333549	0.1178331	-0.283	0.7775

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.1309 on 152 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.344, Adjusted R-squared: 0.2966

F-statistic: 7.247 on 11 and 152 DF, p-value: 7.277e-10

```
> anova(mod_m0, mod_m1)
```

Analysis of Variance Table

```
Model 1: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"]  
Model 2: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] + data[,  
  "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[, "P_AL"] +  
  data[, "T"] + data[, "OS"]
```

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	160	2.8826				
2	154	2.6641	6	0.21849	2.105	0.05571 .

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Priloga J - 2: Baker - metoda M2

Call:

```
lm(formula = log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] +  
  data[, "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[,  
  "P_AL"] + data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"])
```

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-0.33014	-0.09146	-0.00994	0.10248	0.36471

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	0.3928292	0.4982453	0.788	0.4317	
x.cent	0.1538405	0.0822097	1.871	0.0632	.
data[, "rast"]KOR	-0.1537443	0.0248035	-6.198	5.12e-09	***
data[, "rast"]PAR	0.0341962	0.0249287	1.372	0.1722	
data[, "pH"]	0.0554412	0.0756072	0.733	0.4645	
data[, "KARB"]	0.0021102	0.0030110	0.701	0.4845	
data[, "GLINA"]	0.0045161	0.0029453	1.533	0.1273	
data[, "P_AL"]	-0.0004554	0.0002289	-1.989	0.0485	*
data[, "T"]	-0.0021098	0.0030219	-0.698	0.4861	
data[, "OS"]	0.0091965	0.0085183	1.080	0.2820	
x.cent:data[, "rast"]KOR	-0.2150803	0.0979151	-2.197	0.0296	*
x.cent:data[, "rast"]PAR	-0.0968065	0.0999334	-0.969	0.3342	

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.1305 on 152 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.3487, Adjusted R-squared: 0.3016

F-statistic: 7.399 on 11 and 152 DF, p-value: 4.464e-10

```
> anova(mod_m0, mod_m1)
```

Analysis of Variance Table

Model 1: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"]

Model 2: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] + data[,
 "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[, "P_AL"] +
 data[, "T"] + data[, "OS"]

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	160	2.8819				
2	154	2.6704	6	0.21145	2.0324	0.06455 .

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Priloga J - 3: Baker - metoda M3

Call:

```
lm(formula = log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] +  
  data[, "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[,  
  "P_AL"] + data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"])
```

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-0.33824	-0.08277	-0.00416	0.10147	0.35741

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	0.4928076	0.4777776	1.031	0.30396	
x.cent	0.2848410	0.1329555	2.142	0.03376	*
data[, "rast"]KOR	-0.1549804	0.0246003	-6.300	3.05e-09	***
data[, "rast"]PAR	0.0336803	0.0246780	1.365	0.17434	
data[, "pH"]	0.0374779	0.0705195	0.531	0.59588	
data[, "KARB"]	0.0029352	0.0028437	1.032	0.30363	
data[, "GLINA"]	0.0053562	0.0027055	1.980	0.04954	*
data[, "P_AL"]	-0.0004393	0.0002274	-1.932	0.05522	.
data[, "T"]	-0.0021043	0.0029914	-0.703	0.48284	
data[, "OS"]	0.0094127	0.0085998	1.095	0.27545	
x.cent:data[, "rast"]KOR	-0.4791489	0.1675632	-2.860	0.00484	**
x.cent:data[, "rast"]PAR	-0.2399596	0.1666061	-1.440	0.15184	

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.1292 on 152 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.361, Adjusted R-squared: 0.3148

F-statistic: 7.807 on 11 and 152 DF, p-value: 1.22e-10

```
> anova(mod_m0, mod_m1)
```

Analysis of Variance Table

Model 1: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent * data[, "rast"]

Model 2: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] + data[,
 "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[, "P_AL"] +
 data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"]

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	158	2.7509				
2	152	2.5388	6	0.21202	2.1156	0.0546 .

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Priloga J - 4: Baker - metoda M4

Call:

```
lm(formula = log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] +  
    data[, "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[,  
    "P_AL"] + data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"])
```

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-0.32215	-0.08508	-0.00830	0.09599	0.35404

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	0.4667828	0.4826864	0.967	0.3351	
x.cent	0.1877023	0.0961687	1.952	0.0528	.
data[, "rast"]KOR	-0.1542674	0.0247782	-6.226	4.45e-09	***
data[, "rast"]PAR	0.0331752	0.0248779	1.334	0.1844	
data[, "pH"]	0.0421367	0.0718404	0.587	0.5584	
data[, "KARB"]	0.0019475	0.0030955	0.629	0.5302	
data[, "GLINA"]	0.0051432	0.0027238	1.888	0.0609	.
data[, "P_AL"]	-0.0004618	0.0002298	-2.010	0.0462	*
data[, "T"]	-0.0018623	0.0030193	-0.617	0.5383	
data[, "OS"]	0.0092980	0.0085081	1.093	0.2762	
x.cent:data[, "rast"]KOR	-0.2654229	0.1184399	-2.241	0.0265	*
x.cent:data[, "rast"]PAR	-0.1174225	0.1209143	-0.971	0.3330	

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.1303 on 152 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.3503, Adjusted R-squared: 0.3033

F-statistic: 7.451 on 11 and 152 DF, p-value: 3.786e-10

```
> anova(mod_m0, mod_m1)
```

Analysis of Variance Table

Model 1: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"]

Model 2: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] + data[,
 "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[, "P_AL"] +
 data[, "T"] + data[, "OS"]

Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)		
1	160	2.8838					
2	154	2.6671	6	0.21671	2.0855	0.05796	.

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

PRILOGA K

Dopolnjeni izhodiščni regresijski model za svinec

Priloga K - 1: Svinec - metoda M1

Call:

```
lm(formula = log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] +  
    data[, "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[,  
    "P_AL"] + data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"])
```

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-1.5019	-0.2537	0.0076	0.1768	1.2395

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	0.4948072	1.5221776	0.325	0.74558	
x.cent	0.6077149	0.1638137	3.710	0.00029	***
data[, "rast"]KOR	0.0939211	0.0721167	1.302	0.19477	
data[, "rast"]PAR	-0.8830663	0.0724927	-12.181	< 2e-16	***
data[, "pH"]	-0.1412798	0.2289032	-0.617	0.53802	
data[, "KARB"]	0.0089422	0.0089944	0.994	0.32171	
data[, "GLINA"]	0.0019254	0.0079307	0.243	0.80851	
data[, "P_AL"]	0.0001962	0.0006542	0.300	0.76464	
data[, "T"]	-0.0085219	0.0088171	-0.967	0.33532	
data[, "OS"]	-0.0084784	0.0246692	-0.344	0.73156	
x.cent:data[, "rast"]KOR	0.1268577	0.2088023	0.608	0.54439	
x.cent:data[, "rast"]PAR	-0.5189278	0.2165999	-2.396	0.01780	*

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.3795 on 152 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.641, Adjusted R-squared: 0.615

F-statistic: 24.68 on 11 and 152 DF, p-value: < 2.2e-16

```
> anova(mod_m0, mod_m1)
```

Analysis of Variance Table

Model 1: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent * data[, "rast"]

Model 2: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] + data[,
 "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[, "P_AL"] +
 data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"]

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	158	22.491				
2	152	21.891	6	0.59953	0.6938	0.655

Priloga K - 2: Svinec - metoda M2

Call:

```
lm(formula = log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] +  
  data[, "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[,  
  "P_AL"] + data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"])
```

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-1.47107	-0.23901	0.01531	0.19166	1.22701

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	-0.1013467	1.5518610	-0.065	0.94802	
x.cent	0.5631044	0.1394604	4.038	8.53e-05	***
data[, "rast"]KOR	0.0974756	0.0715033	1.363	0.17483	
data[, "rast"]PAR	-0.8832959	0.0718532	-12.293	< 2e-16	***
data[, "pH"]	-0.0652582	0.2323872	-0.281	0.77923	
data[, "KARB"]	0.0104721	0.0086328	1.213	0.22699	
data[, "GLINA"]	0.0043801	0.0077702	0.564	0.57378	
data[, "P_AL"]	0.0003709	0.0006540	0.567	0.57149	
data[, "T"]	-0.0112350	0.0088179	-1.274	0.20457	
data[, "OS"]	0.0052817	0.0246414	0.214	0.83057	
x.cent:data[, "rast"]KOR	0.0618679	0.1794884	0.345	0.73080	
x.cent:data[, "rast"]PAR	-0.4930793	0.1864956	-2.644	0.00905	**

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.3763 on 152 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.6471, Adjusted R-squared: 0.6216

F-statistic: 25.34 on 11 and 152 DF, p-value: < 2.2e-16

```
> anova(mod_m0, mod_m1)
```

Analysis of Variance Table

Model 1: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent * data[, "rast"]

Model 2: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] + data[,
 "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[, "P_AL"] +
 data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"]

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	158	22.120				
2	152	21.521	6	0.59933	0.7055	0.6456

PRILOGA L

Dopolnjeni izhodiščni regresijski model za cink

Priloga L - 1: Cink - metoda M1

Call:

```
lm(formula = log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] +  
  data[, "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[,  
  "P_AL"] + data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"])
```

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-0.71559	-0.09388	0.00571	0.07786	0.59834

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	2.5919568	0.6636070	3.906	0.000141	***
x.cent	0.4437943	0.0668615	6.638	5.30e-10	***
data[, "rast"]KOR	-0.2426122	0.0310271	-7.819	8.24e-13	***
data[, "rast"]PAR	-0.4763124	0.0311923	-15.270	< 2e-16	***
data[, "pH"]	-0.1248567	0.1006774	-1.240	0.216825	
data[, "KARB"]	0.0058750	0.0040344	1.456	0.147392	
data[, "GLINA"]	0.0029490	0.0035218	0.837	0.403703	
data[, "P_AL"]	-0.0005411	0.0002798	-1.934	0.054959	.
data[, "T"]	-0.0018737	0.0037826	-0.495	0.621076	
data[, "OS"]	0.0043867	0.0106575	0.412	0.681208	
x.cent:data[, "rast"]KOR	-0.0689785	0.0815132	-0.846	0.398758	
x.cent:data[, "rast"]PAR	-0.3217557	0.0840847	-3.827	0.000189	***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.1633 on 152 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.7064, Adjusted R-squared: 0.6852

F-statistic: 33.25 on 11 and 152 DF, p-value: < 2.2e-16

```
> anova(mod_m0, mod_m1)
```

Analysis of Variance Table

Model 1: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent * data[, "rast"]

Model 2: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] + data[,
 "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[, "P_AL"] +
 data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"]

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	158	4.2845				
2	152	4.0516	6	0.23294	1.4565	0.1969

Priloga L - 2: Cink - metoda M2

Call:

```
lm(formula = log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] +  
    data[, "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[,  
    "P_AL"] + data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"])
```

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-0.71808	-0.08877	-0.00114	0.07630	0.59502

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	2.2308175	0.6881891	3.242	0.001461	**
x.cent	0.3596578	0.0532134	6.759	2.79e-10	***
data[, "rast"]KOR	-0.2387744	0.0310315	-7.695	1.67e-12	***
data[, "rast"]PAR	-0.4766790	0.0311754	-15.290	< 2e-16	***
data[, "pH"]	-0.0640335	0.1052370	-0.608	0.543784	
data[, "KARB"]	0.0046126	0.0041267	1.118	0.265432	
data[, "GLINA"]	0.0035180	0.0034895	1.008	0.314980	
data[, "P_AL"]	-0.0005979	0.0002793	-2.140	0.033918	*
data[, "T"]	-0.0050081	0.0038361	-1.306	0.193690	
data[, "OS"]	0.0124684	0.0106196	1.174	0.242193	
x.cent:data[, "rast"]KOR	-0.0584153	0.0629896	-0.927	0.355200	
x.cent:data[, "rast"]PAR	-0.2428007	0.0654195	-3.711	0.000289	***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.1632 on 152 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.7065, Adjusted R-squared: 0.6853

F-statistic: 33.26 on 11 and 152 DF, p-value: < 2.2e-16

```
> anova(mod_m0, mod_m1)
```

Analysis of Variance Table

Model 1: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent * data[, "rast"]

Model 2: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] + data[,
 "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[, "P_AL"] +
 data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"]

Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)		
1	158	4.4101					
2	152	4.0504	6	0.35972	2.2498	0.04146	*

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Priloga L - 3: Cink - metoda M3

Call:

```
lm(formula = log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] +  
  data[, "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[,  
  "P_AL"] + data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"])
```

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-0.70949	-0.08659	-0.00123	0.08856	0.70173

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	1.6787350	0.7641674	2.197	0.02955	*
x.cent	0.3198283	0.0515128	6.209	4.86e-09	***
data[, "rast"]KOR	-0.2457159	0.0318308	-7.719	1.45e-12	***
data[, "rast"]PAR	-0.4814293	0.0319790	-15.055	< 2e-16	***
data[, "pH"]	-0.0099271	0.1148079	-0.086	0.93121	
data[, "KARB"]	0.0071454	0.0040933	1.746	0.08289	.
data[, "GLINA"]	0.0057875	0.0035130	1.647	0.10153	
data[, "P_AL"]	-0.0004681	0.0002881	-1.625	0.10629	
data[, "T"]	0.0003655	0.0038800	0.094	0.92506	
data[, "OS"]	0.0027971	0.0109668	0.255	0.79903	
x.cent:data[, "rast"]KOR	-0.0392452	0.0616229	-0.637	0.52517	
x.cent:data[, "rast"]PAR	-0.2038577	0.0625257	-3.260	0.00137	**

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.1675 on 152 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.6909, Adjusted R-squared: 0.6685

F-statistic: 30.88 on 11 and 152 DF, p-value: < 2.2e-16

```
> anova(mod_m0, mod_m1)
```

Analysis of Variance Table

Model 1: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent * data[, "rast"]

Model 2: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] + data[,
 "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[, "P_AL"] +
 data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"]

Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)	
1	158	4.5366				
2	152	4.2662	6	0.27049	1.6062	0.149

Priloga L - 4: Cink - metoda M4

Call:

```
lm(formula = log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] +  
  data[, "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[,  
  "P_AL"] + data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"])
```

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-0.67573	-0.08431	0.00446	0.08495	0.66307

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	0.5044241	0.8032712	0.628	0.53097	
x.cent	0.3517173	0.0480414	7.321	1.33e-11	***
data[, "rast"]KOR	-0.2437284	0.0303859	-8.021	2.61e-13	***
data[, "rast"]PAR	-0.4788438	0.0305309	-15.684	< 2e-16	***
data[, "pH"]	0.1781199	0.1218954	1.461	0.14601	
data[, "KARB"]	0.0000921	0.0043558	0.021	0.98316	
data[, "GLINA"]	0.0031542	0.0034202	0.922	0.35787	
data[, "P_AL"]	-0.0004555	0.0002749	-1.657	0.09959	.
data[, "T"]	-0.0010240	0.0037016	-0.277	0.78243	
data[, "OS"]	0.0055208	0.0104208	0.530	0.59703	
x.cent:data[, "rast"]KOR	-0.0264596	0.0529043	-0.500	0.61770	
x.cent:data[, "rast"]PAR	-0.2045840	0.0538615	-3.798	0.00021	***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.1599 on 152 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.7183, Adjusted R-squared: 0.698

F-statistic: 35.24 on 11 and 152 DF, p-value: < 2.2e-16

```
> anova(mod_m0, mod_m1)
```

Analysis of Variance Table

Model 1: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent * data[, "rast"]

Model 2: log10(data[, kovina_ras]) ~ x.cent + data[, "rast"] + data[,
 "pH"] + data[, "KARB"] + data[, "GLINA"] + data[, "P_AL"] +
 data[, "T"] + data[, "OS"] + x.cent:data[, "rast"]

Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)		
1	158	4.1863					
2	152	3.8871	6	0.29912	1.9494	0.07636	.

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1