

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

Petra ŠTREKELJ

PRIVZEM KOVIN IN SELENA V TATARSKI AJDI
(*Fagopyrum tataricum* Gaertn.) IN NJENA VLOGA
PRI FITOREMEDIACIJI TAL

DOKTORSKA DISERTACIJA

Ljubljana, 2015

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

Petra ŠTREKELJ

PRIVZEM KOVIN IN SELENA V TATARSKI AJDI (*Fagopyrum tataricum* Gaertn.) IN NJENA VLOGA PRI FITOREMEDIACIJI TAL

DOKTORSKA DISERTACIJA

UPTAKE OF METALS AND SELENIUM IN TARTARY BUCKWHEAT (*Fagopyrum tataricum* Gaertn.) AND ITS ROLE IN THE SOIL REMEDIATION

DOCTORAL DISSERTATION

Ljubljana, 2015

Doktorska disertacija je zaključek Interdisciplinarnega doktorskega študija Varstvo okolja. Opravljala sem jo na Katedri za genetiko, biotehnologijo, statistiko in žlahtnjenje rastlin Oddelka za agronomijo na Biotehniški fakulteti, Univerze v Ljubljani. Kemijske analize so bile opravljene na Institutu Jožef Stefan, ter Centru za pedologijo in varstvo okolja Oddelka za agronomijo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Na podlagi Statuta Univerze v Ljubljani ter po sklepu Senata Biotehniške fakultete in sklepa Komisije za doktorski študij z dne 21.9.2011 je bilo potrjeno, da kandidatka izpolnjuje pogoje za opravljanje doktorata znanosti na Interdisciplinarnem doktorskem študiju Varstvo okolja. Za mentorico je bila imenovana prof. dr. Vekoslava Stibilj, za somentorja pa prof. dr. Ivan Kreft.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednica: prof. dr. Alenka Gaberščik
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za biologijo

Članica: doc. dr. Metka Suhadolc
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Članica: doc. dr. Andreja Urbanek Krajnc
Univerza v Mariboru, Fakulteta za kmetijstvo in biosistemske vede,
Katedra za botaniko in fiziologijo rastlin

Datum zagovora: 22.5.2015

Podpisana 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.

Petra ŠTREKELJ

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Dd
DK UDK 633.12:631.453:546.3/.9(043.3)
KG tatarska ajda/*Fagopyrum tataricum*/selen/potencialno toksične kovine/privzem/
prehrana ljudi/fitoremediacija tal
AV ŠTREKELJ, Petra, prof. kem. in biol.
SA STIBILJ, Vekoslava (mentorica)/KREFT, Ivan (somentor)
KZ SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Interdisciplinarni doktorski študij Varstvo
okolja
LI 2015
IN PRIVZEM KOVIN IN SELENA V TATARSKI AJDI (*Fagopyrum tataricum*
Gaertn.) IN NJENA VLOGA PRI FITOREMEDIACIJI TAL
TD Doktorska disertacija
OP XV, 105, [43] str., 30 pregl., 31 sl., 40 pril., 198 vir.
IJ sl
JI sl/en
AI Taljenje in predelovanje Pb v Žerjavu v Zgornji Mežiški dolini je prispevalo k stoletnemu
(1896-1989) onesnaževanju tal s Cd, Zn, Pb in As. Pridelovanje hrane na onesnaženem
območju predstavlja tveganje za vnos potencialno toksičnih kovin (PTK) v
prehranjevalno verigo, zato smo raziskali, ali so zrna ajde, gojene v onesnaženih vrtnih
tleh iz Mežice, primerna za prehrano, in ali foliarno tretiranje ajde z 10 mg (SeVI)/l
zmanjša privzem PTK v rastlini. Vsebnost Cd, Zn, Pb, Cu v tleh smo po razklopu talnih
vzorcev z zlatotopko določili z metodo atomske absorpcijske spektroskopije (AAS),
vsebnost Se in As v tleh pa smo določili z instrumentalno nedestruktivno metodo k_0 -
INAA. Vsebnost Cd, Zn, Pb, Cu, As in Se v ajdi smo po kislinskem razklopu v
mikrovalovni napravi določili z masnim spektrometrom z induktivno sklopljeno plazmo
(ICP-MS). V vrtnih tleh iz Mežice so kritične imisijske vrednosti za Cd, Zn in Pb in
mejna vrednost za As presežene. Moka iz zrnja ajde, gojene v Mežici, zaradi preseženega
maksimalnega sprejemljivega dnevnega vnosa Cd ni primerna za prehrano. Zanimalo nas
je tudi, ali gnojenje obdelovalnih površin s fermentacijskim ostankom (FO) vpliva na
povečanje vsebnosti Cd in Zn v tleh in rastlinah. Vsebnost Cd, Zn, Pb, Cu, As in Se v tleh
in rastlinah smo določili z enakimi metodami kot pri vzorcih iz Mežice. Enkratni
maksimalno dovoljeni odmerek izbranega FO ne poveča vsebnosti Cd in Zn v tleh in
rastlinah. Vsebnost kovin v tleh in rastlinah se je značilno povečala, ko smo maksimalno
zakonsko določenemu odmerku FO umetno dodali 1000-kratno koncentracijo Zn in Cd (v
vodni raztopini), pri 10-kratnem in 100-kratnem povečanju kovin v FO pa vpliva ni bilo.
Za optimalen razvoj potrebujejo rastline ravnovesje elementov v tkivih. Preučili smo
učinek namakanja semen v raztopinah Se, Cd, Zn in Pb na rast in na privzem izbranih
kovin v kalicah. Vsebnost Se v ekstraktih kalic smo določili s hidridno tehniko atomske
fluorescenčne spektrometrije (HG-AFS). Rezultati raziskave kažejo, da je privzem selena
v kalice ajde pri selenatu večji kot pri selenitu. Dodajanje selena vpliva na biomaso kalic
in omili negativen učinek UV sevanja. Namakanje semen v 10 mg Se(VI)/l zavira
privzem Cd v Cd kalicah tatarske ajde in poveča privzem Cd v Cd-Pb kalicah tatarske
ajde, na privzem Zn pa selen pa nima vpliva. Pri Pb kalicah je dodajanje Se zmanjšalo
privzem Pb pri obeh vrstah ajde, pri Cd-Pb kalicah pa je bil ob dodatku 10 mg Se(VI)/l
privzem Pb večji. Dodajanje Se ni imelo učinka na privzem Cu in Zn.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dd
DC UDK 633.12:631.453:546.3/.9(043.3)
CX tartary buckwheat/*Fagopyrum tataricum*/selenium/potentially toxic metals/
uptake/nutrition/soil pyhtoremediation
AU ŠTREKELJ, Petra
AA STIBILJ, Vekoslava (supervisor)/KREFT, Ivan (co-supervisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
PB University of Ljubljana, Biotechnical faculty, Interdisciplinary Doctoral Programme
in Environmental Protection
PY 2015
TI UPTAKE OF METALS AND SELENIUM IN TARTARY BUCKWHEAT
(*Fagopyrum tataricum* Gaertn.) AND ITS ROLE IN THE SOIL REMEDIATION
DT Doctoral Dissertation
NO XV, 105, [43] p., 30 tab., 31 fig., 40 ann., 198 ref.
LA sl
AI sl/en
AB Pb mining activities in Žerjav in the Upper Mežica Valley resulted in a century-long (1896-1989) process of environmental pollution from Cd, Zn, Pb and As. Growing food in the polluted area represents a risk for the introduction of potentially toxic metals (PTM) in the food chain, so we explored whether the seeds of Tartary buckwheat grown in polluted soil from the garden of Mežica valley is appropriate for human consumption, and whether foliar treatment of buckwheat with 10 mg Se(VI)/l reduces the uptake of the PTM in plant. The content of metals in the soil was measured after digestion with aqua regia. Concentrations of Cd, Zn, Pb, Cu, As and Se in soil extracts were determined by atomic absorption spectrometry (AAS). Concentration of Cd, Zn, Pb, Cu, As and Se in plant parts of Tartary and common buckwheat were determined after acidic digestion in a microwave oven by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The results confirm that soils from Mežica exceed the critical immission values for Cd, Zn and Pb and the limit value for As. Flour of Tartary and common buckwheat grain grown in Mežica is not suitable for human consumption as the concentration of Cd exceeds the allowable maximum daily intake. In addition, we were interested in determining whether the fertilization of fields with the biogass fermentation residue (BR) has any impact on the concentration of Zn and Cd in soil and plants. Results show that the maximal allowed dose of selected BR does not increase concentration of Cd and Zn in soil and plant. In treatments with 1000x higher metal levels than in original BR, significantly higer Zn and Cd concentrations in plants and soil were found. However 10x and 100x increases of Pb and Zn have no effect. The impact of seed soaking in solution of Se, Cd, Zn and Pb on growth and uptake of selected metals in sprouts was also studied. Concentration of Cd, Zn, Pb, Cu and Se in sprouts was analyzed after acidic digestion in a microwave oven by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The results confirm that Se uptake is more effective in the form of selenate in comparison to selenite. Addition of Se had an positive impact on the biomass of seedlings and mitigated the negative impact of UV radiation. Foliar treatment with 10 mg Se(VI)/L had a negative effect on the uptake of Cd in Cd sprouts of Tartary buckwheat. It has no effect on the uptake of Zn. In Pb sprouts the addition of Se lowered the uptake of Pb in both buckwheat species studied.

KAZALO VSEBINE

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VIII
KAZALO SLIK	X
KAZALO PRILOG	XII
SIMBOLI IN OKRAJŠAVE	XV
1 UVOD	1
1.1 NAMEN IN CILJI RAZISKAVE	2
1.2 RAZISKOVALNE HIPOTEZE	3
2 PREGLED OBJAV	4
2.1 BIODOSTOPNOST KOVIN	4
2.2 SELEN	8
2.3 POTENCIALNO TOKSIČNE KOVINE	9
2.3.1 Kadmij	9
2.3.2 Svinec	10
2.3.3 Cink	11
2.3.4 Baker	12
2.3.5 Arzen	12
2.4 ANTROPOGENI VIRI KOVIN	13
2.5 INTERAKCIJE MED KOVINAMI	16
2.6 MEHANIZMI, S KATERIMI SE RASTLINE VARUJEJO PRED TOKSIČNIMI UČINKI PTK IN UČINEK SELENA NA DETOKSIFIKACIJO	17
2.7 FITOREMEDIACIJA	19
3 MATERIALI IN METODE	22
3.1 TALNI VZORCI	22
3.1.1 Vzorčenje tal	22
3.1.2 Priprava vzorcev tal	22
3.1.3 Osnovna pedološka analiza tal	22
3.1.4 Analize vsebnosti PTK v talnih vzorcih	24
3.2 GOJENJE IN VZORČENJE TATARSKE IN NAVADNE AJDE	25
3.2.1 Gojenje kalic tatarske ajde iz semen, namakanih z raztopinama natrijevega selenata oz. natrijevega selenita	25
3.2.2 Gojenje kalic navadne in tatarske ajde iz semen namakanih v raztopinah (Se/Zn/Cd; Se/Pb/Cd; Se/Zn/Cu)	26
3.2.3 Gojenje navadne in tatarske ajde v vrtnih tleh iz Mežice s preseženimi kritičnimi imisijskimi vrednostmi Cd, Pb in Zn	28
3.2.4 Gojenje tatarske ajde v tleh, tretiranih s fermentacijskim ostankom	29
3.3 DOLOČANJE SELENA IN KOVIN V RASTLINSKIH VZORCIH	30
3.3.1 Določanje selena v kalicah tatarske ajde, tretirane z raztopinami natrijevega selenata oz. natrijevega selenita	30
3.3.2 Določanje Se, Zn, Cd, Pb, Cu in As v kalicah in rastlinskih delih navadne in tatarske ajde	31
3.3.3 Zanesljivost in pravilnost uporabljenih metod	31
3.4 OBDELAVA PODATKOV	32

3.4.1	Statistična obdelava podatkov	32
4	REZULTATI Z RAZPRAVO	33
4.1	VPLIV NAMAKANJA SEMEN TATARSKE AJDE Z RAZTOPINAMA NATRIJEVEGA SELENATA OZ. NATRIJEVEGA SELENITA NA RAST KALIC	33
4.2	UČINEK INTERAKCIJ MED KOVINAMI (Se/Zn/Cd/; Se/Pb/Cd; Se/Zn/Cu) NA PRIVZEM KOVIN V KALICE TATARSKE IN NAVADNE AJDE	37
4.2.1	Kalice, tretirane s kombinacijo Se/Zn/Cd	37
4.2.2	Kalice, tretirane s kombinacijo Se/Pb/Cd	40
4.2.3	Kalice tretirane v kombinaciji Se/Zn/Cu	43
4.3	PRIVZEM Cd, Zn, Se, Cu, Pb IN As V NAVADNI IN TATARSKI AJDI, KI STA BILI GOJENI V VRTNIH TLEH IZ MEŽICE, S PRESEŽENIMI KRITIČNIMI IMISIJSKIMI VREDNOSTMI Cd, Zn IN Pb	45
4.3.1	Privzem selena v ajdo, ki je gojena v tleh iz Mežice	46
4.3.2	Privzem kadmija v ajdo, ki je gojena v tleh iz Mežice	48
4.3.3	Privzem svinca v ajdo, ki je gojena v tleh iz Mežice	50
4.3.4	Privzem cinka v ajdo, ki je gojena v tleh iz Mežice	52
4.3.5	Privzem bakra v ajdo, ki je gojena v tleh iz Mežice	53
4.3.6	Privzem arzena v ajdo, ki je gojena v tleh iz Mežice	54
4.4	PRIVZEM Se, Zn IN Cd V TATARSKO AJDO IZ TAL GNOJENIH S FERMENTACIJSKIM OSTANKOM	56
4.4.1	Privzem selena v ajdo iz tal gnojenih s fermentacijskim ostankom	58
4.4.2	Privzem kadmija v ajdo iz tal gnojenih s fermentacijskim ostankom	59
4.4.3	Privzem cinka v ajdo iz tal gnojenih s fermentacijskim ostankom	61
4.5	PRIMERJAVA VREDNOSTI KOVIN V NADZEMNIH DELIH TATARSKE IN NAVADNE AJDE Z ARBITRARNO DOLOČENIMI MEJAMI ZA AKUMULATORJE/HIPERAKUMULATORJE	64
4.6	OCENA TRANSLOKACIJE IN BIOAKUMULACIJE Cd, Zn, Se, Pb, Cu IN As PRI AJDI, GOJENI V TLEH IZ MEŽICE	67
4.7	OCENA TRANSLOKACIJE IN BIOAKUMULACIJE Cd IN Zn V TATARSKI AJDI GOJENI V BELI KRAJINI V TLEH TRETIRANIH S FERMENTACIJSKIM OSTANKOM IN TLEH IZ MEŽICE	70
4.8	OCENA DNEVNega VNOSA Cd, Zn, Pb, Cu, Se IN As V PREHRANO	72
5	ZAKLJUČKI	76
5.1	VPLIV SELENA IN SVETLOBNIH RAZMER NA KALITEV IN RAZVOJ KALIC TATARSKE IN NAVADNE AJDE	76
5.2	MEDSEBOJNI VPLIV KOVIN NA PRIVZEM KOVIN V KALICE TATARSKE IN NAVADNE AJDE	76
5.3	PRIMERJAVA MED NAVADNO IN TATARSKO AJDO, KI STA BILI GOJENI V VRTNIH TLEH IZ MEŽICE S PRESEŽENIMI KRITIČNIMI IMISIJSKIMI VREDNOSTMI Cd, Pb IN Zn	77
5.4	PRIVZEM Zn IN Cd V TATARSKO AJDO, GOJENO V NJIVSKIH TLEH V BELI KRAJINI, TRETIRANIH S FERMENTACIJSKIM OSTANKOM	78
6	POVZETEK (SUMMARY)	80
6.1	POVZETEK	80
6.2	SUMMARY	84

7

**VIRI
ZAHVALA
PRILOGE**

90

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (1996)	2
Preglednica 2: Antropogeni viri potencialno toksičnih kovin (Ross, 1994).....	14
Preglednica 3: Vnos kovin v tla s hlevskim gnojem in gnojevko v Sloveniji za leto 2010	15
Preglednica 4: Vnos kovin v tla z mineralnimi gnojili v letu 2013.....	16
Preglednica 5: Toksičnost PTK za rastline in ljudi (Vamerali in sod., 2010)	20
Preglednica 6: Meteorološki podatki za leto 2011-Novo mesto (Meteorološki letopis, 2011).....	28
Preglednica 7: Dodajanje Zn in Cd v fermentacijski ostanek (teoretične vrednosti)	30
Preglednica 8: Primerjava suhe mase 100 kalic tatarske in navadne ajde, ki rastejo na svetlobi brez UV sevanja.....	34
Preglednica 9: Koncentracija selena v kalicah tatarske ajde in podatkov iz literature za navadno ajdo, tretiranih z različnimi koncentracijami natrijevega selenata (Se(VI)) oz. natrijevega selenita (Se(IV)), in izpostavljenih dnevni svetlobni brez UV sevanja	36
Preglednica 10: Osnovne pedološke analize	46
Preglednica 11: Primerjava vsebnosti elementov v tleh dobljenih z dvema metodama (zlatotopko in k_0 -INAA metodo)	46
Preglednica 12: Vsebnost Se v posameznih delih tatarske in navadne ajde.....	47
Preglednica 13: Koncentracija ekstraktibilnega Pb v onesnaženih tleh iz Mežice in podatki iz literature za onesnažena tla s področja vojašnice (Tamura, 2005).....	51
Preglednica 14: Osnovne pedološke analize	57
Preglednica 15: Mejne vrednosti parametrov za uvrstitev digestata v kakovostni razred (Uredba o predelavi ..., 2013)	57
Preglednica 16: Dodajanje Cd v fermentacijski ostanek (teoretične in izmerjene vrednosti).....	60
Preglednica 17: Dodajanje Zn v fermentacijski ostanek (teoretične in izmerjene vrednosti).....	62
Preglednica 18: Porazdelitev Zn in Cd glede na globino tal	57
Preglednica 19: Arbitrarno določene meje za privzem kovin v nadzemne dele rastlin (Baker in Brooks, 1989; Boyd, 2007)	65
Preglednica 20: Primerjava vsebnosti kovin v nadzemnih delih tatarske in navadne ajde z arbitrarno določenimi mejami za akumulatorje/hiperakumulatorje	66
Preglednica 21: Vrednosti BAF za tatarsko in navadno ajdo	67
Preglednica 22: Vrednosti TF za tatarsko in navadno ajdo	68
Preglednica 23: Vrednosti BCF za tatarsko in navadno ajdo	69

Preglednica 24: Primerjava vrednosti TF in BAF za Zn, Cd in Pb pri tatarski in navadni ajdi ter oljni ogrščici	69
Preglednica 25: Vrednosti BAF (Cd) za tatarsko ajdo, tretirano s fermentacijskim ostankom, ter tatarsko in navadno ajdo iz onesnaženih vrtnih tal iz Mežice.....	71
Preglednica 26: Vrednosti TF (Cd) za tatarsko ajdo, tretirano s fermentacijskim ostankom, ter tatarsko in navadno ajdo iz onesnaženih vrtnih tal iz Mežice.....	71
Preglednica 27: Vrednosti BAF (Zn) za tatarsko ajdo, tretirano s fermentacijskim ostankom, ter tatarsko in navadno ajdo iz onesnaženih vrtnih tal iz Mežice.....	72
Preglednica 28: Vrednosti TF (Zn) za tatarsko ajdo, tretirano s fermentacijskim ostankom, ter tatarsko in navadno ajdo iz onesnaženih vrtnih tal iz Mežice.....	72
Preglednica 29: Ocena dnevnega vnosa Cd, Zn, Pb, Cu, Se in As pri odraslih osebah z jedilno porcijo moke	74
Preglednica 30: Mejna vrednost Cd in Pb v zrnju	75

KAZALO SLIK

Slika 1: Mobilnost kovin v odvisnosti od pH tal (Kabata-Pendias, 2011: 51)	6
Slika 2: Privzem kovin v rastlino v odvisnosti od koncentracije v talni raztopini (Kabata-Pendias, 2011: 102)	7
Slika 3: Gojenje kalic tatarske ajde pri različnih svetlobnih razmerah	26
Slika 4: Gojenje kalic tatarske in navadne ajde	28
Slika 5: Gojenje tatarske in navadne ajde v loncih, napolnjenih s tlemi iz Mežice	29
Slika 6: Gojenje tatarske ajde tretirane s FO	30
Slika 7: Suha masa kalic tatarske ajde, ki so bile predhodno obravnavane z različnimi koncentracijami natrijevega selenata (Se(VI)) oz. natrijevega selenita (Se(IV)), in so bile izpostavljene različnim svetlobnim razmeram.	34
Slika 8: Vsebnost selena ($\mu\text{g Se/g s.s.}$) v kalicah tatarske ajde, ki so bile tretirane z različnimi koncentracijami natrijevega selenata (Se(VI)) oz. natrijevega selenita (Se(IV)), in so bile izpostavljene različnim svetlobnim razmeram.....	35
Slika 9: Suha masa kontrolnih kalic, Zn kalic, Cd kalic in Zn-Cd kalic tatarske in navadne ajde	38
Slika 10: Vsebnost Se v kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cd kalicah in Zn-Cd kalicah tatarske in navadne ajde	38
Slika 11: Vsebnost Zn v kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cd kalicah in Zn-Cd kalicah tatarske in navadne ajde	39
Slika 12: Vsebnost Cd v kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cd kalicah in Zn-Cd kalicah tatarske in navadne ajde	40
Slika 13: Suha masa kontrolnih kalic, Pb kalic, Cd kalic in Cd-Pb kalic tatarske in navadne ajde	41
Slika 14: Vsebnost Se v kontrolnih kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah in Cd-Pb kalicah tatarske in navadne ajde	41
Slika 15: Vsebnost Pb v kontrolnih kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah in Cd-Pb kalicah tatarske in navadne ajde	42
Slika 16: Vsebnost Cd v kontrolnih kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah in Cd-Pb kalicah tatarske in navadne ajde	42
Slika 17: Suha masa kontrolnih kalic, Zn kalic, Cu kalic in Zn-Cu kalic tatarske in navadne ajde	43
Slika 18: Vsebnost Se v kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah in Zn-Cu kalicah tatarske in navadne ajde	44
Slika 19: Vsebnost Zn v kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah in Zn-Cu kalicah tatarske in navadne ajde	44
Slika 20: Vsebnost Cu v kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah in Zn-Cu kalicah tatarske in navadne ajde	45

Slika 21: Suha masa rastlinskih delov tatarske in navadne ajde.....	47
Slika 22: Vsebnost Se v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde.....	48
Slika 23: Vsebnost Cd v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde	49
Slika 24: Vsebnost Pb v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde	50
Slika 25: Vsebnost Zn v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde.	52
Slika 26: Vsebnost Cu v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde	54
Slika 27: Vsebnost As v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde.	55
Slika 28: Suha masa rastlinskih delov tatarske ajde, ki je rastla v tleh, tretiranih s fermentacijskim ostankom	58
Slika 29: Vsebnost Se v rastlinskih delih tatarske ajde, tretirane s fermentacijskim ostankom	59
Slika 30: Vsebnost Cd v rastlinskih delih tatarske ajde, tretirane s fermentacijskim ostankom	61
Slika 31: Vsebnost Zn v rastlinskih delih tatarske ajde, tretirane s fermentacijskim ostankom	63

KAZALO PRILOG

PRILOGA A: Zanesljivost in pravilnost metod ICP-MS in k_0 -INNA smo zagotovili in kontrolirali z uporabo navedenih standardnih referenčnih materialov

PRILOGA B: Značilnosti razlik v suhi masi 100 kalic tatarske ajde, katerih zrnje je bilo tretirano z različnimi koncentracijami raztopin natrijevega selenata oz. natrijevega selenita, in so bile izpostavljene različnim svetlobnim razmeram (tveganje: ****: $p<0,0001$; ***: $p<0,001$; **: $p<0,01$; *: $p<0,05$; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA C: Značilnosti razlik v suhi masi selenatnih oz. selenitnih kalic tatarske ajde, ki so bile izpostavljene različnim svetlobnim razmeram (tveganje: ****: $p<0,0001$; ***: $p<0,001$; **: $p<0,01$; *: $p<0,05$; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA D: Značilnosti razlik v vsebnosti selena v kalicah tatarske ajde, katerih zrnje je bilo tretirano z različnimi koncentracijami raztopin natrijevega selenata oz. natrijevega selenita, in so bile izpostavljene različnim svetlobnim razmeram (tveganje: ****: $p<0,0001$; ***: $p<0,001$; **: $p<0,01$; *: $p<0,05$; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA E: Značilnosti razlik v vsebnosti selena med selenatnimi oz. selenitnimi kalicami, ki so bile izpostavljene različnim svetlobnim razmeram (tveganje: ****: $p<0,0001$; ***: $p<0,001$; **: $p<0,01$; *: $p<0,05$; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA F: Značilnosti razlik v suhi masi kalic tatarske in navadne ajde, in sicer pri kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah, Zn-Cu kalicah, Zn-Cd kalicah in Cd-Pb kalicah (tveganje: ****: $p<0,0001$; ***: $p<0,001$; **: $p<0,01$; *: $p<0,05$; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA G: Značilnosti razlik v vsebnosti Cu pri tatarski in navadni ajdi, in sicer pri kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah, Zn-Cu kalicah, Zn-Cd kalicah in Cd-Pb kalicah (tveganje: ****: $p<0,0001$; ***: $p<0,001$; **: $p<0,01$; *: $p<0,05$; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA H: Značilnosti razlik v vsebnosti Zn pri tatarski in navadni ajdi, in sicer pri kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah, Zn-Cu kalicah, Zn-Cd kalicah in Cd-Pb kalicah (tveganje: ****: $p<0,0001$; ***: $p<0,001$; **: $p<0,01$; *: $p<0,05$; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA I: Značilnosti razlik v vsebnosti Se pri tatarski in navadni ajdi, in sicer pri kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah, Zn-Cu kalicah, Zn-Cd kalicah in Cd-Pb kalicah (tveganje: ****: $p<0,0001$; ***: $p<0,001$; **: $p<0,01$; *: $p<0,05$; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA J: Značilnosti razlik v vsebnosti Cd pri tatarski in navadni ajdi, in sicer pri kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah, Zn-Cu kalicah, Zn-Cd kalicah in Cd-Pb kalicah (tveganje: ****: $p<0,0001$; ***: $p<0,001$; **: $p<0,01$; *: $p<0,05$; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA K: Značilnosti razlik v vsebnosti Pb pri tatarski in navadni ajdi, in sicer pri kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah, Zn-Cu kalicah, Zn-Cd kalicah in Cd-Pb kalicah (tveganje: ****: $p<0,0001$; ***: $p<0,001$; **: $p<0,01$; *: $p<0,05$; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA L: Značilnosti razlik v suhi masi kalic in vsebnosti Se in Zn med tatarsko in navadno ajdo, in sicer pri kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah, Pb kalicah, Cd

kalicah, Zn-Cu kalicah, Zn-Cd kalicah in Cd-Pb kalicah (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA M: Značilnosti razlik v vsebnosti Cu,Cd in Pb med tatarsko in navadno ajdo, in sicer pri kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah, Zn-Cu kalicah, Zn-Cd kalicah in Cd-Pb kalicah (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA N: Značilnosti razlik v suhi masi rastlinskih delov tatarske in navadne ajde (K-korenine; S-stebla; ZL-zeleni listi; SL-senescenčni listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA O: Značilnosti razlik v vsebnosti Se v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde (K-korenine; S-stebla; ZL-zeleni listi; SL-senescenčni listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA P: Značilnosti razlik v vsebnosti Zn v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde (K-korenine; S-stebla; ZL-zeleni listi; SL-senescenčni listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA Q: Značilnosti razlik v vsebnosti Cu v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde (K-korenine; S-stebla; ZL-zeleni listi; SL-senescenčni listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA R: Značilnosti razlik v vsebnosti Cd v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde (K-korenine; S-stebla; ZL-zeleni listi; SL-senescenčni listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA S: Značilnosti razlik v vsebnosti Pb v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde (K-korenine; S-stebla; ZL-zeleni listi; SL-senescenčni listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA T: Značilnosti razlik v suhi masi in vsebnosti Se, Zn in Cu v rastlinskih delih med tatarsko in navadno ajdo (K-korenine; S-stebla; ZL-zeleni listi; SL-senescenčni listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA U: Značilnosti razlik v suhi masi in vsebnosti Cd, Pb in As v rastlinskih delih med tatarsko in navadno ajdo (K-korenine; S-stebla; ZL-zeleni listi; SL-senescenčni listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA V: Značilnost razlik v celokupni koncentraciji Zn in Cd v tleh glede na globino tal (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA W: Značilnost razlik v suhi masi posameznih delov tatarske ajde (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA X: Značilnost razlik v suhi masi posameznih delov tatarske ajde (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA Y: Značilnost razlik v vsebnosti Se v različnih delih tatarske ajde (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA Z: Značilnost razlik v vsebnosti Se v različnih delih tatarske ajde (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA AA: Značilnost razlik v vsebnosti Se v različnih delih tatarske ajde znotraj posameznih obravnavanj (K-korenine; S-stebla; L-listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA BB: Značilnost razlik v vsebnosti Se v različnih delih tatarske ajde znotraj posameznih obravnavanj (K-korenine; S-stebla; L-listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA CC: Značilnost razlik v vsebnosti Cd v različnih delih tatarske ajde med različnimi obravnavanji (K-korenine; S-stebla; L-listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA DD: Značilnost razlik v vsebnosti Cd v različnih delih tatarske ajde med različnimi obravnavanji (K-korenine; S-stebla; L-listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA EE: Značilnost razlik v vsebnosti Cd v različnih delih tatarske ajde znotraj posameznih obravnavanj (K-korenine; S-stebla; L-listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA FF: Značilnost razlik v vsebnosti Cd v različnih delih tatarske ajde znotraj posameznih obravnavanj (K-korenine; S-stebla; L-listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA GG: Značilnost razlik v vsebnosti Zn v različnih delih tatarske ajde med različnimi obravnavanji (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA HH: Značilnost razlik v vsebnosti Zn v različnih delih tatarske ajde med različnimi obravnavanji (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA II: Značilnost razlik v vsebnosti Zn v različnih delih tatarske ajde znotraj posameznih obravnavanj (K-korenine; S-stebla; L-listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA JJ: Značilnost razlik v vsebnosti Zn v različnih delih tatarske ajde znotraj posameznih obravnavanj (K-korenine; S-stebla; L-listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA KK: Masa 100 kalic (g s.s.) in vsebnost selena ($\mu\text{g/g}$) v kalicah tatarske ajde pri različnih svetlobnih razmerah (n=4)

PRILOGA LL: Masa 50 kalic (g s.s.) in vsebnost selena, kadmija, cinka, svinca in bakra ($\mu\text{g/g}$) v kalicah tatarske in navadne ajde v različnih kombinacijah raztopin za namakanje semen (n=4)

PRILOGA MM: Masa različnih delov tatarske in navadne ajde, ki je rastla v tleh iz Mežice (g s.s.) in vsebnost selena, kadmija, bakra, svinca cinka in arzena (mg/kg) (n=4)

PRILOGA NN: Masa različnih delov tatarske ajde, ki je bila tretirana s fermentacijskim ostankom (g s.s.) in vsebnost selena,

SIMBOLI IN OKRAJŠAVE

PTK	potencialno toksične kovine (Lobnik in sod., 2010)
AAS	atomska absorpcijska spektroskopija
ICP-MS	induktivno sklopljena plazma z masnospektrometrično detekcijo
HG-AFS	hidridna tehnika atomske fluorescenčne spektrometrije
BAF	bioakumulacijski faktor
BCF	biokoncentracijski faktor
TF	translokacijski faktor
As	arzen
Cd	kadmij
Cu	baker
Pb	svinec
Se	selen
Zn	cink
c	koncentracija
s.s.	suha snov
TAT	tatarska ajda
NAV	navadna ajda
Se(VI)	natrijev selenat
Se(IV)	natrijev selenit
Se 0	tretiranje z vodo
Se 1	tretiranje z 10 mgSe/l
Zn kalice	kalice semen, ki so bila namakana v razt. 25 mg Zn/l
Cd kalice	kalice semen, ki so bila namakana v razt. 0,5 mg Cd/l
Pb kalice	kalice semen, ki so bila namakana v razt. 5 mg Pb/l
Cu kalice	kalice semen, ki so bila namakana v razt. 25 mg Cu/l
Zn/Cd kalice	kalice semen, ki so bila namakana v razt. 25 mg Zn/l in 0,5 mg Cd/l
Pb/Cd kalice	kalice semen, ki so bila namakana v razt. 5 mgPb/l in 0,5 mg Cd/l
Zn/Cu kalice	kalice semen, ki so bila namakana v razt. 25 mg Zn/l in 25 mg Cu/l
Zn/Se kalice	kalice semen, ki so bila namakana v razt. 25 mg Zn/l in 10 mg Se(VI)/l
Cd/Se kalice	kalice semen, ki so bila namakana v razt. 0,5 mg Cd/l in 10 mg Se(VI)/l
Pb/Se kalice	kalice semen, ki so bila namakana v razt. 5 mg Pb/l in 10 mg Se(VI)/l
Cu/Se kalice	kalice semen, ki so bila namakana v razt. 25 mg Cu/l in 10 mg Se(VI)/l
Zn/Cd/Se kalice	kalice semen, ki so bila namakana v razt. 25 mg Zn/l, 0,5 mg Cd/l in 10 mg Se(VI)/l
Pb/Cd/Se kalice	kalice semen, ki so bila namakana v razt. 5 mgPb/l, 0,5 mg Cd/l in 10 mg Se(VI)/l
Zn/Cu/Se kalice	kalice semen, ki so bila namakana v razt. 25 mg Zn/l, 25 mg Cu/l in 10 mg Se(VI)/l
NPK	mineralno gnojilo-dušik, fosfor, kalij
FO	fermentacijski ostanek
FO + 10 x Zn, Cd	fermentacijski ostanek z 10-kratnim dodatkom Zn in Cd
FO + 100 x Zn, Cd	fermentacijski ostanek s 100-kratnim dodatkom Zn in Cd
FO + 1000 x Zn, Cd	fermentacijski ostanek s 1000-kratnim dodatkom Zn in Cd

1 UVOD

Onesnaževanje okolja je neposredno ali posredno vnašanje snovi ali energije v zrak, vodo ali tla ali povzročanje odpadkov in je posledica človekove dejavnosti, ki lahko škoduje okolju ali človekovemu zdravju ali posega v lastninsko pravico tako, da poškoduje ali uniči predmet lastninske pravice ali posega v njen uživanje ali v pravico do rabe okolja (Zakon o varstvu ..., 2004).

Tla v okolici Žerjava v Zgornji Mežiški dolini so zaradi dolgoletnega delovanja talilnice in predelovanice Pb in Zn (1896-1990) onesnažena s prekomernimi koncentracijami Zn, Cd in Pb (Fugaš in sod., 1984; Ribarič in sod., 2002). Elementi, kot sta Cu in Zn so do določene mere esencialni in pomemben del ekosistemov, njihova prekomerna akumulacija pa je za rastline, živali in človeka škodljiva (Raskin in Ensley, 2000). Kovine ostajajo v zgornjih slojih tal dolgo časa, zato onesnažena tla tudi po prenehanju onesnaževanja ostanejo vir potencialno toksičnih kovin (PTK) za človeka, saj lahko zaidejo v njegovo prehranjevalno verigo, poleg tega pa prašenje finih delcev privede do njihovega vdihovanja ali usedanja v bivalnih prostorih. S PTK degradirana tla zato predstavljajo velik okoljski in gospodarski problem.

Države po svetu so sprejele zakonodaje s področja onesnaževanja in varstva tal, vendar se dovoljene vrednosti škodljivih snovi v tleh med seboj razlikujejo. V Sloveniji področje PTK v tleh obravnava Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (1996) (Preglednica 1). Na osnovi ekotoksikoloških študij, ocen tveganja za rastline, živali, ljudi, pitno vodo in druge dele okolja so definirane različne vrednosti za imisije v tleh:

- **Mejna imisijska vrednost** je gostota posamezne nevarne snovi v tleh, ki pomeni takšno obremenitev tal, da so zagotavljene življenske razmere za rastline in živali, in pri kateri se kakovost podtalnice ter rodovitnost tal ne poslabšujeta. Pri tej vrednosti so učinki ali vplivi snovi na zdravje človeka ali okolje še sprejemljivi.
- **Opozorilna imisijska vrednost** je gostota posamezne nevarne snovi v tleh, ki pri določenih vrstah rabe tal pomeni verjetnost, da bo prišlo do škodljivih učinkov in vplivov na človekovo zdravje in okolje.
- **Kritična imisijska vrednost** je gostota posamezne nevarne snovi v tleh, pri kateri zaradi škodljivih učinkov ali vplivov na človeka in okolje onesnažena tla niso primerna za pridelavo rastlin, namenjenih prehrani ljudi ali živali, ter za zadrževanje ali filtriranje vode.

Preglednica 1: Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uredba ..., 1996)

Table 1: Regulation of limit, warning and critical emission values of hazardous substances in soil (Uredba ..., 1996)

Kovine ekstrahirane z zlatotopko (razen Cr ⁶⁺)	Mejna vrednost (mg kg ⁻¹ suhih tal)	Opozorilna vrednost (mg kg ⁻¹ suhih tal)	Kritična vrednost (mg kg ⁻¹ suhih tal)
Cd in njegove spojine	1	2	12
Cu in njegove spojine	60	100	300
Ni in njegove spojine	50	70	210
Pb in njegove spojine	85	100	530
Zn in njegove spojine	200	300	720
Celotni Cr	100	150	380
Šestivalentni Cr ⁶⁺	/	/	25
Hg in njegove spojine	0,8	2	10
Co in njegove spojine	20	50	240
Mo in njegove spojine	10	40	200
As in njegove spojine	20	30	55

Glede na našo zakonodajo so v Sloveniji s potencialno toksičnimi kovinami onesnažena tla na območju Jesenic, kjer so povečane vsebnosti kadmija, cinka, železa in arzena, onesnažena so območja ob vpadnicah, kjer so zaradi izpušnih plinov povečane vsebnosti svinca in kadmija, Mežiška dolina, kjer so tla onesnažena s cinkom, kadmijem in svincem (Zupan in sod., 2008), in Celjska kotlina, kjer je preko 4000 ha zemljišč (koncentracije so večje od opozorilne vrednosti) onesnaženih s kadmijem, preko 4750 ha zemljišč je onesnaženih s svincem in več kot 6000 ha površin onesnaženih s cinkom (Grčman in sod., 2013).

1.1 NAMEN IN CILJI RAZISKAVE

- Kalitev semen je ena izmed najbolj občutljivih faz v rasti rastline, zato smo žeeli preučiti vpliv dodajanja selena v obliki natrijevega selenata oz. natrijevega selenita na rast kalic tatarske ajde v temi, na svetlobi z zmanjšanim UV sevanjem in na svetlobi z UV sevanjem.
- Potencialno toksične kovine (PTK) lahko zavirajo rast korenin in nadzemnih delov rastlin, kar vpliva na moteno preskrbo rastlin z vodo in mineralnimi hranili. Žeeli smo preučiti, ali namakanje semen tatarske in navadne ajde v raztopinah soli ZnSO₄, CuSO₄, CdSO₄ in Pb(NO₃)₂ pri izbranih koncentracijah vpliva na rast in razvoj kalic, ter ali obstajajo interakcije med ioni Zn, Cu, Cd in Pb. V literaturi avtorji navajajo, da ima selen antagonističen vpliv na privzem PTK, zato smo v raztopine za namakanje dodali natrijev selenat in žeeli ugotoviti njegov učinek na privzem Cd, Cu, Pb in Zn v kalicah.
- Vpliv selena na privzem izbranih kovin smo hoteli preučiti tudi v odraslih rastlinah tatarske in navadne ajde, ki so bile gojene v različnih tleh (dolgoletno onesnažena tla v Mežici in tla gnojena s fermentacijskim ostankom).
- Pridelovanje hrane na območju dolgotrajno onesnaženih tal iz Mežice lahko predstavlja tveganje za zdravje ljudi. Preučili smo, ali je moka iz zrnja tatarske in navadne ajde, gojene v tleh s preseženimi kritičnimi imisijskimi vrednostmi Cd, Pb in Zn, primerna za uporabo v prehranske namene.

- Zanimalo nas je, ali gnojenje obdelovalnih površin z izbranim FO v enkratnem maksimalno dovoljenem odmerku, glede na mejno vrednost letnega vnosa dušika iz živinskih gnojil (Uredba o spremembah ..., 2013), vpliva na povečanje vsebnosti Zn in Cd v tleh in rastlinah, in kakšen je vpliv foliarnega tretiranja z 10 mg Se(VI)/l na privzem Zn in Cd v tatarsko ajdo.

1.2 RAZISKOVALNE HIPOTEZE

HIPOTEZA 1

Tretiranje semen v raztopini natrijevega selenata oz. natrijevega selenita vpliva na biomaso kalic (1.1) in varuje kalice pred škodljivimi učinki UV sevanja (1.2). Koncentracija selena v kalicah je odvisna od oblike dodanega selena (1.3).

HIPOTEZA 2

- 2.1: Interakcija med Zn in Cd je lahko sinergistična ali antagonistična.
- 2.2: Pb zviša privzem Cd v kalice.
- 2.3: Zn zniža privzem Cu v kalice.
- 2.4: Dodajanje Se vpliva na znižan privzem Cd, Zn, Pb in Cu v kalicah.
- 2.5: Kalice tatarske ajde sprejmejo več Cd, Zn, Pb in Cu kot kalice navadne ajde.

HIPOTEZA 3

Tatarska in navadna ajda akumulirata kovine v dele, ki niso primerni za prehrano (stebla, listi, luske).

HIPOTEZA 4

Najmanj kovin se akumulira v zrnju, zato so semena tatarske in navadne ajde, gojene v izbranih onesnaženih tleh v Mežiški dolini, primerna za uporabo v prehranske namene.

HIPOTEZA 5

V tatarski ajdi pričakujemo večji potencial za vezavo Cd, Zn, Pb, Cu in As v tkiva kot pri navadni ajdi, in sicer zaradi večjih koncentracij ustreznih kelatov, ki nase vežejo toksične kovine.

HIPOTEZA 6

Dodatek selena zmanjšuje privzem Cd, Zn, Pb, Cu in As v tkiva tatarske in navadne ajde.

HIPOTEZA 7

Dodatek enkratnega maksimalno dovoljenega odmerka fermentacijskega ostanka v tla ne vpliva na povečano koncentracijo Zn in Cd v tleh in tatarski ajdi.

2 PREGLED OBJAV

Previsoke koncentracije Pb, Cd in Cu imajo lahko škodljiv učinek na rast in razvoj rastlin. Škodljivost potencialno toksičnih kovin (PTK) je posledica tega, da njihovi ioni nadomeščajo ione na aktivnih mestih v encimih organizmov, zaradi česar ti encimi prenehajo delovati, kar privede do blokiranja funkcionalnih skupin biološko pomembnih molekul in do poškodb membran. Posledica tega sta zmanjšan sprejem mineralnih hranil in zmanjšana rast, pogosto pa tudi nespecifična znamenja, kot so razbarvanja (kloroze, nekroze). PTK lahko motijo tudi elektronski transport pri procesih dihanja in fotosinteze. Nekaterih PTK, na primer svinca in kadmija rastline ne potrebujejo, če pa so v talni raztopini prisotne, jih lahko vseeno asimilirajo (Kabata-Pendias, 2011).

2.1 BIODOSTOPNOST KOVIN

Bolj kot skupna vsebnost kovin v tleh, na sprejem kovin v rastlino vpliva njihova biodostopnost, ta pa je odvisna od številnih procesov v tleh (Levy in sod., 1992):

- **Ionska izmenjava** je reverzibilna elektrostatična vezava in izmenjava kationov na negativno nabitih površinah talnih koloidov: mineralov gline in humusa. Kationska izmenjevalna kapaciteta organske snovi tal in večine glin je odvisna od pH.
- **Specifična adsorpcija** je vezava PTK na izmenjalna mesta na površini glinenih mineralov, humusa. Vežejo se specifično v naslednjem zaporedju: Cd < Zn < Cu < Pb. Specifična adsorpcija je močno odvisna od pH.
- **Obarjanje** je proces, s katerim se PTK oborijo iz talne raztopine v obliki trdne faze kot fosfati, karbonati, sulfati ali hidroksidi. Na barjanje vpliva pH talne raztopine in je manjše v kislih tleh.
- **Nastanek koordinacijskih, kompleksnih spojin:** PTK v talni raztopini tvorijo koordinacijske spojine tako z organskimi kot anorganskimi ligandi. Do 99% vseh kovin v talni raztopini je lahko prisotnih v obliki koordinacijskih spojin. Organski ligandi so lahko citronska ali oksalna kislina ali pa bolj kompleksne snovi kot so na primer fulvo in huminske kisline. Najpomembnejša anorganska liganda sta hidroksidni in kloridni ion. V talni raztopini je npr. svinec le v manjšem delu prisoten v ionski obliki Pb^{2+} , mnogo pogosteje pa v obliki koordinacijskih (in hidratiranih) spojin $Pb(OH)^+$ in $PbCl^+$. PTK v koordinacijskih spojinah imajo drugačne vezavne sposobnosti kot proste PTK.
- **Prodiranje v kristalne strukture** alumosilikatnih glinenih mineralov, kjer pride do izomorfne izmenjave s silicijem in aluminijem.
- **Biološka imobilizacija in mobilizacija:** Imobilizacija PTK pomeni akumulacijo kovin iz tal v rastline. Mobilizacija je prehajanje PTK iz rastlin po prehrambenih nivojih in verigah.

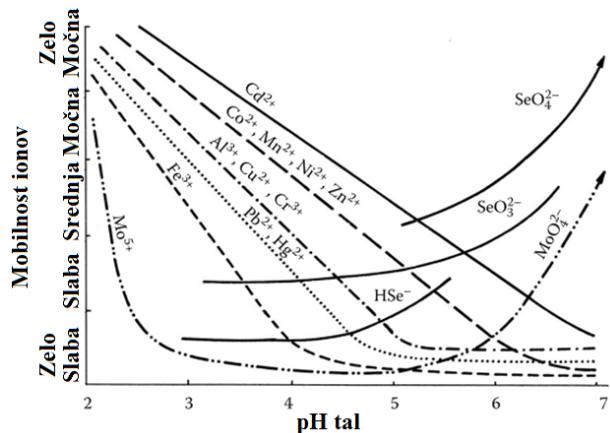
Na obseg procesov v tleh pa vplivajo lastnosti tal (Rieuwerts in sod., 1998; Leštan, 2002):

- **pH tal** je najpomembnejši dejavnik, ki vpliva na koncentracijo topnih in s tem rastlinam dostopnih, v talni raztopini prisotnih PTK. Topnost PTK je pri nizkih pH vrednostih talne raztopine večja. Pri nizkem pH talne raztopine je koncentracija protonov (H^+) večja, zato H^+ ioni močno konkurirajo in izpodrivajo katione PTK iz tistih vezavnih mest talnih koloidov, ki sicer niso odvisna od pH. Rieuwerts in sod., 1998, navajajo, da se v kislih razmerah zaradi procesov sorpcije, ki prevladajo nad procesi obarjanja, koncentracija PTK v talni raztopini zmanjša in da v alkalnih razmerah poteka nasproten proces, da je specifična adsorpcija prav tako odvisna od pH tal in lahko nevtralen pH pri nastanku koordinacijskih spojin povzroči dodatno imobilizacijo PTK, proces nastajanja koordinacijskih spojin pa je manjši v kislih tleh.
- **Delež organske snovi v tleh** vpliva na obseg kationske izmenjave PTK in specifične adsorpcije PTK. Organska snov ima veliko sposobnost adsorpcije zaradi močno izraženega negativnega naboja in velike disperznosti. Kadar je delež vsebnosti organske snovi v tleh velik, se PTK večinoma akumulirajo v zgornjih talnih horizontih. Poleg tega tvorijo PTK z raztopljeno organsko snovjo v tleh koordinacijske spojine, le-te, raztopljene v talni raztopni, pa omogočajo izpiranje PTK iz tal.
- **Tekstura tal** vpliva na razporeditev PTK med frakcije peska, melja in gline v tleh (in s tem dostopnost PTK), in sicer v naslednjem prednostnem zaporedju: glina > melj > pesek. Na splošno velja, da se PTK večinoma zadržujejo v frakcijah finejših talnih delcev, kot je glina (< 2 μm), ki imajo zaradi svoje majhnosti večjo specifično površino, s katero lahko PTK reagirajo.
- **Delež gline v tleh:** Glineni minerali omogočajo sorpcijo kovin zaradi elektrostatične kationske izmenjave in specifične adsorpcije. Ti mehanizmi so pri različnih glinah različni, v glavnem pa neodvisni od pH talne raztopine. Rieuwerts in sod., 1998, ugotavljajo, da je glina poleg organske snovi glavni dejavnik, ki vpliva na adsorpcijo svinca v tleh.
- **Železovi in manganovi oksidi** lahko zmanjšajo koncentracijo PTK v talni raztopini tako, da s kovinami tvorijo netopne oborine, in s specifično adsorpcijo kovin. Afiniteta oksidov za specifično sorpcijo posameznih kovin je različna. Manganovi oksidi imajo v primerjavi z železovimi močnejšo afiniteto do svinca, do cinka pa imajo tako železovi kot manganovi oksidi približno enako afiniteto.
- **Ostali kationi in anioni v talni raztopini** lahko, kadar so v tleh prisotni v večjih koncentracijah, vplivajo na večje tekmovanje za vezna mesta v trdnih fazah tal, ki so na voljo za ionsko izmenjavo ali specifično adsorpcijo. To lahko vodi do večjih koncentracij PTK v talni raztopini. Med nekaterimi kationi se zaradi podobnih kemičnih lastnosti pojavlja antagonizem, na primer kompeticija med kationi kalcija in svinca; kompeticija med bakrom, železom, manganom in na drugi strani cinkom, tudi kadmij je znan antagonist cinku. Koncentracija tako organskih kot anorganskih anionov v talni raztopini lahko pomembno vpliva na topnost PTK v tleh, tvorijo se kompleksne in stabilne spojine s težkimi kovinami, nastanejo npr.

slabo topne soli med anioni fosfatov, anioni sulfatov in kationi svinca, kar vpliva na zmanjšanje količine svinca prisotnega v talni raztopini.

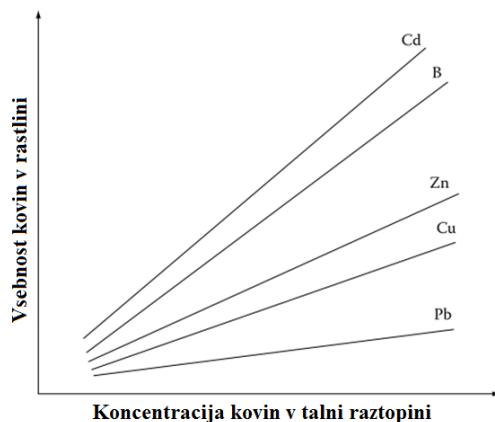
- **Redoks potencial (Eh)** predstavlja težnjo tal in drugih sistemov po sprejemanju ali oddajanju elektronov, kar ustvarja razliko potencialov in s tem omogoči prenos elektronov. Velja, da je delež vodotopnih specij kovin v talni raztopini večji v tleh, nasičenih z vodo in z nizkimi vrednostmi redoks potenciala. Redoks skrajšano pomeni oksidacijsko-reduktijske reakcije, pri katerih tok elektronov poteka z reducenta k oksidantu. Visok redoks potencial lahko zasledimo v suhih, zračnih tleh, mokra in z organsko snovo bogata tla pa se nagibajo k nizkemu redoks potencialu (Evans, 1989).
- **Kationska izmenjevalna kapaciteta (CEC)** je najbolj odvisna od količine in vrste glinenih mineralov, organske snovi ter železovih in manganovih oksidov. V splošnem velja, da tla z večjo CEC sprejmejo večje količine PTK (Adriano, 1986).

Biodostopnost in mobilnost kovin sta v splošnem večji v kislem okolju. Cink, baker, kadmij in nekaj manj svinec so veliko bolj topni v pH območju 4-5, kot v pH območju 5-7 (Slika 1) (Adriano, 2001; Kabata-Pendias, 2011; Zupan in sod., 2008).



Slika 1: Mobilnost kovin v odvisnosti od pH tal (Kabata-Pendias, 2011: 51)

Figure 1: Schematic trends in the mobility of metals as influenced by soil pH (Data for light mineral soil) (Kabata-Pendias, 2011: 51)



Slika 2: Privzem kovin v rastlino v odvisnosti od koncentracije v talni raztopini (Kabata-Pendias, 2011: 102)
Figure 2: Trace element uptake by plants as a function of their concentrations in nutrient solutions (Kabata-Pendias, 2011: 102)

Na privzem kovin v rastlino vpliva tudi mobilnost elementov. Med mobilne elemente uvrščamo N, K, Mg, P, Cl, Na, Zn, Mo, Cd, med slabo mobilne pa Ca, S, Fe, B, Cu in Pb (Taiz in Zeiger, 2010). Mobilne elemente rastlina premešča glede na potrebe. Koncentracije nemobilnih elementov zaradi stalnega nalaganja naraščajo v starejših listih (večinoma so v starejših listih prisotne visoke koncentracije kovin, ki jih rastlina ne potrebuje (Fricks in sod., 2001). Velika sezonska nihanja v koncentracijah hranil so prisotna pri listopadnih rastlinah, ker rastlina pred absicizijo listov premesti mobilne elemente v deblo za spomladanski razvoj listov. Najpomembnejša elementa za fiksacijo ogljikovega dioksida in razvoj rezerv ogljikovih hidratov sta Mg in K. Njuna koncentracija se pred absicizijo listov običajno zmanjša (Ericsson in Kähr, 1995). Čeprav rastline Cd in Zn bolj ali manj enakomerno kopijo v svoja tkiva, je spomladi privzem počasnejši od rasti rastline, v senescenci pa ne prihaja več do velikih sprememb v biomasi, zato koncentracija kovin v rastlini naraste (Rains, 1971). Z odpadanjem starih listov se rastlina znebi vsaj dela nakopičenih kovin (Ernst in sod., 1992). Privzem Ca v rastlino je v glavnem pasiven in narašča skozi vso sezono. Podobno narašča tudi koncentracija Cu in Cr, ki sta razmeroma nemobilna ter večinoma vezana na organsko snov ali na železove in manganove okside (Berti in sod., 1998). Pb je razmeroma nemobilen element, ki se pogosto veže na organsko snov ali pa na železove in manganove okside (Berti in sod., 1998). Večinoma ostaja vezan v koreninah, njegove koncentracije v starih listih pa ostajajo vse leto konstantne (Ernst in sod., 1992).

Na privzem kovin vplivajo prehranski status in rastiščne razmere rastline ter obseg njenega koreninskega sistema (Alloway, 1990; Witting, 1993). Rastlina lahko s svojimi potrebami glede na razvojni stadij in vrsto vpliva na topnost in mobilnost elementov. Nekatere rastline lahko sproščajo specifične kovinske kelate ali reducirajoče spojine v rizosfero, da povečajo absorpcijo Fe in Zn, kadar je dostopnost teh mikrohranil nizka (Marschner, 1995), ali pa znižajo pH (Adriano, 2001). Akumulatorske rastline lahko z znižanjem pH (ekskrecija organskih kislin ali H⁺) aktivno mobilizirajo kovine v rizosfernih tleh (Greger, 1999), izogibanje privzemu kovin oz. njegovo omejevanje pri rastlinah izključevalcih pa je lahko povezano z inducirano celično smrtjo epidermalnih celic korenin (Delisle in sod., 2001).

Prisotnost gliv omogoča večji privzem P (Smith in Read, 1997), S, Ni, Cu, K in Ca (Turnau in Mesjasz-Przybylowicz, 2003).

S pomočjo bioloških in kemijskih procesov se lahko spremeni koncentracija PTK v tleh, kar lahko vpliva na mikrobiološko aktivnost v njih in tako spremeni nekatere ključne naravne procese (Ghosh in Singh, 2005; Lasat, 2000; Raskin, Smith in Salt, 1997). Od talnih mikroorganizmov je odvisna dostopnost hranil rastlini. Glive so aktivne v širokem pH območju, aktivnost bakterij in aktinomicet pa je večja pri večjem pH (Suhadolc, 2006). V kislih tleh je inhibirana rast številnih talnih organizmov, vključno z bakterijami in deževniki, prav tako so nekateri procesi, ki so odvisni od talnih organizmov manj intenzivni (npr. vezava N, razgradnja in mineralizacija organskih ostankov ter s tem sproščanje in kroženje hranil) (Leštan, 2002).

Visoke koncentracije PTK imajo škodljiv učinek na rast in razvoj rastlin. V nasprotju z organskimi snovmi jih ne moremo razkrojiti (Ghosh in Singh, 2005; Lasat, 2000; Raskin, Smith in Salt, 1997).

Človek in drugi organizmi so PTK izpostavljeni preko vode, zraka ali prsti. V človeka prehajajo z inhalacijo preko dihalnega sistema, z adsorpcijo skozi kožo in z ingestijo skozi prebavni trakt. V rastlinah se lahko pojavi visok delež PTK, ki s prehranjevanjem preidejo v človeka.

2.2 SELEN

Selen je v sledovih naravno prisoten v tleh in dosega različne koncentracije (od 0,1 do 8000 mg/kg). Antropogena izvora selena sta taljenje rude in izgorevanje fosilnih goriv. V povprečju tla vsebujejo od 0,05 do 0,94 mgSe/kg (Kabata-Pendias in Pendias, 1984; Adriano, 2001).

Selen je esencialen element za živali in ljudi, nekatere alge ga potrebujejo za rast in razvoj, esencialnost pri višjih rastlinah pa ni potrjena (Terry in sod., 2000). Najpomembnejši vir selena pri ljudeh je hrana. Meja med esencialnostjo in toksičnostjo pri selenu je zelo ozka. Zgornja meja varnega dnevnega vnosa znaša 50-200 µg Se/dan (Trace ..., 1996). Pri kultiviranem gojenju poljščin ni zaznati vidnih sprememb zaradi toksičnosti selena (bela klorozra), ker rastline ne kažejo znakov poškodb, dokler koncentracija Se v tkivih ne doseže vsaj 300 mg/kg (Rosenfeld in Beath, 1964).

Selen je glavna komponenta glutation peroksidaze, encima, ki proste radikale pretvorí v perokside in te naprej v vodo in kisik (Adriano, 2001). Deluje kot antioksidant, ki zmanjša oksidativni stres v kloroplastih rastlin pri povečanem UV sevanju (Xue in Hartikainen, 2000; Seppänen in sod., 2003); s tem je povezano zniževanje biomase pridelka pri navadni ajdi (Breznik in sodelavci, 2005). Aktivnost glutation peroksidaze v rastlini raste z višanjem koncentracije selena (Kabata-Pendias, 2011).

Mobilnost in biodostopnost selena sta odvisni od njegove kemijske oblike. Selenat je rastlinam lažje dostopen od selenita ali organskih oblik (npr. SeMet) (Kabata-Pendias, 2011; Zayed in sod., 1998). Razlog za manjši prenos selenita v poganjke je njegova hitra

pretvorba v organske oblike selena (selenometionin), ki ostanejo v koreninah. Privzem selenata je aktiven (Peterson in sod., 1981) in poteka preko istih vezavnih mest v koreninah kot privzem sulfata (Leggett in Epstein, 1956), privzem selenita pa je pasiven (Peterson in sod., 1981). Nekatere študije so pokazale, da je selenit bolj toksičen od selenata, kar pripisujejo hitrejši pretvorbi selenita v selenoaminokisline in naprej v proteine, kjer Se nadomesti S, kar privede do motenj v katalitičnih reakcijah (Terry in sod., 2000). Wu in sod. (1988) in Wu (1998) pa poročajo o večji toksičnosti selenata v primerjavi s selenitom, ki zaradi lažje biodostopnosti povzroči inhibicijo rasti trstikaste bilnice.

Rastline sprejmejo v svoja tkiva le 1% celotnegaa selena iz tal (Gissel-Nielsen, 1998). Dostopnost je odvisna tudi od vrste rastline, rastne faze in od lastnosti tal. Rastlinam je selen bolj dostopen v tleh, nasičenih z vodo in z večjim pH. Zaradi takšnega trenda je pri gojenju krme za živino dodajanje selena v bazična tla bolj tvegano kot dodajanje v kisla tla, saj lahko neopazno pride do povečanja koncentracije selena v rastlinah in s tem do zastrupitve živali (Adriano, 2001). Apnenje poveča akumulacijo selena v rastline (Kabata-Pendias, 2011).

V večini primerov koncentracija selena v rastlini narašča linearno s koncentracijo selena v tleh (Kabata-Pendias, 2011; Adriano, 2001). Koncentracija selena v rastlini pada s starostjo rastline (Adriano, 2001).

Pri foliarnem škropljenju rastlin s selenom je v primerjavi z dodajanjem selena v tla privzem selena v rastline učinkovitejši. Tako se izognemo številnim dejavnikom v tleh, ki bi motili privzem selena v rastline (Adriano, 2001).

Rastline glede na sposobnost akumulacije Se razdelimo v tri skupine (Terry in sod., 2000):

- neakumulirajoče rastline, ki vsebujejo manj kot 25 mg Se/kg suhe snovi (v tej skupini je večina rastlin);
- indikatorske rastline, ki kopičijo do 1000 mg Se/kg suhe snovi (rastline iz rodu *Aster*, *Brassica juncea*);
- akumulirajoče rastline, ki kopičijo in tolerirajo do 4000 mg Se/kg suhe snovi (rastline iz rodu *Astragalus*, *Stanleya*, *Neptunia*).

Akumulatorske rastline s posebnimi procesi izključijo aktivne Se aminokisline in s tem preprečijo njihovo vključitev v proteine in poškodbe rastlinskih funkcij. Izključitev Se proteinov je osnova za tolerantnost akumulatorskih rastlin na povečane koncentracije selena (Terry in sod., 2000).

2.3 POTENCIJALNO TOKSIČNE KOVINE

2.3.1 Kadmij

Do onesnaževanja tal s kadmijem prihaja v bližini talilnic cinka, svinca in bakra. Vir kadmija je tudi premog. V kmetijskih tleh so glavni vir kadmija fosfatna gnojila ter organsko gnojenje s komposti in blati iz čistilnih naprav (Kabata-Pendias, 2011). Regulatorna meja Cd na kmetijskih zemljiščih je 100 mg/kg tal (Salt in sod., 1998).

Kadmij je potencialno kancerogen element in eden izmed najbolj toksičnih elementov za rastline, živali in ljudi. Akumulira se predvsem v žitih, pa tudi v solati, špinači, zeleni in zelju. Kadmij se v telesu zaradi počasnega odstranjevanja zadržuje tudi po več desetletij (Baird, 2003). Za rastline je neesencialen element.

V primerjavi s Pb, Cu in Zn je Cd najbolj mobilen, zato ga rastline v svoja tkiva lažje prevzamejo (Kabata-Pendias, 2011). Zaradi visoke mobilnosti se pogosto akumulira v dokaj visokih koncentracijah, ki pa za same rastline še niso škodljive, zato lahko v prehrano ljudi neopazno preidejo velike količine Cd (Kabata-Pendias, 2011). Maksimalen sprejemljiv dnevni vnos (maximum tolerable daily intake) Cd je 57-72 µg/dan na osebo (Trace ..., 1996).

Kadmij se akumulira v zgornjih plasteh tal, kjer se veže predvsem na seskviokside. Pri manjših pH iz trdne faze tal preide v talno raztopino, kjer je dostopen rastlinam, lahko pa pride tudi do izpiranja kadmija v podtalnico (Leštan, 2002).

Največ Cd akumulirajo listi in korenine, najmanj pa zrnje (Kabata-Pendias, 2011; Adriano, 2001). Koncentracija Cd v rastlini je odvisna od koncentracije Cd v tleh in raste z naraščajočo koncentracijo v rastnem mediju (Hornburg in Bümmer, 1986; Kabata-Pendias, 2011; Sillanpää in Jansson, 1992). V mladih rastlinah je privzeto Cd počasnejši od rasti rastline, v senescenci pa koncentracija kovin v rastlini naraste, saj ne prihaja več do velikih sprememb v biomasi (Rains, 1971). Tudi King in Hajjar (1990) poročata o odvisnosti koncentracije Cd v listih od njihove starosti. Na ta način rastlina odstrani kovine, ki jih ne potrebuje (Ernst in sod., 1992).

2.3.2 Svinec

Svinec je poleg kadmija in živega srebra eden izmed najpogostejših onesnažil v tleh. Njegovi antropogeni viri so rudarjenje in taljenje rude, rafinerije, depoziti v ozračju (sežigalnice, fosilna goriva in promet) in odlaganje odpadkov. V preteklosti ga je nekaj prispevalo tudi kmetijstvo zaradi uporabe fitofarmacevtskih pripravkov na osnovi Pb. Različni avtorji navajajo različne vsebnosti za Pb, in to v območju od 2 do 200 mg/kg, povprečje 10 mg/kg; vsebnosti se razlikujejo glede na rabo tal: tla na podeželju ga vsebujejo od 5 do 40 mg/kg, urbana tla od 30 do 100 mg/kg, bližina topilnic 20 do 2000 mg/kg (Alloway, 1990; Adriano, 2001).

Glavna pot za vnos svinca v človeško telo je zaužitje tal in vdihavanje s svincem bogatih prašnih delcev (vetrna erozija tal). Svinec zaužijemo tudi s hrano. Po podatkih Svetovne zdravstvene organizacije (Trace ..., 1996) je še dovoljeno zaužitje 20-282 µg Pb/dan, za nevarno pa se šteje, če zaužijemo več kot 500 µg Pb/dan. Posebno ogrožena skupina so otroci, ki 50% svinca zaužijejo neposredno z uživanjem onesnaženih tal iz onesnaženih tal in njihovo telo ga 40-50% in tudi zadrži. Odrasli zadržijo 10-50% sprejetega svinca (Leštan, 2002).

Pb je za rastline neesencialen element. Akumulira se na površini tal, kjer se pogosto veže na organsko snov ali pa na železove in manganove okside (Berti in sod., 1998). V tleh je v primerjavi z drugimi elementi najmanj mobilen in zato za rastline slabo biodostopen

(Adriano, 2001; Kabata-Pendias, 2011). Največ Pb se akumulira v koreninah (Kabata-Pendias, 2011; Wallace in Romney, 1977), v vegetativne dele rastline in zrnje pa se slabo translocira (Adriano, 2001). Rastlinam je dostopnega 0,005- 0,13% Pb v tleh (Davies, 1995). Privzem Pb v rastlino je odvisen od lastnosti tal, kot so organska snov, pH (pri manjšem pH je topnost v talni raztopini večja, zato je dostopnost rastlinam večja), ionska izmenjevalna kapaciteta, in nenazadnje tudi od vrste rastline in koreninskih izločkov (Sillanpää in sod., 1992; Davies, 1995). Transport Pb iz korenin v rastlino je po navedbah Hughes in sod. (1980) pasiven.

Kljub neesencialnosti nekateri avtorji poročajo o pozitivnih učinkih svinca v nizkih koncentracijah na rast in razvoj rastlin (Kabata-Pendias, 2011). Zaradi interakcij Pb z drugimi elementi in številnih okoljskih dejavnikov je težko določiti mejo toksičnosti za rastline. V primerjavi z drugimi elementi je njegova fitotoksičnost relativno nizka: Cd > Cu > Co ~ Ni > As ~ Cr > Zn > Mn ~ Fe ≥ Pb (Chino, 1981).

2.3.3 Cink

Po podatkih iz literature je naravna vsebnost Zn v tleh od 10 do 300 mg/kg, povprečno med 50 in 70 mg/kg (Kabata- Pendias in Pendias, 1984). K večjim koncentracijam Zn prispevajo antropogeni viri. Največ ga uporablajo v avtomobilski industriji kot antikorozisko sredstvo, v farmacevtski industriji za proizvodnjo mazil in zdravil, v kemični industriji predvsem za proizvodnjo belil, barv in v proizvodnji pločevine, v kmetijstvu pa v sredstvih za varstvo rastlin in v mineralnih gnojilih. Raziskave toksičnosti Zn in tolerantnosti rastlin so zaradi uporabe Zn gnojil in industrijske onesnaženosti nekaterih predelov izredno pomembne, ker lahko na ta način povečane koncentracije Zn preidejo v prehransko verigo živali in ljudi. Pri pridobivanju in predelavi cinka predstavlja največji problem hkratno onesnaženje s kadmijem, ki je za okolje veliko bolj obremenilno in toksično kot cink (Kabata-Pendias, 2011).

Cink je za organizme esencialen element in eden najpomembnejših elementov (Kabata-Pendias, 2011). Sprejem cinka v rastlino je odvisen predvsem od rastlinske vrste (številne rastline imajo veliko toleranco na povečane vsebosti Zn), od reakcije tal in prisotnosti antagonističnih ionov, kot so kalcij, baker, železo, fosfor in nikelj. Najbolj mobilen je v kislih (pH 4-5) mineralnih tleh, v alkalnem (pH 7-8) pa se veže na minerale glin in na organske komponente tal, s katerimi tvori topne in netopne komplekse. Topnost in dostopnost Zn je v negativni zvezi z nasičenostjo tal s kalcijevimi in fosforjevimi spojinami (Kabata-Pendias in Pendias, 1984). Prisoten je v številnih encimih, ki sodelujejo pri sintezi in razgradnji ogljikovih hidratov, lipidov, proteinov in nukleinskih kislin. V rastlinah se akumulira v kloroplastih, vakuolah in celični membrani (Tinker, 1981).

Viri navajajo srednjo do visoko mobilnost Zn (Kabata-Pendias, 2011). Največ Zn je v listih (Scheffer in sod., 1979) in endospermu, najmanj pa v koreninah in steblih. Številne raziskave kažejo, da se Zn akumulira v senescenčnih listih (Kabata-Pendias, 2011).

2.3.4 Baker

Antropogeni viri bakra so železarne in jeklarne, metalurška industrija, sredstva za zaščito lesa ter kmetijstvo zaradi uporabe fitofarmacevtskih sredstev na osnovi bakra (modra galica). Povprečne koncentracije Cu v neonesnaženih tleh so med 5 in 30 mg/kg (Ross, 1994).

Baker je za rast in razvoj rastlin esencialno mikrohranilo, koncentracija, ki jo rastline potrebujejo za normalno rast, je 5-20 mg/kg. Je gradbeni element številnim encimom, ki vplivajo na fiziologijo rastlin (fotosinteza, dihanje, produkcija semen, fiksacija N₂, odpornost na bolezni) (Adriano, 2001; Kabata-Pendias, 2011). Ima pomembno vlogo pri asimilaciji CO₂ in sintezi ATP. Je esencialna komponenta številnih proteinov, kot sta plastocianin fotosinteznega sistema in citokorm oksidaze respiratornega elektronskega transportnega sistema (Demirevska-Kepova in sod., 2004). Povečane koncentracije Cu povzročajo upočasnjeno rast in nekrozo listov (Lewis in sod., 2001). Oksidativni stres zaradi Cu povzroči motnje metabolizma in poškodbe makromolekul (Hegedus in sod., 2001).

Dostopnost bakra za rastline je manjša v tleh z visokim pH, z visoko vsebnostjo organske snovi tal in glinenih mineralov. Baker je slabo izmenljiv in ga je v talni raztopini malo. V splošnem sta cink in železo njegova antagonista in zmanjšujeta vnos bakra v rastline (Kabata-Pendias, 2011).

Mehanizmi za privzem Cu v rastlino so še vedno nejasni. V večini raziskav poročajo o aktivnem transportu Cu v rastlino, toksične koncentracije Cu pa lahko privedejo do pasivnega transporta (Kabata-Pendias, 2011). Dostopnost Cu za rastline je odvisna od številnih lastnosti tal in je manjša v tleh z visokim pH in visoko vsebnostjo organske snovi tal (Adriano, 2001; Kabata-Pendias, 2011). Koncentracija Cu v rastlini je odvisna tudi od njegove koncentracije v tleh. V koreninah je večina Cu v kompleksni obliki, zato je transport Cu v druge dele rastline omejen. Zaradi slabe mobilnosti ostane večina Cu v koreninah in do senscence v listih, v mlade pogonke se transportira zelo malo Cu. Zaradi tega se simptomi pomanjkanja Cu najprej pojavit na mladih pogonjkih. Baker ima tendenco k akumulaciji v reproduktivnih organih, distribucija v zrnju pa je odvisna od rastlinske vrste (Kabata-Pendias, 2011).

2.3.5 Arzen

Onesnaženje z arzenom je posledica rudniške in topilniške dejavnosti, uporabe fitofarmacevtskih sredstev (pesticidi (Pb₃(AsO₄)₂-svinčev arzenat), herbicidov (Ca₃(AsO₄)₂-kalcijev arzenat) in insekticidov (Na₃AsO₃-natrijev arzenit)). V neonesnaženih tleh so povprečne vsebnosti As med 5 in 7 mg/kg, avtorji pa največkrat navajajo območje med 0,1 in 55 mg/kg (Adriano, 2001).

As je za rast in razvoj rastlin neesencialen element, zanj je značilen pasiven transport. V rastlinah je naravno prisoten, njegova koncentracija v tkivih redko preseže 1 mg/kg (Adriano, 2001). Koncentracija As v rastlinah iz nekontaminiranih območij znaša 0,0005-

0,08 µg/kg (Kabata-Pendias, 2011). Pri koncentraciji 1 mg As/kg je vidna povečana rast korenin pri limoni, pri koncentraciji 5 mg As/kg pa je rast mladih poganjkov in korenin zmanjšana. Liebig in sod. (1959) poročajo o povečani rasti korenin in povečanju pridelka pri dodajanju majhnih količin As v rastni medij, zlasti pri rastlinah tolerantnih na As (koruza, pšenica). Biološko dosegljivost As omejujejo Fe in Al oksidi (80% As se močno veže na Fe in Al okside in zato rastlinam ni dostopen) (Kabata-Pendias, 2011), organska snov in gline (Adriano, 2001).

Akumulacija As v koreninah in listih je odvisna od koncentracije As v tleh (Tlustos in sod., 1998). Pri visokih koncentracijah As v tleh se ta nalaga v koreninah in zrelih listih, pri nizkih koncentracijah pa se v koreninah akumulira manj As kot v listih.

Adsorpcija As (V) pada z višanjem pH, nasprotno pa adsorpcija As (III) z višanjem pH raste (Adriano, 2001). V splošnem je največ As prisotnega v koreninah in poganjkih, najmanj pa v listih in zrnju (Adriano, 2001). Fiototskičnost arzena je odvisna od oblike arzena, lastnosti tal in od razmer v okolju. Arzenat (V) in arzenit (III) sta osnovni obliki arzena. Arzenit je bolj topen in mobilen ter bolj toksičen kot arzenat, ta pa je bolj toksičen kot metilirane oblike As. Elementarni arzen je netoksičen tudi pri visokih koncentracijah (Adriano, 2001).

2.4 ANTROPOGENI VIRI KOVIN

Antropogeno onesnaževanje tal je posledica industrijske revolucije in tehnološkega napredka. Rudarstvo, talilništvo in druge industrijske dejavnosti so prispevale k točkovnemu kopljenju kovin, kot so Cd, Zn, Pb, Cu in As (Preglednica 2). Tla v okolici Žerjava v Zgornji Mežiški dolini so zaradi dolgoletnega delovanja talilnice in predelovanice Pb in Zn (1896-1989) onesnažena s prekomernimi koncentracijami Zn, Cd in Pb (Fugaš in sod., 1984; Ribarič in sod., 2002). Kovine v onesnaženih tleh ostajajo v zgornjih slojih dolgo časa zaradi vezave na organsko snov in glinene minerale. Taka tla ostanejo tudi po prenehanju onesnaževanja vir PTK za človeka, tako z vidika prehajanja v prehransko verigo kot z vidika prašenja finih delcev in njihovega vdihovanja ali usedanja v bivalnih prostorih (Lobnik in sod., 2010). Po nekaterih ocenah je čas, v katerem se koncentracija kovine v tleh zmanjša za polovico, za Zn 70 do 510 let, za Cd 13 do 1100 let, za Cu 310 do 1500 let in za Pb 740 do 5900 let (Kabata Pendias in Pendias, 1984). S PTK degradirana tla zato predstavljajo velik okoljski in gospodarski problem.

Preglednica 2: Antropogeni viri potencialno toksičnih kovin (Ross, 1994)
Table 2: Antropogenic sources of potential toxic metals (Ross, 1994)

Antropogeni viri potencialno toksičnih kovin	
Rudarjenje in taljenje rude	Potencialno toksične kovine
Jalovina in žlindra (preperevanje in vetrna erozija)	As, Cd, Hg, Pb
Rečni sedimenti in poplave	As, Cd, Hg, Pb
Izgube pri transportu rude in njenih separatov	As, Cd, Hg, Pb
Taljenje rude (vetrovno prenašanje prahu in aerosolov)	As, Cd, Hg, Pb, Sb, Se
Železarne in jeklarne	Cu, Ni, Pb
Brušenje kovin	Zn, Cu, Ni, Cr, Cd
Jalovina in žlindra (preperevanje in vetrna erozija)	As, Cd, Hg, Pb
Industrija	
Plastike	Co, Cr, Cd, Hg
Tekstilna	Zn, Al, Ti, Sn
Mikroelektronika	Cu, Ni, Ti, Sn
Atmosfersko odlaganje	
Urbana in industrijska središča skupaj s sežigalnicami	Cd, Cu, Pb, Sn, Hg, V
Metalurška industrija	As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, Zn
Avtomobilski izpusti	Mo, Pb, V
Izgorevanje fosilnih goriv in termoelektrarne	As, Pb, Sb, Se, U, V, Zn, Cd
Kmetijstvo	
Mineralna gnojila	As, Cd, Mn, U, V, Zn
Organska gnojila	As, Cu, Mn, Zn
Apno	As, Pb
Fitofarmacevtska sredstva	Cu, Mn, Zn, As, Pb
Namakalne vode	Cd, Pb, Se
Odlaganje odpadkov	
Blata čistilnih naprav	Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn
Vode, ki odtekajo iz deponij	As, Cd, Fe, Pb
Odlagališča kovin	Cd, Cr, Cu, Pb, Zn
Požari in pepel	Cu, Pb

Kmetijska dejavnost lahko zaradi uporabe mineralnih in organskih gnojil ter fitofarmacevtskih sredstev povroči nezaželeno obremenjevanje kmetijskih tal s PTK. Med organska gnojila spadajo živilska gnojila (hlevski gnoj, gnojevka, gnojnica), stranski pridelki (žitna slama, koruznica, listje z glavami sladkorne pese, krompirjeva cima ipd.) in komposti (Mihelič in sod., 2010). Z reciklažo biološko razgradljivih odpadkov in prašičje gnojevke v bioplarnah dobimo bioplavin, ki je gorljiv, zato ga lahko uporabljamo za proizvodnjo električne in toplove, poleg tega pa zmanjšamo nekontrolirane izpuste toplogrednih plinov v ozračje. Stranski produkt pridobivanja bioplina je digestat (pregnita gošča) ali fermentacijski ostanek, ki je ob pravilno vodenem procesu higienizirano kakovostno tekoče organsko gnojilo, s katerim tlom vračamo ogransko snov in hranila in tako zmanjšamo uporabo mineralnih gnojil (Mihelič in Gomiček, 2012).

Področje uporabe gnojil v Sloveniji ureja t.i. nitratna uredba (Uredba o spremembah ..., 2013), ki določa mejne vrednosti letnega vnosa rastlinskih hranil v tla, stopnje zmanjševanja vnosa ter druge ukrepe v zvezi s tem. Posebej so določene mejne vrednosti za mineralna in živilska gnojila, prepovedi in časovne omejitve za gnojenje z živilskimi gnojili oziroma za vnos dušika (Mihelič in sod., 2010). Omejitve za vnos PTK z živilskimi gnojili urejata Uredba o mejnih vrednostih vnosa nevarnih snovi in gnojil v tla (2005), ki je delno prenehala veljati, in Uredba o predelavi biološko razgradljivih odpadkov in uporabi

komposta in digestata (2013), ki vsebuje tudi mejne vrednosti za vsebnost PTK v digestatu (fermentacijski ostanek) in parametre za uvrstitev digestata v kakovostni razred. Poleg tega ta uredba določa nove mejne vrednosti vnosa nevarnih snovi (Cd, Pb, Zn in Cu) na površino tal (kg/ha). Uporabo mineralnih gnojil ureja Pravilnik o kakovosti mineralnih gnojil (2006), ki predpisuje mejne vsebnosti Cd in Pb v tleh, mejne vsebnosti za Zn in Cu v mineralnih gnojilih pa v naši zakonodaji niso navedene, saj pravilnik predpisuje samo minimalne vsebnosti teh elementov.

Glede na podatke Statističnega urada Republike Slovenije (Proizvodne metode v kmetijstvu, 2010) je ocenjeno, da je leta 2010 okoli 62000 kmetijskih gospodarstev za gnojenje kmetijskih zemljišč uporabljalo živinska gnojila. S hlevskim gnojem je bilo pognojenih okoli 70000 ha njiv in okoli 101000 ha trajnih travnikov in pašnikov ter trajnih nasadov. Z gnojevko je bilo pognojenih okoli 45000 ha njiv in 85000 ha trajnih travnikov in pašnikov. V povprečju je bilo na njivah uporabljenih malo manj kot 14 ton hlevskega gnoja na hektar ali malo manj kot 15 m³ gnojevke. Ocenjujejo, da je bilo z živinskimi gnojili pognojenih 63 % vseh njivskih površin ter 52 % vseh površin trajnih travnikov in pašnikov ter trajnih nasadov. V preglednici 3 je prikazano, koliko Cd, Pb, Zn, Cu in Se na hektar je bilo v letu 2010 vnešenega v tla z gnojenjem z govejim gnojem in govejo gnojevko. Leta 2010 smo z govejim gnojem in gnojevko skupaj vnesli manjše koncentracije Cd in Zn, kot ga predpisujejo mejne vrednosti vnosa nevarnih snovi v tla (kg/ha) (Uredba o predelavi ..., 2013). Posamezen vnos Pb in Cu z govejim gnojem in govejo gnojevko je bil ravno tako pod mejno vrednostjo letnega vnosa.

Preglednica 3: Vnos kovin v tla s hlevskim gnojem in gnojevko v Sloveniji za leto 2010
Table 3: Soil metal input with solid and liquid manure in Slovenia for the year 2010

Vrsta gnojila	Element	Vsebnost (mg/kg s.s.)	Vir	Poraba gnojila na ha	Izračunana sebnost (kg/ha)	Mejne vr. vnosa v tla (Uredba o predelavi ..., 2013)	Površina pognojena v letu 2010	Vnos v tla v letu 2010 (kg)
Goveji gnoj	Cd	1,35	Babnik in sod., 2006		0,004	0,01 kg/ha		0,684
	Pb	4,1	Sager, 2007		0,010	0,6 kg/ha		1,710
	Zn	330	Babnik in sod., 2006	14 ton (20% s.s.)	0,924	3 kg/ha	171 ha	158
	Cu	48	Babnik in sod., 2006		0,134	0,7 kg/ha		23
	As	/	/		/	/		/
	Se	0,59	Sager, 2007		0,002	/		0,342
Goveja gnojevka	Cd	0,33	Babnik in sod., 2006		4,95 *10 ⁻⁴	0,01 kg/ha		0,064
	Pb	/	/		/	0,6 kg/ha		/
	Zn	219	Babnik in sod., 2006	15 ton (10% s.s.)	0,330	3 kg/ha	130 ha	43
	Cu	47	Babnik in sod., 2006		0,071	0,7 kg/ha		9,230
	As	/	/		/	/		/
	Se	/	/		/	/		/

V Sloveniji so leta 2013 po podatkih Statističnega urada Republike Slovenije kmetijski pridelovalci za gnojenje kmetijskih površin porabili okoli 130000 ton mineralnih gnojil, kar je 272 kg mineralnih gnojil na hektar (Poraba mineralnih gnojil, 2013). V preglednici 4 je na podlagi Pravilnika o kakovosti mineralnih gnojil (2006) preračunano, koliko Zn, Cu, Cd in Pb na hektar je bilo z gnojenjem z mineralnimi gnojili leta 2013 vnešenega v tla. Mejna vrednost vnosa Cu in Cd je bila po Uredbi o predelavi ..., 2013, prekoračena.

Preglednica 4: Vnos kovin v tla z mineralnimi gnojili v letu 2013
Table 4: Soil metal input with mineral fertilizers for the year 2013

Mineralna gnojila				
El.	Vsebnost (mg/kg s.s.) (Pravilnik ..., 2006)	Poraba gnojila (kg/ha)	Izračunana vsebnost (kg/ha)	Mejne vr. vnosa v tla (Uredba o predelavi ..., 2013) (kg/ha)
Zn	5000 (min.vsebnost)		1,36	3
Cu	5000 (min.vsebnost)		1,36	0,7
Cd	75 (mejnavrednost)	272	0,02	0,01
Pb	100 (mejnavrednost)		0,03	0,6

Kmetijski inštitut Slovenije je za obdobje 2005-2014 analiziral vsebnost PTK v 21 vzorcih NPK mineralnih gnojil. V kombiniranem NPK gnojilu so vsebnosti naslednje: Cd (5,181 mg/kg; min: 0,05; max: 12,4), Pb (4,276 mg/kg; min: 0,05; max: 24,3), Cu (0,044%: min: 0,009; max: 0,09) in Zn (0,039%; min: 0,006; max: 0,198) (Sušin in Žnidaršič Ponrac, 2015 neobjavljen). Rezultati kažejo širok interval v vsebnosti Cd in Pb v NPK gnojilu, zato bi bila potrebna analiza večjega števila vzorcev.

V K gnojilu je bilo 0,041 mg Cd/kg (min: 0,005; max: 0,06) in 2,625 mg Pb/kg (min: 0,5; max: 8,5), v P gnojilu je bilo 9,38 mg Cd/kg (min: 3,8; max: 17,2) in 2,88 mg Pb/kg (min: 1,4; max: 4,7). V KAN gnojilu je bilo 0,188 mg Cd/kg (min: 0,01; max: 0,5) in 0,333 mg Pb/kg (min: 0,25; max: 0,5) in pri UREI 0,343 mg Cd/kg (min: 0,005; max: 0,5) in 0,425 mg Pb/kg (min: 0,25; max: 0,5) (Sušin in Žnidaršič Ponrac, 2015).

2.5 INTERAKCIJE MED KOVINAMI

Med posameznimi kovinami oziroma med kovinami in makrohranili se lahko pojavijo interakcije, ki vplivajo na privzem in transport. Rastline so v okolju izpostavljene številnim onesnaževalcem, celosten učinek pa se največkrat razlikuje od učinka posameznega onesnažila (Kabata-Pendias, 2011). Za Zn in Cd je značilna biokemijska podobnost, zato je interakcija med njima v tleh in rastlinah pričakovana. Viri navajajo, da je lahko interakcija med njima sinergistična ali antagonistična (Kabata-Pendias, 2011; Adriano, 2001). Do antagonističnega delovanja Zn in Cd naj bi domnevno prišlo zaradi kompeticije za vezavna mesta, zaradi česar pride do zmanjšane adsorpcije (Adriano, 2001). Nan in sod. (2002) navajajo, da je sinergizem med Zn in Cd odvisen od hkratnega višanja koncentracij obeh elementov v rastnem mediju.

Kabata-Pendias (2011) predvideva, da je sinergizem oz. antagonizem odvisen od razmerja med Cd in Zn v rastnem mediju. V večini primerov Zn niža privzem Cd v koreninah in listju (Kabata-Pendias, 2011). Kabata-Pendias (2011) in Terelak (2004) ugotavljajo, da ima Zn pomembno vlogo pri nadzoru privzema Cd v s Cd onesnaženih tleh, kadar je razmerje Zn:Cd večje kot 100.

Se ima antagonističen učinek na privzem Cu, Cd in Zn (Kabata-Pendias, 2011; Francis in Rush, 1983; Tan in sod., 1994).

Gnojenje z mineralnimi in organskimi gnojili lahko spremeni vsebnost in kemijsko obliko PTK v tleh. Pri uporabi gnojil z vsebnostjo Ca, Mg in P se migracija in absorbacija Cd, Pb in Zn iz tal v rastlino zmanjšata (Wang in Wu, 1995). Mehanizmi privzema P in Zn v rastlino so še zmeraj nejasni. Večina raziskovalcev navaja zmanjšan privzem Zn v rastlino ob predhodnem gnojenju tal s P gnojili (Kabata-Pendias, 2011), nekatere študije pa poročajo o sinergističnem delovanju, pri katerem dodajanje P zviša privzem Zn (Chaudhry in sod., 1977). Yang in sod. (1999) pa poročajo, da se akumulacija in transport Cd in Zn skozi korenine do zgornjih delov rastline ob dodajanju P povečata. Sillanpää in sod. (1992) so pri dodajanju P ravno tako ugotovili zvišanje koncentracije Cd v tleh in privzem Cd v korenine, steba in liste. Na povečane koncentracije Cd v tleh in rastlinskih delih vpliva tudi dodajanje N gnojil (Wångstrand in sod., 2007). Vpliv je odvisen od značilnosti tal, vrste rastlin in okoljskih razmer.

Za optimalen razvoj potrebujejo rastline ustrezno koncentracijo Cu v tkivih ter ravnovesje med različnimi elementi. Neravnovesje med kemijskimi reakcijami privede v rastlinah do stresa. Ker je Cu gradbeni element številnih encimov, ki vplivajo na rast in razvoj rastlin, imajo ioni s podobno afiniteto za vezavo na proteine nanj antagonističen vpliv (Kabata-Pendias, 2011). Tudi Zn je prisoten v številnih encimih, ki sodelujejo pri sintezi in razgradnji ogljikovih hidratov, lipidov, proteinov in nukleinskih kislin (Kabata-Pendias, 2011). Privzem Zn in Cu poteka preko istih vezavnih mest, zato med njima prihaja do kompeticije pri privzemu v korenine (Graham, 1981; Rinkis, 1972). Dodajanje Zn v rastni medij povzroči zmanjšan privzem večine hranil (Loneragan, 1981). Visoke koncentracije Se inhibirajo privzem Cu (Kabata-Pendias, 2011). Cu zmanjša privzem Cd in Ni v sadkah soje (Cataldo in Wildung, 1978), medtem ko v ječmenu privzem Cu inhibirajo Cr, Cd, Co in Ni. Ni tekmuje za privzem s Cu, Zn in Co, še bolj pa s Fe (Cataldo in sod., 1978). Pb je antagonist pri privzemu Fe (Gawed in Capecka, 1995) in inhibira encime ureaze.

2.6 MEHANIZMI, S KATERIMI SE RASTLINE VARUJEJO PRED TOKSIČNIMI UČINKI PTK IN UČINEK SELENA NA DETOKSIFIKACIJO

Potencialno toksične kovine v rastlini povzročijo oksidativni stres in sprožijo proizvodnjo reaktivnih kisikovih spojin (ROS)-(superoksidni radikali (O_2^-), hidroksi radikali (OH^-) in vodikov peroksid (H_2O_2)), ki povzročijo poškodbo membran, makromolekul (lipidi, proteini) in celične DNK (Meharg in Hartley-Whitaker, 2002).

Za obrambo pred oksidativnim stresom je kritična regulacija metabolnih procesov v celični membrani (plazmalemi) (Howard, 1999; Tan in sod., 2002), saj je to ena izmed prvih ovir, ki ščitijo rastlino pred različnimi stresorji (Zembala in sod., 2010). PTK zmajšajo aktivnost celice in encimskih reakcij v njej (Mroczeck-Zdryska in sod., 2012). Lipidna peroksidacija povzroči spremembe v membranskem pretoku, permeabilnosti in encimski aktivnosti celične membrane (Mroczeck-Zdryska in sod., 2012). Rastline so za obrambo pred oksidativnim stresom razvile različne mehanizme. Zmanjšajo absorbenco PTK in na ta način zmanjšajo vsebnost PTK v rastlinah ali shranijo PTK v trihomih epidermisa, s čimer izognejo poškodbam mezofila (Zhang in sod., 1999). Pred oksidativnim stresom se

branijo tudi s pomočjo encimov (superoksid dismutaza, katalaza, askorbat peroksidaza) in neencimski antioksidantov (askorbat, glutation, α -tocopherol) (Sinha in sod., 2010). Poleg tega so razvile mehanizme zaščite s pomočjo fitokelatinov, metallothioneinov, proteinskih in neproteinskih tiolov (Cobett in Goldsbrough, 2002).

Številne raziskave kažejo, da selen, ki je komponenta glutation peroksidaze in tioredoksin reduktaze, deluje bodisi kot antioksidant ali pa aktivira mehanizme zaščite (Hartikainen in sod., 2000; Kumar in sod., 2012), ki zmanjšajo toksični učinek Cd, As, Pb in Cu v rastlini (Taspinar in sod., 2009; Feng in sod., 2013; Zhou in sod., 2013). De la Luz in sod. (2008) poročajo o zmanjšanju lipidne peroksidacije v rastlini detelje pri dodajanju selena v koncentraciji do 200 μg Se/kg, v večjih koncentracijah pa se lipidna peroksidacija poveča, kar pomeni, da ima pri visokih koncentracijah Se prooksidativni učinek (Fargašová in sod., 2006; Mroczek-Zdryska in sod., 2012). Poleg zaščite pred oksidativnim stresom, selen vpliva tudi na zmanjšan privzem in distribucijo PTK v rastlini (Zembala in sod., 2010; Duan in sod., 2013), vendar ta mehanizem še ni povsem jasen (Ying in sod., 2014). Raziskave kažejo, da dodajanje selena poveča privzem esencialnih elementov (Fe, Mn, Cu, Ca in Mg) v rastlino (Ikemoto in sod., 2004).

Jahid in sod. (2012) so pri dodajanju 5 μM selena fižolu (*Phaseolus aureus* Roxb.) ugotovili, da dodatek Se zmanjša negativni učinek As. Opazen je bil zmanjšan privzem As, povečala se je vsebnost encimatskih antioksidantov (superoksid dismutaza (odstranjuje superoksidne radikale), katalaze (odstranjuje H_2O_2 in ga pretvori v H_2O), askorbat peroksidaza (odstranjuje H_2O_2 z uporabo askorbata kot substrata), glutation reduktaza (odstranjuje H_2O_2) in neencimatskih antioksidantov (askorbat, glutation, karotenoidi), vklopili so se mehanizmi detoksifikacije (zvišala se je vsebnost metallothioneina, tiolov in aktivnost glutation-S-transferaze). V raziskavi so merili tudi oksidativne poškodbe, ki jih povzroči As. V ta namen so v rastlinah določali vsebnost malondialdehida (pokazatelj lipidne peroksidacije, ki vodi v zmanjšanje fluidnosti protoplasta membrane) in vodikovega peroksida, ki sta naraščala z naraščajočo vsebnostjo dodanega As. Zmanjšala se tudi vsebnost klorofila in viabilnost celic.

V raziskavi oljne oljne ogrščice (*Brassica napus oleifera*) in pšenice (*Triticum aestivum*), ki sta bili izpostavljeni Cd, je dodajanje selena povečalo biomaso korenin in stebel, poleg tega pa se je zmanjšala lipidna peroksidacija, ki se je pokazala v zmanjšani vsebnosti malondialdehida (Zembala in sod., 2010).

Dodajanje selena zmanjša privzem Pb in Cd v solati (He in sod., 2004), prav tako se je v raziskavi boba (*Vicia faba L. minor*) pokazalo, da dodajanje selena zmanjša privzem Pb in poveča viabilnost celic (Mroczek-Zdryska in sod., 2012). V rižu dodajanje selena zmanjša privzem Cd in Pb (Hu in sod., 2014), v kalicah bele gorjušice (*Sinapis alba L.*) pa zmanjša privzem Cd, Cu, Zn in Pb (Fargašová in sod., 2006). V isti raziskavi so prišli do ugotovitev, da dodajanje Cd, Cu, Zn in Pb zavira proizvodnjo klorofila a, klorofila b in karotenoidov, dodajanje selena pa njihovo proizvodnjo poveča.

2.7 FITOREMEDIACIJA

Fitoremediacija je izkoriščanje rastlin za čiščenje in situ z anorganskimi ali organskimi onesnažili onesnaženih tal in voda. Uporaba te tehnologije je začela naraščati z odkritjem hiperakumulatorskih rastlin. Pri fitoremediaciji rastline delujejo kot »sončne črpalki«, ki ob procesih fotosinteze in evapotranspiracije privzemajo določene elemente iz okolja. Učinkovitost solarne črpalke je odvisna od globine in gostote korenin, hidravlične prevodnosti tal, stopnje rasti rastlin, vlage, osončenosti, hitrosti vetra in količine padavin (Schnoor, 2000). Nadzemne dele rastlin lahko odstranimo s splošno uporabnimi kmetijskimi tehnikami, jih recikliramo in pridobimo ekonomsko pomembne PTK ali pa jih uporabimo za proizvodnjo električne energije, pri čemer moramo biti pozorni na ustrezne dimne filtre, ki preprečujejo vrnitev škodljivih kovin nazaj v okolje (Brooks in sod., 1998). Uporabljajo se rastline s hitro rastjo in visoko biomaso, dolgimi koreninami, visoko toleranco za kovine, visokim translokacijskim faktorjem, veliko prilagodljivostjo na specifična okolja, rastline, ki jih je enostavno gojiti, rastline, ki akumulirajo visoke koncentracije kovin v zgornje dele, ki jih požanjejo (Marques in sod., 2009). Znani hiperakumulatorski vrsti sta *Thlaspi caerulescens* in *Alyssum bertolonii*, ki imata majhno biomaso nadzemnih delov, vendar je koncentracija PTK v njih visoka (Reeves in Baker, 2000).

Prednosti in slabosti fitoremediacije:

- odpravljanje posledic onesnaženja na mestu onesnaženja večjih površin;
- najcenejši postopek razstrupljanja okolja;
- energetsko varčna metoda (izkorišča sončno energijo in tako najmanj obremenjuje okolje);
- količina strupenih stranskih produktov (ki jih rastline absorbirajo) je manjša kot pri drugih metodah razstrupljanja;
- nekatere kovine je mogoče znova uporabiti (reciklirati);
- primerna je le za odstranjevanje manj in srednje onesnaženih okolij;
- odstranjevanje kovin iz tal z rastlinami je dolgotrajno.

Trenutno poznamo okoli 400 hiperakumacijskih vrst, ki pripadajo 45 različnim botaničnim družinam (Salt in sod., 1998), med katerimi je najpogostejša družina Brassicaceae z rodovi *Thlaspi*, *Alyssum* in *Brassica* (*Thlaspi caerulescens* J. & C. Presl., *T. rotundifolium* (L.) Gaudin, *Brassica juncea* (L.) Czern, *Cardaminopsis spp.*, *Alyssum spp.*) in Fabaceae (Baker in sod., 2000). Med enokaličnicami so v družini Poaceae hiperakumulatorske vrste *Agrostis castellanea* Boiss. & Reut., *Arrhenatherum elatius* (L.) Beauv., *Festuca ovina* (L.). (Prasad in De Oliveira-Freitas, 2003). Ena izmed najbolj preiskovanih vrst je *Thlaspi caerulescens* J. & C. Presl., hiperakumulator Zn in Cd (McGrath in sod., 1998). Hitrorastoči rastlini *Alyssum bertolonii* Desv. in *Berkheya codii* Roessler sta hiperakumulatorja Ni (Robinson in sod., 1997), hiperakumulatorska vrsta *Pteris vittata* pa akumulira As (Ma in sod., 2001). *Brassica juncea* (L.) Czern. je hiperakumulator Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Se, Zn. Sončnice (*Helianthus annuus* L.) v svoja tkiva akumulirajo Cd, Pb in Zn (Tassi in sod., 2008), koruza (*Zea mays* L.) pa Cd, Ni, Pb, Zn (Murakami in Ae, 2009). V preglednici 5 je podana toksičnost PTK za rastline in ljudi.

Preglednica 5: Toksičnost PTK za rastline in ljudi (cit po Vamerali in sod., 2010)

(a) Wallace in sod., 1980; (b) Förstner, 1995; (c) Li in sod., 2009; (d) Medina in sod., 2003; (e) Terry in sod., 2000; (f) Visoottiviseth in sod., 2002; (g) Zayed in Terry, 2003; (h) Adriano, 1986.

Table 5: PTM toxicity in plants and humans (Vamerali in sod., 2010)

(a) Wallace in sod., 1980; (b) Förstner, 1995; (c) Li in sod., 2009; (d) Medina in sod., 2003; (e) Terry in sod., 2000; (f) Visoottiviseth in sod., 2002; (g) Zayed in Terry, 2003; (h) Adriano, 1986.

Kovina	Esencialnost za rastline	Funkcija v rastlini	Zgornja meja toksičnosti za rastlinska tkiva (mg/kg suhe snovi) in simptomi toksičnosti	Hiperakumulatorji	Zgornja meja toksičnosti v biomasi (mg/kg suhe snovi)	Esencialnost za ljudi	Simptomi toksičnosti pri ljudeh
As	-	/	> 20 (a) Venjenje listov; vijolično obarvanje listov; razbarvanje korenin; plazmoliza celic; zmanjšanje pridelka	<i>Pteris vittata</i> L. (f)	> 1,000 (f)	-	Rakava obolenja; bolezni prebavil, jeter in ledvic
Cd	-	/	5-10 (b) Kloriza; upočasnjena rast; rjavačenje koreninskih vršičkov; motenje fotosinteze; moti privzem, transport in uporabo Ca, Mg, P, K, vode	<i>Thlaspi caerulescens</i> J. & C. Presl. (e)	> 100 (e)	-	Bruhanje in driska; poškodbe pljuč; bolezni ledvic; rakava obolenja
Cu	+	Sestavina encimov; pomemben pri OTOSI; vpliva na količino in kakovost pridelka	15-20 (b) Upočesnjena rast; pomanjaknje Fe; nekroza in kloriza listov; motnje v OTOSI, fiksaciji N ₂	<i>Brassica juncea</i> (L.) Czern.; <i>Vallisneria americana</i> Michx. (d)	> 1,000 (e)	+	Akumulacija v jetrih in ledvicih
Pb	-	/	10-20 (b) Inhibira kalitev, rast korenin in listov; vodno neravnovesje; vpliva naOTOSO	<i>Thlaspi rotundifolium</i> (L.) Gaudin ssp. <i>Cepaeifolium</i> (Wulfen) Rouy & Fouc; <i>T. caerulescens</i> J. & C. Presl.; <i>Alyssum wulfenianum</i> Bernh.; <i>Arrhenatherum elatius</i> (L.) Beauv.; <i>Festuca ovina</i> L. (e)	> 1,000 (e)	-	Ireverzibilne nevrološke poškodbe; bolezni ledvic; kardiovaskularne bolezni; vpliv na reprodukcijsko
Zn	+	Sestavina celične membrane; aktivacija encimov; DNA transkripcija; vpliva na količino in kakovost pridelka; rezistenca na biotski in abiotski stres;	150-200 (b) Kloriza mladih listov; inhibira rast korenin in poganjkov; staranje rastlin	<i>Thlaspi</i> spp.; <i>Cardaminopsis</i> spp. (e)	> 10,000 (e)	+	Inhibicija absorbicije bakra; slabost, bruhanje, izguba apetita, trebušni krči, driska, glavobol

Hiperakumulatorske rastline so sposobne kopičiti elemente v koncentracijah večjih od fizioloških potreb: več kot 0,1% Pb, Ni, Co, Cu, Cr oziroma več kot 1% Zn v suhi snovi, ne glede na koncentracijo te kovine v tleh, oz. so po raziskavah Baker in Brooksa (1989) to rastline, ki sprejmejo PTK v poganjke brez znakov toksičnosti v naslednjih koncentracijah: 100 mg/kg s.s. Cd, 1000 mg/kg s.s. Ni, Cu, Co in Pb, in 10000 mg/kg s.s. Zn in Mn. Preživetje jim omogočajo različni razstrupljevalni mehanizmi, kot so tvorba spojin, ki se vežejo s kovinami, celična in subcelična kompartmentalizacija in/ali spremembe metabolizma. Homeostatski mehanizmi omogočajo ohranjanje ustreznih koncentracij kovin v citosolu in s tem odpornost nanje. Tolerančni mehanizmi so specifični za kovine in se v podrobnostih razlikujejo glede na rastlinske vrste (Hall, 2002).

Naravni hiperakumulatorji so pogosto endemiti, ki uspevajo na s kovinami bogatih tleh. Hiperakumulatorstvo se je v evoluciji najverjetneje razvilo zaradi interferenčne kompeticije z drugimi rastlinami, obrambe ter odpornosti pred herbivori in patogeni (Gonçalves in sod., 2006).

3 MATERIALI IN METODE

3.1 TALNI VZORCI

3.1.1 Vzorčenje tal

Vrtna tla iz Mežiške doline

Tla smo vzorčili na zapuščenem vrtu v Žerjavu, ki je v bližini območja nekdanje talilnice Zn in Pb ($x=489300$, $y=152300$, koordinatni sistem Gauss-Kruger). Povprečni vzorec smo odvzeli v globini od 0 do 40 cm. Vzorce smo do izvedbe poskusa shranili v kletnih prostorih Centra za pedologijo in varstvo okolja.

Njivska tla iz Bele krajine

Na območju Bele krajine smo izbrali njivsko zemljišče ($x= 50402,5$, $y=518282,6$), ki v preteklosti ni bilo gnojeno s fermentacijskim ostankom bioplinarne. Do leta 2009 je bila njiva zapuščena, nato pa so jo do vzorčenja leta 2011 gnojili s hlevskim gnojem in mineralnim gnojilom NPK (15:15:15). Na njivi so pridelovali koruzo, krompir in fižol. Povprečni talni vzorec v globini 0-20 cm smo odvzeli spomladi 2011.

3.1.2 Priprava vzorcev tal

Vzorce tal smo pripravili in analizirali v Centru za pedologijo in varstvo okolja Oddelka za agronomijo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Suhe vzorce smo homogenizirali in jim odstranili korenine, gramoz in steklo ter jih do postavitve lončnega poskusa v rastlinjaku shranili v kletnih prostorih Centra za pedologijo in varstvo okolja Oddelka za agronomijo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Vzorce njivskih tal iz Bele krajine smo sušili v papirnatih vrečkah v sušilni omari pri temperaturi do 35°C . Suhe vzorce smo homogenizirali in jim odstranili korenine, gramoz in steklo ter jih do postavitve lončnega poskusa shranili v rastlinjaku.

3.1.3 Osnovna pedološka analiza tal

Vzorce tal smo pripravili in analizirali na Centru za pedologijo in varstvo okolja Oddelka za agronomijo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Posušili smo jih v sušilnih omarah pri temperaturi do 35°C . Ročno smo jih zmleli v ahatni terilnici, jih homogenizirali ter presejali skozi 2 mm sito. Tako pripravljen vzorec je primeren za določanje pedoloških parametrov (pH, organska snov, rastlinam dostopna fosfor in kalij). Vzorce za elementno analizo smo zmleli v ahatni terilnici do velikosti manj kot $150 \mu\text{m}$ in jih do analize hranili v temnem in suhem prostoru.

V raziskavo tal smo vključili teksturo tal, pH tal, organsko snov, skupni N, rastlinam dostopni P in K.

Določanje tekture tal

Teksturo tal smo določili s sedimentacijsko metodo, ki temelji na principu ločevanja delcev s sedimentacijo (usedanje delcev v stoječi vodi) (SIST ISO 11277, 1998).

10 g vzorca tal smo prelili s 25 ml Na-pirofosfata (0,4 mol/l) in na stresalniku stresali 4 ure. Z mokrim sejanjem na situ smo iz suspenzije izločili grobe dele peska. Presejani suspenziji smo dodali deionizirano vodo do oznake 1000 ml, stresali 3 min in postavili na ravno podlago, da so se delci usedli. Grobi in fini mulj ter glino (0,05 mm) smo po 44 s zajeli s pipetiranjem 10 ml suspenzije. Maso odpipetirane suspenzije smo določili po izparevanju na peščeni kopeli in sušenju (105 °C). Fini mulj in glino (delci manjši od 1,02 mm) smo določili s 3 min stresanjem preostale suspenzije, potem smo jo postavili na ravno podlago in po 4 min in 27 s zajeli delce. Po zadnjem stresanju suspenzije smo določili delce, manjše od 0,002 mm (glina), tako da smo suspenzijo pustili stati 7 ur in 35 min.

pH talne raztopine

Kislost talnih vzorcev smo določali elektrometrično po standardu SIST ISO 10390 (2005), v suspenziji tal in 0,01 M kalcijevega klorida. V 50 ml polipropilenske posode smo odtehtali 10 g zračno suhih tal, presejanih skozi 2 mm sito, in dodali 40 ml 0,01 M raztopine kalcijevega klorida (CaCl_2), ki smo jo pripravili z raztopljanjem 1,47 g $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ v 1 L destilirane H_2O . Vzorce smo stresali na stresalniku (5 min) pri 200 obratih min⁻¹ in jih v odprtih posodah pustili stati 20 ur. Pred meritvijo smo vzorce dobro ročno pretresli, nato pa v suspenziji s pomočjo umerjenega pH metra izmerili pH.

Organska snov v tleh

Določanje skupnega organskega ogljika v tleh (Corg) po slovenskem standardu (SIST ISO 14235, 1999), po WALKLEY-BLACKU, temelji na mokri oksidaciji organskega ogljika v žvepleno-kislem okolju ob dodatku oksidacijskega sredstva (dikromata). Določamo porabo oksidacijskega sredstva, na osnovi katere nato izračunamo maso C. Po tej metodi ne določimo visoko kondenziranih oblik organskega ogljika (npr. oglje, grafit, premog) in mineralnih oblik (karbonatov).

V 200 ml bučko smo odtehtali 0,05 g vzorca tal in ga prelili z 10 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,166 mol/l). Z bučko smo rahlo zaokrožili, da sta se raztopina in vzorec dobro premešala. Dodali smo 20 ml konc. H_2SO_4 in 1 min narahlo mešali, da smo zagotovili temeljiti stik reagentov z vzorcem. Paziti je treba, da na stenah bučke ne ostanejo delci tal, ki bi bili sicer izključeni iz reakcije. Po 20 min, ko reakcija steče do konca, smo bučko dopolnili do oznake 200 ml z deionizirano vodo. V erlenmajerico smo odpipetirali 20 ml ekstrakta, dodali 1 ml (10 kapljic) 85 % H_3PO_4 ter 0,2 g NaF (noževa konica). Dodali smo še 3 kapljice indikatorja difenilamina (0,5 g indikatorja raztopimo v 20 ml deionizirane vode in dodamo 100 ml koncentrirane H_2SO_4) in narahlo premešali. Suspenzijo smo titrirali z 0,5 mol/l raztopino feroamonsulfata ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (Mohrova sol)). Barva je bila v začetku rjava, med titracijo prešla v motno modro, na koncu pa je prišlo do preskoka v zeleno. Standardno oz. slepo probo pripravimo na enak način, vendar brez tal. Iz razlik med vzorcem in slepo vrednostjo smo izračunali vsebnost organske snovi v vzorcu.

Skupni dušik v tleh

Vsebnost celokupnega dušika in ogljika smo določili z uporabo C/N analizatorja VarioMax CN (SIST ISO 13878, 1999). 1 g zračno suhega vzorca smo presejali skozi 2 mm sito ter ga vstavili neposredno v analizator. Na podlagi dobljenih vrednosti celokupnega ogljika in dušika smo izračunali vsebnost, izraženo v % suhe snovi (s. s.).

Lahko dostopna fosfor in kalij v tleh

Lahko dostopni fosfor in kalij je tisti del celokupne vsebnosti teh dveh elementov, ki se nahaja v talni raztopini ali pa je kot izmenljivi ion adsorptivno vezan na talnih koloidih in tako dostopen rastlinam (rastlinam dostopni fosfor in kalij).

Fosfor in kalij določimo z metodo AL po EGNER-RIEHM-DOMINGU v dveh delih (Vajberger, 1966). V prvem delu ekstrahiramo P in K s pomočjo AL-ekstrakcijske raztopine, ki je po sestavi 0,1 M amonijev laktat in 0,4 M ocetna kislina ($\text{pH} = 3,7$). Nato v ekstraktu določimo P kolorimetrično, K pa plamensko fotometrično.

V plastenku smo zatehtali 5 g vzorca tal ($< 2\text{mm}$), ga prelili s 100ml AL raztopine in mešali na stresalniku 2 uri. Ekstrakt smo prefiltirali skozi filter papir (modri trak). Prvi del filtrata smo zavrgli, ker je bil moten. Lahko dostopni K smo merili direktno v ekstraktu vzorca s plamenskim fotometrom. Za določitev lahko dostopnega P smo v epruveto odpipetirali 10 ml ekstrakta vzorca, dodali 15 ml vode, 1 ml amonmolibdata in 1 ml redukcijskega sredstva (1,25 g askorbinske kisline in 350 mg $\text{SnCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ topimo v 50 ml HCL ($c=10 \text{ mol/l}$) in dopolnili z deionizirano vodo na 100 ml (raztopina mora biti dnevno sveže pripravljena) ter dobro premešali. Po enakem postopku smo pripravili tudi standarde in slep vzorec. Pri dodatku amonmolibdata v kisli raztopini v prisotnosti klorida je nastajal s fosforjem iz ekstrakta reducirani fosfor-molibdatni kompleks modre barve. Intenzivnost nastale modre barve je v določenem območju vsebnosti P linearno odvisna od vsebnosti P v ekstraktu. Približno 10 minut po tem, ko se razvije modra barva, smo merili absorbcoijo na sprekrotfotometru pri 580 nm.

3.1.4 Analize vsebnosti PTK v talnih vzorcih

Razklop in detekcija z AAS

Vsebnost PTK v tleh smo določili po razklopu talnih vzorcev z zlatotopko (SIST ISO 11466, 1995). V reakcijsko posodo smo natehtali 3 g vzorca, navlažili s približno 0,5-1 ml vode in dodali raztopino zlatotopke (21 ml HCl in 7 ml HNO_3). Na reakcijske posode smo namestili povratne hladilnike. Reakcijsko zmes smo pustili stati 16 ur pri sobni temperaturi in jo potem z ogrevalnim blokom segrevali še 2 uri. Po razklopu smo ekstrakte prefiltirali v 100 ml bučke in dopolnili z destilirano vodo. Koncentracije kovin v vzorcih smo določili z uporabo atomske absorpcijske spektrometrije (Varian AA240FS), z uporabo mešanice zraka in acetilena (SIST ISO 11047, 1999).

Zanesljivost in pravilnost uporabljenih metod

Zanesljivost pedoloških analiz smo zagotovili in kontrolirali z uporabo standardnega referenčnega materiala ALVA 09 BODEN 1.

Metoda k_0 -INAA

Za določitev Se in As raztopljanje v zlatotopki zaradi njune hlapnosti ni primerno, zato smo vsebnosti določili z instrumentalno nedestruktivno metodo k_0 -INAA (Jačimović in sod., 2003).

Alikvot vzorca zračno suhe mase (0,18 g) smo prenesli v polietilensko ampulo (SPRONK System, Nizozemska). Tako pripravljen vzorec smo skupaj s standardom Al-Au(0.1%) 19 ur obsevali v vrtljaku reaktorja TRIGA Mark II.

Po obsevanju smo izmerili gama aktivnost induciranih radionuklidov v vzorcu na absolutno umerjenem detektorju HPGe na razdalji 16, 4 in 2 cm, in sicer po 5, 13 in 21 dnevih hlajenja. Za evaluacijo spektrov gama smo uporabili program HyperLab 2002, vsebnosti elementov pa smo izračunali s programom Kayzero for Windows. Zanesljivost in pravilnost metode smo zagotovili in kontrolirali z uporabo standardnega referenčnega materiala BCR-320R (Priloga A).

Določitev Pb v tleh iz Mežice v 1M HCl (Tamura in sod., 2005)

Za določanje svinca po metodi Tamura in sod., 2009 smo 6 g suhega vzorca tal iz onesnaženih vrtnih tal Mežiške doline prelimili z 200 ml 1 M HCl in raztopino konstantno mešali 6 ur. Tako pripravljen vzorec smo prefiltrirali skozi filter 0,45 μm PNDF, odpipetirali 0,1 ml in razredčili z destilirano vodo do 10 ml.

5 g suhega vzorca tal iz onesnaženih vrtnih tal Mežiške doline smo prelimili z 50 ml destilirane vode in vzorce za 12 ur postavili na stresalnik pri 20 °C na 180 rpm. Ekstrakte smo po končanem stresanju 10 min centrifugirali pri 3000 rpm. Po končanem centrifugiranju smo jih skozi 0,45 μm PNDF filtre prefiltrirali v 10 ml centrifugirke in vzorce nakisali s 50 μl 65% HNO_3 .

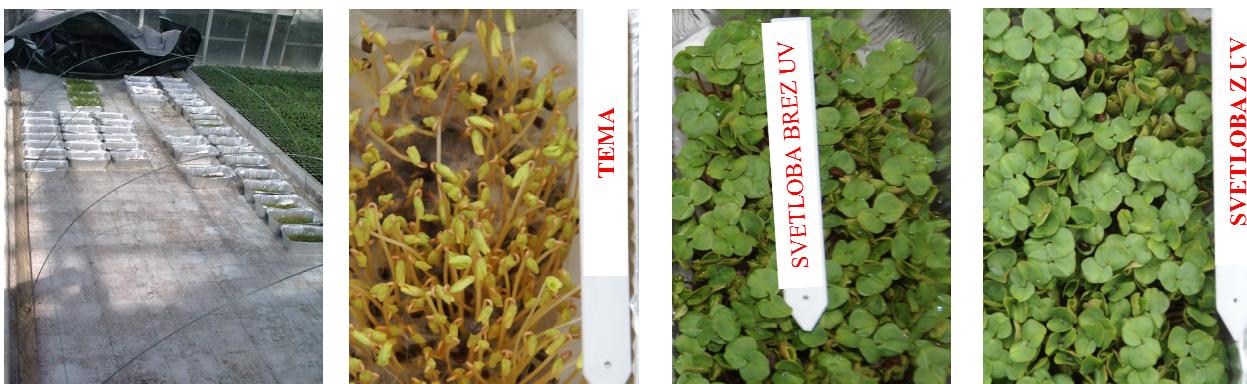
Vsebnost svinca smo analizirali z ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry (Agilent 7500ce, Tokio, Japonska). Pogoji detekcije so navedeni v delu Cuderman, 2010.

3.2 GOJENJE IN VZORČENJE TATARSKE IN NAVADNE AJDE

3.2.1 Gojenje kalic tatarske ajde iz semen, namakanih z raztopinama natrijevega selenata oz. natrijevega selenita

Semena tatarske ajde (*Fagopyrum tataricum* (L.) Gaertn.), domača populacija iz Luksemburga, smo aprila 2009 gojili v steklenjaku Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. 12,12 g semen smo namakali v 10 ml raztopini natrijevega selenata (Na_2SeO_4) oziroma natrijevega selenita (Na_2SeO_3) pri različnih koncentracijah (5, 10, 30 mg/l) in jih

pustili stati 4 ure, da se je vsa razpoložljiva raztopina vsrkala v semena. Za kontrolo smo uporabili semena, ki smo jih namakali v destilirani vodi. Tretirana semena smo razporedili na ovlažen papir v aluminijaste posode (4 posode za vsak tretma). Semena smo do kaljenja pokrili s plastjo papirja, ki smo ga dnevno vlažili. Kalice tatarske ajde so rastle 15 dni pri povprečni temperaturi steklenjaka 20°C (nočna temperatura 10°C, dnevna temperatura 30°C, relativna zračna vlažnost 35-75 %), izpostavljene različnim svetlobnim razmeram (tema, svetloba z reduciranim UV sevanjem (UV-B sevanje zmanjšano za 5%; UV-A sevanje zmanjšano za 73%) in dnevna svetloba z UV sevanjem (v času od 12.00 do 16.35, 3 dni pred vzorčenjem, ko sta bila razvita oba klična lista). Vzorčili smo cele kalice brez korenin, ki smo jih takoj po pobiranju zamrznili na -20°C. Pred analizo celokupnega selena smo vzorce liofilizirali pri -50°C in 0,050 mbar v liofilizatorju (Christ Alpha 1-4, LOC-1) ter jih 6 min mleli v planetarnem ahatnem mlinu (Pulverisette 7; Fritsch, Idar-Oberstein, Nemčija) pri 2600 rpm.



Slika 3: Gojenje kalic tatarske ajde pri različnih svetlobnih razmerah
Figure 3: Cultivation of Tartary buckwheat sprouts under different light conditions

3.2.2 Gojenje kalic navadne in tatarske ajde iz semen namakanih v raztopinah (Se/Zn/Cd; Se/Pb/Cd; Se/Zn/Cu)

Kalice tatarske (*Fagopyrum tataricum* Gaertn.) in navadne ajde (*Fagopyrum esculentum* Moench.) smo aprila 2011 gojili v steklenjaku Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Povprečna temperatura steklenjaka je bila 20°C (nočna temperatura 10 °C, dnevna temperatura 30°C, relativna zračna vlažnost 35-75 %). Semena kalic tatarske in navadne ajde smo pred gojenjem za 4 ure namakali v različnih kombinacijah raztopin pri koncentracijah, ki glede na podatke iz literature (Öncel in sod., 2000; Sharif in sod., 2006) ne povzročajo toksičnih učinkov na rast kalic. Raztopine za namakanje semen smo pripravili z naslednjimi spojinami: natrijev selenat (Na_2SeO_4), bakrov (II) nitrat trihidrat ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$), cinkov nitrat heksahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), kadmijev nitrat tetrahidrat ($Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) in svinčev nitrat ($Pb(NO_3)_2$):

Kombinacije Zn/Cu/Se:

Namakanje v vodi

Namakanje v 10 mg Se(VI)/l

Namakanje v 25 mg Zn/l

Namakanje v 25 mg Zn/l in 10 mg Se(VI)/l

Namakanje v 25 mg Cu/l

Namakanje v 25 mg Cu/l in 10 mg Se(VI)/l

Namakanje v 25 mg Zn/l in 25 mg Cu/l

Namakanje v 25 mg Zn/l, 25 mg Cu/l in 10 mg Se(VI)/l

Kombinacije Zn/Cd/Se:

Namakanje v vodi

Namakanje v 10 mg Se(VI)/l

Namakanje v 25 mg Zn/l

Namakanje v 25 mg Zn/l in 10 mg Se(VI)/l

Namakanje v 0,5 mg Cd/l

Namakanje v 0,5 mg Cd/l in 10 mg Se(VI)/l

Namakanje v 25 mg Zn/l in 0,5 mg Cd/l

Namakanje v 25 mg Zn/l, 0,5 mg Cd/l in 10 mg Se(VI)/l

Kombinacije Cd/Pb/Se:

Namakanje v vodi

Namakanje v 10 mg Se(VI)/l

Namakanje v 0,5 mg Cd/l

Namakanje v 0,5 mg Cd/l in 10 mg Se(VI)/l

Namakanje v 5 mg Pb/l

Namakanje v 5 mg Pb/l in 10 mg Se(VI)/l

Namakanje v 5 mg Pb/l in 0,5 mg Cd/l

Namakanje v 5 mg Pb/l, 0,5 mg Cd/l in 10 mg Se(VI)/l

Tretirana semena smo po namakanju razporedili v plastične posodice (4 posodice za vsak tretma), v katerih smo semena razporedili na ovlažene papirnate brisače. Semena smo do kalitve pokrili s plastjo papirja, ki smo ga dnevno vlažili. Kalice tatarske in navadne ajde so rastle 15 dni pri povprečni temperaturi 20°C (nočna temperatura v rastlinjaku 10°C, dnevna temperatura 30°C, relativna zračna vlažnost 35-75 %). Vzorčili smo cele kalice brez korenin, ki smo jih takoj po pobiranju zamrznili na -20°C. Pred analizo vsebnosti kovin smo vzorce liofilizirali pri -50°C in 0,050 mbar v liofilizatorju (Christ Alpha 1-4, LOC-1) in 6 min mleli v planetarnem ahatnem mlinu (Pulverisette 7; Fritsch, Idar-Oberstein, Nemčija) pri 2600 rpm.



Slika 4: Gojenje kalic tatarske in navadne ajde v izbranih raztopinah
Figure 4: Cultivation of Tartary and common buckwheat sprouts in selected solutions

3.2.3 Gojenje navadne in tatarske ajde v vrtnih tleh iz Mežice s preseženimi kritičnimi imisijskimi vrednostmi Cd, Pb in Zn

Tatarsko (*Fagopyrum tataricum* (L.) Gaertn.) in navadno ajdo (*Fagopyrum esculentum* Moench.) smo gojili v plastičnih loncih (na vsako obravnavanje 2 lonca) napolnjenih z onesnaženimi vrtnimi tlemi iz Mežiške doline. Rastline (10 rastlin na lonec) so rastle na prostem v Beli krajini, od julija do septembra 2011. Meteorološki podatki merilne postaje Novo mesto za leto 2011 so prikazani v preglednici 6. Povprečna temperatura v mesecu juliju je bila 20,7 °C, avgustu 22 °C in septembru 18,6 °C. Pred cvetenjem rastlin smo polovico vseh loncev foliarno tretirali z 10 mg Se/l v obliki natrijevega selenata. Ajdo smo zalivali po potrebi, od 200 do 600 ml vode na lonec. Vzorce posameznih delov ajde smo pobrali, ko je dozorela večina semen. Rastlinske dele smo ločili na korenine, stebla, zelene liste, senescenčne liste in zrnje (Slika 5). Korenine smo oprali in posušili. Rastlinske dele ajde smo ločevali brez kovinskih pripomočkov. Vzorce, sortirane po delih rastline, smo posušili na zraku in jih shranili v papirnate vrečke. Pred analizo vsebnosti kovin smo posamezne dele rastlin 6 min mleli s pomočjo planetarnega mlina v ahatnem lončku (Pulverisette 7; Fritsch, Idar-Oberstein, Nemčija) pri 2600 rpm. Po mletju zrnja smo s sejanjem (1mm) ločili endosperm in luske.

Preglednica 6: Meteorološki podatki za leto 2011 – Novo mesto (Meteorološki letopis, 2011)

Table 6: Meteorological data for the year 2011 – Novo mesto (Meteorološki letopis, 2011)

Mesec	Temperatura zraka						Rel. vlaga			Oblačnost			Padavine (mm)
	7 ^h	14 ^h	21 ^h	pov	TM	Tm	7 ^h	14 ^h	21 ^h	7 ^h	14 ^h	21 ^h	
Julij	17,1	25,1	20,3	20,7	26,8	15	84	53	74	6	6	4	184,5
Avgust	17,1	28,2	21,4	22	29,3	15,5	88	45	77	3	3	2	48,1
September	13,8	25,3	17,7	18,6	26,3	12,9	93	46	82	4	4	3	55,9



Slika 5: Gojenje tatarske in navadne ajde v loncih napolnjenih s tlemi iz Mežice
Figure 5: Cultivation of Tartary and common buckwheat in pots filled with soil from Mežica

3.2.4 Gojenje tatarske ajde v tleh, tretiranih s fermentacijskim ostankom

Tatarsko ajdo (*Fagopyrum tataricum* (L.) Gaertn.) (10 rastlin na lonec) smo gojili v plastičnih loncih (na vsako obravnavanje 8 loncev), napolnjenih s tlemi iz Bele krajine, ki jih predhodno niso gnojili s fermentacijskim ostankom (FO). Poskus je trajal od julija do septembra 2011 v steklenaku Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Povprečna temperatura v steklenaku je bila 20°C (nočna temperatura 10°C, dnevna temperatura 30°C, relativna zračna vlažnost 35-75%). Vsak lonec smo napolnili s 4,73kg homogeniziranih tal. Površina lonca je bila 361 cm². Kontrolne lonce (8) smo tretirali z dodatkom mineralnega gnojila NPK (200 ml) v razmerju 15:15:15 v odmerku 170 kg N/ha. Za pripravo NPK raztopine smo v 200 ml vode raztopili 4,09 g mineralnega gnojila NPK. Naslednjih 8 loncev smo tretirali s fermentacijskim ostankom (FO) (100 ml na lonec) v enkratnem maksimalno dovoljenem odmerku, glede na mejno vrednost letnega vnosa dušika iz živinskih gnojil (170 kg N/ha) (Uredba o spremembah ..., 2013). Fermentacijski ostanek iz naše raziskave vsebuje 1,22 mg Cd/kg s.s. in 190 mg Zn/kg s.s., vsebnost suhe snovi je 6,29 %. Preučili smo tudi učinke bistveno povečanih koncentracij Zn in Cd v FO, in sicer 10-krat, 100-krat in 1000-krat večjih v primerjavi z izvornim FO. Preglednica 7 prikazuje vsebnosti Zn in Cd v NPK, pri izvornem FO, ter izračunane vsebnosti v obravnavanih pri povečanih vsebnostih Zn in Cd (v mg/lonec). Koncentracija Zn in Cd v pripravljeni raztopini NPK v naši raziskavi je bila pod mejo detekcije (< 0,01mg Zn/kg raztopine in < 0,001 mg Cd/kg raztopine). Za izračun teoretične vsebnosti Cd in Zn, ki smo ju pri gnojenju z NPK dodali na lonec, smo upoštevali povprečne vrednosti, ki jih navaja Kmetijski inštitut Slovenije (Sušin in Žnidaršič Ponarac, 2015). Na lonec smo dodali 0,021 mg Cd in 1,59 mg Zn, oz. na $4,44 \times 10^{-3}$ mg Cd/kg tal in 0,34 mg Zn/kg tal (Preglednica 7).

V FO smo dodali raztopljene soli kovin v obliki cinkovega nitrata heksahidrata ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) in kadmijevega nitrata tetrahidrata ($Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$).

Preglednica 7: Dodajanje Zn in Cd v FO
Table 7: Addition of Zn and Cd in the BR

Tretiranje	Dodatek Zn na lonec (mg)	Dodatek Cd na lonec (mg)
NPK	1,59	0,021
FO	1,19	0,007
FO+ 10 x Zn, Cd	11,95	0,076
FO+ 100 x Zn, Cd	119,5	0,767
FO+ 1000 x Zn, Cd	1195	7,67



Slika 6: Gojenje tatarske ajde tretirane s FO
Figure 6: Cultivation of Tartary buckwheat treated with BR

Raztopino NPK in FO brez dodatka/z dodatkom Zn in Cd smo polili na površino lonca in pustili stati teden dni. V tako pripravljene lonce smo posejali zrna tatarske ajde. Lonci so bili opremljeni s podstavki, da ni prišlo do izgub (Slika 6). Tik pred cvetenjem smo polovico vseh loncev foliarno tretirali z 10 mg Se(VI)/l. Ajdo smo zalivali po potrebi, z od 200 do 400 ml vode. Vzorce posameznih delov tatarske ajde smo pobrali, ko je dozorela večina semen. Rastlinske dele smo ločili na korenine, stebla, zelene liste in zrnje. Korenine smo oprali in posušili. Rastlinske dele ajde smo ločevali brez kovinskih pripomočkov. Vzorce, sortirane po delih rastline, smo posušili na zraku in jih shranili v papirnate vrečke. Pred analizo vsebnosti kovin smo posamezne dele rastlin 6 min mleli s pomočjo planetarnega ahatnega mlina (Pulverisette 7; Fritsch, Idar-Oberstein, Nemčija), pri 2600 rpm. Pri mletju smo zrnje ločili na endosperm in luske. Tla iz loncev smo ločili na dve globini 0-2 cm in 2-20 cm, ter jih prenesli v laboratorij za nadaljnje analize.

3.3 DOLOČANJE SELENA IN KOVIN V RASTLINSKIH VZORCIH

3.3.1 Določanje selena v kalicah tatarske ajde, tretirane z raztopinami natrijevega selenata oz. natrijevega selenita

Rastlinske vzorce smo razkrojili po postopku, ki sta ga opisali Smrkolj in Stibilj (2004). V teflonske posodice smo zatehtali od 150 do 200 mg vzorca. Temu smo dodali 1,5 ml konc. HNO_3 in 0,5 ml konc. H_2SO_4 ter čez noč segrevali pri temperaturi 80 °C na aluminijastem termobloku (Termoproc) v zaprtih teflonskih posodicah. Naslednji dan smo temperaturo povišali na 130 °C in segrevali še eno uro. Vzorce smo nato ohladili na sobno temperaturo,

jim dodali 2 ml konc. H_2O_2 ter jih 15 min segrevali v odprtih posodicah pri temperaturi 115 °C. Za tem smo dodali še 2 ml H_2O_2 in 0,1 ml 40% HF (zrnju HF nismo dodali) ter 10 min segrevali pri 115 °C. Posodice smo znova ohladili na sobno temperaturo in dodali V_2O_5 v H_2SO_4 ter segrevali pri 115 °C do pojava modre raztopine (približno 20 min). Vzorce smo ponovno ohladili na sobno temperaturo ter jih reducirali z dodajanjem 2 ml konc. HCl in segrevanjem pri temperaturi 100 °C 10 min. Raztopine smo z MilliQ razredčili na 10-50 g, odvisno od predvidene koncentracije Se v vzorcu, ter s HG-AFS (Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry) določili vsebnost Se. Standardne raztopine smo pripravili v enakem kislinskem mediju kot vzorec. Da bi preverili zanesljivost in pravilnost metode, smo v vsako serijo vključili certificiran referenčni material s podobno osnovo vzorca (CRM Spinach Leaves NIST 1570a) (Cuderman, 2010).

3.3.2 Določanje Se, Zn, Cd, Pb, Cu in As v kalicah in rastlinskih delih navadne in tatarske ajde

Razklop vzorcev pred analizo smo opravili v mikrovalovni napravi (ETHOS, Milestone, N. America). V kvarčne posodice smo zatehtali okoli 0,22 g vzorca in dodali 4 ml HNO_3 in 1 ml H_2O_2 . Prvih 10 min sta temperatura in moč mikrovalovke enakovorno rastli do 140 °C in 1300 W. V naslednjih 10 min je temperatura počasi naraščala do 210 °C in ostajala enaka še naslednjih 20 min. Po končanem razklopu je mikrovalovka enakovorno hladila reakcijsko zmes. Da bi preverili zanesljivosst in pravilnost metode, smo v vsako serijo vključili slepi vzorec in certificiran referenčni material s podobno osnovo vzorca (Corn Bran NIST 8433, Durum Wheat NIST 8436, Spinach Leaves NIST 1570a, Tomato Leaves NIST 1573a). Razkroje vseh rastlinskih delov smo opravili v 2 ponovitvah.

Razkrojene vzorce smo z MilliQ redčili na 30 ml. Za merjenje vsebnosti kovin smo odvzeli 1,5 ml vzorca in ga z MilliQ razredčili do 10 ml. Vsebnost Se, Zn, Pb, Cu in As v tako pripravljenih vzorcih smo določili s pomočjo masne spektrometrije z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-MS) (Agilent 7500ce, Tokio, Japonska) s naslednjimi nastavitevami: RF moč: 1500 W; pretok argonske plazme: 15 l/min; čas mirovanja: 0.1 s; pretok vodika in helija: 4.5 ml/min; izotopi, ki smo jih uporabili pri meritvah: ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{78}Se , ^{114}Cd , ^{206}Pb . Standardne delovne raztopine Cu, Zn, Se, Cd in Pb smo pripravljali dnevno z redčenjem standardne založne raztopine (MERCK, XVI) v enakem kislinskem mediju kot vzorec (Cuderman, 2010).

3.3.3 Zanesljivost in pravilnost uporabljenih metod

Zanesljivost in pravilnost metode smo zagotovili in kontrolirali z uporabo standardnih referenčnih materialov (Corn Bran NIST 8433, Durum Wheat NIST 8436, Spinach Leaves NIST 1570a, Tomato Leaves NIST 1573a). Iz priloge A vidimo dobro ujemanje med certificirano in dobljeno vrednostjo.

3.4 OBDELAVA PODATKOV

3.4.1 Statistična obdelava podatkov

Razlike v vsebnosti kovin smo ugotavljali z analizo variance (ANOVA) v statističnem programu GraphPadPrism5. Kot statistično značilne smo privzeli rezultate, kadar je bila velikost statističnega tveganja $p<0,05$.

4 REZULTATI Z RAZPRAVO

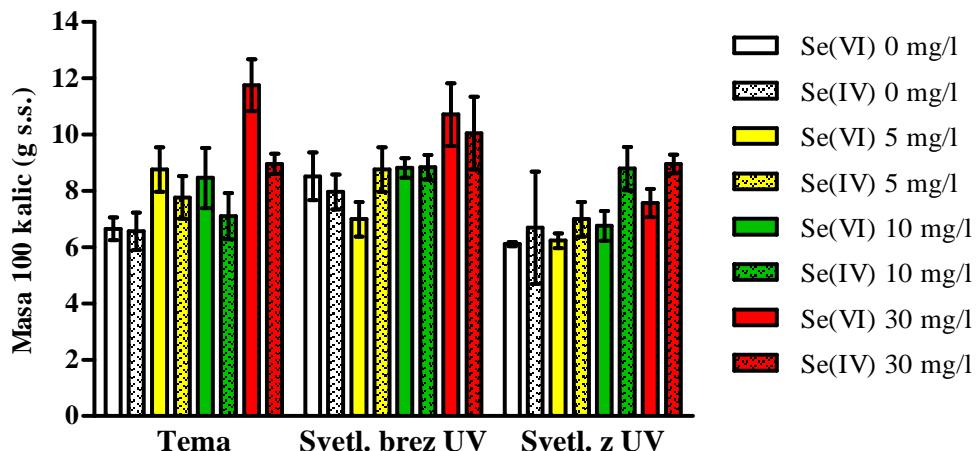
Ugotavljali smo vpliv selena na privzem Cd, Zn, Pb in Cu pri kalicah tatarske ajde, pri odraslih rastlinah ajde gojenih na dolgotrajno onesnaženih tleh iz Mežice, in pri ajdi, gojeni v izbranih neonesnaženih tleh iz Bele krajine, ki smo jih gnojili s fermentacijskim ostankom.

4.1 VPLIV NAMAKANJA SEMEN TATARSKE AJDE Z RAZTOPINAMA NATRIJEVEGA SELENATA OZ. NATRIJEVEGA SELENITA NA RAST KALIC

Rastline potrebujejo za optimalen razvoj ustrezne rastne razmere. Kalitev semen je ena najbolj občutljivih faz v rasti rastline, zato smo preučili, kakšen vpliv ima dodajanje selena v obliki natrijevega selenata in natrijevega selenita na rast kalic tatarske ajde v temi, na svetlobi z zmanjšanim UV sevanjem in na svetlobi z UV sevanjem.

Dodajanje selenata oz. selenita je imelo, kot je pokazala naša raziskava, pozitiven učinek na biomaso kalic, saj se ta povečuje z višanjem koncentracije selena v raztopini (Slika 7), kar je najbolj vidno pri namakanju semen v 30 mg Se/l v obliki natrijevega zelenata oz. natrijevega selenita (Priloga B). Pri največji koncentraciji dodanega selenata oz. selenita kalice niso kazale znakov toksičnosti. Odvisnost biomase od koncentracije selena navajajo tudi Xue in Hartikainen (2000), Turakainen in sod. (2004), Hartikainen (2005), Kabata-Pendias (2011). Selenatne kalice so težje od selenitnih v primeru rasti v temi ali na svetlobi brez UV sevanja, v primeru rasti na svetlobi z UV sevanjem pa so selenitne kalice težje od selenatnih (Slika 7). Razlike so signifikantno značilne pri koncentraciji 30 mg Se/l v obliki natrijevega selenata oz. natrijevega selenita (Priloga C). Nekatere študije kažejo, da je selenit bolj toksičen od selenata zaradi hitrejše pretvorbe selenita v selenoaminokisline in naprej v proteine, kjer Se nadomesti S. To privede do motenj v katalitičnih reakcijah (Terry in sod., 2000). V nasprotju s to raziskavo pa Wu in sod. (1988) in Wu (1998) poročajo o večji toksičnosti selenata v primerjavi s selenitom, ki zaradi lažje biodostopnosti povzroči inhibicijo rasti trstikaste bilnice.

Kalice tatarske ajde, obravnavane z natrijevim selenatom oz. natrijevim selenitom, ki so bile izpostavljene UV sevanju, imajo v primerjavi s tistimi, ki so se razvijale v temi ali nasvetlobi brez UV sevanja, pri vseh koncentracijah manjšo maso (Slika 7). Zaradi poškodb, ki jih povzroči UV sevanje, rastline usmerijo energijo v popravljalne mehanizme in ne v biomaso, obenem pa UV sevanje vpliva tudi na rast (Gaberščik in sod., 2002). Breznik in sod. (2005) navajajo, da imajo rastline različne načine popravljalnih in varovalnih mehanizmov, odvisno od tarč na katere deluje UV-B sevanje. Sem vključujemo povečano biosintezo snovi, ki ščitijo pred radiacijo (kaempferol, luteolin, rutin, tricin in apigenin), ki absorbirajo sevanje v obsegu 280-400 nm. UV-B sevanje vpliva na manjšo rast stebel prinavadni in tatarski ajdi. Inhibicija dolžin stebel, ki je inducirana z UV-B sevanjem, je bodisi neposredna posledica poškodovanih proteinov ali pa je inducirana s celičnimi signali, ki so posledica poškodbe DNA ali oksidativnega stresa (Breznik in sod., 2005). Ko je organizem pod stresom, potrebuje več energije, poveča se produkcija ATP in poraba O₂ v mitohondrijih (Germ in Gaberščik, 2003).



Slika 7: Suha masa kalic tatarske ajde, ki so bile predhodno obravnavane z različnimi koncentracijami natrijevega selenata (Se(VI)) oz. natrijevega selenita (Se(IV)) in so bile izpostavljene različnim svetlobnim razmeram

Figure 7: Sprout dry mass cultivated under different light conditions, grown from seeds soaked in sodium selenate (Se(VI)) or sodium selenite solution (Se(IV))

Breznik in sod. (2005) ter Xue in sod. (2002) navajajo, da tretiranje s selenom omili negativen učinek UV-B sevanja in s tem povezano zniževanje biomase pridelka pri navadni ajdi. Pri nas je ta učinek najbolj viden pri tretiraju s 30 mg/l selenata oz. selenita (Slika 7).

Kalice tatarske ajde najbolje uspevajo na svetlobi brez UV sevanja, saj zadostna količina svetlobe omogoči povečanje asimilacijske površine in s tem boljšo rast (Slika 7). Fotosintezni aparat tako v optimalnih razmerah učinkovito izrablja razpoložljivo svetlobo, rastline pa bolje izrabljajo selen za svoj metabolizem (Germ in sod., 2007).

Mase kalic tatarske ajde, ki rastejo v temi so večje od tistih, ki rastejo na svetlobi z UV sevanjem (Slika 7). Pri rasti rastlin v temi pride do pojava etiolizacije. Pri kalicah v temi smo opazili, da so steba na videz bleda in višja kot pri rasti na svetlobi, kar navajata tudi Taiz in Zeiger. (2010). Morfologija teh rastlin se razlikuje od tistih, ki rastejo na svetlobi. Hipokotil in internodiji so daljši, kotiledoni in listi se ne razširijo, kloroplasti ne dozorijo. Proplastidi se v temi ne razvijejo v kloroplaste, ampak v etioplaste, ki ne sintetizirajo klorofila, encimov in strukturnih proteinov, potrebnih za razvoj sistema tilakoid in sistemafotosinteze. Če rastline iz teme prestavimo na svetlobo, etioplasti dozorijo v kloroplaste (Taiz in Zeiger, 2010). Poleg tega stebelca v temi rastejo na račun lastnih rezerv.

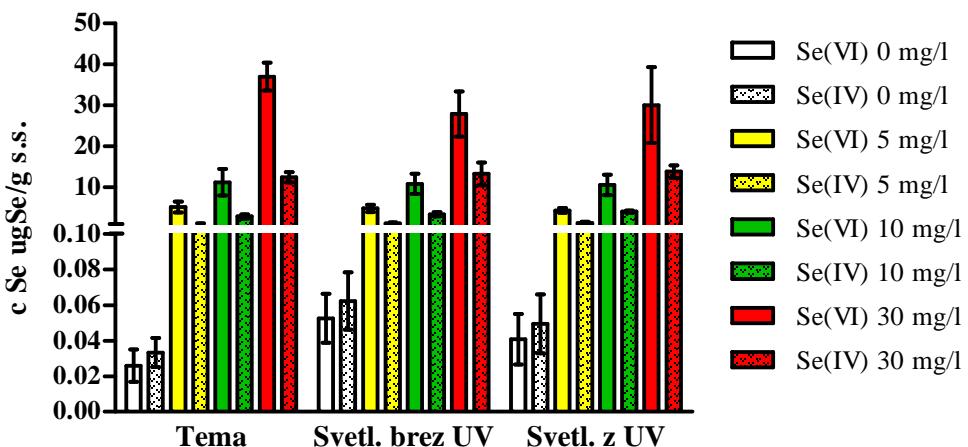
Pri rasti kalic na svetlobi brez UV sevanja iz naše raziskave so bile mase kalic tatarske ajde nekoliko manjše od mase kalic navadne ajde iz raziskave Cudermanove in sod. (2010) (Preglednica 8).

Preglednica 8: Primerjava suhe mase 100 kalic tatarske in navadne ajde, ki so rastle na svetlobi brez UV sevanja

Table 8: Literature and our data of average DM of 100 sprouts of Tartary and common buckwheat from seeds treated with various concentrations of selenium soaking solution grown under reduced UV radiation

Vrsta rastline	Raztopina	Koncentracija (mgSe/l)	Masa 100 kalic (g s.s.)
Tatarska ajda (Naša raziskava)	Se(VI)	0	8,5
		5	8,7
		10	8,8
	Se(IV)	0	7,9
		5	8,8
		10	8,4
Navadna ajda (Cuderman in sod, 2010)	Se(VI)	0	9,7
		5	10,0
		10	9,3
	Se(IV)	0	11,4
		5	11,7
		10	9,5

Vsebnost selena je najmanjša v kontrolnih kalicah tatarske ajde, ki so rasle v temi (Slika 8). V drugih svetlobnih razmerah se koncentracija selena bistveno ne razlikuje. Privzem selena v kalice je odvisen od koncentracije selena v raztopini in se viša z naraščanjem koncentracije (Slika 8, Priloga D). O višanju vsebnosti Se v rastlini v odvisnosti od vsebnosti selena v rastnem mediju poroča tudi Kabata-Pendias (2011).



Slika 8: Vsebnost selena ($\mu\text{g Se/g s.s.}$) v kalicah tatarske ajde, ki so bile tretirane z različnimi koncentracijami natrijevega selenata (Se(VI)) in natrijevega selenita (Se(IV)) in so bile izpostavljene različnim svetlobnim razmeram

Figure 8: Concentration of selenium ($\mu\text{g Se/g DM}$) in Tartary buckwheat sprouts, from seeds soaked in solution of sodium selenate (Se(VI)) or sodium selenite (Se(IV)), grown under different light conditions

Mobilnost in biodostopnost selena sta odvisni od njegove kemijske oblike, in sta bili v naši raziskavi pri selenatu večji kot pri selenitu (Slika 8, Priloga E). Selenat je rastlinam lažje dostopen od selenita ali organskih oblik (npr. SeMet) (Kabata-Pendias, 2011; Zayed in sod., 1998; Terry in sod., 2000). Razlog za manjši prenos selenita v poganjke je njegova hitra pretvorba v organske oblike selena (selenometionin), ki ostanejo v koreninah.

Privzem selenata je aktiven (Peterson in sod., 1981) in poteka preko istih vezavnih mest v koreninah kot privzem sulfata (Leggett in Epstein, 1956), zato je prenos v poganjke hitrejši. Mehanizem privzema selenita je še nejasen, predvidevamo pa, da poteka pasivno in je zato manj učinkovit od selenata (Peterson in sod., 1981; Terry in sod., 2000).

Pri primerjavi tatarske ajde z navadno iz predhodnih raziskav (Cuderman in sod., 2010) je koncentracija selena pri enakih rastnih razmerah (rastlinjak z reducirano UV svetlobo) in pri enakih koncentracijah selenata in selenita primerljiva (Preglednica 9). Kalice tatarske ajde, tretirane s selenatom oz. selenitom, so rastle 15 dni v aprilu, povprečna temperatura v rastlinjaku je bila 20°C (nočna temperatura 10°C, dnevna temperatura 30°C, relativna zračna vlažnost 35-75%). Redukcija UV-A sevanja v rastlinjaku je bila 73%, UV-B sevanja pa 5%. Selenatne kalice navadne ajde so rastle 22 dni v aprilu, povprečna dnevna temperatura je bila 13°C, povprečna nočna temperatura pa 8°C. Selenitne kalice navadne ajde so rastle 8 dni v maju, povprečna dnevna temperatura je bila 25°C, povprečna nočna temperatura pa 18°C. Privzem Se je okoli 50 % za selenatne kalice in okoli 20 % za selenitne kalice tatarske in navadne ajde. Odstotek privzema Se smo izračunali kot razmerje med izmerjeno maso Se v kalicah (koncentracija Se v kalicah pomnožena s suho maso kalic) in teoretičnim privzemom Se v zrnju (Cuderman in sod., 2010).

Preglednica 9: Koncentracija selena v kalicah tatarske ajde in podatki iz literature za navadno ajdo, tretirano z različnimi koncentracijami natrijevega selenata (Se(VI) oz. natrijevega selenita Se(IV)), izpostavljeni dnevni svetlobni brez UV sevanja

Table 9: Literature and our data for selenium content and Se uptake in Tartary and common buckwheat sprouts obtained from seeds treated with various concentrations of sodium selenate (Se(VI)) or sodium selenite (Se(IV)) soaking solution grown under reduced UV radiation

Vrsta rastline	Raztopina	Koncentracija raztopine (mg Se/l)	Vsebnost Se (µg/g s.s.)	Privzem Se (%)
Tatarska ajda (Naša raziskava)	Se(VI)	0	0,053 ± 0,054	/
		5	4,84 ± 0,897	54
		10	10,84 ± 2,434	56
	Se(IV)	0	0,062 ± 0,036	/
		5	1,23 ± 0,214	13
		10	3,42 ± 0,488	18
Navadna ajda (Cuderman in sod, 2010)	Se(VI)	0	0,050 ± 0,001	/
		5	4,03 ± 0,11	58
		10	9,67 ± 0,11	62
	Se(IV)	0	0,070 ± 0,002	/
		5	2,39 ± 0,22	27
		10	2,59 ± 0,11	12
Navadna ajda (Sugihara in sod., 2004)	Se(IV)	10	(cca 0,85)	/

Koncentracija selena v kalicah tatarske ajde iz naše raziskave, ki so bile tretirane z 10 mg Se(IV)/l znaša 3,42 µg Se/g s.s. Vsebnost selena v kalicah navadne ajde iz raziskave Cudermanove in sod. (2010), tretirane z 10 mg Se(IV) je z našimi rezultati primerljiva (2,59 µg Se/g s.s.). Sugihara in sod. (2004) poročajo o manjši koncentraciji Se (0,85 µg Se/g s.s.) v kalicah navadne ajde, tretiranih z enako koncentracijo natrijevega selenita (Preglednica 9). Semena so bila posejana na hidrofilno vato, prepojeno z raztopino natrijevega selenita (10 µg/ml), semena v naši raziskavi pa smo za 4 ure namakali v raztopinah natrijevega selenata oz. selenita, zato rezultatov ne moremo primerjati. Rezultat smo dobili s preračunanjem koncentracije iz mokre mase kalic tako, da smo predpostavili 10 % suhe mase kalic.

Kalice tatarske in navadne ajde, ki so bile tretirane s 30 mg Se/l so glede na meje varnega dnevnega vnosa selena (Reference values ..., 2000; Reference ..., 2002) primerne za prehrano ljudi. Referenčna vrednost za vnos selena v Evropi (Nemčija, Avstrija, Švica) je 30-70 µg Se/dan, za ZDA pa 55 µg Se/dan. Z uživanjem kalic tatarske ajde, ki so rastle v rastlinjaku z zmanjšanim UV sevanjem pri koncentraciji 30 mg Se/l, bi bil po evropskih priporočilih dnevni vnos selena pokrit z 10,7-25 g svežih kalic dnevno (19,6 g svežih kalic dnevno po priporočilih ZDA). Kalice tatarske ajde, tretirane s selenom, so lahko funkcionalna hrana in/ali prehransko nadomestilo, in to zaradi primerne koncentracije selena in visokih koncentracij flavonoidov.

4.2 UČINEK INTERAKCIJ MED KOVINAMI (Se/Zn/Cd/; Se/Pb/Cd; Se/Zn/Cu) NA PRIVZEM KOVIN V KALICE TATARSKE IN NAVADNE AJDE

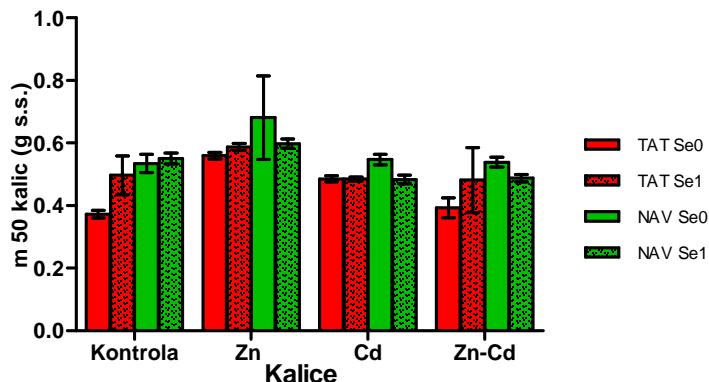
Rastline za svoj razvoj potrebujejo ustrezno koncentracijo in ravnovesje elementov v tkivih. S svojim delovanjem lahko zavirajo rast korenin in nadzemnih delov, kar vpliva na moteno preskrbo rastlin z vodo in mineralnimi hranili. Želeli smo preučiti, ali namakanje semen tatarske in navadne ajde v raztopinah soli ZnSO₄, CuSO₄, CdSO₄ in Pb(NO₃)₂ pri izbranih koncentracijah negativno vpliva na rast in razvoj kalic. Poleg tega se med ioni kovin lahko pojavijo interakcije, ki vplivajo na privzem in transport elementov. V raziskavi nas je zanimalo, kako selen vpliva na privzem Zn, Cd, Pb in Cu v kalice tatarske in navadne ajde, ter medsebojni vpliv Zn/Cd, Cd/Pb in Zn/Cu na privzem posamezne kovine.

4.2.1 Kalice, tretirane s kombinacijo Se/Zn/Cd

Semenata tatarske in navadne ajde smo namakali v vodi, v 25 mg Zn/l, v 0,5 mg Cd/l, ter 25 mg Zn/l in 0,5 mg Cd/l. Polovico vseh posodic s semenami smo dodatno tretirali še z 10 mg Se(VI)/l.

Biomasa kontrolnih kalic tatarske ajde, ki je bila tretirana s Se, je večja od kontrole brez selena, pri navadni ajdi pa v kontroli med s selenom tretiranimi in netretiranimi kalicami ni razlik (Slika 9, Priloga F). Biomase kalic tatarske in navadne ajde znotraj Zn kalic, Cd kalic in Zn-Cd kalic se ne razlikujejo bistveno (Slika 9, Priloga F). Ti podatki kažejo, da dodajanje Se ne vpliva na biomaso kalic. Tudi biomasa kalic med posameznimi skupinami se bistveno ne razlikuje, kar kaže na to, da dodajanje Zn in Cd pri navedenih koncentracijah ni povzročilo inhibitornega učinka na rast kalic (Slika 9, Priloga F). V nasprotju z našo raziskavo so Germ in sod. (2009) pri dodajanju Zn v večji koncentraciji

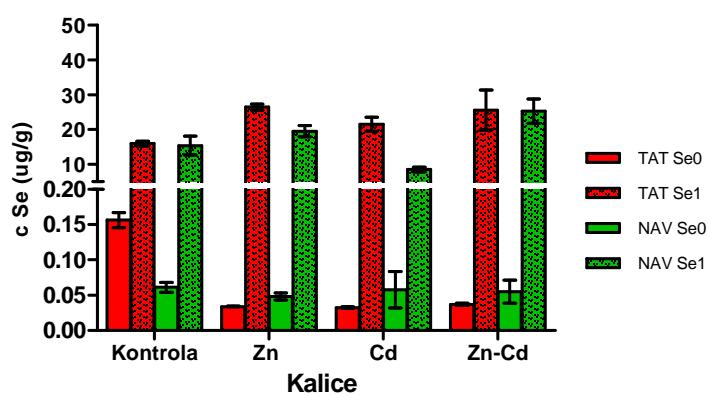
od naše (2,5 mg Zn/g tal) in 10 mg Se(VI)/l zaznali stimulirano rast kalic tatarske ajde, saj je bila biomasa kalic večja v primerjavi s kontrolo brez selena, in Zn kalic brez selena.



Slika 9: Suha masa kontrolnih kalic, Zn kalic, Cd kalic in Zn-Cd kalic tatarske in navadne ajde

Figure 9: Dry mass in the control sprouts, Zn sprouts, Cd sprouts and Zn-Cd sprouts of Tartary and common buckwheat

Kontrolne kalice tatarske ajde, ki niso tretirane s selenom imajo 1-krat več Se kot Zn kalice, Cd kalice in Zn-Cd kalice brez dodanega Se(VI) (Slika 10, Priloga I). Podobno zmanjšanje (1,5-krat) vsebnosti Se v kalicah tatarske ajde, obravnavane z 2,5 mg Zn/g, v primerjavi s kontrolnimi kalicami so zasledili tudi v raziskavi Germove in sod. (2009). Ti rezultati kažejo, da dodajanje Zn in/ali Cd pri kalicah z nizko koncentracijo Se (v našem primeru brez dodanega Se) deluje inhibitorno na privzem Se. Pri visokih koncentracijah Se (kadar seme namakamo v raztopini natrijevega selenata) pa dodajanje Zn in/ali Cd v primerjavi s kontrolo ne vpliva na privzem Se (Slika 10, Priloga I). Antagonistično delovanje Zn in Cd na privzem Se so zasledili tudi He in sod. (2004) pri solati (*Lactuca sativa* L.) in kitajskem zelju (*Brassica rapa* var. *chinensis*) ob dodajanju 100 mg Zn/kg, 1 mg Cd/kg in 1 mg Se(IV)/kg v lonce, napolnjene s tlemi.

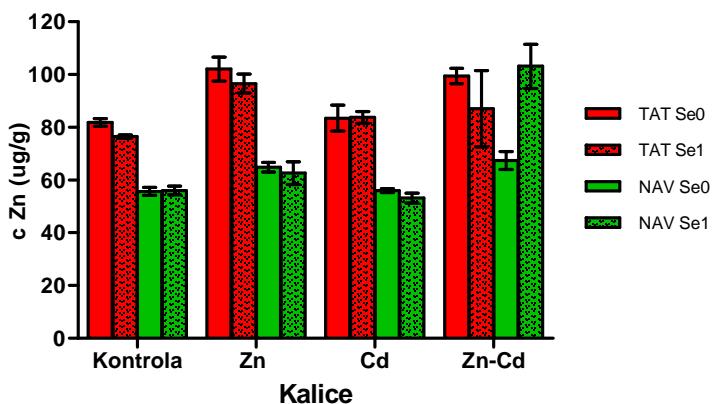


Slika 10: Vsebnost Se v kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cd kalicah in Zn-Cd kalicah tatarske in navadne ajde

Figure 10: Se concentration in the control sprouts, Zn sprouts, Cd sprouts and Zn-Cd sprouts of Tartary and common buckwheat

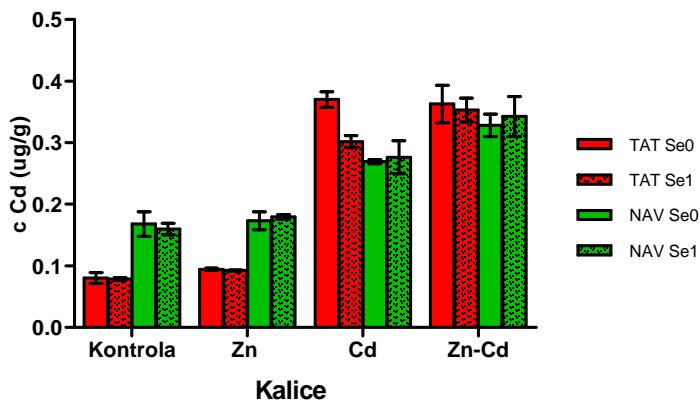
Kalice tretirane s cinkom imajo večjo koncentracijo Zn kot kontrolne kalice (Slika 11, Priloga H), kar kaže na to, da zrnje tatarske in navadne ajde sprejme nekaj Zn iz raztopine, kljub temu da je v zrnju tatarske in navadne ajde Zn že v osnovi prisoten (26 mg/kg navadna ajda, 35 mg/kg tatarska ajda (Bonafaccia in sod., 2003)).

S Cd tretirane kalice imajo enako koncentracijo Zn kot kontrolne kalice. Koncentracija Zn v Zn-Cd kalicah je enaka kot v Zn kalicah in večja kot v kontrolnih kalicah (Slika 11, Priloga H), zato sklepamo, da dodajanje Cd v naši raziskavi ni imelo vpliva na privzem Zn. V nasprotju z našimi rezultati Sharif in sod. (2006) pri enakih koncentracijah Cd in Zn poročajo o inhibitornem učinku Cd na privzem Zn v pšenici.



Slika 11: Vsebnost Zn v kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cd kalicah in Zn-Cd kalicah tatarske in navadne ajde
Figure 11: Zn concentration in the control sprouts, Zn sprouts, Cd sprouts and Zn-Cd sprouts of Tartary and common buckwheat

Kalice, tretirane s cinkom, imajo enako koncentracijo Cd kot kontrolne kalice. Kalice, tretirane s Cd, imajo večjo koncentracijo Cd kot kontrolne in Zn kalice. Koncentracija Cd v Zn-Cd kalicah je večja kot v Cd kalicah (z izjemo tatarske ajde pri Cd kalicah), zato sklepamo, da Zn zviša privzem Cd v kalice (Slika 12, Priloga J). To je v skladu z rezultati Fu in sod. (1996), ki pri koncentraciji Zn, manjši od 25 mg Zn/kg, poročajo o sinergističnem delovanju Zn na privzem Cd v oljni repici (*Brassica rapa*). Pri koncentraciji, večji od 25 mg Zn/kg suhe mase, pa se je v omenjeni raziskavi pokazal antagonizem Zn na privzem Cd. Tudi He in sod. (2004) poročajo o inhibitornem učinku Zn na privzem Cd pri solati (*Lactuca sativa L.*) in kitajskem zelju (*Brassica rapa* var. *chinensis*) ob dodajanju 100 mg Zn/kg v lonce, napolnjene s tlemi.



Slika 12: Vsebnost Cd v kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cd kalicah in Zn-Cd kalicah tatarske in navadne ajde
Figure 12: Cd concentration in the control sprouts, Zn sprouts, Cd sprouts and Zn-Cd sprouts of Tartary and common buckwheat

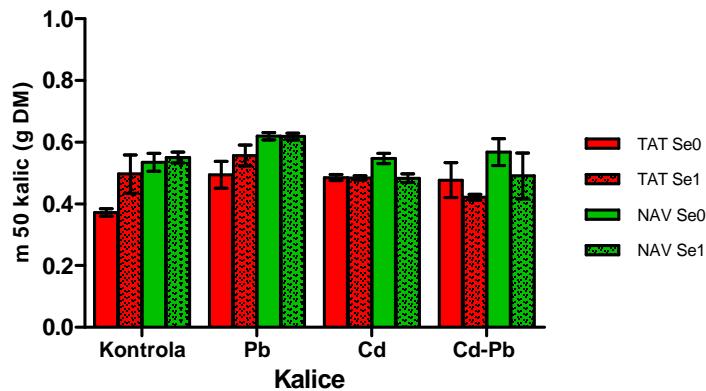
Tatarska ajda sprejme več Zn kot navadna ajda, ne glede na tretiranje s selenom (Slika 11, Priloga L). Navadna ajda sprejme več Cd kot tatarska ajda pri kontrolnih kalicah in Zn kalicah, vendar manj Cd kot tatarska ajda v Cd kalicah. Pri Zn-Cd kalicah med ajdama ni razlik v sprejemu Cd (Slika 12, Priloga M).

Tretiranje semen z 10 mg Se/l zavira privzem Cd v Cd kalicah tatarske ajde. Pri preostalih kalicah tretiranje s Se ni imelo vpliva na privzem Cd (Slika 12, Priloga J). Inhibitorni učinek Se na vsebnost Cd so zaznali tudi He in sod. (2004) pri solati (*Lactuca sativa L.*) in kitajskem zelju (*Brassica rapa* var. *chinensis*) ob dodajanju 1 mg Cd/kg in 1 mg Se(IV)/kg v lonce, napolnjene s tlemi. Učinek dodanega selena na privzem Cd je signifikanten pri Zn-Cd kalicah navadne ajde (Slika 12, Priloga H).

4.2.2 Kalice, tretirane s kombinacijo Se/Pb/Cd

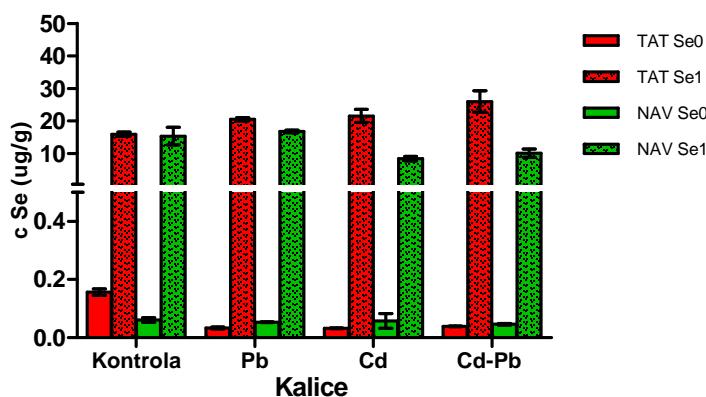
Semenata tatarske in navadne ajde smo namakali v vodi, v 5 mg Pb/l, v 0,5 mg Cd/l ter v 5 mg Pb/l in 0,5 mg Cd/l. Polovico vseh posodic s semeni smo dodatno tretirali še z 10 mg Se(VI)/l.

Biomasa kontrolnih kalic tatarske ajde, ki je tretirana s Se, je večja od kontrole brez selena, pri navadni ajdi pa v kontroli med s selenom tretiranimi in netretiranimi kalicami ni razlik (Slika 13, Priloga F). Biomase kalic tatarske in navadne ajde se znotraj Pb kalic in Cd kalic bistveno ne razlikujejo, zato lahko sklepamo, da dodajanje Se ne vpliva na biomaso kalic. Pri Cd-Pb kalicah dodajanje selena zniža biomaso kalic. Dodajanje Pb in Cd pri navedenih koncentracijah ni povzročilo inhibitornega učinka na rast kalic (Slika 13), saj se biomasa kalic med posameznimi skupinami ne razlikuje (Slika 13, Priloga F).



Slika 13: Suha masa kontrolnih kalic, Pb kalic, Cd kalic in Cd-Pb kalic tatarske in navadne ajde
Figure 13: Dry mass of the control sprouts, Pb sprouts, Cd sprouts and Cd-Pb sprouts of Tartary and common buckwheat

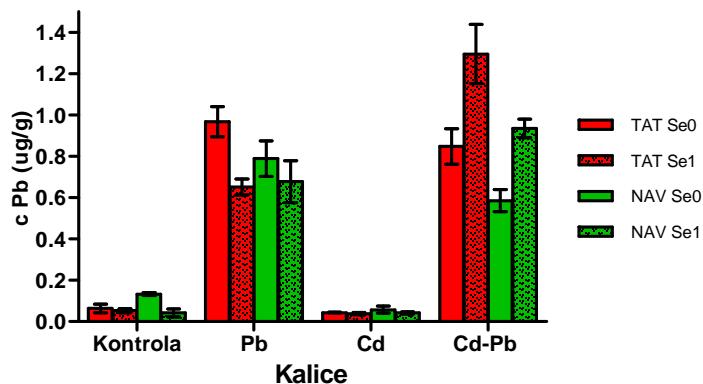
Kontrolne kalice tatarske ajde, ki niso tretirane s selenom imajo 1-krat več Se kot Pb kalice, Cd kalice in Cd-Pb kalice brez dodanega Se (Slika 14, Priloga I). Ti rezultati kažejo, da dodajanje Cd in/ali Pb pri kalicah z nizko koncentracijo Se (v našem primeru brez dodanega Se) deluje inhibitorno na privzem Se. Pri tretiranju kalic z 10 mg Se(VI)/l je privzem Se enak pri kontrolnih in Pb kalicah obenajdi, in pri Cd ter Cd-Pb kalicah tatarske ajde. Pri navadni ajdi je vsebnost Se pri Cd in Cd-Pb kalicah nekoliko manjša v primerjavi s kontrolo (Slika 14, Priloga I). Antagonistično delovanje Pb in Cd na privzem Se so zasledili tudi He in sod. (2004) v primeru solate (*Lactuca sativa L.*) in kitajskega zelja (*Brassica rapa* var. *chinensis*) pri dodajanju 10 mg Pb/kg, 1 mg Cd/kg in 1 mg Se(IV)/kg v lonce napolnjene s tlemi.



Slika 14: Vsebnost Se v kontrolnih kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah in Cd-Pb kalicah tatarske in navadne ajde
Figure 14: Se concentration in the control sprouts, Pb sprouts, Cd sprouts and Cd-Pb sprouts of Tartary and common buckwheat

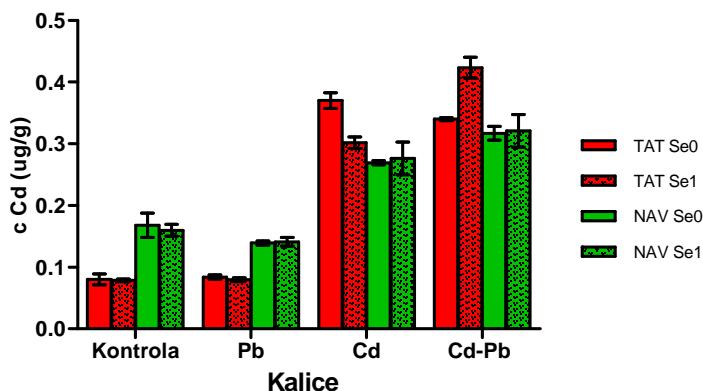
Kalice, tretirane s Pb, imajo večjo koncentracijo Pb kot kontrolne kalice (Slika 15, Priloga K). Ti podatki kažejo, da dodajanje Pb v raztopino za namakanje semen vpliva na zvišanje vsebnosti Pb v kalicah tatarske in navadne ajde. Dodajanje Cd zniža privzem Pb pri kalicah, ki niso tretirane s selenom, in zviša privzem Pb pri kalicah, ki so tretirane s

selemom (Slika 15, Priloga K). Antagonistično delovanje Se na privzem Pb so zasledili tudi He in sod. (2004) pri tretiranju solate (*Lactuca sativa L.*) in kitajskega zelja (*Brassica rapa* var. *chinensis*) z 10 mg Pb/kg, 1 mg Cd/kg in 1 mg Se(IV)/kg v loncih, napolnjenih s tlemi. Tatarska ajda sprejme nekoliko več Pb kot navadna ajda. Pri Pb kalicah je dodajanje Se zmanjšalo privzem Pb pri obeh vrstah ajde, pri Cd-Pb kalicah pa je bil ob dodatku 10 mg Se/l privzem Pb večji.



Slika 15: Vsebnost Pb v kontrolnih kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah in Cd-Pb kalicah tatarske in navadne ajde
Figure 15: Pb concentration in the control sprouts, Pb sprouts, Cd sprouts and Cd-Pb sprouts of Tartary and common buckwheat

Kalice, tretirane s Cd, imajo večjo koncentracijo Cd kot kontrolne in Pb kalice (Slika 16, Priloga J). Koncentracija Cd v Cd - Pb kalicah je enaka kot v Cd kalicah pri navadni ajdi, in to ne glede na tretiranje s selemom, pri tatarski ajdi pa je vsebnost Cd v Cd kalicah brez dodanega seleta večja kot v Cd-Pb kalicah brez dodanega seleta (Slika 16, Priloga J). Dodajanje Pb vpliva na privzem Cd v Cd-Pb kalicah (Slika 16, Priloga J).



Slika 16: Vsebnost Cd v kontrolnih kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah in Cd-Pb kalicah tatarske in navadne ajde
Figure 16: Cd concentration in the control sprouts, Pb sprouts, Cd sprouts and Cd-Pb sprouts of Tartary and common buckwheat

Tretiranje semen z 10 mg Se/l zavira privzem Cd v Cd kalicah tatarske ajde in viša privzem Cd v Cd-Pb kalicah tatarske ajde (Slika 16, Priloga J). Pri preostalih kalicah tretiranje s Se ni imelo vpliva na privzem Cd. Inhibitorni učinek Se na privzem Cd so

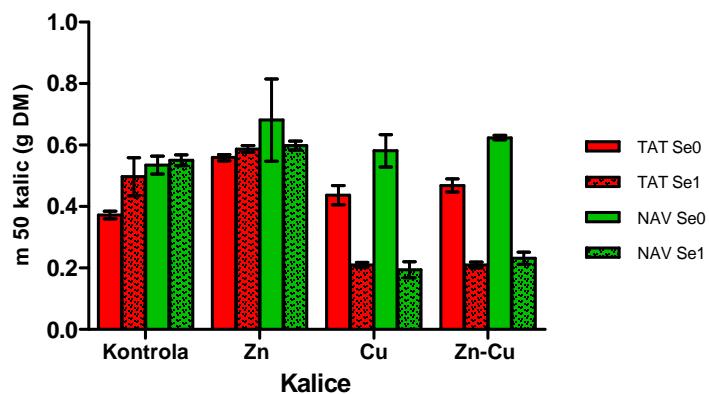
zaznali tudi He in sod. (2004) pri solati (*Lactuca sativa* L.) in kitajskem zelju (*Brassica rapa* var. *chinensis*) ob dodajanju 1 mg Cd/kg in 1 mg Se(IV)/kg v lonce, napolnjene s tlemi.

Tatarska ajda sprejme več Pb kot navadna ajda pri kalicah, tretiranih s Pb in Cd-Pb, pri ostalih kalicah v privzemu Pb ni razlik (Slika 15, Priloga M). Navadna ajda sprejme več Cd kot tatarska pri kontrolnih in Pb kalicah, tatarska ajda pa pri Cd kalicah in Cd-Pb kalicah (Slika 16, Priloga M).

4.2.3 Kalice tretirane v kombinaciji Se/Zn/Cu

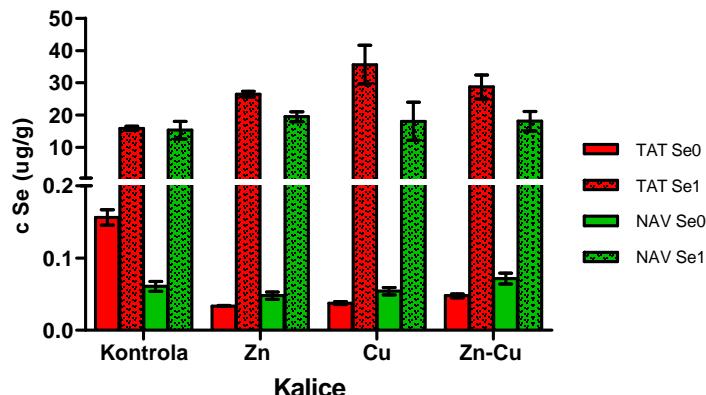
Semena tatarske in navadne ajde smo namakali v vodi, v 25 mg Zn/l, v 25 mg Cu/l ter 25 mg Zn/l in 25 mg Cu/l. Polovico vseh posodic s semeni smo dodatno tretirali še z 10 mg Se(VI)/l.

Biomasa kontrolnih kalic tatarske ajde, ki je tretirana s Se, je večja od kontrole brez selena, pri navadni ajdi pa v kontroli med s selenom tretiranimi in netretiranimi kalicami ni razlik (Slika 17). Biomase kontrolnih kalic in Zn kalic so primerljive. Tretiranje s selenom zmanjša biomaso pri obeh vrstah ajde pri kalicah tretiranih s Cu in Zn-Cu (Priloga F).



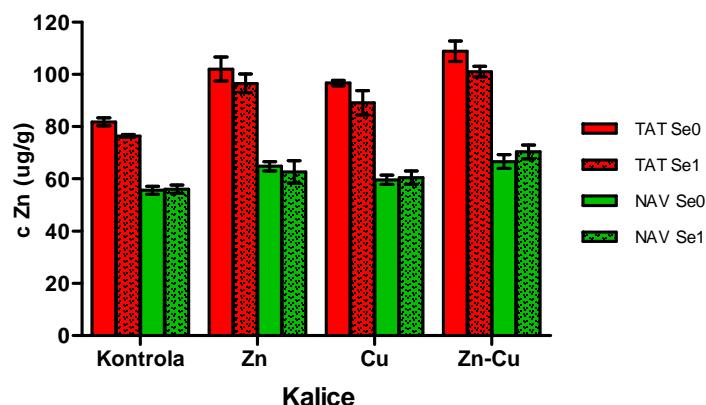
Slika 17: Suha masa kontrolnih kalic, Zn kalic, Cu kalic in Zn-Cu kalic tatarske in navadne ajde
Figure 17: Dry mass of the control sprouts, Zn sprouts, Cu sprouts and Zn-Cu sprouts of Tartary and common buckwheat

Kontrolne kalice tatarske ajde, ki niso tretirane s selenom imajo 1-krat več Se kot Zn kalice, Cu kalice in Zn-Cu kalice brez dodanega Se. Zn in Cu pri kalicah tatarske ajde, ki niso tretirane s selenom, zmanjšata vnos Se iz semena v kalice (Slika 18, Priloga I). Vsebnost selena je pri tretiranju z 10 mg Se/l pri Zn, Cu in Zn-Cu kalicah primerljiva. Inhibitoren učinek Zn in Cu na privzem Se potrjujejo raziskave He in sod. (2004) pri solati (*Lactuca sativa* L.) in kitajskem zelju (*Brassica rapa* var. *chinensis*) ob dodajanju 100 mg Zn/kg in 1 mg Se(IV)/kg v lonce, napolnjene s tlemi.



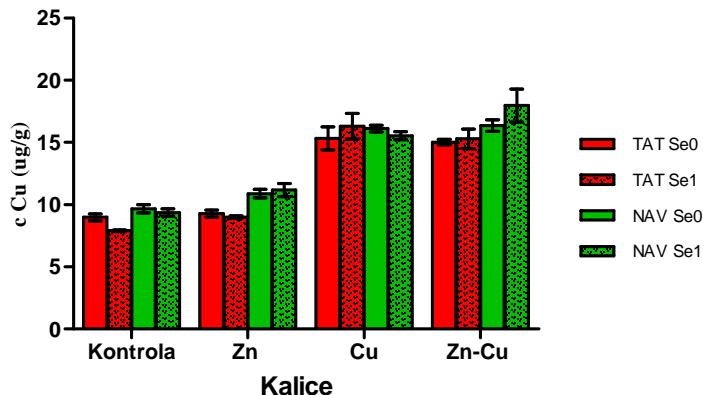
Slika 18: Vsebnost Se v kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah in Zn-Cu kalicah tatarske in navadne ajde
Figure 18: Se concentration in the control sprouts, Zn sprouts, Cu sprouts and Zn-Cu sprouts of Tartary and common buckwheat

Kalice tatarske ajde tretirane z Zn, imajo večjo koncentracijo Zn kot kontrolne kalice in enako koncentracijo Zn kot Cu kalice in Zn-Cu kalice (Slika 19, Priloga H). Pri navadni ajdi je koncentracija Zn pri vseh tretiranjih enaka. Rezultati kažejo, da dodajanje Cu ni vplivalo na privzem Zn v kalice. Kalice tatarske ajde sprejmejo v svoja tkiva več Zn kot kalice navadne ajde. Dodajanje selena ni imelo vpliva na privzem Zn v kalice (Slika 19, Priloga H).



Slika 19: Vsebnost Zn v kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah in Zn-Cu kalicah tatarske in navadne ajde
Figure 19: Zn concentration in the control sprouts, Zn sprouts, Cu sprouts and Zn-Cu sprouts of Tartary and common buckwheat

Kalice tretirane z Zn, imajo enake vsebnosti Cu kot kontrolne kalice in manjše kot kalice, tretirane s Cu in Zn-Cu (Slika 20, Priloga G). Koncentracija Cu v kalicah, tretiranih s Cu in Zn-Cu, so enake, kar dokazuje, da dodajanje Zn v tem primeru ni imelo učinka na privzem Cu (Slika 20, Priloga G), čeprav He in sod. (2004) poročajo o zavirajočem učinku Zn na privzem Cd. Vsebnost Cu se med ajdama razlikuje pri Zn kalicah in Zn-Cu kalicah (Slika 20, Priloga M). V literaturi je navedeno, da dodajanje Se inhibira privzem Cu in Zn (Kabata-Pendias, 2011; He in sod. 2004). Naša raziskava tega pri izbranih razmerah ne potrjuje (Slika 19, 20, Priloga G, H), saj ostaja njuna vsebnost v kalicah kljub tretiranju s selenom nespremenjena.



Slika 20: Vsebnost Cu v kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah in Zn-Cu kalicah tatarske in navadne ajde
Figure 20: Cu concentration in the control sprouts, Zn sprouts, Cu sprouts and Zn-Cu sprouts of Tartary and common buckwheat

Iz slik 15 in 16 je razvidno, da je pri dodajanju Cu ali Zn v raztopino za namakanje vsebnost Cu v kalicah tatarske in navadne ajde 1,5-krat večja glede na kontrolo, vsebnost Zn pa 1-krat večja glede na kontrolo. V kalicah semen, namakanih z raztopinami Cd in Pb (Sliki 11 in 12), je vsebnost Cd glede na kontrolo 3,5-krat večja za tatarsko in 1,5-krat večja za navadno ajdo, vsebnost Pb glede na kontrolo pa 8-krat večja pri obeh ajdah. Privzem Cd in Pb v kalice je večji od privzema Zn in Cu, in to kljub temu, da so koncentracije dodanega Cd in Pb veliko manjše od koncentracij dodanega Zn in Cu. Zrna navadne in tatarske ajde že vsebujejo nekaj Zn in Cu, saj sta kot esencialna elementa nujno potrebna za normalno rast in razvoj rastlin (26-35 mg Zn/kg (Bonafaccia in sod. 2003)).

Namakanje zrn tatarske in navadne ajde z 10 mg Se(VI)/l zmanjša biomaso Cu in Zn-Cu kalic. Pri ostalih kalicah dodajanje selena ni imelo vpliva na njihovo rast. Selen zavira privzem Cd v kalicah tatarske ajde, tretirane s Cd, in viša privzem Cd v Cd-Pb kalicah tatarske ajde. Na privzem Zn v kalice selen nima učinka. Pri Pb kalicah je dodajanje Se zmanjšalo privzem Pb pri obeh vrstah ajde, pri Cd-Pb kalicah pa je bil ob dodatku 10 mg Se/l privzem Pb večji. V literaturi avtorji navajajo, da dodajanje Se inhibira privzem Cu in Zn (Kabata-Pendias, 2011; He in sod. 2004). Naša raziskava tega ne potrjuje, saj dodajanje Se ni imelo učinka na privzem Cu in Zn.

4.3 PRIVZEM Cd, Zn, Se, Cu, Pb IN As V NAVADNI IN TATARSKI AJDI, KI STA BILI GOJENI V VRTNIH TLEH IZ MEŽICE, S PRESEŽENIMI KRITIČNIMI IMISIJSKIMI VREDNOSTMI Cd, Zn IN Pb

Pridelovanje hrane na območju dolgotrajno onesnaženih tal iz Mežice lahko predstavlja tveganje za zdravje ljudi. Preučili smo, ali so zrna ajde, gojene v vrtnih tleh s preseženimi kritičnimi imisijskimi vrednostmi Cd, Zn in Pb, primerna za uporabo v prehranske namene. Poleg tega nas je zanimalo, ali foliarno tretiranje ajde s selenom vpliva na privzem Cd, Zn, Cu, Pb in As v zrnje in druge dele tatarske in navadne ajde.

V vrtnih tleh iz Mežice so bile presežene kritične imisijske vrednosti za Cd, Zn in Pb in mejna vrednost za As. Vsebnost Cu v mežiških tleh je bila pod mejno imisijsko vrednostjo (Preglednica 1). Osnovne pedološke analize so predstavljene v preglednici 10.

Tla so ekstremno preskrbljena s fosforjem, preskrbljenost s kalijem pa je srednja (Mihelič in sod., 2010). Tla so zelo močno humozna (12,5% organske snovi), vendar teksturno lahka z veliko vsebnostjo peska (52 %).

Preglednica 10: Osnovne pedološke analize tal iz Mežice
Table 10: The basic soil analysis of soil from Mežica

	Globina	PESEK (%)	MELJ (grob) (%)	MELJ (fini) (%)	MELJ (skupni) (%)	GLINA (%)	TRZ
Mežica	0-40	52	18,8	21,9	40,7	7,3	PI-I
	pH v CaCl ₂	P ₂ O ₅ (mg/100g)	K ₂ O (mg/100g)	Org. Snov (%)	C (%)	N (%)	C/N razmerje
	6,3	166,5	15,4	12,5	7,2	0,69	10,4
	Cu (mg/kgs.s.)	Zn (mg/kg s.s.)	Pb (mg/kg s.s.)	Cd (mg/kg s.s.)			
	49,83	1703	5007	22,61			

Za določitev Se in As razapljanje v zlatotopki ni primerno zaradi njune hlapnosti, zato smo vsebnosti določili z instrumentalno nedestruktivno metodo k₀-INAA (Jačimović in sod., 2003). Vsebnost Zn in Cd je pri določitvi z metodo k₀-INAA večja, ker na ta način določimo celokupno vsebnost elementa, z zlatotopko pa samo tisto množino elementa, ki se v njej razaplja (Preglednica 11).

Preglednica 11: Primerjava vsebnosti elementov v tleh dobljenih z dvema metodama (zlatotopka-AAS in k₀-INAA)

Table 11: Comparison of the content of the elements in the soil obtained by two methods (aqua regia-AAS and k₀- INAA)

Metoda	Koncentracija (mg/kg)					
	Se	As	Cu	Zn	Pb	Cd
zlatotopka	/	/	49,8	1703	5007	22,6
metoda k ₀ -INAA	0,8 ± 0,04	22,7 ± 0,8	/	1833 ± 6	/	31,3 ± 1,2

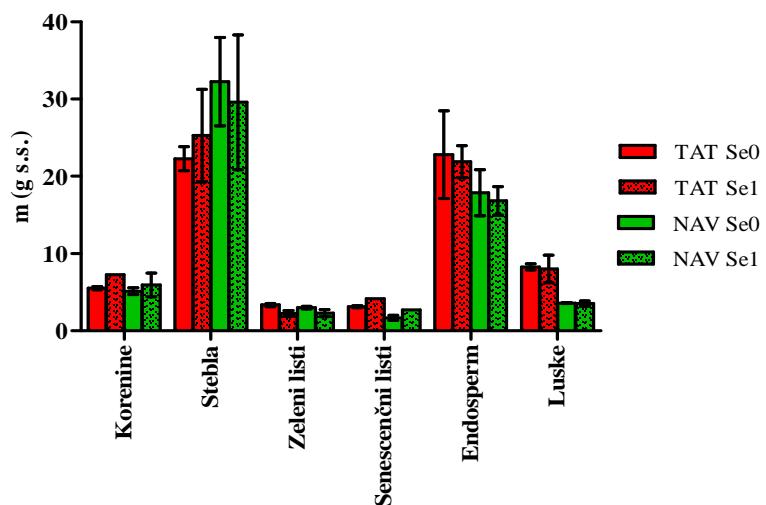
4.3.1 Privzem selena v ajdo, ki je gojena v tleh iz Mežice

Po podatkih projekta ROTS (Raziskave onesnaženosti tal Slovenije) (Zupan in sod., 2008) je vsebnosti selena v vzorcih tal v Sloveniji v 38 % površinskih in 39 % podpovršinskih vzorcev pod mejo detekcije uporabljene analitske metode, to velja tudi za skoraj 50 % vzorcev iz obdelovalnih zemljišč. Izmerjene vrednosti so za površinske vzorce v območju od 0,12 do 3,7 mg/kg (mediana 1,23 mg/kg), za podpovršinske vzorce pa od 0,2 do 4,3 mg/kg (mediana 1,27 mg/kg).

Biomasa tatarske in navadne ajde je največja pri steblih in endospermu, najmanjša pa pri koreninah in listih (Slika 21). Razlik med zelenimi in senescenčnimi listi v biomasi ni (Slika 21, Priloga T). Tatarska ajda je imela pri enakih rastnih razmerah nekoliko večji pridelek zrnja kot navadna ajda, zato je masa lusk nekoliko večja (Slika 21, Priloga T),

poleg tega pa luske tatarske ajde vsebujejo več slojev kot pri navadni ajdi in so zato težje. Foliarno tretiranje z 10 mg Se(VI)/l ni imelo vpliva na povečanje biomase (Slika 21, Priloga N), kljub temu da Hartikainen (2005), Turakainen in sod. (2004) ter Xue in Hartikainen (2000) navajajo, da dodajanje selena poveča biomaso rastlin.

Tretiranje tatarske in navadne ajde s selenom ni vplivalo na rast in razvoj rastlin, biomasa se po tretiraju ni zmanjšala (Slika 21), med rastjo ni bilo vidnih znakov toksičnosti.



Slika 21: Suha masa rastlinskih delov tatarske in navadne ajde
Figure 21: Dry mass of Tartary and common buckwheat plant parts

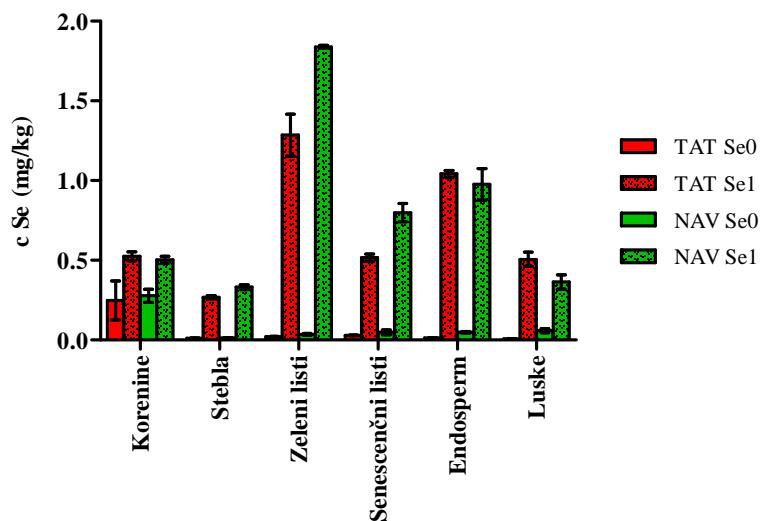
V tleh je Se naravno prisoten v sledovih v območju od 0,05 do 0,94 mg Se/kg (Kabata-Pendias in Pendias, 1984; Adriano, 2001). Koncentracija Se v mežiških tleh je 0,75 mg/kg s.s. (Preglednica 11). Kontrolne rastline tatarske in navadne ajde vsebujejo največ selena v koreninah (Preglednica 12), kar je v skladu z Fordycej-evo (2005) raziskavov kateri je največ selena zasledil v koreninah in gomoljih različnih rastlinskih vrst (0,407 mg Se/kg).

Preglednica 12: Vsebnost Se v posameznih delih tatarske in navadne ajde
Table 12: Se concentration in Tartary and common buckwheat plant parts

Vrsta rastline	Tretiranje	Koncentracija (mg Se/kg s.s.)			
		Korenine	Zeleni listi	Senescenčni listi	Endosperm
		Povprečje	Povprečje	Povprečje	Povprečje
Tatarska ajda	Se0	0,25	0,02	0,03	0,01
	Se1	0,53	1,29	0,52	1,04
Navadna ajda	Se0	0,28	0,04	0,05	0,05
	Se1	0,50	1,84	0,80	0,98

Vsebnost Se v moki kontrolnih rastlin je 0,01 mg/kg s.s. v tatarski in 0,05 mg/kg s.s. v navadni ajdi (Preglednica 12). Obe koncentraciji sta večji kot koncentracija Se v ječmenu iz predела nekdanje Jugoslavije (0,01-0,025 mg Se/kg) (Kabata-Pendias, 2011), kar kaže, da je privzem Se odvisen od lastnosti tal in od rastlinskih vrst. Vsebnost Se v endospermu kontrolnih rastlin v naši raziskavi je večja kot v zrnju navadne ajde (0,006 mg/kg) iz

raziskave Vogrinčičeve in sod. (2009), vsebnost v zrnju z 10 mg Se(VI)/l tretiranih rastlin pa je večja pri raziskavi Vogrinčičeve in sod. (2009), in sicer 3,58 mg Se/kg.



Slika 22: Vsebnost Se v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde
Figure 22: Se concentration in Tartary and common buckwheat plant parts

Po foliarnem tretiranju z 10 mg Se(VI)/l se koncentracija selena v naši raziskavi v koreninah poveča, kar pomeni, da se je del Se iz listov premestil v korenine. Tudi v raziskavi zelja (Mechora in sod., 2014) se pri visokih koncentracijah dodanega selena (foliarno tretiranje z 20 mg Se(VI)/l) selen iz listov premesti v korenine.

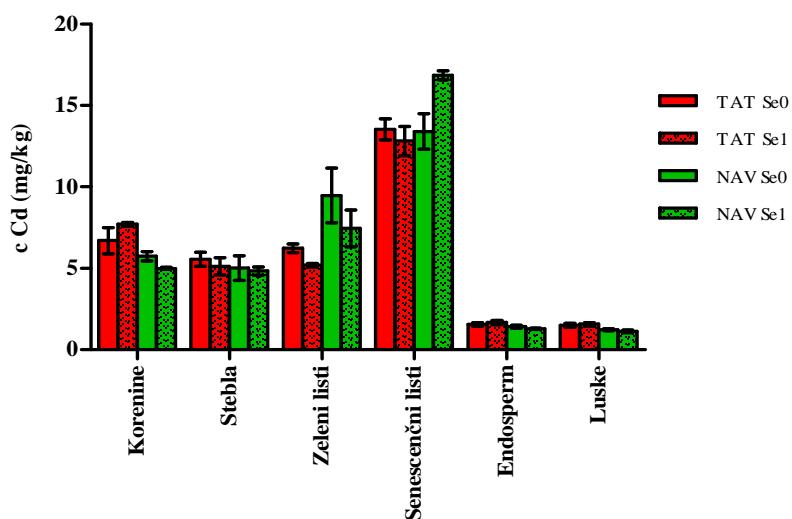
Po foliarnem tretiranju z raztopino natrijevega selenata (10 mg/l) je največja koncentracija selena pri obeh ajdah v zelenih listih (Preglednica 12). Navadna ajda akumulira v zelene in senescenčne liste več selena kot tatarska ajda (Slika 22, Priloga T). Koncentracija selena v senescenčnih listih tatarske in navadne ajde je manjša kot v zelenih listih (Slika 22, Priloga O), kar je v skladu s podatki iz literature, ki kažejo, da koncentracija selena v rastlini upada z njeno starostjo (Adriano, 2001). Rdeči listi vsebujejo manj selena kot endosperm, zato lahko sklepamo, da rastlina z zorenjem selen iz zelenih listov premesti v zrnje. To je v skladu z raziskavo Vogrinčičeve in sod. (2009), ki so ugotovili, da je vsebnost selena v kontrolnih rastlinah navadne ajde največja v socvetjih, sledijo listi in nezrelo zrnje (brez lusk). Vsebnost selena v ajdi, ki je foliarno tretirana z 10 mg Se(VI)/l, pa je največja v socvetjih, sledijo nezrelo zrnje brez lusk, zrelo zrnje brez lusk in listi.

4.3.2 Privzem kadmija v ajdo, ki je gojena v tleh iz Mežice

Kadmij je v neonesnaženih tleh prisoten v zelo majhnih koncentracijah, povprečno do 0,35 mg/kg, največkrat pa avtorji navajajo območje med 0,01 in 7 mg/kg (Adriano, 2001; Ross, 1994). Po podatkih projekta ROTs je koncentracija Cd v površinskih vzorcih iz obdobja od 1989 do 2007 je od 0,14 do 10,1 mg/kg (mediana 0,62 mg/kg). Koncentracije v sloju od 5 do 20 cm so večinoma nekoliko manjše (mediana 0,48 mg/kg), kar potrjuje njegov antropogeni izvor (Zupan in sod., 2008). V vzorcih, ki so bili odvzeti na obdelovalnih

površinah, iz skupne globine od 0 do 20 cm, je vsebnost Cd manjša in sicer je mediana 0,32 mg/kg, kar kaže, da kmetijstvo ni vir onesnaževanja s Cd (Zupan in sod., 2008).

Koncentracija Cd v mežiških tleh iz naše raziskave je 22,61 mg/kg s.s (Preglednica 10), kar po Uredbi o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih presega kritično imisijsko vrednost (12 mg/kg s.s.) (Preglednica 1), zato zaradi škodljivih učinkov ali vplivov na človeka in okolje onesnažena tla niso primerna za pridelavo rastlin, namenjenih prehrani ljudi ali živali, ter za zadrževanje ali filtriranje vode.



Slika 23: Vsebnost Cd v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde
Figure 23: Cd concentration in Tartary and common buckwheat plant parts

Največ Cd v naši raziskavi se je transportiralo v senescenčne in zelene liste (sledijo jim korenine), najmanj pa v zrnje (Slika 23). Tudi King in Hajjar (1990) poročata o odvisnosti koncentracije Cd v listih glede na njihovo starost, Kabata-Pendias (2011) pa poroča, da se največ Cd iz tal transportira v liste in korenine, najmanj pa v zrnje. Rastlina mobilne elemente premešča po potrebi in odvečne vsebnosti v senescenci nalaga v liste, ki jih z odpadanjem listja odstrani (Rossi in sod., 2002). Poleg tega so Vollenweider in sod. (2006) v raziskavi vrbe (*Salix viminalis* L.) prišli do ugotovitve, da so mladi listi bolj občutljivi na oksidativni stres v primerjavi s senescenčnimi listi in imajo manjšo kapaciteto za vezavo Cd v celično steno.

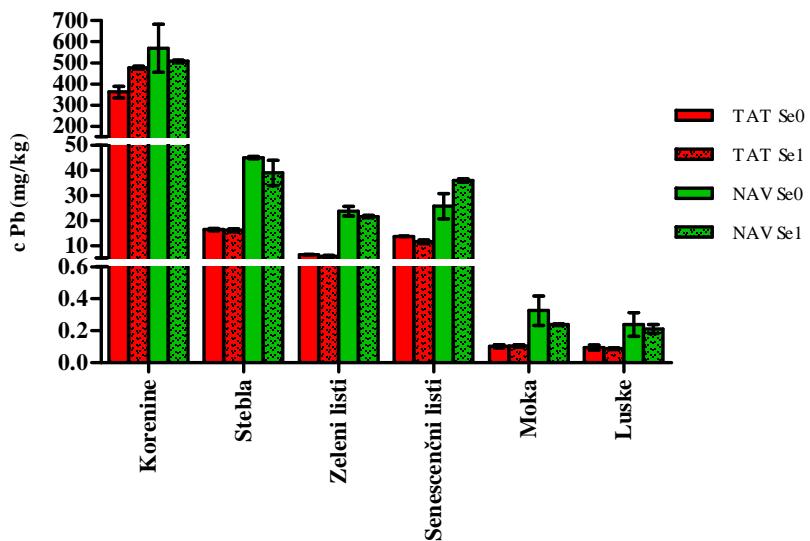
Tretiranje tatarske in navadne ajde z 10 mg Se(VI)/l je zmanjšalo privzem Cd v zelene liste (Slika 23, Priloga R), kar je v skladu s Francis in Rush-evo (1983) ugotovitvijo, da ima Se antagonističen učinek na privzem Cd, in povečalo privzem Cd v senescenčne liste navadne ajde (Slika 23, Priloga U). Zmanjšan privzem Cd v rastline riža, ki so rastle v tleh onesnaženih s Cd, se je pokazal tudi pri tretirjanju tal z 0,5 in 1 mg Se(IV)/kg (Hu in sod., 2014). Pri hidroponskem gojenju kalic bele gorjuščice (*Sinapis alba* L.) v 3 mg Se/l (v obliki SeO_2) in/ali 6 mg Cd/l (v obliki $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$) so Fargašová in sod. (2006) ob dodatku selena zaznali zmanjšan privzem Cd. V isti raziskavi so prišli do ugotovitve, da Cd zavira proizvodnjo klorofila a, b in karotenoidov, dodajanje selena pa njihovo proizvodnjo poveča. Zembala in sod. (2010) so pri rasti oljne ogrščice (*Brassica napus*

oleifera) in pšenice (*Triticum aestivum*) ob tretiranju z dodatkom $2\mu\text{M}$ Se(VI) in/ali $600\mu\text{M}$ CdCl₂ dokazali, da selen zmanjša oksidativne poškodbe povzročene s Cd, saj je vsebnost malondialdehida, ki je pokazatelj lipidne peroksidacije in vodi v zmanjšanje fluidnosti membranskega protoplasta, zmanjšana. Tudi v raziskavi brokolija (*Brassica oleracea*), ki je bil hidroponsko gojen v raztopini 1 mg Cd/l (CdCl₂) in/ali 1mg Se/l (Na₂SeO₃) se je vsebnost malondialdehida ob dodatku selenja signifikantno zmanjšala (Pedrero in sod., 2008). Tudi v tej raziskavi je Cd vplival na zmanjšano proizvodnjo klorofila a in b, kar je posledica lipidne peroksidacije membran kloroplasta, dodatek selenja pa njihovo proizvodnjo povečal.

4.3.3 Privzem svinca v ajdo, ki je gojena v tleh iz Mežice

Po podatkih projekta ROTs so koncentracije Pb v površinskih (0 do 5 cm) vzorcih iz obdobja od 1989 do 2007 so od 13 do 2050 mg/kg (mediana 42 mg/kg). V podpovršinskem sloju (5 do 20 cm) so vsebnosti Pb nekoliko manjše: od 3 do 770 mg/kg (mediana 37 mg/kg), kar potrjuje antropogeni izvor svinca in njegovo zadrževanje v površinskem sloju tal, kjer se dobro veže na organsko snov. V vzorcih, ki so bili odvzeti na obdelovalnih zemljiščih iz skupne globine 0 do 20 cm, so koncentracije najmanjše, od 8 do 160 mg/kg, (mediana 30 mg/kg), kar potrjuje, da kmetijstvo ni vir Pb v tleh (Zupan in sod., 2008).

Koncentracija Pb v mežiških tleh iz naše raziskave je 5007 mg/kg s.s (Preglednica 10), kar po Uredbi o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih presega kritično imisijsko vrednost za 10-krat (530 mg/kg s.s.) (Preglednica 1), zato zaradi škodljivih učinkov ali vplivov na človeka in okolje onesnažena tla niso primerna za pridelavo rastlin, namenjenih prehrani ljudi ali živali, ter za zadrževanje ali filtriranje vode.



Slika 24: Vsebnost Pb v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde
Figure 24: Pb concentration in Tartary and common buckwheat plant parts

Koncentracija Pb pri tatarski in navadni ajdi je največja v koreninah, kar je v skladu z ugotovitvami Wallace in Romney (1977), ter Kabata-Pendias (2011), najmanjša pa v endospermu in luskah (Slika 24). Adriano (2001) navaja, da se največ Pb akumulira v

koreninah in se slabo translocira v vegetativne dele rastline in zrnje. Zrnje navadne ajde je prejelo več Pb ne glede na foliarno tretiranje s selenom.

Senescenčni listi navadne ajde, tretirane s selenom, vsebujejo več Pb kot zeleni listi (Priloga S), čeprav Cox in Rains (1972) navajata, da koncentracija Pb s starostjo rastline upada in dodajanje selena zniža privzem Pb v rastlino (Kabata - Pendias, 2011).

Pri tatarski in navadni ajdi ni bilo zaznati negativnega učinka na rast in razvoj pri koncentraciji 5007 mg Pb/kg v tleh. Liu in sod. (1974) so v rižu pri koncentraciji 1000 mg Pb/kg v tleh opazili inhibitoren vpliv na rast in razvoj rastlin in upad pridelka za 11,5%.

Honda in sod. (2007) in Tamura in sod. (2005) uvrščata navadno ajdo med hiperakumulatorje Pb, saj v svoja tkiva akumulira več kot 1000 mg/kg svinca, in sicer v liste (8000 mg Pb/kg s.s.), stebla (2000 mg Pb/kg s.s.) in korenine (3300 mg Pb/kg s.s.). Koncentracije Pb v rastlinskih delih navadne ajde v naši raziskavi so bistveno manjše (korenine 569,8 mg/kg, stebla 45 mg/kg, listi 23,8 mg/kg). Koncentracija Pb, ekstrahiranega v 1M HCl pri Tamuri (2005) je 6643 mg Pb/kg (Preglednica 13). Koncentracija Pb iz onesnaženih vrtnih tal iz Mežice, ekstrahiranega po enakem postopku, je 120-krat manjša (54,2 mg/kg), delež ekstraktibilnega Pb v 1M HCl je v naši raziskavi samo 1% glede na celotno vsebnost (5007 mg/kg). Iz tega bi lahko sklepali, da je koncentracija topnega Pb v tleh iz naše raziskave v primerjavi z rezultati Tamure (2005) manjša, hkrati je tudi delež gline v tleh iz naše raziskavi večji. Pb je v tleh zaradi vezave na glinene minerale in organsko snov slabo mobilen, zato omejeno vstopa v rastlinska tkiva (Oliver, 1997).

Preglednica 13: Koncentracija ekstraktibilnega Pb v onesnaženih tleh iz Mežice in podatki iz literature za onesnažena tla z območja vojašnice (Tamura, 2005); ND-ni določena

Table 13: Extractable Pb concentration in contaminated soil from Mežica valley and literature data from contaminated soil from military post (Tamura, 2005); ND-not defined

Talne lastnosti	Tamura in sod., 2005		Naša študija
	Tla onesnažena s Pb	Neonesnažena tla	
Pesek (%)	62,3 ± 11,3	87,7 ± 2,5	52%
Melj (%)	36,7 ± 11,1	12,3 ± 2,5	40,7 %
Glina (%)	1,0 ± 0,2	ND	7,3 %
pH	6,0 ± 0,1	6,3 ± 0,1	6,3
Koncentracija Pb	/	/	5007
1 M HCl ekstraktibilen Pb (mg/kg)	6643 ± 169	5 ± 1	54,2 ± 3,2
Pb topen v vodi (mg/l)	0,68 ± 0,012	ND	3,19 ± 1,4

Navadna ajda sprejme v svoja tkiva več Pb kot tatarska ajda, kljub temu da tatarska ajda vsebuje več rutina, ki deluje kot kelat za vezavo kovin.

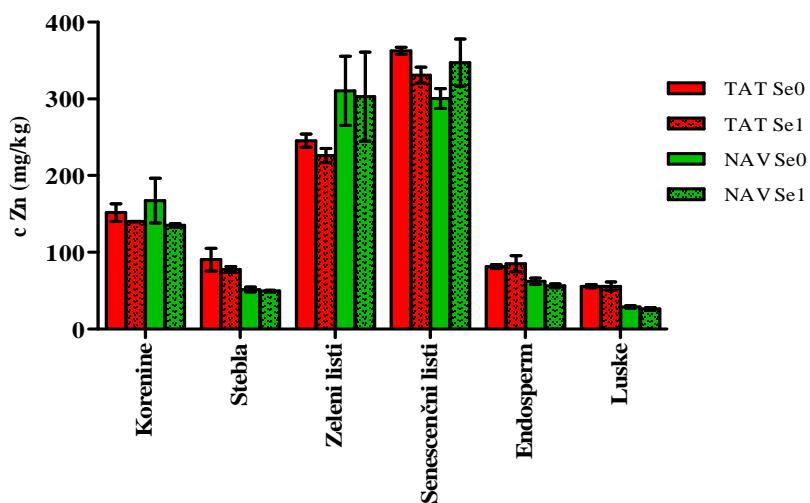
Foliarno tretiranje s selenom (10 mg Se/l) nima vpliva na privzem Pb v luske in stebla pri obeh ajdah ter v zelene liste in endosperm pri tatarski ajdi (Slika 24, Priloga S), kljub temu da avtorji navajajo, da je Se antagonist Pb (Kabata-Pendias, 2011). Tudi He in sod. 2004 so

pri solati (*Lactuca sativa* L.) ob dodatku 1 mg Se/kg zasledili na polovico znižan privzem Pb. Selen vpliva na večji privzem Pb v korenine tatarske ajde in senescenčne liste navadne ajde (Slika 24, Priloga S).

4.3.4 Privzem cinka v ajdi, ki je gojena v tleh iz Mežice

Naravna vsebnost Zn v tleh je povprečno med 50 in 70 mg/kg (Kabata-Pendias in Pendias, 1984). Po podatkih projekta ROTs so koncentracije Zn v površinskih vzorcih tal v Sloveniji v območju od 2,4 do 1570 mg/kg tal (mediana 99 mg/kg), v podpovršinskih vzorcih pa od 16 do 1060 mg/kg (mediana 95 mg/kg), kar kaže na antropogeni vpliv. V obdelovalnem sloju so vrednosti od 21 do 660 mg/kg (mediana 88), kar pomeni, da kmetijstvo ni izvor onesnaževanja tal s cinkom. Mejna imisijska vrednost je presežena pri 4 % površinskih in 2 % podpovršinskih vzorcev. Največ takih vzorcev je iz urbanega območja Celja in Maribora. Opozorilna vrednost je največkrat (6 %) presežena pri obdelovalnih tleh v bližini industrijskih izvorov onesnaževanja (Zupan in sod., 2008).

Koncentracija Zn v mežiških tleh iz naše raziskave je 1703 mg/kg s.s. (Preglednica 10), kar po Uredbi o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih presega kritično imisijsko vrednost (720 mg/kg s.s.) (Preglednica 1), zato zaradi škodljivih učinkov ali vplivov na človeka in okolje onesnažena tla niso primerna za pridelavo rastlin, namenjenih prehrani ljudi ali živali ter za zadrževanje ali filtriranje vode.



Slika 25: Vsebnost Zn v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde.
Figure 25: Zn concentration in Tartary an common buckwheat plant parts

Največja vsebnost Zn v naši raziskavi je v senescenčnih in zelenih listih, kar je v skladu z ugotovitvami Kabata-Pendias (2011), najmanj pa v endospermu in luskah (Slika 25). Pri povečani koncentraciji tega elementa nekatere rastlinske vrste mobilizirajo precejšen delež Zn iz senescenčnih listov v generativne organe, v primeru pomanjkanja tega elementa pa je mobilnost v istih rastlinah zelo majhna. Scheffer in sod. (1979) navajajo, da je koncentracija Zn v ječmenu odvisna od obdobja rasti in da je povečana v času intenzivne rasti. Yläränta in sod. (1979) pa v času intenzivne rasti pri ječmenu niso zaznali razlik v koncentraciji Zn.

Pri tatarski ajdi, ki ni foliarno tretirana z 10 mg Se(VI)/l, je v rdečih listih več Zn kot v zelenih, pri navadni ajdi pa med senescenčnimi in zelenimi listi ni signifikantnih razlik (Slika 25, Priloga P). Tatarska ajda ima v steblu, endospermu in luskah večjo koncentracijo Zn kot navadna ajda (Slika 25, Priloga P).

Foliarno tretiranje s selenom zavirajoče vpliva na privzem Zn v zelenih in senescenčnih listih tatarske ajde, v senescenčnih listih navadne ajde pa selen poveča privzem Zn (Slika 25, Priloga P). Tudi v literaturi je navedeno, da dodajanje Se inhibira privzem Zn (Kabata-Pendias, 2011; He in sod., 2004).

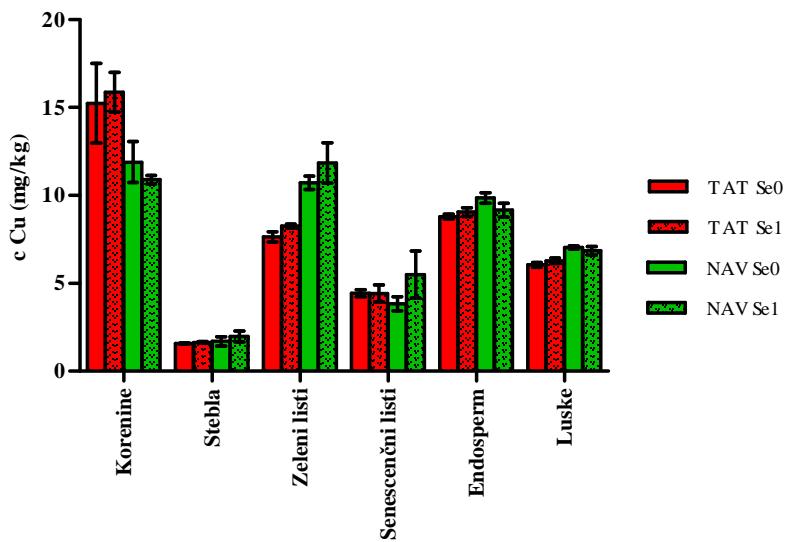
Koncentracija Zn v rdečih listih tatarske ajde je 362 mg/kg, pri navadni ajdi pa 300 mg/kg. Pri občutljivih rastlinah Zn povzroči zaostanek v rasti pri koncentraciji 150-200 mg/kg (Kloke in sod., 1984). V splošnem je zgornja meja toksičnosti pri različnih rastlinskih vrstah od 100-500 mg Zn/kg (Macnicol in sod., 1985), kar se kaže v klorozni mladih listov in zmanjšani rasti. V naši raziskavi znakov toksičnosti nismo zaznali. Meja toksičnosti je odvisna od vrste rastline, njenega genotipa in tudi od rastne faze (Kabata-Pendias, 2011).

4.3.5 Privzem bakra v ajdo, ki je gojena v tleh iz Mežice

V Sloveniji so po podatkih projekta ROTS koncentracije Cu v površinskih vzorcih tal od 2,2 do 151 mg/kg (mediana 26,3 mg/kg). Koncentracije v sloju 5 do 20 cm so nekoliko večje (mediana 27 mg/kg), kar kaže njegov naravni izvor. V vzorcih, ki so bili odvzeti na obdelovalnih površinah, iz skupne globine od 0 do 20 cm, je mediana 25 mg/kg, vendar je med njimi največji delež takih, pri katerih baker presega opozorilno vrednost (4 % vzorcev). To so površine za intenzivno sadjarstvo oziroma vinogradništvo, kjer je uporaba bakrenih pripravkov najpogostejsa (Zupan in sod., 2008).

Povprečne koncentracije Cu v neonesnaženih tleh so med 5 in 30 mg/kg (Ross, 1994). Koncentracija Cu v mežiških tleh iz naše raziskave je 49,83 mg/kg s.s. (Preglednica 10), in po Uredbi o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih ne presega mejne imisijske vrednosti (60 mg/kg s.s.) (Preglednica 1). Pri tej vrednosti so učinki ali vplivi okolja na zdravje človeka ali okolje po definiciji še sprejemljivi.

Vsebnost Cu v tatarski in navadni ajdi je največja v koreninah in zelenih listih, sledi jim zrnje, ki ima z listi primerljive koncentracije (Slika 26). Po navedbah Kabata-Pendias (2011) ostane zaradi slabe mobilnosti večina Cu v koreninah in do senscence v listih, v mlade poganjke se transportira zelo malo Cu. Zaradi tega se simptomi pomanjkanja Cu najprej pojavijo na mladih poganjkih. Baker se akumulira v reprodukcijskih organih, distribucija v zrnju pa je odvisna od rastlinske vrste (Kabata-Pendias, 2011). Loneragan (1981), poroča o največjih koncentracijah Cu v embriju pšenice (2-18 mg/kg) in semenskem ovoju (8-23 mg/kg), Liu in sod. (1974) pa poročajo o enakomerni distribuciji Cu v zrnju ječmena. Koncentracija Cu v endospermu tatarske in navadne ajde znaša 8,79 mg/kg in 9,85 mg/kg.



Slika 26: Vsebnost Cu v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde
Figure 26: Cu concentration in Tartary an common buckwheat plant parts

Visoke vsebnosti Cu povzročijo klorozo in spremenjeno obliko korenin. Pri občutljivih rastlinah koncentracija 10-30 mg Cu/kg v tkivih vpliva na zmanjšanje pridelka za 10% (Macnicol in Beckett, 1985). Po navedbah Alve (1993) povečane koncentracije Cu povzročijo fitotoksičnost in pomanjkanje železa. Največja koncentracija Cu v tatarski (15,24 mg/kg) in navadni (11,90 mg/kg) ajdi je v koreninah. Med rastjo ni bilo vidnih toksičnih sprememb. V splošnem veljajo koncentracije od 20 do 100 mg Cu/kg v tkivih večine poljščin za toksične (Jones, 1991).

Razlike v koncentraciji Cu med navadno in tatarsko ajdo so vidne pri koreninah, zelenih listih, endospermu in luskah. Tatarska ajda sprejme več Cu v korenine, navadna pa v zelene liste. Med drugimi deli ni signifikantnih razlik (Slika 26, Priloga T).

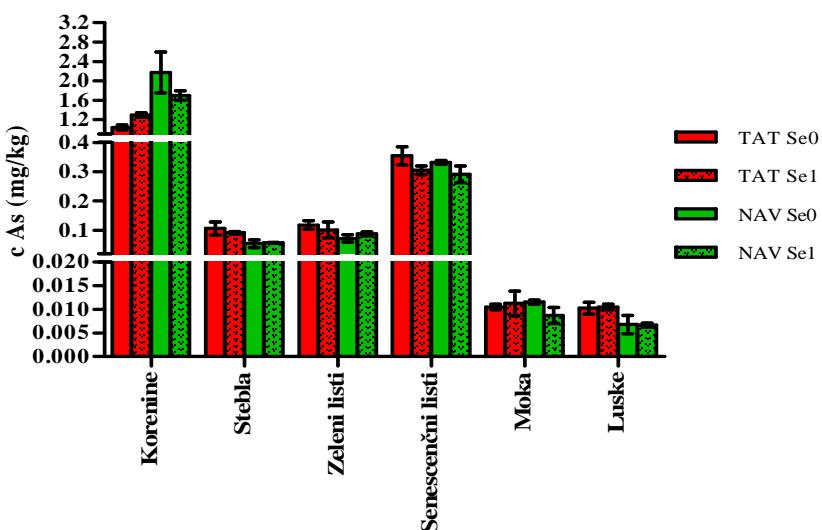
Foliarno tretiranje tatarske in navadne ajde z 10 mg Se(VI)/l vpliva na večji privzem Cu v zelene liste pri obeh ajdah in v senescenčne liste pri navadni ajdi (Slika 26, Priloga Q), kljub temu da ima selen antagonistični učinek na privzem Cu (Kabata-Pendias, 2011). Tudi v raziskavi He in sod. (2004) pri solati (*Lactuca sativa L.*) foliarno dodajanje Se (1 mg/kg) ni vplivalo na zmanjšan privzem Cu v rastlini.

4.3.6 Privzem arzena v ajdo, ki je gojena v tleh iz Mežice

V Sloveniji je po podatkih projekta ROTS koncentracija As v površinskih vzorcih tal od 1 do 85 mg/kg (mediana 10,2 mg/kg). Koncentracije v sloju od 5 do 20 cm so povečini nekoliko večje (mediana 12,5 mg/kg). V vzorcih, ki so bili odvzeti na obdelovalnih površinah iz globine 0 do 20 cm, je vsebnost As od 0,7 do 24,3 mg/kg (mediana 11,1 mg/kg), kar kaže, da kmetijstvo ni vir onesnaževanja z As (Zupan in sod., 2008).

V neonesnaženih tleh so povprečne koncentracije As med 5 in 7 mg/kg (Adriano, 2001). Koncentracija As v tleh iz Mežice iz naše raziskave je 22,7 mg/kg suhe snovi (Preglednica

10) in se po uredbi o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh približuje opozorilni imisijski vrednosti (30 mg/kg s.s.) (Preglednica 1). Pri tej vrednosti določena vrsta rabe tal pomeni verjetnost za škodljive učinke in vplive na zdravje človeka in okolje.



Slika 27: Vsebnost As v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde.
Figure 27: As concentration in Tartary an common buckwheat plant parts

Akumulacija As v tatarski in navadni ajdi je največja v koreninah in senescenčnih listih, najmanjša pa v zrnju (Slika 27). Koncentracija As v koreninah navadne ajde je večja kot v koreninah tatarske ajde. O enaki distribuciji As v rastlinskih tkivih poroča Adriano (2001). Raziskave Tlustos in sod. (1998) kažejo, da je akumulacija As v koreninah in listih odvisna od koncentracije As v tleh. Pri visokih koncentracijah As v tleh se ta nalaga v koreninah in zrelih listih, pri nizkih koncentracijah pa se v koreninah akumulira manj As kot v listih (Tlustos in sod. 1998).

Koncentracija As v koreninah tatarske in navadne ajde je 1 mg/ks s.s. in 2,2 mg/kg s.s. Avtorji v literaturi navajajo, da je As v rastlinah naravno prisoten, njegova koncentracija v tkivih pa redko preseže 1 mg/kg (Adriano, 2001). V splošnem so poljščine tolerantne pri koncentraciji 0,2 mg As/kg s.s. tal (Kabata-Pendias, 2011). Simptomi toksičnosti se kažejo v venenju listov, vijoličnem obarvanju listov (poveča se koncentracija antocianinov), razbarvanju korenin, plazmolizi celic. As deluje kot inhibitor metabolizma, zato pride do zmanjšanja pridelka (Kabata-Pendias, 2011). V naši raziskavi tatarska in navadna ajda nista kazali znakov toksičnosti, ki bi jih povzročil As.

Selen vpliva na zmanjšan privzem As v senescenčnih listih obetajdi in zmanjšan privzem As v korenine navadne ajde. Pri tatarski ajdi selen vpliva na večji privzem As v korenine (Slika 27).

Jahid in sod. (2012) so pri hidroponskem gojenju fižola (*Phaseolus aureus* Roxb.) v raztopini 5 µM Se in /ali 10 µM As v raziskavi ugotovili, da njegov dodatek zmanjša negativen učinek As. Viden je zmanjšan privzem As, poveča se vsebnost encimatskih

antioksidantov (superoksid dismutaza (odstranjuje superoksidne radikale), katalaza (odstranjuje H_2O_2 in ga pretvori v H_2O), askorbat peroksidaza (odstranjuje H_2O_2 z uporabo askorbata kot substrata), glutation reduktaza (odstranjuje H_2O_2) in neencimatskih antioksidantov (askorbat, glutation, karotenoidi), vklopijo se mehanizmi detoksifikacije (zviša se vsebnost metalothioneina, tiolov in aktivnost glutation-S-transferaze). V raziskavi so merili tudi oksidativne poškodbe, ki jih povzroči As. Vsebnost malondialdehida in vodikovega peroksida sta naraščala z naraščajočo vsebnostjo dodanega As. Zmanjšala se je tudi vsebnost klorofila in viabilnost celic.

Dobljeni rezultati kažejo različen vpliv foliarnega tretiranja ajde (10 mg Se(VI)/l), gojene na dolgotrajno onesnaženih tleh iz Mežice:

- Selen zniža privzem Cd v zelene liste obej ajd in zviša privzem Cd v senescenčne liste navadne ajde.
- Selen vpliva na večji privzem Pb v korenine tatarske ajde in senescenčne liste navadne ajde.
- Selen ima zavirajoč vpliv na privzem Zn v zelenih in senescenčnih listih tatarske ajde, v senescenčnih listih navadne ajde pa selen zviša privzem Zn.
- Selen vpliva na večji privzem Cu v zelene liste pri obeh ajdah in v senescenčne liste pri navadni ajdi.
- Selen vpliva na znižan privzem As v senescenčnih listih obej ajd in znižan privzem As v korenine navadne ajde. Pri tatarski ajdi selen vpliva na zvišan privzem As v korenine.

Glede na to, da vsebuje tatarska ajda v primerjavi z navadno do 10-krat več flavonoidov (Fabjan in sod., 2003), smo pričakovali razlike v vsebnosti PTK. Razlik v privzemu Cd, Pb, Zn, Cu in As v korenine, steblo, liste, endosperm in luske med tatarsko in navadno ajdo ni, kljub temu da Gadžo in sod. (2009, 2010) ter Fabjan in sod. (2003) navajajo, da ima tatarska ajda v primerjavi z navadno več polifenolov, ki delujejo kot kelati za vezavo kovin. Bonafaccia in sod. (2009) navajajo, da imajo korenine (19,76 g/kg s.s.), listi (32,51 g/kg s.s.) in moka (7,38 g/kg s.s.) tatarske ajde več polifenolov kot korenine (13,94 g/kg s.s.), listi (28,65 g/kg s.s.) in moka (2,96 g/kg s.s.) navadne ajde.

4.4 PRIVZEM Se, Zn IN Cd V TATARSKO AJDO IZ TAL GNOJENIH S FERMENTACIJSKIM OSTANKOM

Zanimalo nas je, ali gnojenje obdelovalnih površin z izbranim FO, ki nastane kot stranski produkt pri proizvodnji bioplina, v enkratnem maksimalno dovoljenem odmerku, glede na mejno vrednost letnega vnosa dušika iz živinskih gnojil (170 kg N/ha) (Uredba o spremembah ..., 2013), vpliva na povečanje vsebnosti Zn in Cd v tleh in rastlinah in kakšen je vpliv foliarnega tretiranja z 10 mg Se(VI)/l na privzem Zn in Cd v tatarsko ajdo. Preučili smo tudi učinke bistveno povečanih koncentracij Zn in Cd (v obliki $Cd(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ in $(Pb(NO_3)_2)$ v FO od zakonsko dovoljenih (10-kratno, 100-kratno in 1000-kratno povečanje Zn in Cd v FO), na povečanje Zn in Cd v tleh in tatarski ajdi ter vpliv foliarnega tretiranja z 10 mg Se(VI)/l na privzem Zn in Cd v tatarsko ajdo.

Vsebnost Zn in Cd v izbranih njivskih tleh iz Bele krajine je 87,7 mg Zn/kg s.s. in 0,57 mg Cd/kg s.s., kar je pod mejno imisijsko vrednostjo (Preglednica 1). Osnovne pedološke analize so predstavljene v Preglednici 14. Tla so teksturno srednje težka z velikim deležem melja (74%), humozna (2,4% organske snovi), srednje preskrbljena s fosforjem in dobro s kalijem.

Preglednica 14: Osnovne pedološke analize njivskih tal iz Bele krajine
Table 14: The basic soil analysis of field soil from Bela krajina

Bela krajina	Globina	PESEK (%)	MELJ (grob)	MELJ (fini)	MELJ (skupni) (%)	GLINA (%)	TRZ
	0-20	2,1	23	51	74	23,9	MI
	pH v CaCl ₂	P ₂ O ₅ (mg/100g)	K ₂ O (mg/100g)	Org. snov (%)	C (%)	N (%)	C/N razmerje
		6,1	8,4	23,8	2,4	1,4	0,2
	Zn (mg/kg s.s.)	Cd (mg/kg s.s.)					7
	87,7	0,57					

Fermentacijski ostanek iz naše raziskave vsebuje 1,22 mg Cd/kg s.s. in 190 mg Zn/kg s.s., vsebnost suhe snovi je 6,29 % in spada po Uredbi o predelavi biološko razgradljivih odpadkov in uporabi komposta in digestata (Uredba o predelavi ..., 2013) v prvi kakovostni razred (Preglednica 15).

Preglednica 15: Mejne vrednosti parametrov za uvrstitev digestata v kakovostni razred (Uredba o predelavi ..., 2013)

Table 15: The limit values of the parameters for the classification of biogass fermentation residue in the quality class

Kovina	Enota	1. kakovostni razred		2. kakovostni razred	
		Mejne vrednosti za digestat z manj kot 20% s.s.	Mejne vrednosti za digestat z več kot 20% s.s.	Mejne vrednosti za digestat z več kot 20% s.s.	Naša raziskava (6,29 % s.s.)
Cd	mg/kg s.s.	2,5	1,5	3	1,22
Zn	mg/kg s.s.	400	400	1800	190

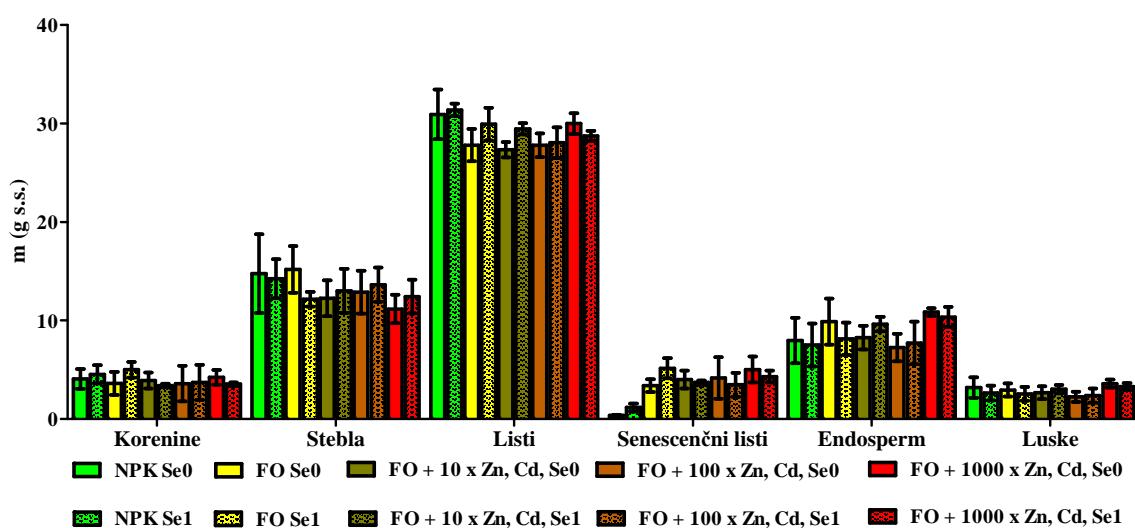
Z večanjem koncentracije Zn v FO se porazdeljenost Zn z globino tal zmanjšuje. Pri 1000-kratnem dodatku Zn v FO je koncentracija Zn v zgornjem sloju (0-2 cm) 2-krat večja (614 mg Zn/kg s.s. oz. 284, 83 mg Zn/kg s.s.) (Preglednica 16, Priloga V). Z večanjem koncentracije Cd v FO se vsebnost Cd z globino bistveno ne spreminja. Tudi Leštan (2002) navaja, da se Cd akumulira v plasteh od 0 do 15 cm, kjer se veže na seskviokside.

Preglednica 16: Porazdelitev Zn in Cd glede na globino tal
Table 16: Zn and Cd distribution depending of the soil depth

Tla z dodatkom	Vsebnost (mgZn/kg s.s.)		Vsebnost (mgCd/kg s.s.)	
	Tla (0-2 cm)	Tla (2-20 cm)	Tla (0-2 cm)	Tla (2-20 cm)
NPK	86,56	67,65	0,55	0,65
FO	78,54	66,26	0,59	0,59
FO + 10 x Zn, Cd	85,13	65,56	0,64	0,62
FO + 100 x Zn, Cd	133,09	74,48	0,72	0,79
FO + 1000 x Zn, Cd	614,65	284,43	4,25	3,12

4.4.1 Privzem selena v ajdo iz tal gnojenih s fermentacijskim ostankom

Biomasa tatarske ajde je največja pri zelenih listih, sledijo jim stebla in endosperm, najmanjšo biomaso pa imajo korenine in luske (slika 28). Razlik v biomasi med različnimi tretiranji ni. Foliarno škropljenje z 10 mg Se(VI)/l ni imelo vpliva na povečanje biomase (Slika 28, Priloga W), ljub temu da Hartikainen (2005), Turakainen in sod. (2004) ter Xue in Hartikainen (2000) navajajo, da dodajanje selena poveča biomaso rastlin. Tretiranje tatarske ajde z 10 mg Se(VI)/l ni vplivalo na rast in razvoj rastlin, biomasa po tretiranju se ni zmanjšala, med rastjo ni bilo vidnih znakov toksičnosti.



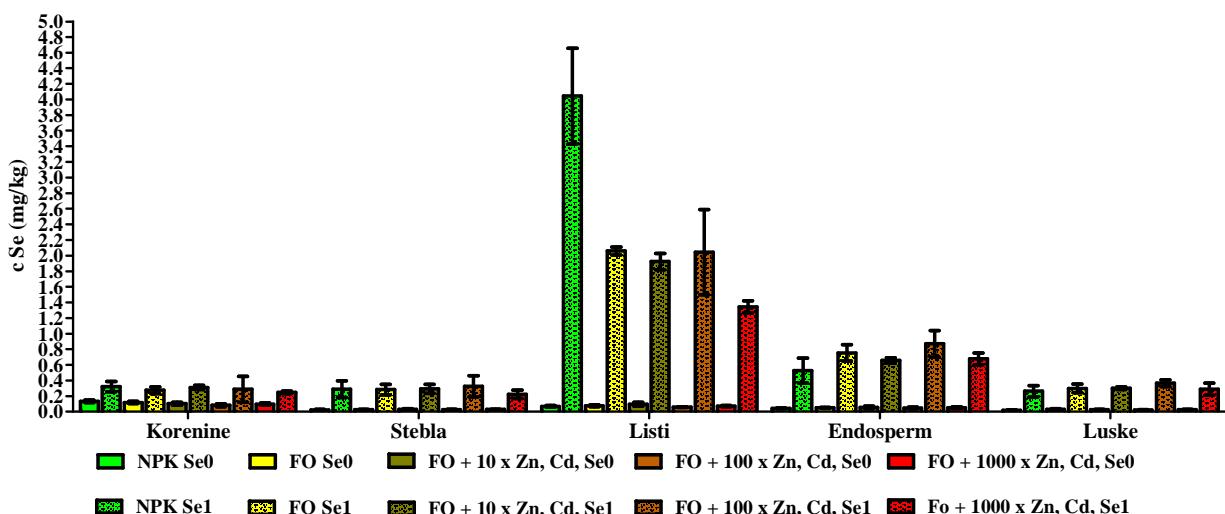
Slika 28: Suha masa rastlinskih delov tatarske ajde, ki je rastla v tleh tretiranih s fermentacijskim ostankom
Figure 28: Dry mass of Tartary buckwheat plant parts grown in soil treated with biogass fermentation residue

Vsebnost selena v rastlinah tatarske ajde, ki ni tretirana s selenom je največja v koreninah. Po foliarnem tretiranju 10 mg Se(VI)/l je vsebnost selena največja v listih, v koreninah pa se v primerjavi s selenom netretiranimi rastlinami poveča, kar pomeni, da se je del selena iz listov premestil v korenine. Do enakih rezultatov smo prišli tudi pri rastlinah, ki so rastle v tleh iz Mežice. Mechora in sod. (2014) so v raziskavi zelja prišli do podobnih rezultatov, kjer se pri visokih koncentracijah dodanega selena (foliarno tretiranje z 20 mg Se(VI)/l) selen premesti iz listov v korenine.

Foliarno tretiranje tatarske ajde z 10 mg Se(VI)/l ima največji vpliv na vsebnost selena v listih (Slika 29, Priloga Y, AA, BB), kjer je največja vsebnost selena pri tretiranju tal z NPK. Pri 10-kratnem, 100-kratnem in 1000-kratnem dodatku Zn in Cd v FO koncentracija Se v listih pada, kar potrjuje antagonistično delovanje Cd in Zn na privzem Se (Kabata-Pendias, 2011) (Slika 29).

Z večanjem koncentracije dodanega Cd in Zn se vsebnost Se v listih manjša. Se je antioksidant, ki aktivira mehanizme zaščite in zmanjša oksidativni stres ter rastline varuje pred poškodbami (Xue in Hartikainen, 2000; Seppänen, 2003). Pri 10-kratnem, 100-kratnem in 1000-kratnem dodatku Zn in Cd v FO foliarno tretiranje z 10 mg (Se(VI))/l

poveča privzem Cd in Zn v liste tatarske ajde (Slika 30 in 31) in tako poveča toleranco rastline za oksidativni stres, ki ga povzročata Zn in Cd (Pedrero in sod., 2008), saj ostaja biomasa kljub visokim koncentracijam dodanega Cd in Zn nespremenjena (Slika 28).



Slika 29: Vsebnost Se v rastlinskih delih tatarske ajde tretirane s fermentacijskim ostankom

Figure 29: Se concentration in plant parts of Tartary buckwheat grown in soil treated with biogass fermentation residue

4.4.2 Privzem kadmija v ajdo iz tal gnojenih s fermentacijskim ostankom

V preglednici 17 so podane teoretične in izračunane vsebnosti Cd na lonec (mg) in na kg tal (mg/kg). Za izračun teoretične vsebnosti Cd na lonec oz. na kg tal smo upoštevali analizirane vsebnosti tal, tretiranih z NPK, glede na globino tal (Preglednica 16). Vsebnost Cd v tleh (mg/kg) smo izračunali tako, da smo vsebnost Cd v loncu delili s 4,73 kg tal. Rezultati kažejo dobro ujemanje med teoretično in izračunano vsebnostjo Cd. Za primerjavo naših rezultatov z Uredbo o predelavi biološko razgradljivih odpadkov in uporabi komposta in digestata (2013) smo dodatek Cd na lonec delili s površino lonca (361 cm^2) in dobili dodano vsebnost g Cd/ha.

Koncentracija Cd v tleh se z enkratnim maksimalno dovoljenim odmerkom FO, glede na mejno vrednost letnega vnosa dušika iz živilskih gnojil (Uredba o spremembah ..., 2013), v primerjavi s kontrolo (NPK) ne poveča (Preglednica 17, Priloga V). Tudi glede na mejno vrednost letnega vnosa nevarnih snovi v tla (Uredba o predelavi ..., 2013), z gnojenjem tal z enkratnim maksimalno dovoljenim odmerkom FO ne presežemo letnega vnosa za Cd, ki je 10 g/ha. Prispevek Cd z NPK je nekoliko večji kot prispevek s FO, vendar ni signifikantno značilen. Vsebnost Cd v tleh se je statistično značilno povečala le v primeru, ko smo maksimalno zakonsko določenemu odmerku FO dodali 1000-kratno koncentracijo Zn in Cd v vodni raztopini, pri 10-kratnem in 100-kratnem povečanju kovin v FO pa vpliva ni bilo (Priloga V). V tem primeru smo po Uredbi o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (1996) prekoračili opozorilno imisijsko vrednost Cd v tleh (2 mg/kg s.s.) (Preglednica 17). Mejne vrednosti vnosa Cd v tla (10 g/ha) smo po Uredbi o predelavi biološko razgradljivih odpadkov in uporabi komposta in digestata (2013) prekoračili, ko smo maksimalno zakonsko določenemu odmerku FO

umetno dodali 10-kratno koncentracijo Cd v FO (21,2 g/ha v primerjavi z dovoljenim vnosom 10 g/ha). V poskusu smo dokazali, da tako 10-kratno kot 100-kratno povečanje Cd v FO ni povečalo skupne vsebnosti Cd v tleh, prav tako ne vsebnosti Cd v rastlinskih delih tatarske ajde tri mesece po dodajanju FO. Ugotovimo lahko, da ima Uredba o predelavi biološko razgradljivih odpadkov in uporabi komposta in digestata (2013) ostrejše kriterije kot Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (1996).

Preglednica 17: Dodajanje Cd v fermentacijski ostanek (teoretične in izračunane vrednosti); * analizirana vsebnost v tleh gnojenih z NPK; mejna vrednost vnosa v tla je 10 g Cd/ha (Uredba o predelavi ..., 2013)

Table 17: Addition of Cd in the biogass fermentation residue (theoretical and calculated values); * analyzed contend in soil treated with NPK; the maximum value of Zn is 10 g Cd/ha (Uredba o predelavi ..., 2013)

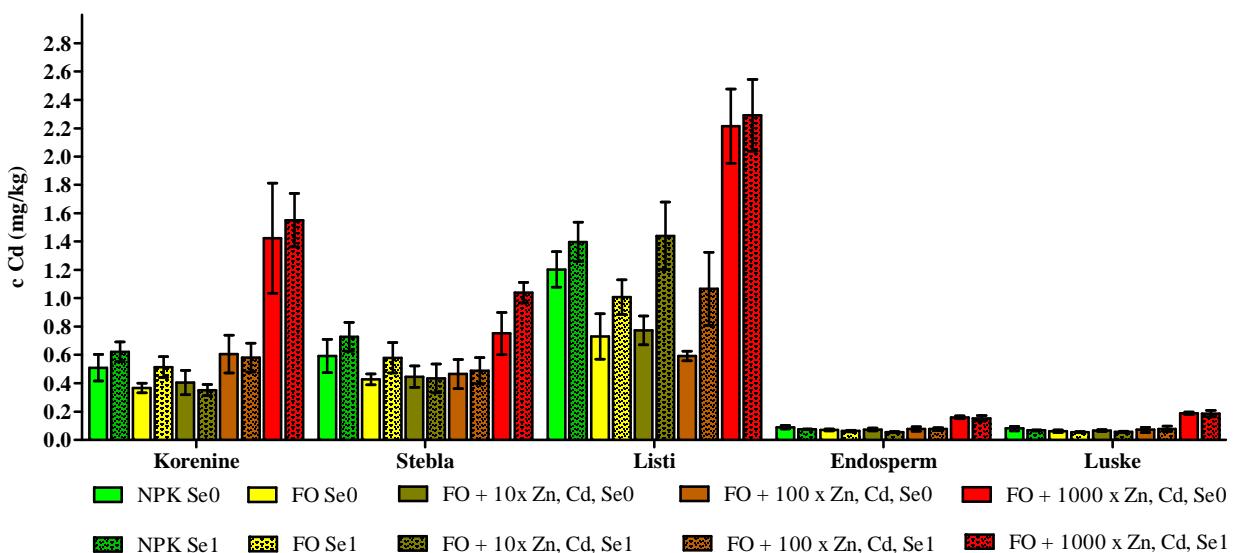
Tretiranje	Dodatek Cd na lonec (mg)	Teoretična vsebnost Cd na lonec (mg)	Teoretična vsebnost Cd na kg tal (mg/kg)	Izračunana vsebnost Cd na lonec (mg)	Izračunana vsebnost Cd na kg tal (mg/kg)	Dodana vsebnost Cd (g/ha)
NPK	0,021	3,05*	0,64	3,0	0,63	5,82
FO	0,007	2,70	0,57	2,8	0,59	2,12
FO+ 10x Zn, Cd	0,076	2,80	0,58	2,9	0,61	21,20
FO+ 100x Zn, Cd	0,767	3,50	0,74	3,7	0,78	212,7
FO+ 1000x Zn, Cd	7,67	10,37	2,19	15,3	3,20	2127

Največ Cd v naši raziskavi akumulirajo listi, stebla in korenine, najmanj pa zrnje (Slika 30). Enako razporeditev Cd najdemo tudi v raziskavah, ki sta jih opravila Kabata-Pendias (2001) in Adriano (2001). Enkratni maksimalno dovoljeni odmerek FO ne poveča vsebnosti Cd v rastlini (Slika 30). Podobno kot v tleh je tudi v ajdi vsebnost Cd pri tretiranju tal s FO manjša kot pri tretiranju tal z NPK. Ta razlika je najbolj vidna pri listih (Slika 30, Priloga CC). Raziskave kažejo, da je v primerjavi z dodajanjem Cd v anorganski oblici (v obliki soli) translokacija Cd v zrnje zmanjšana pri rastlinah, ki so tretirane z gnojevko (biosolids). Zmanjšan privzem je mogoče razložiti z interakcijo Cd z Zn in organsko snovo v gnojevki (McLaughlin in sod., 2006; Adriano, 2001).

Vsebnost Cd v rastlini se poveča v primeru, ko smo maksimalno zakonsko določenemu odmerku FO umetno dodali 1000-kratno koncentracijo Cd v vodni raztopini, in je najbolj statistično značilno pri listih in koreninah (Slika 13, Priloga CC). O naraščanju koncentracije Cd v rastlini z naraščajočo koncentracijo v rastnem mediju poročajo tudi Hornburg in Bümmer (1986), Kabata-Pendias (2011) in Sillanpää in sod. (1992).

Izračunamo lahko, koliko Cd, vnesenega z enkratnim maksimalno zakonsko določenim odmerkom FO, sprejme tatarska ajda v nadzemne dele. Z enkratnim odmerkom FO v tla vnesemo 2,12 g Cd/ha (Preglednica 17), ocenjena povprečna vsebnost Cd v nadzemnih delih (enak delež listov in stebel) tatarske ajde znaša 0,6 mg Cd/kg (Slika 30). Z enim posevkom letno bi iz tal odvzeli 1,2 g Cd/ha. Pri izračunu smo upoštevali, da je letni pridelek tatarske ajde 2 toni sušine nahektar (Kreft in sod., 1995). To pomeni, da rastline tatarske ajde z enim posevkom letno iz tal odstranijo 60 % Cd, ki ga vnesemo z enkratnim odmerkom FO. Če bi ajdo na ista tla posejali 2-krat letno, bi na ta način odstranili ves Cd, ki smo ga vnesli pri gnojenju z enkratnim odmerkom FO. Z višanjem koncentracije

dodanega Cd v FO se ta delež manjša in znaša 5,6 % ob 10-kratnem dodatku Cd v FO in 0,11 % ob 1000-kratnem dodatku Cd v FO.



Slika 30: Vsebnost Cd v rastlinskih delih tatarske ajde, tretirane s fermentacijskim ostankom

Figure 30: Cd concentration in plant parts of Tartary buckwheat grown in soil treated with biogass fermentation residue

Foliarno tretiranje s selenom vpliva na povečan privzem Cd v korenine pri kontrolnih rastlinah in rastlinah tretiranih z enkratnim odmerkom FO (Slika 30, Priloga CC). Tudi v raziskavi brokolija (*Brassica oleracea*), ki je gojen hidroponsko v raztopini 1 mg Cd/l ($CdCl_2$) in 1mg Se/l (Na_2SeO_3) je dodatek selena povečal privzem Cd v korenine in zmanjšal privzem Cd v liste za 30 % in plod za 55 % (Pedrero in sod., 2008). Ti rezultati kažejo, da dodatek selena izboljša toleranco brokolija na Cd in zmanjša privzem Cd v dele, ki so namenjeni za prehrano. V naši raziskavi je kljub povečanju privzema Cd v korenine (NPK; FO; FO+1000xZn,Cd), steba (NPK; FO;) in liste (NPK; FO; FO+10x Zn,Cd; FO+100x Zn,Cd; FO+1000x Zn,Cd) po dodatku selena privzem v endosperm in luske nespremenjen (Slika 30, Priloga CC).

4.4.3 Privzem cinka v ajdo iz tal gnojenih s fermentacijskim ostankom

V Preglednici 18 so podane teoretične in izračunane vsebnosti Zn na lonec (mg) in na kg tal (mg/kg). Za izračun teoretične vsebnosti Zn na lonec oz. na kg tal smo upoštevali analizirane vsebnosti tal, tretiranih z NPK, glede na globino tal (Preglednica 16). Vsebnost Zn v tleh (mg/kg) smo izračunali tako, da smo vsebnost Zn v loncu delili s 4,73 kg tal. Rezultati kažejo dobro ujemanje med teoretično in izračunano vsebnostjo Zn. Za primerjavo naših rezultatov z Uredbo o predelavi biološko razgradljivih odpadkov in uporabi komposta in digestata (2013) smo dodatek Cd na lonec delili s površino lonca (361 cm^2) in dobili dodano vsebnost g Zn/ha.

Koncentracija Zn v tleh se z enkratnim maksimalno dovoljenim odmerkom FO glede na mejno vrednost letnega vnosa dušika iz živilskih gnojil (Uredba o spremembah ..., 2013) v

primerjavi s kontrolo (NPK) ne poveča (Preglednica 18, Priloga V). Tudi glede na mejno vrednost letnega vnosa nevarnih snovi v tla (Uredba o predelavi ..., 2013) z enkratnim maksimalno dovoljenim odmerkom FO letnega vnosa Zn ne presežemo. Do prekoračitve mejne vrednosti letnega vnosa bi prišli ob 10-kratnem umetnem dodatku Zn v FO. Prispevek Zn z NPK je nekoliko večji kot prispevek pri dodajanju FO, vendar ni statistično značilen. Vsebnost Zn v tleh se je statistično značilno povečala le v primeru, ko smo maksimalno zakonsko določenemu odmerku FO umetno dodali 1000-kratno koncentracijo Zn v vodni raztopini, pri 10-kratnem in 100-kratnem povečanju kovin v FO pa vpliva ni bilo (Slika 31, Priloga V). V tem primeru smo po Uredbi o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (1996) prekoračili opozorilno imisijsko vrednost Zn v tleh (300 mg/kg s.s.) (Preglednica 18). Mejne vrednosti vnosa Zn v tla (3 kg/ha) smo glede na Uredbo o predelavi biološko razgradljivih odpadkov in uporabi komposta in digestata (2013) prekoračili, ko smo maksimalno zakonsko določenemu odmerku FO umetno dodali 10-kratno koncentracijo Zn v FO (3,29 kg/ha v primerjavi z dovoljenim vnosom 3 kg/ha). V poskusu smo dokazali, da tako 10-kratno kot 100-kratno povečanje Cd v FO ni povečalo skupne vsebnosti Zn v tleh, prav tako ne vsebnosti Zn v rastlinskih delih tatarske ajde tri mesece po dodajanju. Ugotovimo lahko, da ima Uredba o predelavi biološko razgradljivih odpadkov in uporabi komposta in digestata (2013) ostrejše kriterije kot Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (1996).

Preglednica 18: Dodajanje Zn v fermentacijski ostanek (teoretične in izračunane vrednosti); * analizirana vsebnost v tleh gnojenih z NPK; mejna vrednost vnosa Zn v tla je 3 kg Zn/ha (Uredba o predelavi ..., 2013)
Table 18: Addition of Cd in the biogass fermentation residue (theoretical and measured values); * analyzed content in soil treated with NPK; the maximum value of Zn is 3 kg Zn/ha (Uredba o predelavi ..., 2013)

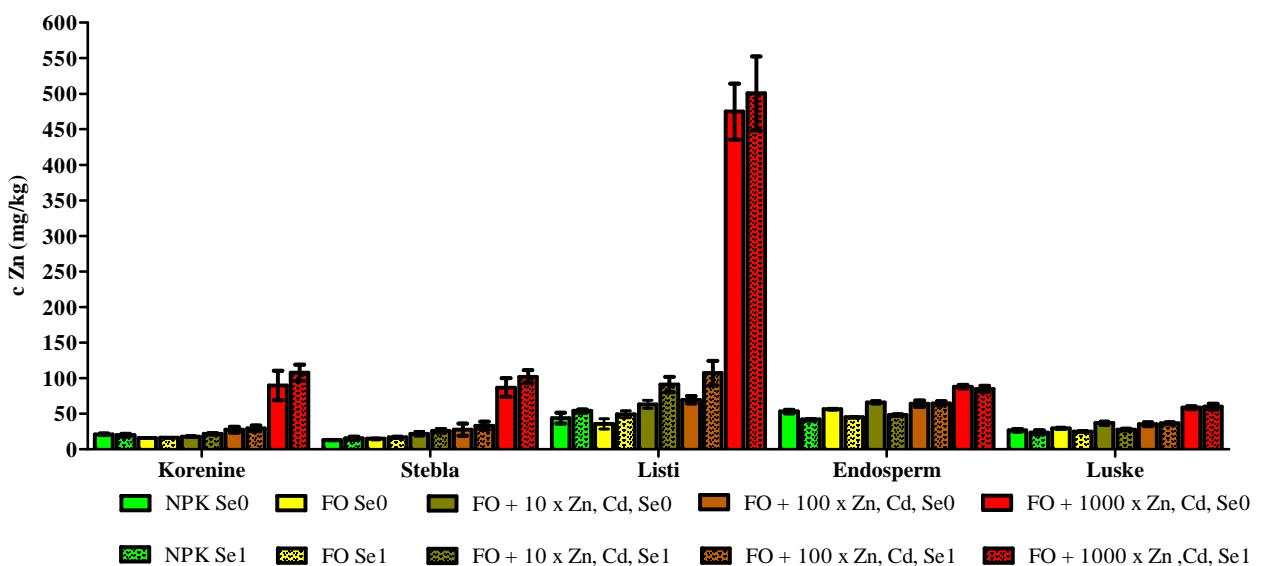
Tretiranje	Dodatek Zn na lonec (mg)	Teoretična vsebnost Zn na lonec (mg)	Teoretična vsebnost Zn na kg tal (mg/kg)	Izračunana vsebnost Zn na lonec (mg)	Izračunana vsebnost Zn na kg tal (mg/kg)	Dodata vsebnost Zn (kg/ha)
NPK	1,59	330,5*	69,9	329	69,5	0,44
FO	1,19	416	87,9	319,2	67,5	0,33
FO+ 10 x Zn, Cd	11,95	426,8	90,2	319,4	67,5	3,29
FO+ 100 x Zn, Cd	119,5	534,32	113	380	80,3	32,9
FO+ 1000 x Zn, Cd	1195	1609,8	340,3	1502	317,5	329

Privzem Zn v tatarsko ajdo je največji v liste, endosperm in luske, najmanjši pa v stebla in korenine (Slika 31). Tudi Adriano in sod. (2001) navajajo, da je koncentracija Zn večja v listih kot v zrnju, Scheffer in sod. (1979) pa poročajo o največji distribuciji Zn v liste rastlin. Zgornja meja toksičnosti različnih rastlinskih vrst je od 100 do 500 mg Zn/kg (Macnicol in sod., 1985). Kljub visoki koncentraciji Zn (474,83 mg/kg) v listih pri 1000-kratnem dodajanju Zn in Cd v FO tatarska ajda v naši raziskavi ni kazala znakov toksičnosti, saj je bila biomasa rastlinskih delov pri 1000-kratnem dodatku Zn in Cd v FO glede na kontrolo nespremenjena (Slika 28).

Vsebnost Zn v rastlini se poveča v primeru, ko smo maksimalno zakonsko določenemu odmerku FO umetno dodali 1000-kratno koncentracijo Zn v vodni raztopini, in je statistično značilna pri listih (Slika 31, Priloga GG).

Pri tretiranju tal z NPK ali FO v naši raziskavi je privzem Zn v posamezne dele rastline enak (Slika 31), 1000-kratni dodatek Zn v FO pa poveča vsebnost Zn v tleh, kar se značilno kaže tudi pri povečanju vsebnosti Zn v listih (Priloga GG). Kljub visoki koncentraciji kovin rastline niso kazale znakov toksičnosti, saj je biomasa rastlin glede na kontrolo ostala nespremenjena (Slika 28). Fitotoksičnost pri gnojenju tal z gnojevko je tudi pri visokih koncentracijah kovin v gnojevki redka. Vzrokova za to je več: višanje pH tal, nastanek netopnih soli (fosfati, sulfati, silikatne soli), sorpcija kovin z Fe ali Mn oksidi ali z organsko snovjo v gnojevki (Juste in Mench, 1992).

Izračunamo lahko, koliko Zn vnesenega z enkratnim maksimalno zakonsko določenim odmerkom FO, sprejme tatarska ajda v nadzemne dele. Z enkratnim odmerkom FO v tla vnesemo 0,33 kg Zn/ha (Preglednica 18), ocenjena povprečna vsebnost Zn v nadzemnih delih (enak delež listov in stebel) je 50 mgZn/kg (Slika 31). Z enim posevkom letno bi iz tal odvzeli 0,1 kg Zn/ha. Pri izračunu smo upoštevali, da je letni pridelek pri ajdi 2 toni sušine na hektar (Kreft in sod., 1995). To pomeni, da rastline tatarske ajde z enim posevkom letno iz tal odstranijo 30 % Zn, ki ga vnesemo z enkratnim odmerkom FO. Če bi ajdo na ista tla posejali 2-krat letno, bi na ta način odstranili 60% Zn, ki smo ga vnesli pri gnojenju z enkratnim odmerkom FO. Z višanjem koncentracije dodanega Zn v FO se ta delež manjša in znaša 3 % pri 10-kratnem dodatku Zn v FO in 0,12 % pri 1000-kratnem dodatku Zn v FO.



Slika 31: Vsebnost Zn v rastlinskih delih tatarske ajde tretirane s fermentacijskim ostankom
Figure 31: Zn concentration in plant parts of Tartary buckwheat grown in soil treated with biogass fermentation residue

Foliarno tretiranje s selenom ima pri različnih delih rastline različen vpliv na vsebnost Zn. V listih Se poveča privzem Zn pri 10-kratnem, 100-kratnem in 1000-kratnem dodatku Zn v FO (Slika 31, Priloga GG), v endospermu zniža koncentracijo Zn pri NPK, FO, 10x FO Zn, Cd, v luskah pa zniža koncentracijo Zn pri 10-kratnem povečanju Zn in Cd v FO (Slika 31, Priloga HH).

Dobljeni rezultati potrjujejo, da je privzem elementov v rastlino odvisen od različnih dejavnikov. Namakanje zrnja tatarske in navadne ajde z 10 mg Se(VI)/l zmanjša biomaso Cu, Zn-Cu in Cd-Pb kalic. Pri Zn, Pb, Cd, Zn-Cd kalicah dodajanje selena ni vplivalo na njihovo rast. V kontrolnih kalicah tatarske in navadne ajde, kjer smo semena pred kalitvijo namakali v vodi, dodajanje Zn, Cd in Pb deluje inhibitorno na privzem Se. Pri kalicah, tretiranih z 10 mg Se(VI)/l, pa dodajanje Zn, Cd in Pb ni vplivalo na privzem Se. V literaturi je navedeno, da dodajanje Se inhibira privzem Cd, Pb, Cu in Zn (Kabata-Pendias, 2011; He in sod. 2004). Tretiranje semen z 10 mg Se(VI)/l v naši raziskavi zmanjša privzem Cd v Cd kalice tatarske ajde in Pb v Pb kalice pri obeh vrstah ajde. Pri Cd-Pb kalicah dodajanje Se poveča privzem Pb pri obeh vrstah ajde. Na Zn, Zn-Cd, Cu in Zn-Cu kalice selen pri danih koncentracijah nima učinka na privzem.

Pri odraslih rastlinah tatarske in navadne ajde gojene v tleh iz Mežice je učinek selena na privzem Cd, Pb, Zn, Cu in As odvisen od vrste rastline in od posamezne kovine. Selen zmanjša privzem Cd v zelene liste obeh ajd in poveča privzem Cd v senescenčne liste navadne ajde. Selen vpliva na večji privzem Pb v korenine tatarske ajde in senescenčne liste navadne ajde. Selen ima zavirajoč vpliv na privzem Zn v zelenih in senescenčnih listih tatarske ajde, v senescenčnih listih navadne ajde pa selen poveča privzem Zn. Selen vpliva na večji privzem Cu v zelene liste pri obeh ajdah in v senescenčne liste pri navadni ajdi. Selen vpliva na zmanjšan privzem As v senescenčnih listih obeh ajd in zmanjšan privzem As v korenine navadne ajde. Pri tatarski ajdi selen vpliva na večji privzem As v korenine.

Pri odraslih rastlinah tatarske ajde, gojene v tleh s FO, se kaže različen učinek Se na privzem Cd in Zn v rastlino. Viden je večji privzem Cd v korenine, stebla in liste pri kontrolnih rastlinah in rastlinah, tretiranih z 10-kratno koncentracijo Cd v FO, v listih pri 100-kratni koncentraciji Cd v FO in steblih pri 1000-kratnem povečanju Cd v FO. V nasprotju s temi podatki je pri listih rastlin, ki so rastle v Mežici, dodajanje selena zmajšalo privzem Cd v liste.

V raziskavi smo opazili enak trend v vsebnosti selena v koreninah in listih odraslih rastlin tatarske ajde, pri s selenom tretiranih in netretiranih rastlinah. Vsebnost selena v rastlinah tatarske ajde, ki ni tretirana s selenom je največja v koreninah. Po foliarnem tretiranju z 10 mg Se(VI)/l je vsebnost selena največja v listih, v koreninah pa se v primerjavi s selenom netretiranimi rastlinami poveča, kar pomeni, da se je del selena iz listov premestil v korenine. Do enakih rezultatov smo prišli tako pri rastlinah, ki so rastle v tleh iz Mežice, kot pri rastlinah, ki so rastle v tleh iz Bele krajine.

4.5 PRIMERJAVA VREDNOSTI KOVIN V NADZEMNIH DELIH TATARSKE IN NAVADNE AJDE Z ARBITRARNO DOLOČENIMI MEJAMI ZA AKUMULATORJE/HIPERAKUMULATORJE

Baker in Brooks (1989) ter Boyd (2007) so postavili kriterije privzema kovin za akumulatorske in hiperakumulatorske vrste (Preglednica 19). Na podlagi teh kriterijev smo ocenili privzem Cd, Zn, Cu, Pb in As v tatarski in navadni ajdi.

Preglednica 19: Arbitrarno določene meje za privzem kovin v nadzemne dele rastlin (Baker in Brooks, 1989; Boyd, 2007; *Terry in sod., 2000)

Table 19: Arbitrarily defined boundaries for the metal uptake in aboveground plant parts (Baker in Brooks, 1989; Boyd, 2007)

Element	Normalno območje (N) (mg/kg s.s.)	Akumulator (A) (mg/kg s.s.)	Hiperakumulator (H) (mg/kg s.s.)
As	/	/	1000
Cd	0,1 - 3	20	100
Cu	5 - 25	100	1000
Pb	0,1 - 5	100	1000
Zn	20 - 400	2000	10000
Se *	< 25	1000-4000	> 4000

Tatarska in navadna ajda pri danih koncentracijah kovin v tleh privzemata Cd in Pb nad mejo normalnega območja, vendar ne dosegata meje za akumulatorje in hiperakumulatorje (Preglednica 20). Privzem Zn in Cu je v normalnem območju. Foliarno gnojenje s selenom ni imelo vpliva na privzem Cd, Zn, Pb, Cu in As, zato so v preglednici samo podatki za ajdo brez foliarnega gnojenja s Se. Pri tatarski ajdi gojeni v tleh z dodatkom FO je povečanje Zn in Cd v tleh in rastlinah značilno samo pri 1000-kratnem povečanju Zn in Cd v FO, zato so podani podatki samo za ta del poskusa.

Privzem Cd in Zn v liste tatarske ajde gojene v tleh s 1000-kratnim dodatkom Cd in Zn v FO je bistveno večji kot je privzem Cd in Zn v liste ajde, ki je rastla v tleh s preseženimi kritičnimi imisijskimi vrednostmi Zn in Cd, saj sta bila Zn in Cd v tem primeru dodana v vodotopni oblici. Biodostopnost kovin je bolj kot od vsebnosti kovin v tleh odvisna od lastnosti tal. Vsebnost skupnega melja in gline v tleh iz Bele krajine je večja v primerjavi z Mežico, vsebnost organske snovi pa je večja v tleh iz Mežice. pH med tlemi je primerljiv (Preglednici 10 in 14). Več informacij o biodostopnosti kovin za rastline bi nam dale sekvenčne ekstrakcije, s katerimi ugotavljamo, kolikšen delež kovin v tleh je prisoten v talni raztopini, izmenljivo vezan na talne koloide, vezan na karbonate, Mn in Fe okside, organsko snov (Tessier in sod., 1979; Shuman in sod., 1979). PTK, ki so prisotne v talni raztopini oz. izmenljivo vezane na talne koloide, so rastlinam dostopne. Raziskave sekvenčnih ekstrakcij iz opuščenih vrtov iz Mežiške doline (Leštan in Grčman, 2001) kažejo majhen delež rastlinam dostopnih oblik. Večinski delež Zn in Cd v njuni raziskavi je vezan na karbonate in organsko snov, zato je za rastline nedostopen. Sklepamo lahko, da je v mežiških tleh iz naše raziskave vsebnost Zn v listih manjša zaradi majhnega deleža rastlinam dostopnih oblik.

Privzem Se v liste tatarske in navadne ajde po foliarnem tretiranju z 10 mg Se(VI)/l je večji kot 1 mg Se/kg, kar ajdi po Terryu in sod. (2000) uvršča med akumulatorje Se.

Preglednica 20: Primerjava vsebnosti kovin v nadzemnih delih tatarske in navadne ajde z arbitrarno določenimi mejami za akumulatorje/hiperakumulatorje (M) - presežena mejna imisijska vrednost v tleh; (O) - presežena opozorilna imisijska vrednost v tleh; (K) - presežena kritična imisijska vrednost v tleh; (N) - normalno območje; (A) – akumulator); TAT-tatarska ajda; NAV-navadna ajda; * (Terry in sod. 2000)

Table 20: Comparison of metal concentration in the aboveground parts of Tartary and common buckwheat with arbitrary defined boundaries for accumulators and hyperaccumulators (M) – exceeded limit emission value of hazardous substances in soil; (O) - exceeded warning emission value of hazardous substances in soil; (K) - exceeded critical emission value of hazardous substances in soil; (N) – normal; (A) – accumulator)

	Vrsta rastline	Lokacija	Način tretiranja	Tla (mg/kg)	Stebla (mg/kg)	Zeleni listi (mg/kg)	Senesc.listi (mg/kg)	Endosperm (mg/kg)	Boyd, 2007 (mg/kg)
Cd	TAT	Mežica	Se 0	22,61	5,56	6,24	13,54	1,55	0,1-3(N) 20 (A)
	NAV		Se 0	(K)	5,02	9,48	13,41	1,42	
	TAT	Bela krajina	FO Se0 FO + 1000 x Zn, Cd, Se0	0,59 3,20 (O)	0,43 0,75	0,73 2,21	/	0,07 0,16	
Zn	TAT	Mežica	Se 0	1703 (K)	90,43	245,58	362,38	81,65	20-400 (N)
	NAV				51,61	310,45	300,58	62,33	
Se	TAT	Mežica	FO	67,50	14,68	35,54	/	56,29	< 25(N)
	NAV		FO + 1000 x Zn, Cd, Se1		317,5 (M)	86,76	474,83	/	88,02
	TAT		Se 0	0,75	0,01	0,02	0,03	0,01	
	NAV		Se 1		0,27	1,29	0,52	1,04	
	NAV		Se 0		0,01	0,04	0,05	0,05	
	TAT	Bela krajina	Se 1	/	0,33	1,84	0,8	0,98	
			FO Se 0		0,02	0,08	/	0,05	
			FO Se1		0,28	2,06	/	0,75	
			FO + 1000 x Zn, Cd, Se0		0,03	0,07	/	0,05	
			FO + 1000 xZn, Cd, Se1		0,22	1,34	/	0,68	
Pb	TAT	Mežica	Se 0	5007 (K)	16,43	7,02	13,70	0,10	0,15(N) 100 (A)
	NAV				37,29	23,75	25,77	0,33	
Cu	TAT	Mežica	Se 0	49,83 (/)	2,05	7,65	4,44	8,79	5-25(N)
	NAV				1,70	10,73	3,84	9,85	
As	TAT	Mežica	Se 0	22,70 (M)	0,11	0,12	0,35	0,01	-
	NAV				0,05	0,07	0,33	0,01	

4.6 OCENA TRANSLOKACIJE IN BIOAKUMULACIJE Cd, Zn, Se, Pb, Cu IN As PRI AJDI, GOJENI V TLEH IZ MEŽICE

Akumulacija kovin je izražena z biološkim absorpcijskim koeficientom (BAC) ali BAF (bioakumulacijski faktor), ki kaže razmerje med vsebnostjo kovine v tleh in koncentracijo kovine v rastlini (Blaylock in sod., 1997). BAF nam nakaže sposobnosti rastlin za privzem elementov iz rastnega medija. Poleg BAF sta pri fitoekstrakciji pomembna visok biokoncentračijski faktor (BCF)-razmerje koncentracije kovine med koreninami in tlemi ter translokacijski faktor (TF)-razmerje koncentracije kovine med poganjki in koreninami. S TF ocenimo sposobnost transporta tarčnega elementa. Rastline, ki so tolerantne na kovine, omejijo prenos med koreninami in poganjki, zato je akumulacija v biomasi manjša, hiperakumulatorske rastline pa aktivno prevzamejo in translocirajo kovine v nadzemna tkiva. Za fitoekstrakcijo so primerne rastline z visokima BAF (>1) in TF (>1), tiste z visokim BCF (>1) in nizkim TF (<1) pa so primerne za fitostabilizacijo (Yoon in sod., 2006).

Izračuni BAF kažejo (Preglednica 21), da je biodostopnost Cd, Zn, Cu in Se največja, Pb in As pa najmanjša, kar kaže na njuno slabo mobilnost. V primerjavi s Pb, Cu in Zn je Cd najbolj mobilen, zato ga rastline lažje prevzamejo v svoja tkiva (Kabata-Pendias, 2011). Tiwari in sod. (2009) navajajo, da se As, Cr in Pb v glavnem zadržujejo v koreninskih celicah in se težko transportirajo v zgornje dele rastlin, Zn pa se z luhkoto akumulira v zelene dele (Probst in sod., 2009). Največ Cd se transportira v senescenčne in zelene liste (sledijo jim korenine), najmanj pa v zrnje. Tudi raziskave vrtnin Vrbič Kugonič (2009) kažejo, da je biodostopnost Cd večja od biodostopnosti Pb.

Preglednica 21: Vrednosti BAF za tatarsko in navadno ajdo
Table 21: BAF values for Tartary and common buckwheat

Element	Vrsta rastline	Bioakumulacijski faktor			
		Stebla/ tla	Zeleni listi/ tla	Senesc. listi/ tla	Endosperm/ tla
Cd	Tatarska ajda	0,25	0,28	0,60	0,07
	Navadna ajda	0,22	0,42	0,59	0,06
Zn	Tatarska ajda	0,05	0,15	0,213	0,05
	Navadna ajda	0,03	0,18	0,18	0,04
Se	Tatarska ajda	0,01	0,03	0,04	0,02
	Navadna ajda	0,02	0,05	0,07	0,06
Pb	Tatarska ajda	0,003	0,001	0,003	0,00002
	Navadna ajda	0,01	0,005	0,01	0,0001
Cu	Tatarska ajda	0,04	0,15	0,09	0,18
	Navadna ajda	0,03	0,22	0,08	0,20
As	Tatarska ajda	0,0047	0,0052	0,0156	0,0005
	Navadna ajda	0,0024	0,0032	0,0146	0,0005

Preglednica 22: Vrednosti TF za tatarsko in navadno ajdo
 Table 22: TF values for Tartary and common buckwheat

Element	Vrsta rastline	Translokacijski faktor				
		Steba/ korenine	Zeleni listi/korenine	Senesc. listi/korenine	Endosperm/ korenine	Endosperm/ steblo
Cd	Tatarska ajda	0,83	0,93	2,02	0,23	0,28
	Navadna ajda	0,88	1,65	2,34	0,25	0,28
Zn	Tatarska ajda	0,60	1,62	2,39	0,54	0,90
	Navadna ajda	0,31	1,85	1,80	0,37	1,21
Se	Tatarska ajda	0,04	0,08	0,12	0,05	1,22
	Navadna ajda	0,05	0,14	0,20	0,20	3,66
Pb	Tatarska ajda	0,05	0,02	0,04	0,0003	0,01
	Navadna ajda	0,07	0,04	0,05	0,001	0,01
Cu	Tatarska ajda	0,13	0,50	0,29	0,58	4,28
	Navadna ajda	0,14	0,90	0,32	0,83	5,79
As	Tatarska ajda	0,10	0,11	0,34	0,01	0,10
	Navadna ajda	0,02	0,03	0,15	0,01	0,21

Vrednost $TF > 1$ je eden od pokazateljev, ali je rastlinska vrsta primerna za fitoekstrakcijo. Vrednosti TF so največje za Cd, Zn, Cu in Se, najmanjši pa za Pb in As (Preglednica 22). Pri Cd in Zn je $TF > 1$ pri zelenih in senescenčnih listih. Mobilne elemente rastlina premešča po potrebi in odvečne vsebnosti v senescenci nalaga v liste, potem pa jih z odpadanjem listja odstrani (Rossi in sod., 2002).

Kabata-Pendias (2001) navaja srednjo do visoko mobilnost Zn. Številne raziskave kažejo, da se Zn akumulira v senescenčnih listih (Kabata-Pendias, 2011). V naši raziskavi je največ cinka v listih, najmanj pa v endospermu in luskah. Pri tatarski ajdi je največ Zn v rdečih listih, pri navadni ajdi pa med senescenčnimi in zelenimi listi ni signifikantnih razlik. Zn je esencialen element, potreben za razvoj semen, kar potrjuje TF (Zn) $_{\text{endosperm/steblo}} > 1$ (Preglednica 22).

Pb se akumulira na površini tal, v tleh je v primerjavi z drugimi elementi najmanj mobilen in zato za rastline slabo biodostopen (Adriano, 2001; Kabata-Pendias, 2011). TF (Pb) je v naši raziskavi < 1 , kar pomeni, da večji del Pb ostaja v koreninah (Preglednica 22) (Marchiol in sod., 2004; Solhi in sod., 2005; Zabludowska in sod., 2009). V literaturi je navedeno, da je samo 0,005- 0,13% Pb v tleh dostopnega rastlinam (Davies, 1995).

Koncentracija Cu v tatarski in navadni ajdi je največja v koreninah in zelenih listih, sledi jim zrnje, ki ima z listi primerljive koncentracije. Po navedbah Kabata-Pendias (2011) ostane zaradi slabe mobilnosti večina Cu v koreninah in do senscence v listih, v mlade poganjke se transportira zelo malo Cu. Cu je esencialen element, potreben za razvoj semen, kar potrjuje TF (Cu) $_{\text{endosperm/steblo}} > 1$ (Preglednica 22).

Preglednica 23: Vrednosti BCF za tatarsko in navadno ajdo
Table 23: BCF values for Tartary and common buckwheat

Element	Vrsta rastline	Bioakumulacijski faktor
		Korenine/tla
Cd	Tatarska ajda	0,30
	Navadna ajda	0,25
Zn	Tatarska ajda	0,09
	Navadna ajda	0,10
Se	Tatarska ajda	0,33
	Navadna ajda	0,37
Pb	Tatarska ajda	0,07
	Navadna ajda	0,11
Cu	Tatarska ajda	0,31
	Navadna ajda	0,24
As	Tatarska ajda	0,05
	Navadna ajda	0,10

Največje vrednosti BCF (razmerje koncentracij kovin med koreninami in prstjo) imajo Cd, Cu in Se, najmanjše pa Zn, Pb in As (Preglednica 23). Podatki za TF, BAF in BCF ne kažejo razlik v privzemu kovin med navadno in tatarsko ajdo.

V preglednici 24 sta prikazana TF in BAF za Zn, Cd in Pb pri obeh ajdah in primerjalno za oljno ogrščico (*Brassica napus*) (Romih, 2013), ki so jo gojili v tleh iz Mežiške doline, z večjo koncentracijo Zn ter manjšo koncentracijo Pb v tleh.

Preglednica 24: Primerjava vrednosti TF in BAF za Zn, Cd in Pb med tatarsko in navadno ajdo ter oljno ogrščico

Table 24: TF and BAF comparison for Cd, Zn and Pb in Tartary and common buckwheat and *Brassica napus*

Vrsta rastline	Koncentracija	Zn (mg/kg s.s.)	Cd mg/kg s.s.)	Pb mg/kg s.s.)
		Tla (mg/kg s.s.)	1703	22,61
Tatarska ajda	TF (stebla/korenine)	0,60	0,83	0,05
	BAF (stebla/tla)	0,05	0,25	0,003
Navadna ajda	Tla (mg/kg s.s.)	1703	22,61	5007
	TF (stebla/korenine)	0,31	0,88	0,07
Oljna ogrščica	BAF (stebla/tla)	0,03	0,22	0,01
	Tla (mg/kg s.s.)	5094	37,5	2153
	TF (stebla/korenine)	0,51	0,83	0,08
	BAF (stebla/tla)	0,06	0,08	0,01

BAF za Zn je enak pri tatarski ajdi in oljni ogrščici. BAF za Cd je pri obeh ajdah večji. BAF za Pb je pri navadni ajdi in oljni ogrščici enak. TF za Zn je primerljiv pri tatarski ajdi in oljni ogrščici in manjši pri navadni ajdi. TF vrednost za Cd je pri obeh ajdah in oljni ogrščici enak. TF za Pb je primerljiv pri navadni ajdi in oljni ogrščici.

Romihova (2013) zaradi hitre rasti, ter snovne in energijske izrabe navaja oljno ogrščico kot primerno rastlinsko vrsto za fitoremediacijo PTK in situ na srednje in malo onesnaženih območjih, kjer rast rastlin zaradi PTK ni oslabljena. Če za primerjavo vzamemo vrednosti TF in BAF za Cd, kjer je koncentracija elementa v tleh primerljiva, ugotovimo, da je TFmed rastlinami enak, BAF pa je pri oljni ogrščici manjši kot pri ajdah.

TF in BAF za Pb sta pri navadni ajdi in oljni ogrščici primerljiva. Glede na primerljive rezultate TF in BAF in hitro rast, ter visoko biomaso bi lahko tudi ajdi opredelili kot primerni kandidatki za fitoremediacijo onesnaženih tal, vendar po Bakerju in Brooksu (1989) ne dosegata kriterijev za hiperakumulatorske vrste (Preglednica 19).

Izračunamo lahko, koliko časa bi potrebovali, da bi z ajdo odstranili Cd, Zn, Pb in As v zgornjem sloju tal (20 cm (ornica)) z navidezno gostoto $1,2 \text{ kg/dm}^3$ (Grčman, 2001). Tla iz Mežice vsebujejo 22,61 mg Cd/kg s.s., kar pomeni, da moramo glede na mejno imisijsko vrednost Cd v tleh (1 mg Cd/kg) (Uredba ..., 1996) iz tal odstraniti 21,61 mg Cd/kg s.s.. To pri navidezni gostoti ornice (20 cm) $1,2 \text{ kg/dm}^3$ pomeni 51,9 kg Cd. Pridelek ajde znaša 2 toni sušine na hektar (Kreft in sod., 1995), povprečna vsebnost Cd v nadzemnih delih je 5 mg Cd/kg. Pri dveh posevkah ajde letno bi za odstranitev Cd potrebovali 2594 let. Na enak način smo izračunali čas, ki bi ga potrebovali za odstranitev Zn (4509 let), Pb (100000 let) in As (16200 let). Grčanova (2001) je naredila enak izračun za odstranitev Pb iz tal z metodo inducirane fitoekstrakcije (dodatek 5 mmol/kg EDTA) v tleh iz Mežice, ki imajo v primerjavi z našo raziskavo manjšo vsebnost Pb (1100 mg Pb/kg). Za odstranitev Pb do koncentracije 500 mg Pb, ki glede na uredbo še dovoljuje kmetijsko rabo tal, bi z dvema posevkoma letno potrebovali 500 let pri beli gorjuščici, pri oljni redkvi 1200 let, pri koruzi pa 930 do 1500 let (Grčman, 2001). Za odstranitev Pb do mejne imisijske vrednosti (85mg Pb/kg) bi pri dveh posevkah letno z belo gorjuščico potrebovali 845 let, z oljno redkvico 2030 let in s koruzo 2619 let.

4.7 OCENA TRANSLOKACIJE IN BIOAKUMULACIJE Cd IN Zn V TATARSKI AJDI GOJENI V BELI KRAJINI V TLEH TRETIRANIH S FERMENTACIJSKIM OSTANKOM IN TLEH IZ MEŽICE

Zanimala nas je primerjava sprejema PTK iz močno dolgotrajno onesnaženih tal z bistveno manjšimi vsebnostmi Zn in Cd v tleh gnojenih s fermentacijskim ostankom.

Vrednosti BAF za Cd so obratno sorazmerne z vsebnostjo Cd v tleh (Preglednica 25). Enako distribucijo vrednosti BAF za Cd navajajo Samsøe-Petersen in sod., 2002 ter Gaw in sod., 2008. Manjšanje BAF v odvisnosti od višanja koncentracij elementa v tleh nekateri avtorji razlagajo kot posledico regulacije rastline pri privzemanju kovin v nadzemne dele (Pence in sod., 2000).

Vrednosti BAF (Cd) vrednosti tatarske ajde, tretirane s 1000-kratno koncentracijo Zn in Cd v FO, so primerljive z vrednostmi pri navadni in tatarski ajdi, gojeni v tleh iz Mežice, za vrednosti BAF (Cd) steba/tla in BAF (Cd) Endosperm/tla . Največ Cd se transportira iz tal v liste, najmanj pa v zrnje.

Preglednica 25: Vrednosti BAF (Cd) za tatarsko ajdo, tretirano s fermentacijskim ostankom, ter za tatarsko in navadno ajdo z onesnaženih vrtnih tal iz Mežice

Table 25: BAF (Cd) values for Tartary buckwheat treated with biogass fermentation residue, and Tartary and common buckwheat grown in Mežica valley

Vrsta rastline	Lokacija	Način tretiranja	Cd v tleh	BAF (Cd)		
			(mg/kg s.s.)	Steba/tla	Listi/tla	Endosperm/tla
Tatarska ajda	Bela krajina	NPK	0,63	0,94	1,91	0,14
Tatarska ajda	Bela krajina	FO	0,59	0,73	1,25	0,12
Tatarska ajda	Bela krajina	FO+10 x Zn, Cd	0,61	0,73	1,27	0,12
Tatarska ajda	Bela krajina	FO+100 x Zn, Cd	0,78	0,60	0,76	0,10
Tatarska ajda	Bela krajina	FO+1000 x Zn, Cd	3,20	0,23	0,69	0,05
Tatarska ajda	Mežica	Se0	22,61	0,25	0,28	0,07
Navadna ajda	Mežica	Se0	22,61	0,22	0,42	0,06

Vrednosti TF (Cd) $\text{listi/korenine} > 1$ pri tatarski in navadni ajdi iz Mežice in pri tatarski ajdi, tretirani s FO, kažejo na zmožnost ajde za privzem visokih koncentracij kovin v liste (Preglednica 26). V tleh s 100-kratnim in 1000-kratnim dodatkom Zn, Cd v FO se več Cd transportira v korenine kot v stebla (TF (Cd) $\text{Steba/korenine} < 1$). Mogoča razlaga za zmanjšanje TF (Cd) steblo/korenine v tleh z visoko vsebnostjo Cd in Zn je povečanje vsebnosti Zn in tako prosti Cd ioni tekmujejo s prostimi Zn ioni za receptorska mesta v nadzemnih delih (Green in sod., 2003). Mogoče je, da tatarska ajda izključuje prehajanje Cd v nadzemne dele in ga akumulira v koreninah, kjer z uporabo različnih mehanizmov zmanjšuje škodljive vplive (Baker, 1981). Najmanj Cd v naši raziskavi se iz korenin transportira v zrnje.

Preglednica 26: Vrednosti TF (Cd) za tatarsko ajdo, tretirano s fermentacijskim ostankom, ter za tatarsko in navadno ajdo z onesnaženih vrtnih tal iz Mežice

Table 26: TF (Cd) values for Tartary buckwheat treated with biogass fermentation residue, and Tartary and common buckwheat grown in Mežica valley

Vrsta rastline	Lokacija	Način tretiranja	TF (Cd)			
			Steba/ korenine	Listi/ korenine	Endosperm/ korenine	Endosperm/ steblo
Tatarska ajda	Bela krajina	NPK	1,16	2,36	0,17	0,15
Tatarska ajda	Bela krajina	FO	1,17	1,99	0,19	0,16
Tatarska ajda	Bela krajina	FO+10 x Zn, Cd	1,10	1,91	0,18	0,16
Tatarska ajda	Bela krajina	FO+100 x Zn, Cd	0,77	0,98	0,13	0,16
Tatarska ajda	Bela krajina	FO+1000 x Zn, Cd	0,53	1,56	0,11	0,21
Tatarska ajda	Mežica	Se0	0,83	0,93	0,23	0,28
Navadna ajda	Mežica	Se0	0,88	1,65	0,25	0,28

Vrednost BAF (Zn) je največja pri rastlinah, ki smo jih gnojili z NPK, in najmanjša pri 1000-kratnim Zn in Cd v FO pri BAF (Zn) endosperm/tla (Preglednica 27). Obratno sorazmerje vrednosti BAF za Zn v rastlini v odvisnosti od koncentracije Zn v tleh navajajo tudi Samsøe-Petersen in sod., 2002 ter Gaw in sod., 2008. Vrednosti BAF(Zn) pri tatarski ajdi tretirani s 1000-kratnim dodatkom Zn in Cd v FO, so večje od vrednosti BAF(Zn) pri tatarski in navadni ajdi, ki sta rastli v tleh iz Mežice, saj je koncentracija Zn v mežiških tleh večja kot v tleh, tretiranih s 1000-kratnim dodatkom Zn in Cd v FO. Največ Zn se transportira iz tal v liste in zrnje.

Preglednica 27: Vrednosti BAF (Zn) za tatarsko ajdo, tretirano s fermentacijskim ostankom, ter za tatarsko in navadno ajdo z onesnaženih vrtnih tal iz Mežice

Table 27: BAF (Zn) values for Tartary buckwheat treated with biogass fermentation residue, and Tartary and common buckwheat grown in Mežica valley

Vrsta rastline	Lokacija	Način tretiranja	Zn v tleh	BAF (Zn)		
			(mg/kg s.s.)	Stebla/tla	Listi/tla	Endosperm/tla
Tatarska ajda	Bela krajina	NPK	69,50	0,21	0,63	0,76
Tatarska ajda	Bela krajina	FO	67,50	0,22	0,53	0,83
Tatarska ajda	Bela krajina	FO+10 x Zn, Cd	67,50	0,32	0,94	0,98
Tatarska ajda	Bela krajina	FO+100 x Zn, Cd	80,30	0,34	0,76	0,80
Tatarska ajda	Bela krajina	FO+1000 x Zn, Cd	317,50	0,27	1,50	0,28
Tatarska ajda	Mežica	Se0	1703	0,05	0,14	0,05
Navadna ajda	Mežica	Se0	1703	0,03	0,18	0,04

TF (Zn) $\text{listi/korenine} > 1$ pri tatarski in navadni ajdi iz Mežice in pri tatarski ajdi, tretirani s fermentacijskim ostankom, kaže na zmožnost ajde za privzem visokih koncentracij kovin v liste (Preglednica 28). Zn je esencialen element za razvoj listov in zrnja, kar se kaže v (TF (Zn) endosperm/steblo , TF (Zn) listi/korenine) > 1 .

Preglednica 28: Vrednosti TF (Zn) za tatarsko ajdo, tretirano s fermentacijskim ostankom, ter za tatarsko in navadno ajdo z onesnaženih vrtnih tal iz Mežice

Table 28: TF (Zn) values for Tartary buckwheat treated with biogass fermentation residue, and Tartary and common buckwheat grown in Mežica valley

Vrsta rastline	Lokacija	Način tretiranja	TF (Zn)			
			Stebla/ korenine	Listi/ korenine	Endosperm/ korenine	Endosperm/ steblo
Tatarska ajda	Bela krajina	NPK	0,71	2,09	2,54	3,57
Tatarska ajda	Bela krajina	FO	0,89	2,15	3,41	3,83
Tatarska ajda	Bela krajina	FO+10 x Zn, Cd	1,22	3,52	3,66	3,01
Tatarska ajda	Bela krajina	FO+100 x Zn, Cd	0,99	2,20	2,30	2,33
Tatarska ajda	Bela krajina	FO+1000 x Zn, Cd	0,97	5,29	0,98	1,01
Tatarska ajda	Mežica	Se0	0,60	1,62	0,54	0,90
Navadna ajda	Mežica	Se0	0,31	1,85	0,37	1,21

Iz rezultatov vidimo, da imata tatarska in navadna ajda potencial za akumulacijo Cd in Zn v nadzemne dele, kar se kaže v $\text{TF(Cd in Zn)} \text{ listi/korenine} > 1$, tako pri rastlinah, gojenih v tleh iz Mežice in tleh iz Bele krajine. Zaradi visoke biomase in hitre rasti v razmeroma kratkem času bi bili potencialni kandidatki za odstranjevanje kovin, vendar pri danih koncentracijah kovin v tleh ne dosegata pogojev za hiperakumulatorske vrste (Preglednica 19).

4.8 OCENA DNEVNEGA VNOSA Cd, Zn, Pb, Cu, Se IN As V PREHRANO

Iz podatkov o povprečni vsebnosti Cd, Zn, Pb, Cu, Se in As v moki tatarske in navadne ajde gojene v onesnaženih tleh iz Mežice, ter vsebnosti Cd, Zn in Se v moki tatarske ajde, gojene v Beli krajini tretirane s enkratnim maksimalno dovoljenim odmerkom FO, smo prepräčunali vsebnost kovin v jedilni porciji moke (100 g) in odstotek vnosa glede na referenčne vrednosti za maksimalni sprejemljivi dnevni vnos (Trace ..., 1996) in priporočeni dnevni vnos (Reference ..., 2002). V tem poglavju bomo namesto izraza endosperm uporabili izraz moka.

V moki tatarske in navadne ajde gojene v onesnaženih tleh iz Mežiške doline je koncentracija Cd v tatarski ajdi 1,55 mg/kg s.s. in v navadni ajdi 1,42 mg/kg s.s. Maksimalni sprejemljivi dnevni vnos za odraslo osebo je 57-72 µg Cd/dan (Trace ..., 1996). Vsebnost Cd v jedilni porciji moke (100 g) je 155 µg za tatarsko in 142 µg za navadno ajdo. S 100 g moke bi v povprečju vnesli od 232 % (navadna ajda) do 240 % (atarska ajda) Cd glede na maksimalni sprejemljivi dnevni vnos, zato taka moka ni primerna za prehrano (Preglednica 29). V zrnju tatarske ajde, gojene v Beli krajini, ki je tretirana z enkratnim dovoljenim odmerkom FO, je 0,077 mg Cd/kg. Z jedilno porcijo moke bi zaužili 10-12 % maksimalno sprejemljivega dnevnega vnosa za Cd. Glede na Uredbo Komisije (ES) št. 629/08 o spremembi Uredbe Komisije (ES) št. 1881 (2006) o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih, zrnje tatarske in navadne ajde gojene v Mežici presega zgornjo mejo vsebnosti Cd v žitih, ki znaša 0,1 mg/kg sv.s. oz. 0,085 mg/kg s.s. (Preglednica 30). Zato je uporaba semen poljščin iz tal, onesnaženih s PTK v prehranske namene tvegana, kljub temu, da je translokacija v zrnje majhna (Wang in sod., 2002). Koncentracija Cd v zrnju tatarske ajde, ki je gojena v Beli krajini in tretirana z enkratnim dovoljenim odmerkom FO, je pod mejno vrednostjo onesnaževal v živilih.

Koncentracija Zn v zrnju tatarske in navadne ajde gojene v tleh iz Mežice, znaša 81,68 mg/kg s.s. in 62,33 mg/kg s.s. Z zaužitjem 100 g moke (jedilna porcija) bi po referenčnih vrednostih za vnos hranil (Reference ..., 2002) pokrili dnevni vnos Zn (Preglednica 29). Z jedilno porcijo take moke bi v telo vnesli od 16 % (navadna ajda) do 20 % (atarska ajda) maksimalno sprejemljivega dnevnega vnosa Zn. Zrnje tatarske ajde, gojene v Beli krajini in tretirani z enkratnim dovoljenim odmerkom FO, vsebuje 56,29 mgZn/kg s.s. Z zaužitjem 100 g moke bi po referenčnih vrednostih za vnos hranil (Reference ..., 2002) pokrili 80 % priporočenega dnevnega vnosa Zn in vnesli 14,5 % Zn glede na maksimalni sprejemljivi dnevni vnos (Trace ..., 1996).

Tatarska in navadna ajda gojeni v onesnaženih vrtnih tleh iz Mežice, vsebujeta v zrnju 0,1 in 0,33 mg Pb/kg s.s. Z jedilno porcijo moke (100 g) bi po normativih WHO (Trace ..., 1996) vnesli od 26 % do 86 % maksimalnega sprejemljivega dnevnega vnosa Pb. Glede na Uredbo Komisije (ES) št. 629/08 o spremembi Uredbe Komisije (ES) št. 1881 (2006) o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih zrnje tatarske in navadne ajde presega zgornjo mejo vsebnosti Pb v žitih (vključno z ajdo), ki znaša 0,2 mg/kg sv.s. oz. 0,17 mg/kg s.s.) (Preglednica 30).

Vsebnost Cu v zrnju tatarske in navadne ajde gojene v onesnaženih tleh iz Mežice, je 8,79 in 9,85 mg/kg s.s. Z jedilno porcijo moke bi po referenčnih vrednostih za vnos hranil (Reference ..., 2002) pokrili 72-83 % priporočenega dnevnega vnosa Cu in vnesli 7,5 - 8,3 % Cu glede na maksimalni sprejemljivi dnevni vnos (Trace ..., 1996) (Preglednica 29).

Preglednica 29: Ocena dnevnega vnosa Cd, Zn, Pb, Cu, Se in As pri odraslih osebah z jedilno porcijo moke
Table 29: Assesment of dietary intake of Cd, Zn, Pb, Cu, Se and As in adults with edible portion of flour

Ocena dnevnega vnosa z jedilno porcijo moke (100g)				Odstotek vnešen z jedilno porcijo, glede na referenčne vr.		
	Vrsta rastline	Lokacija	Način tretiranja	Vsebnost v jedilni porciji	Trace ..., 1996	Reference ..., 2002
Cd	Tatarska ajda	Mežica	/	155 µg/g	215-272 %	/
	Navadna ajda	Mežica	/	142 µg/g	249-215 %	/
	Tatarska ajda	Bela krajina	FO	7 µg/g	10-12 %	/
Maksimalni sprejemljivi dnevni vnos je 57-72 µg Cd/dan (Trace ..., 1996).						
Zn	Tatarska ajda	Mežica	/	8,2 mg/g	18-23 %	117 %
	Navadna ajda	Mežica	/	6,2 mg/g	14-18 %	89 %
	Tatarska ajda	Bela krajina	FO	5,6 mg/g	13-16 %	80 %
Zgornja meja varnega dnevnega vnosa je 35-45 mg Zn/dan (Trace ..., 1996). Priporočeni dnevni vnos je 7 mg Zn/dan (Reference ..., 2002).						
Pb	Tatarska ajda	Mežica	/	10 µg/g	2-50%	/
	Navadna ajda	Mežica	/	33 µg/g	6-165%	/
Maksimalni dopustni dnevni vnos je 20-514 µg Pb/dan (Trace ..., 1996).						
Cu	Tatarska ajda	Mežica	/	0,9 mg/g	30-59 %	59-88 %
	Navadna ajda	Mežica	/	1 mg/g	33-66 %	66-99 %
Zgornja meja varnega dnevnega vnosa je 12 mg Cu/dan (Trace ..., 1996). Ocenjeni ustrezni dnevni vnos je 1-1,5 mg Cu/dan (Reference ..., 2002).						
Se	Tatarska ajda	Mežica	Se 0	1 µg/g	0,5-2 %	1,5-3%
	Tatarska ajda	Mežica	Se 1	104 µg/g	52-208 %	149-347 %
	Navadna ajda	Mežica	Se 0	5 µg/g	2,5-10 %	7-17 %
	Navadna ajda	Mežica	Se 1	98 µg/g	49-196 %	140-326 %
	Tatarska ajda	Bela krajina	FO Se 0	5 µg/g	2,5-10 %	7-17 %
	Tatarska ajda	Bela krajina	FO Se 1	75 µg/g	38-150 %	107-250 %
Maksimalin sprejemljivi dnevni vnos je 50-200 µg Se/dan (Trace ..., 1996). Ocenjeni ustrezni dnevni vnos je 30-70 µg Se/dan (Reference ..., 2002).						
As	Tatarska ajda	Mežica	/	1,1 µg/g	4-7 %	/
	Navadna ajda	Mežica	/	1,2 µg/g	5-8 %	/
Maksimalni sprejemljivi dnevni vnos je 15-25 µg As/dan (Trace ..., 1996).						

Koncentracija Se v zrnju kontrolnih rastlin tatarske in navadne ajde gojene v onesnaženih vrtnih tleh iz Mežice je 0,01 in 0,05 mg/kh s.s. Z jedilno porcijo moke bi po referenčnih vrednostih za vnos hranil (Reference ..., 2002) pokrili od 2,25 % (atarska ajda) do 12 % (navadna ajda) priporočenega dnevnega vnosa Se in vnesli od 1 % (atarska ajda) do 6,25 % (navadna ajda) Se glede na maksimalni sprejemljivi dnevni vnos (Trace ..., 1996) (Preglednica 29). Pri tretiranju rastlin z 10 mg Se(VI)/l se koncentracija Se v zrnju 100-krat poveča. S foliarnim tretiranjem prekoračimo referenčne vrednosti za priporočen dnevni vnos in vrednosti za maksimalni sprejemljivi dnevni vnos Se. S foliarnim tretiranjem bi bile prekoračene referenčne vrednosti za Se tudi pri tatarski ajdi iz Belo krajine, ki je bila tretirana s FO.

Z moko iz zrnja tatarske in navadne ajde gojene v onesnaženih vrtnih tleh iz Mežice, bi z jedilno porcijo vnesli od 5,5 % (atarska ajda) do 6,5 % (navadna ajda) As glede na maksimalni sprejemljivi dnevni vnos (Trace ..., 1996) (Preglednica 29).

Preglednica 30: Mejna vrednost Cd in Pb v zrnju
Table 30: The upper limit value of Cd and Pb in grain

	Vrsta rastline	Lokacija	Način tretiranja	Koncentracija (mg/kg s.s.)	Uredba ..., 2008
Cd	Tatarska ajda	Mežica	/	1,55	
	Navadna ajda	Mežica	/	1,42	0,1 mg/kg sv.s.
	Tatarska ajda	Bela krajina	FO	0,07	
Pb	Tatarska ajda	Mežica	/	0,10	
	Navadna ajda	Mežica	/	0,33	0,2 mg/kg sv.s.

5 ZAKLJUČKI

Rezultati pričujočega doktorskega dela nas privedejo do naslednjih zaključkov, s pomočjo katerih lahko postavljene hipoteze potrdim ali ovržem:

5.1 VPLIV SELENA IN SVETLOBNIH RAZMER NA KALITEV IN RAZVOJ KALIC TATARSKE IN NAVADNE AJDE

Namakanje semen v raztopini natrijevega selenata oz. natrijevega selenita ima pozitiven učinek na biomaso kalic, saj se ta poveša z višanjem koncentracije selena v raztopini. Selenatne kalice so težje od selenitnih v primeru rasti v temi ali na svetlobi brez UV sevanja. V primeru rasti na svetlobi z UV sevanjem imajo selenatne kalice manjšo biomaso od selenitnih. Na podlagi zgornjih ugotovitev hipotezo 1.1 (»Tretiranje semen v raztopini natrijevega selenata oz. natrijevega selenita vpliva na biomaso kalic.«) in hipotezo 1.2 (»Tretiranje semen v raztopini natrijevega selenata oz. natrijevega selenita varuje kalice pred škodljivimi učinki UV sevanja.«) potrdimo.

Selenatne in selenitne kalice tatarske ajde imajo pri obravnavanju z UV sevanjem v primerjavi s tistimi, ki so se razvijale v temi ali na svetlobi brez UV pri, vseh koncentracijah manjšo biomaso. Zaradi poškodb, ki jih povzroči UV sevanje, rastline usmerijo energijo v popravljalne mehanizme in ne v biomaso, obenem pa UV sevanje vpliva tudi na rast. Tretiranje s selenom omili negativen učinek UV-B sevanja in s tem povezano zniževanje biomase pridelka pri navadni ajdi. Privzem selena v kalice je odvisen od koncentracije selena v raztopini in se z naraščanjem koncentracije povečuje. Privzem selena je odvisen tudi od dodane oblike. Pri kalicah, tretiranih z raztopino natrijevega selenata, je koncentracija selena večja kot pri kalicah, tretiranih z raztopino natrijevega selenita. Selenat je rastlinam lažje dostopen od selenita, ker je njegov transport preko koreninskih membran aktivен in poteka preko istih vezavnih mest kot sulfat, zato je prenos v poganjke hitrejši. V naši raziskavi je ta učinek najbolj viden pri tretiranju zrnja s 30 mg/l natrijevega selenata ali natrijevega selenita. Hipotezo 1.3(»Koncentracija selena v kalicah je odvisna od oblike dodanega selena.«) lahko potrdimo.

5.2 MEDSEBOJNI VPLIV KOVIN NA PRIVZEM KOVIN V KALICE TATARSKE IN NAVADNE AJDE

Dodajanje Cd v naši raziskavi ni imelo učinka na privzem Zn, čeprav avtorji v literaturi navajajo inhibitoren učinek Cd na privzem Zn (Sharif in sod., 2006), dodajanje Zn pa zviša privzem Cd v kalice. Na podlagi teh rezultatov lahko hipotezo 2.1 (»Interakcija med Zn in Cd je lahko sinergistična ali antagonistična.«) potrdimo.

Dodajanje Pb nima učinka na privzem Cd v Cd-Pb kalicah, kljub temu da Kabata-Pendias (2011) poroča o stimulirajočem učinku Pb na privzem Cd, dodajanje Cd pa nima učinka na privzem Pb v Cd-Pb kalicah, zato hipotezo 2.2 (»Pb zviša privzem Cd v kalice.«) zavrnemo.

Dodajanje Cu ni vplivalo na privzem Zn v kalice, dodajanje Zn pa ni imelo učinka na privzem Cu v kalice, čeprav He in sod. (2004) poročajo o zavirajočem učinku Zn na privzem Cu, zato hipotezo 2.3 (»Zn zniža privzem Cu v kalice.«) zavrnemo.

Namakanje semen v 10 mg Se(VI)/l zavira privzem Cd v Cd kalicah tatarske ajde in poveča privzem Cd v Cd-Pb kalicah tatarske ajde, na privzem Zn pa selen nima vpliva. Pri Pb kalicah je dodajanje Se zmanjšalo privzem Pb pri obeh vrstah ajde, pri Cd-Pb kalicah pa je ob dodatku 10 mg Se(VI)/l privzem Pb večji. V literaturi naletimo na podatek, da dodajanje Se inhibira privzem Cu in Zn (Kabata-Pendias, 2011; He in sod. 2004). Naša raziskava tega ne potrjuje, zato hipotezo 2.4 (»Dodajanje Se vpliva na znižan privzem Cd, Zn, Pb in Cu v kalicah.«) delno potrdimo.

Tatarska ajda pri danih koncentracijah sprejme več Zn kot navadna ajda ne glede na tretiranje s Se, navadna ajda pa ne glede na tretiranje s Se sprejme več Cd kot tatarska ajda pri kontrolnih kalicah in kalicah, tretiranih s Zn. Tatarska ajda sprejme več Pb kot navadna ajda pri kalicah, tretiranih s Pb in Cd-Pb, pri drugih kalicah pa v privzemu Pb ni razlik. Navadna ajda sprejme več Cd kot tatarska pri kontrolnih in Pb kalicah, tatarska ajda pa pri Cd in Cd-Pb kalicah. Kalice tatarske ajde v svoja tkiva sprejmejo več Zn kot kalice navadne ajde. Vsebnost Cu se med ajdama ne razlikuje. Hipotezo 2.5 (»Kalice tatarske ajde sprejmejo več Cd, Zn, Pb in Cu kot kalice navadne ajde.«) zavrnemo.

5.3 PRIMERJAVA MED NAVADNO IN TATARSKO AJDO, KI STA BILI GOJENI V VRTNIH TLEH IZ MEŽICE S PRESEŽENIMI KRITIČNIMI IMISIJSKIMI VREDNOSTMI Cd, Pb IN Zn

Največ Cd se transportira v senescenčne in zelene liste (sledijo jim korenine), najmanj pa v zrnje. Zn je največ v listih in koreninah, najmanj pa v endospermu in luskah. Akumulacija Pb je največja v koreninah in steblih, najmanjša pa v zrnju. Koncentracija Cu v tatarski in navadni ajdi je največja v koreninah in zelenih listih, sledi jim zrnje, ki ima z listi primerljive koncentracije. Največ As se akumulira v koreninah in senescenčnih listih, najmanj pa v zrnju. Pri kontrolnih rastlinah je največ selena v koreninah. Po foliarnem tretiranju z raztopino natrijevega selenata (10 mg/l) je največja koncentracija selena pri obeh ajdah v zelenih listih, sledijo jim zrnje, korenine in steba.

Tatarska in navadna ajda akumulirata kovine v dele, ki niso primerni za prehrano. Sprejem Cd, Zn, Pb, Cu in As je najmanjši v zrnju, zato hipotezo 3 (»Tatarska in navadna ajda akumulirata kovine v dele, ki niso primerni za prehrano (steba, listi, luske).«) potrdimo.

Z jedilno porcijo moke bi v povprečju vnesli od 232 % (navadna ajda) do 240 % (tatarska ajda) Cd glede na maksimalni sprejemljivi dnevni vnos. Z zaužitjem 100 g moke bi po referenčnih vrednostih za vnos hranil (Reference ..., 2002) pokrili priporočen dnevni vnos za Zn in 72-83 % priporočenega dnevnega vnosa za Cu. Z jedilno porcijo moke bi po referenčnih vrednostih za vnos hranil (Reference ..., 2002) pokrili od 2,25 % (tatarska ajda) do 12 % (navadna ajda) priporočenega dnevnega vnosa Se, s foliarnim tretiranjem tatarske in navadne ajde z 10 mg Se(VI)/l pa prekoračimo referenčne vrednosti za priporočeni dnevni vnos Se in vrednosti za maksimalni sprejemljivi dnevni vnos Se. Kljub temu da se

najmanj kovin akumulira v zrnju, je meja maksimalnega sprejemljivega dnevnega vnosa za Cd presežena za 200 %, meje priporočljivega dnevnega vnosa za Zn in Cu pa so dosežene že samo z eno jedilno porcijo moke. Koncentracija Cd (22,61 mg/kg) in Zn (1703 mg/kg) v izbranih tleh je precej nad kritičnimi imisijskimi vrednostmi nevarnih snovi v tleh (12 mg Cd/kg in 720 mg Zn/kg). Zaradi navedenih ugotovitev hipotezo 4 (»Najmanj kovin se akumulira v zrnju, zato bi bila semena tatarske in navadne ajde, gojene v izbranih onesnaženih tleh v Mežiški dolini, primerna za uporabo v prehranske namene.«) zavrnemo.

Glede na to, da vsebuje tatarska ajda do 10-krat več flavonoidov kot navadna ajda (Fabjan in sod., 2003), smo pričakovali razlike v vsebnosti PTK. Privzem Cd in As v korenine, steblo, liste, endosperm in luske se med ajdama ne razlikuje. Koncentracija Zn v steblu, senescenčnih listih, endospermu in luskah je večja v tatarski ajdi. Pri ostalih delih med ajdama v koncentraciji Zn ni razlik. V zelenih in rdečih listih navadne ajde je nekoliko več Se kot v tatarski ajdi. Navadna ajda v svoja tkiva sprejme več Pb kot tatarska. Tatarska ajda sprejme več Cu v korenine, navadna ajda pa v zelene liste. Na podlagi zgornjih ugotovitev hipotezo 5 (»V tatarski ajdi pričakujemo večji potencial za vezavo Cd, Zn, Pb, Cu in As v tkiva kot pri navadni ajdi, zaradi večjih koncentracij ustreznih kelatov, ki nase vežejo toksične kovine.«) zavrnemo.

Dobljeni rezultati kažejo različen vpliv foliarnega tretiranja ajde (10 mg Se(VI)/l), gojene na dolgotrajno onesnaženih tleh iz Mežice:

- Selen zmanjša privzem Cd v zelene liste obeh ajd in zveča privzem Cd v senescenčne liste navadne ajde.
- Selen vpliva na večji privzem Pb v korenine tatarske ajde in senescenčne liste navadne ajde.
- Selen ima zavirajoč vpliv na privzem Zn v zelenih in senescenčnih listih tatarske ajde, v senescenčnih listih navadne ajde pa selen privzem Zn poveča.
- Selen vpliva na večji privzem Cu v zelene liste pri obeh ajdah in v senescenčne liste pri navadni ajdi.
- Selen vpliva na zmanjšan privzem As v senescenčnih listih obeh ajd in zmanjšan privzem As v korenine navadne ajde. Pri tatarski ajdi selen vpliva na zvečan privzem As v korenine.

Hipotezo 6 (»Obravnavanje s selenom vpliva na znižan privzem Cd, Zn, Pb, Cu in As v tkiva tatarske in navadne ajde.«) na podlagi dobljenih rezultatov delno potrdimo.

5.4 PRIVZEM Zn IN Cd V TATARSKO AJDO, GOJENO V NJIVSKIH TLEH V BELI KRAJINI, TRETIRANIH S FERMENTACIJSKIM OSTANKOM

Največ Cd akumulirajo listi in korenine, najmanj pa zrnje. Tudi Zn je največ v listih, najmanj pa v koreninah, steblih in zrnju, zato hipotezo 3 (»Tatarska ajda akumulira kovine v dele, ki niso primerni za prehrano (stebla, listi, luske).«) potrdimo.

Foliarno tretiranje s selenom ima pri različnih organih različen vpliv na koncentracijo Zn in Cd. Foliarno tretiranje s selenom vpliva na povečan privzem Cd v liste pri 10-kratnem in 100-kratnem povečanju Zn in Cd v gnojevki, čeprav je v literaturi naveden zmanjšan

privzem Cd, kar se je pokazalo pri listih, ki so rastli v zemlji iz Mežice. Na ostale rastlinske dele dodajanje Se nima učinka. V listih Se poviša privzem Zn pri 10-kratnem in 100-kratnem dodatku Zn in Cd v FO, v endospermu zniža koncentracijo Zn pri NPK, FO, 10xFO Zn, Cd, v luskah pa zniža koncentracijo Zn pri NPK, FO, 10xFO Zn, Cd. Hipotezo 6 (»Obravnavanje s selenom vpliva na znižan privzem Cd, Zn, Pb, Cu in As v tkiva tatarske in navadne ajde.«) delno potrdimo.

Z enkratnim maksimalno dovoljenim odmerkom FO v tla se koncentracija Zn in Cd v tleh in ajdi v primerjavi s kontrolo (NPK) ne poveča, zato hipotezo 7 (»Dodatek enkratnega maksimalno dovoljenega odmerka fermentacijskega ostanka v tla ne vpliva na povečano koncentracijo Zn in Cd v tleh in tatarski ajdi.«) potrdimo. Prav tako do povečanja vsebnosti Zn in Cd v tleh in rastlinskih delih tatarske ajde ne pride ob gnojenju s 10-kratnim in 100-kratnim umetno povečanimi koncentracijami kovin v FO, značilen vpliv se je pokazal šele v obravnavanju s 1000-kratnim povečanjem.

6 POVZETEK (SUMMARY)

6.1 POVZETEK

Rastline potrebujejo za optimalen razvoj ustreerne rastne razmere. Preučili smo, kakšen vpliv ima dodajanje selena v obliki natrijevega selenata oz. natrijevega selenita na rast kalic tatarske ajde v temi, na svetlobi z zmanjšanim UV sevanjem in na svetlobi z UV sevanjem.

Vsebnost Se v kalicah tatarske ajde, izpostavljenih različnim svetlobnim razmeram, smo po kislinskem razklopu na aluminijastem termoblokusu določili s hidridno tehniko atomske fluorescenčne spektrometrije (HG-AFS).

Rezultati raziskave potrjujejo, da je privzem selena pri tretiranju kalic tatarske in navadne ajde odvisen od dodane oblike in je pri selenatu večji kot pri selenitu. Dodajanje selena vpliva na biomaso kalic, saj ta raste z večanjem koncentracije Se v raztopini za namakanje semen. Tretiranje s selenom omili negativen učinek UV sevanja in s tem povezano zmanjševanje biomase pridelka pri kalicah, kar je najbolj vidno pri dodajanju 30 mg Se/l v obliki selenata ali selenita.

V rastnem okolju so rastline izpostavljene različnim onesnaževalcem, celosten učinek pa se največkrat razlikuje od učinka posameznega onesnažila. Zanimalo nas je kako različne kombinacije kovin v rastnem mediju vplivajo na privzem posameznih kovin v kalice tatarske in navadne ajde in ali dodajanje selena vpliva na privzem izbranih kovin v kalice. V ta namen smo semena tatarske in navadne ajde namakali v različnih kombinacijah raztopin soli različnih kovin (Zn/Cd/Se; Pb/Cd/Se; Zn/Cu/Se), in to v koncentracijah, ki po podatkih iz literature niso toksične.

Vsebnost Cd, Zn, Pb, Cu in Se v kalicah, tretiranih z različnimi kombinacijami kovin, smo po kislinskem razklopu v mikrovalovni napravi določili z masnim spektrometrom z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-MS). Na enak način smo določili vsebnost As in Se v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde.

Nakamanje semen tatarske in navadne ajde v 25 mg Zn/l in/ali 0,5 mg Cd/l, 5 mg Pb/l in/ali 0,5 mg Cd/l, 25 mg Zn/l in/ali 25 mg Cu/l ni imelo inhibitornega učinka na rast kalic. Namakanje semen tatarske in navadne ajde z 10 mg Se/l zmanjša biomaso Cu in Zn-Cu kalic. Pri ostalih kalicah dodajanje selena ni vplivalo na njihovo rast.

Dodajanje Zn in/ali Cd, Cd in/ali Pb, Zn in/ali Cu zrnju tatarske ajde, ki ni tretirano s Se, zmanjša privzem Se v kalice. Pri visokih koncentracijah Se, ko smo seme namakali v raztopini natrijevega selenata, pa dodajanje Zn in/ali Cd, Cd in/ali Pb, Zn in/ali Cu zrnju tatarske ajde na privzem Se v kalice ni imelo učinka.

Namakanje semen z 10 mg Se(VI)/l zavira privzem Cd v Cd kalicah tatarske ajde in povečuje privzem Cd v Cd-Pb kalicah tatarske ajde, na privzem Zn pa selen pa nima učinka. Pri Pb kalicah je dodajanje Se zmanjšalo privzem Pb pri obeh vrstah ajde, pri Cd-

Pb kalicah pa je bil ob dodatku 10 mg Se/l privzem Pb večji. V literaturi avtorji navajajo, da dodajanje Se inhibira privzem Cu in Zn (He in sod. 2004; Kabata-Pendias, 2011). Naša raziskava tega ne potrjuje, saj dodajanje Se pri danih koncentracijah ni vplivalo na privzem.

Dodajanje Cd v naši raziskavi ni vplivalo na privzem Zn, čeprav je v literaturi naveden inhibitoren učinek Cd na privzem Zn (Sharif in sod. 2006), dodajanje Zn pa zviša privzem Cd v kalice. Dodajanje Pb nima vpliva na privzem Cd v Cd-Pb kalicah, kljub temu da Kabata-Pendias (2011) poroča o stimulirajočem učinku Pb na privzem Cd. Dodajanje Cu ni vplivalo na privzem Zn v kalice, dodajanje Zn pa ni imelo učinka na privzem Cu, čeprav He in sod. (2004) poročajo o zavirajočem učinku Zn na privzem Cu.

Pričakovali smo, da bodo kalice tatarske ajde sprejele več Zn, Cd, Pb in Cu kot kalice navadne ajde. Rezultati raziskave kažejo, da tatarska ajda sprejme več Zn kot navadna ajda ne glede na tretiranje s Se, navadna ajda pa ne glede na tretiranje s Se sprejme več Cd kot tatarska pri kontrolnih kalicah in kalicah, tretiranih s Zn. Tatarska ajda sprejme več Pb kot navadna ajda pri kalicah tretiranih s Pb in Cd-Pb, pri ostalih kalicah v privzemu Pb ni razlik. Navadna ajda sprejme več Cd kot tatarska pri kontrolnih in Pb kalicah, tatarska ajda pa pri Cd in Cd-Pb kalicah. Kalice tatarske ajde sprejmejo v svoja tkiva več Zn kot kalice navadne ajde. V vsebnosti Cu med ajdama ni razlik.

Taljenje in predelovanje svinca v Žerjavu v Zgornji Mežiški dolini je prispevalo k stoletnemu (1896-1989) onesnaževanju tal s Cd, Zn, Pb in As. Kovine ostajajo v zgornjih slojih tal dolgo časa, zato onesnažena tla tudi po prenehanju onesnaževanja ostanejo vir potencialno toksičnih kovin (PTK) za človeka, z vidika prehajanja v kmetijske rastline in prehrano in z vidika prašenja finih delcev in njihovega vdihovanja ali usedanja v bivalnih prostorih. S PTK onesnažena tla zato predstavljajo velik ekološki in gospodarski problem.

V nalogi smo preučevali pridelavo tatarske in navadne ajde v tleh z dolgoletno povečanimi vsebnostmi kovin in ocenili potencialne prenose Cd, Zn, Pb, Cu in As v zrnje ter vpliv foliarnega tretiranja z 10 mg Se(VI)/l na njihov privzem. Zanimala nas je tudi razporeditev elementov glede na starost listov, zato smo primerjali privzem kovin v zelene in senescenčne liste. Navadna ajda je v literaturi že opredeljena kot hiperakumulator Pb, zato nas je zanimalo, ali je privzem PTK v tatarsko ajdo zaradi visoke vsebnosti polifenolnih snovi, ki delujejo kot kelat za vezavo kovin, večji kot pri navadni ajdi. Poleg tega imata obe vrsti visoko produktivnost biomase in v razmeroma kratkem času dosežeta hitro rast.

Vsebnost kovin v tleh smo določili po razklopu talnih vzorcev z zlatotopko. Koncentracije Cd, Zn, Pb, Cu, As in Se v ekstraktih tal smo določili z metodo atomske absorpcijske spektroskopije (AAS). Vsebnost Cd, Zn, Pb, Cu, As in Se v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde smo po kislinskem razklopu v mikroavalovni napravi določili z masnim spektrometrom z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-MS).

Rezultati raziskave potrjujejo, da tla iz Mežice presegajo kritične imisijske vrednosti za Cd, Zn in Pb in mejno vrednost za As, vsebnost Cu v Mežiških tleh pa je pod mejno vrednostjo.

Privzem Cd in Zn je največji v listih ($TF_{listi/korenine} > 1$). Cu, Pb in As se zadržujejo v koreninah. Dobljeni rezultati potrjujejo tretjo hipotezo, da ajdi akumulirata kovine v dele, ki niso primerni za prehrano. V senescenčnih listih je vsebnost Cd in Zn večja kot v zelenih lisih, kar kaže na to, da v času senescence rastline nalagajo Cd in Zn v liste, ki jih z odpadanjem listja odstranijo. Najmanj kovin se nalaga v zrnju, kar je v skladu s postavljenim četrto hipotezo, vendar moka iz zrna tatarske in navadne ajde, gojene v Mežici, ni primerna za prehrano ljudi, ker je delež Cd, ki je vnešen z jedilno porcijo moke glede na maksimalno sprejemljiv dnevni vnos 230 - 240 %, meje priporočenega dnevnega vnosa za Zn in Cu pa so z eno samo jedilno porcijo moke že dosežene. V izbranih tleh je vsebnost Cd (22,61 mg/kg) in Zn (1703 mg/kg) precej nad kritičnimi imisijskimi vrednostmi nevarnih snovi v tleh (12 mg Cd/kg in 720 mg Zn/kg).

Dobljeni rezultati kažejo različen vpliv foliarnega tretiranja ajde (10 mg Se(VI)/l), gojene na dolgotrajno onesnaženih tleh iz Mežice. Selen zmanjša privzem Cd v zelene liste obeh ajd in poveča privzem Cd v senescenčne liste navadne ajde. Selen vpliva na večji privzem Pb v korenine tatarske ajde in senescenčne liste navadne ajde. Selen ima zavirajoč vpliv na privzem Zn v zelenih in senescenčnih listih tatarske ajde, v senescenčnih listih navadne ajde pa selen zmanjša privzem Zn. Selen vpliva na večji privzem Cu v zelene liste pri obeh ajdah in v senescenčne liste pri navadni ajdi. Selen vpliva na zmanjšan privzem As v senescenčnih listih obeh ajd na zmanjšan privzem As v korenine navadne ajde. Pri tatarski ajdi selen vpliva na povečan privzem As v korenine. Ti rezultati kažejo, da bi s foliarnim tretiranjem z 10 mg Se(VI)/l le delno omejili prenos kovin v rastlino iz onesnaženih tal Mežiške doline.

Pred foliarnim tretiranjem tatarske in navadne ajde je največ selena v koreninah. Po foliarnem tretiraju z 10 mg Se(VI)/l je vsebnost selena največja v zelenih listih, v koreninah pa se v primerjavi s selenom netretiranimi rastlinami vsebnost poveča, kar pomeni, da se je del selena iz listov premestil v korenine. Vsebnost selena v senescenčnih listih tatarske in navadne ajde je manjša kot v zelenih listih, kar je v skladu z literaturo, ki kaže, da koncentracija selena v rastlini upada s starostjo rastline (Adriano, 2001). Rdeči listi vsebujejo manj selena kot endosperm, zato lahko sklepamo, da z zorenjem rastlina premesti selen iz zelenih listov v zrnje. To je v skladu z raziskavo Vogrinčič in sod. (2009), kjer je vsebnost selena po foliarnem tretiraju z 10 mg Se(VI)/l največja v socvetjih, sledi mu nezrelo zrnje brez lusk, zrelo zrnje brez lusk in listi.

Tatarska in navadna ajda kažeta potencial za akumulacijo Zn in Cd v nadzemne dele, ker imata pri zelenih in senescenčnih listih $TF > 1$, kar je eden od pokazateljev za uporabo rastlinske vrste za fitoremediacijo. Zaradi hitre rasti v relativno kratkem času (2 meseca), visoke produktivnosti biomase in polifenolnih snovi, ki delujejo kot kelat za PTK kovin, bi bili tatarska in navadna ajda potencialni kandidatki za privzem kovin v svoje dele, vendar pri danih koncentracijah kovin v tleh, glede na arbitrarno določene meje za privzem kovin v nadzemne dele rastlin, privzemata Cd in Pb pod mejo za akumulatorje in hiperakumulatorje, privzem Zn in Cu pa je v normalnem območju. Kljub temu da tatarska in navadna ajda sprejemata PTK v nadzemne dele, bi za odstranitev Cd potrebovali 2594 let, za odstranitev Zn 4509 let in Pb 100000 let.

Privzem kovin v tatarsko in navadno ajdo se statistično ne razlikuje, zato na podlagi teh rezultatov sklepamo, da večje koncentracije flavonoidov v tatarski ajdi ne vplivajo na večji privzem PTK v primerjavi z navadno ajdo.

Zanimalo nas je, ali gnojenje obdelovalnih površin z izbranim fermentacijskim ostankom (FO) v enkratnem maksimalno dovoljenem odmerku, glede na mejno vrednost letnega vnosa dušika iz živilskih gnojil (170 kg N/ha) (Uredba o spremembah ..., 2013), vpliva na povečanje vsebnosti Zn in Cd v tleh in rastlinah in kakšen je vpliv foliarnega tretiranja z 10 mg Se(VI)/l na njun privzem v tatarsko ajdo. Preučili smo tudi učinke bistveno povečanih koncentracij Zn in Cd v FO od zakonsko dovoljenih (10-kratno, 100-kratno in 1000-kratno povečanje Zn in Cd v FO) na njuno povečanje v tleh in tatarski ajdi. Prav tako smo preučevali vpliv foliarnega tretiranja z 10 mg Se(VI)/l na privzem Zn in Cd v tatarsko ajdo.

Vsebnost kovin v tleh smo določili po razklopu talnih vzorcev z zlatotopko. Koncentracije Cd, Zn v ekstraktih tal smo določili z metodo atomske absorpcijske spektroskopije (AAS).

Vsebnost Cd, Zn in Se v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde smo po kislinskem razklopu v mikrovalovni napravi določili z masnim spektrometrom z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-MS).

Tatarska ajda v naši raziskavi je največ Cd akumulirala v listih, steblih in koreninah, najmanj pa v zrnju. Privzem Zn v tatarsko ajdo je bil največji v liste in zrnje, najmanjši pa v stebla in korenine. Zn je esencialen element, potreben za normalno rast in razvoj rastlin, zato ga rastlina akumulira v zrnje, kjer bo potreben za razvoj nove generacije. Cd je za rastlino neesencialen in toksičen element, zato ga rastline ne akumulirajo v organe za reprodukcijo, poleg tega pa se kopiči v listih in ga rastline z odpadanjem senescenčnih listov odstranijo.

Vsebnost Cd in Zn v tleh in rastlinah se z enkratnim maksimalno dovoljenim odmerkom FO, glede na mejno vrednost letnega vnosa dušika iz živilskih gnojil (Uredba o spremembah ..., 2013), v primerjavi s kontrolo (NPK) ne poveča. Tudi glede na mejno vrednost letnega vnosa nevarnih snovi v tla (Uredba o predelavi ..., 2013) z enkratnim maksimalno dovoljenim odmerkom FO letnega vnosa Cd in Zn ne presežemo. Poleg tega rastline tatarske ajde z dvakratnim posevkom letno iz tal odstranijo 100 % Cd in 60 % Zn, ki ga vnesemo z gnojenjem z enkratnim odmerkom FO.

Vsebnost Cd in Zn v tleh in rastlinah bi se statistično značilno povečala le v primeru, ko bi maksimalno zakonsko določenemu odmerku FO dodali 1000-kratno koncentracijo Zn in Cd v vodni raztopini, pri 10-kratnem in 100-kratnem povečanju kovin v FO pa vpliva ni bilo. Pri 1000-kratnem povečanu Zn in Cd v FO smo po Uredbi o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (1996) prekoračili opozorilno imisijsko vrednost Zn (300 mg/kg s.s.) in Cd (2 mg/kg) v tleh.

Mejne vrednosti vnosa Zn (3,29 kg/ha v primerjavi z dovoljenim vnosom 3 kg/ha) in Cd (21,2 g/ha v primerjavi z dovoljenim vnosom 10 g/ha) v tla smo po Uredbi o predelavi biološko razgradljivih odpadkov in uporabi komposta in digestata (2013) prekoračili, ko smo maksimalno zakonsko določenemu odmerku FO dodali 10-kratno koncentracijo Zn in Cd v vodni raztopini.

V poskusu smo dokazali, da tako 10-kratno kot 100-kratno povečanje Cd in Zn v FO ni povečalo skupne vsebnosti Cd v tleh, prav tako tudi ne vsebnosti Cd in Zn v rastlinskih delih tatarske ajde 3 mesece po dodajanju FO.

Z večanjem koncentracije dodanega Cd in Zn se vsebnost Se v listih manjša. Se je antioksidant, ki aktivira mehanizme zaščite in zmanjša oksidativen stres, ter tako varuje rastline pred poškodbami. Pri 10-kratnem, 100-kratnem in 1000-kratnem dodatku Zn in Cd v FO, foliarno tretiranje z 10 mg (Se(VI))/l poveča privzem Cd in Zn v liste tatarske ajde in tako poveča toleranco rastline za oksidativni stres, ki ga povzročata Zn in Cd, saj ostaja biomasa kljub visokim koncentracijam dodanega Cd in Zn nespremenjena.

V raziskavi smo opazili enak trend v vsebnosti selena v koreninah in listih odraslih rastlin tatarske ajde, pri s selenom tretiranih in netretiranih rastlinah. Vsebnost selena v rastlinah tatarske ajde, ki ni tretirana s selenom je največja v koreninah. Po foliarnem tretiranju z 10 mg Se(VI)/l je vsebnost selena največja v listih, v koreninah pa se v primerjavi s selenom netretiranimi rastlinami poveča, kar pomeni, da se je del selena iz listov premestil v korenine. Do enakih rezultatov smo prišli tako pri rastlinah, ki so rastle v tleh iz Mežice, kot pri rastlinah, ki so rastle v tleh iz Bele krajine.

V moki iz zrnja tatarske ajde, gojene v Beli krajini in tretirane z enkratnim dovoljenim odmerkom FO, je 0,077 mg Cd/kg. Z jedilno porcijo moke bi zaužili 10-12 % maksimalno sprejemljivega dnevnega vnosa Cd. Glede na Uredbo Komisije (ES) št. 629/08 o spremembni Uredbe Komisije (ES) št. 1881/06 o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih je vsebnost Cd v zrnju pod mejno vrednostjo onesnaževal v živilih. Moka iz zrnja tatarske ajde, gojene v Beli krajini in tretirane z enkratnim dovoljenim odmerkom FO, vsebuje 56,29 mgZn/kg s.s. Z zaužitjem 100 g moke bi po referenčnih vrednostih za vnos hrani (Reference ..., 2002) pokrili 80 % priporočenega dnevnega vnosa Zn in vnesli 14,5 % Zn glede na maksimalni sprejemljivi dnevni vnos (Trace ..., 1996). Foliarno tretiranje z 10 mg Se(VI)/l na sprejem Zn in Cd v zrnje tatarske ajde ne vpliva.

6.2 SUMMARY

For optimal development, plants need certain environmental conditions. We studied the impact of the addition of Se in the form of sodium selenate or sodium selenite on the growth of Tartary buckwheat seedlings in the dark, exposed to light with a lower dose of UV radiation, and to full solar light radiation.

Concentration of Se in sprouts of Tartary buckwheat, exposed to different light conditions, was analyzed by hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) after acidic digestion on an aluminum thermal block.

The results confirm that Se uptake after treatment of common and Tartary buckwheat depends on the chemical form of the added Se, and its uptake is more effective for selenate in comparison to selenite. Addition of Se had an impact on the biomass of seedlings: it was higher with a higher dose of added Se in the seeds soaking solution. Treatment with Se solution mitigated the negative impact of UV radiation lowering seedling biomass. The effect is most pronounced with the addition of 30 mg Se/L as selenate or selenite.

Plants are exposed to diverse pollutants in their environment, and the interactive impact is often different in comparison to the effect of individual pollutants. We were interested in investigating the impact of different combinations of metals in the growth medium on the uptake of individual metals in Tartary and common buckwheat. Among the purposes of this investigation was also investigation of whether the addition of Se has any effect on the uptake of metal elements to the sprouts. We soaked buckwheat grain in different combinations of metal salt solutions (Zn/Cd/Se; Pb/Cd/Se; Zn/Cu/Se).

Concentration of Cd, Zn, Pb, Cu and Se in sprouts treated with different solutions of metals was analyzed after acidic digestion in a microwave oven by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

Soaking of grain of Tartary and common buckwheat in 25 mg Zn/L and/or 0.5 mg Cd/L, 5 mg Pb/L and/or 0.5 mg Cd/L, 25 mg Zn/L and/or 25 mg Cu/L had no inhibitory impact on the growth of seedlings. Soaking of Tartary and common buckwheat grain in 10 mg Se/L lowered the seedlings' biomass in the case of Cu and Zn-Cu soaked grain. In other sprouts the addition of Se had no impact on growth.

Addition of Zn and/or Cd, Cd and/or Pb, Zn and/or Cu to the grain of Tartary buckwheat not treated with Se lowered its uptake in untreated Tartary buckwheat. At high concentrations of Se in the soaking solution (in the case of Na selenate) the addition of Zn and/or Cd, Cd and/or Pb, or Zn and/or Cu to the grain of Tartary buckwheat had no impact.

Foliar treatment with 10 mg Se/L had a negative effect on the uptake of Cd in the sprouts of Tartary buckwheat. It has no effect on the uptake of Zn. In Pb sprouts the addition of Se lowered the uptake of Pb in both buckwheat species studied. In Cd-Pb sprouts the addition of 10 mg Se/L increased the uptake of Pb. According to the literature the addition of Se inhibits the uptake of Cu and Zn (Kabata-Pendias, 2011; He et al., 2004). Our investigation did not confirm this, as the addition of Se had no impact on the uptake.

In our investigation the addition of Cd had no impact on the uptake of Zn, despite the fact that the literature reports an inhibitory effect of Cd on the uptake of Zn (Sharif et al. 2006). The addition of Zn is reported to have the effect of a higher intake of Cd to sprouts. The addition of Pb had no effect on the uptake of Cd and Cd-Pb sprouts, despite data by Kabata-Pendias (2011) on the stimulating effect of Pb on the intake of Cd. The addition of Cu had no effect on the concentration of Zn in sprouts, and the addition of Zn had no impact on the uptake of Cu, despite the report of He et al. (2004) on the inhibiting effect of Zn on the uptake of Cu.

It was expected that Tartary buckwheat sprouts would have higher concentrations of Zn, Cd, Pb and Cu in comparison to sprouts of common buckwheat. But the results of this investigation showed that Tartary buckwheat had a higher concentration of Zn in comparison to common buckwheat, regardless of the treatment with Se. Common buckwheat regardless of the treatment with Se had a higher concentration of Cd than Tartary buckwheat in control sprouts and in sprouts treated with Zn. Tartary buckwheat had a higher concentration of Pb in comparison to common buckwheat in sprouts treated with Pb and Cd-Pb. With other sprouts there was no difference in the concentration of Pb. Common buckwheat uptook more Cd than Tartary buckwheat in control and Pb sprouts, and Tartary buckwheat uptook more in Cd and Cd-Pb sprouts. There was no difference in the concentration of Cu between the sprouts of the two buckwheat species.

Pb mining activities in Žerjav in the Upper Mežica Valley resulted in a century-long (1896-1989) process of environmental pollution from Cd, Zn, Pb and As. Potentially toxic metals (PTM) persist in upper soil levels for a long time, so polluted soil remains contaminated even after the termination of the pollution process. It is a threat for people, because it can transfer to humans through food. Soil contaminated with PTM is thus a major economic and environmental problem.

In this dissertation research we investigated the growing of common and Tartary buckwheat in soil with long-term pollution by PTM and estimated potential transfer of the metals to humans through food. Further, we investigated plant uptake of Cd, Zn, Pb, Cu and As when the plants were foliarly sprayed with a solution of 10 mg Se(VI)/l. In the scope of our interest was also the allocation of these metal elements in regard to the senescence of leaves in comparison to green leaves. Due to the small biomass and slow growth of known hyperaccumulator plant species, the current research on allocation of metal elements is newly concentrated on plants with greater biomass and rapid growth, which are able to uptake large amounts of PTM. In the literature, common buckwheat is already known as a hyperaccumulator of Pb, so our interest is focused on the question of whether Tartary buckwheat plants containing high concentration of polyphenols as chelating agents for metals are powerful hyperaccumulators as well. Plants of both buckwheat species have rapid production of biomass and fast growth during a relatively short vegetation period.

The content of metals in the soil was measured after digestion with aqua regia. Concentrations of Cd, Zn, Pb, Cu, As and Se in soil extracts were determined by atomic absorption spectrometry (AAS). Concentration of Cd, Zn, Pb, Cu, As and Se in plant parts of Tartary and common buckwheat were determined after acidic digestion in a microwave oven by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

The results of this investigation confirm that soils from Mežica exceed the critical immission values for Cd, Zn and Pb and the limit value for As. Concentration of Cu in Mežica soil is below the limit value.

Uptake of Cd and Zn is highest in leaves ($TF_{leaves/roots} > 1$). Cu, Pb and As are mostly allocated in plant roots. The results obtained confirm the third hypothesis that plants of

both buckwheat species accumulate metals in the plant parts not used for human nutrition. In the senescent leaves the concentration of Cd and Zn is higher in comparison to green leaves. This is a result of lodging of Cd and Zn in leaves during the senescence process, for the elimination of metals from plants by dropping off the leaves. The lowest concentration of metals is in the grain, as expected according to the fourth hypothesis. Nevertheless, flour obtained from Tartary and common buckwheat grain from plants grown on Mežica soil is not suitable for human consumption as the concentration of Cd exceeds the allowable concentration by 230-240%. The ingestion of a maximal tolerable daily dose of Zn and Cu is reached with just a single serving of food from such flour. Content of Cd (22,61 mg/kg) and Zn (1703 mg/kg) in selected soil is above the critical immision values of dangerous substances in the soil (12 mg Cd/kg and 720 mg Zn/kg).

The various impact of selenium treatment (10 mg Se(VI)/l) on Tartary and common buckwheat PTM uptake from Mežica valley polluted soil was observed during experiment. Selenium reduced the uptake of Cd in green leaves of both buckwheat and increases the uptake of Cd in senescence leaves of common buckwheat. Selenium affects the greater uptake of Pb in roots of Tartary buckwheat and senescence leaves of common buckwheat. Selenium reduced the uptake of Zn in green and senescence leaves of Tartary buckwheat and enhanced uptake of Zn in senescence leaves of common buckwheat. Uptake of Cu is enhanced in green leaves of both buckwheat and senescence leaves in common buckwheat. Selenium reduced As uptake in senescence leaves of both buckwheat and roots in common buckwheat. In Tartary buckwheat roots the uptake of As is enhanced. Results show that foliar treatment with selenium just partially prevent the uptake of metals from Mežica soil to plants.

Before foliar treatment with 10 mg Se(VI)/l concentration of selenium in Tartary and common buckwheat is highest in the roots. After foliar treatment concentration of selenium is highest in green leaves. In roots, after foliar treatment, the content of selenium is also enhanced, which means that the part of selenium is translocated from green leaves to roots. The content of selenium in senescent leaves of Tartary and common buckwheat is lower than in green leaves. Accordingly to literature, content of selenium in plants decrease with plant age (Adriano, 2001). Concentration of selenium in senescent leaves is lower than in endosperm. That shows that buckwheat during matururation translocates selenium from green leaves to grain. This is in agreement with Vogrinčič et al. (2009), where content of selenium after selenium treatment (10 mg Se(VI)/l) is highest in inflorescences and unripe grain, ripe grain and leaves.

Tartary and common buckwheat show the potential to accumulate Zn and Cd in the aboveground plant parts, since they have $TF > 1$ in green and senescent leaves, which indicates their suitability for phytoremediation. Due to rapid growth over a short vegetation period (2 months), high productivity of biomass, and the content of polyphenols acting as chelates for PTM, Tartary and common buckwheat are candidate plants for the purpose of uptaking metals to aboveground plant parts. However, at the concentrations of the metals in the soil investigated, in regard to arbitrarily determined limits for the uptake of metals to aboveground plant parts, plants of both buckwheat species uptook Cd and Pb under the limit value for accumulators or hyperaccumulators. Uptake of Zn and Cu is within a

normal range. Despite the fact that Tartary and common buckwheat uptake PTM in the aboveground parts of plants, the removal of Cd would take 2594 years, Zn 4509 years and Pb 100000 years.

Uptake of metals to Tartary and common buckwheat are not significantly different. So we cannot suppose that higher concentrations of polyphenols have any impact on the intake of PTM.

We were interested in determining whether the fertilization of fields with biogass fermentation residue (BR) in the maximal allowed dose with respect to the amount of annually allowed nitrogen from the manure to be spread to fields (170 kg N/ha) (Uredba o spremembah ..., 2013) has any impact on the concentration of Zn and Cd in soil and plants. Further, we intended to obtain information on the impact of foliar treatment with 10 mg Se(VI)/L on the uptake of Zn and Cd to Tartary buckwheat plants. We investigated the effects of considerably higher concentrations of Zn and Cd in BR in comparison to those legally allowed (10x, 100x and 1000x exceeded Zn and Cd in BR) on the elevated levels of concentration of Zn and Cd in the soil and Tartary buckwheat. The impact of foliar spraying with a solution of 10 mg Se(VI)/L on the uptake of Zn and Cd to Tartary buckwheat was studied as well.

Tartary buckwheat accumulated Cd mostly in leaves, stem, and roots and least in grain. The concentration of Zn in Tartary buckwheat is highest in leaves and grain and least in stem and roots. Zn is an essential element needed for the normal growth and development of plants, so plants accumulate it in grain, to be available for the needs of the next generation of plants. Cd is a non-essential and toxic element for plants, so plants are not allocated Cd in the reproductive organs. By accumulating it to the senescent leaves the plants get rid of it.

The concentration of Cd and Zn in soil and plants as a result of fertilization with maximally allowed dose with respect to the annually allowed nitrogen from the manure to be spread to fields (170 kg N/ha) (Uredba o spremembah ..., 2013) is not increased. Also, depending on the value of the annual input of hazardous substances in the soil (Uredba opredelavi ..., 2013), fertilization with the maximal allowed dose of BR does not exceed annual input of Cd and Zn in soil. In addition, with a single tillage in year, tartary buckwheat plants removed from soil 10% of Cd and 60% of Zn, that were entered with the maximal allowed dose of BR.

The amount of Cd and Zn in soil and plants is significantly higher only when maximally allowed doses of BR are added in 1000x higher metal levels than in original BR. However 10 x and 100 x increases of Pb and Zn have no effect. In the case of 1000x higher metal levels than in original BR, warning emission values for Zn (300 mg/kg s.s.) and Cd (2 mg/kg) (Uredba ..., 1996) would be exceeded.

The maximum value of Zn (3,29 kg/ha compared to the allowable input 3 kg/ha) and Cd (21,2 g/ha compared to the allowable input 10 g/ha) in soil would be exceeded when maximally allowed doses of BR are added in 10x concentration of Zn and Cd (Uredba o predelavi ..., 2013).

Our experiment shows, that 10x and 100x increase of Zn and Cd in BR does not increase the total content of Cd in soils, as well as the content of the Zn and Cd in the parts of the Tartary buckwheat, 3 months after adding the BR.

The content of selenium in leaves is decreased with increasing concentration of Zn and Cd in BR. Selenium antioxidant properties activate protection mechanisms and decrease oxidative stress in plants, thereby protecting the plant against oxidative injury. Foliar spraying with 10 mg (Se(VI))/L increases the uptake of Cd and Zn in leaves at 10-fold, 100-fold and 1000-fold increase of treatment with Zn and Cd in BR and enhances plants tolerance to oxidative stress. Despite the high concentration of added Cd and Zn, the biomass remained the same.

Our research shows same trend in selenium concentration in roots and leaves of Tartary buckwheat in selenium treated and untreated plants. The concentration of selenium in selenium untreated plants is highest in roots. In foliary treated plants the concentration is the highest in leaves. In roots of treated plants the concentration of selenium is also enhanced, which means that the part of selenium is translocated from green leaves to roots. Results are similar in buckwheat grown in soil from Mežica and Bela krajina.

Endosperm of Tartary buckwheat grown in Bela krajina and treated with the allowable amount of BR has 0.077 mg Cd/kg. With one serving of food made from this flour, about 10-12% of the maximally acceptable intake of Cd would be obtained. This concentration of Cd is below the maximum level in grain set by Commission Regulation (EC) No. 629/2008, which amends the maximum levels of contaminants in foodstuffs set out in Commission Regulation (EC) No.1881/2006. Flour from grain of Tartary buckwheat grown in Bela krajina treated with the allowable amount of FR contains 56.29 mg Zn/kg dry matter basis. Ingestion of 100 g of flour, according to the reference values for ingestion of nutrients, covers about 80% of the recommended daily intake of Zn, and 14.5 % of the maximal daily intake of Zn (Trace ..., 1996). Foliar treatment with a solution of 10 mg Se(VI)/L had no impact on the uptake of Zn or Cd to Tartary buckwheat endosperm.

7 VIRI

Adriano D. C. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. New York, Springer-Verlag: 533 str.

Adriano D. C. 2001. Trace elements in terrestrial environments-Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. 2nd ed. New York, Berlin, Heidelberg, Tokyo, Springer-Verlag: 867 str.

Alloway B. J. 1990. Heavy metal in soil. London, Blackie, John Wiley&Sons: 339 str.

Alva A. K. 1993. Copper contamination of sandy soils and effects on young Hamlin orange trees. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 51: 857-864

Babnik D., Žnidaršič-Pongrac, V., Kmec V., Sušin J., Verbič J., Šegula B., Žnidaršič T., Jeretina J. 2006. Sestava živinskih gnojil v Sloveniji. V: Zbornik predavanj 15. Posvetovanja o prehrani domačih živali. Zadravčevi-Erjavčevi dnevi, Radenci, 9 in 10 november 2006. Kapun S., Čeh T. (ur.). Murska Sobota, Kmetijsko gospodarska zbornica Slovenije, Kmetijsko gozdarski zavod: 272-283

Baird C. 2003. Environmental chemistry. New York , W. H. Freeman and company: 557 str.

Baker A. J. M. 1981. Accumulators and excluders - strategies in the response of plants to heavy metals. Journal of Plant Nutrition, 3: 643-654

Baker A. J. M., Brooks R. R. 1989. Terrestrial Higher Plants which Hyper-accumulate Metallic Elements - A Review of their Distribution, Ecology and Phytochemistry. Biorecovery, 1: 81-126

Baker A. J. M., McGrath, SP., Reeves, RD., Smith, J. A. C. 2000. Metal hyperaccumulator plants: a review of ecology and physiology of a biochemical resource for phytoremediation of metal polluted soil. V: Phytoremediation of contaminated soil and water. Terry N., Bañuelos G. (eds). Boca Raton, Lewis Publishing: 85-107

Barceló J., Poschenrieder, C. 1990. Plant water relations as affected by heavy metal stress: A review. Journal of Plant Nutrition, 13: 1-37

Berti W. R., Cunningham, S. D. 2000. Phytostabilization of metals. V: Phytoremediation of toxic metals: Using plants to clean up the environment. Raskin I., Ensley B. D. (eds.) New York: Wiley: 71-88

Blaylock M. J., Salt D. E., Dushenkov S., Zakharova O., Gussman C., Kapulnik Y., Ensley B. D., Raskin I. 1997. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. Environmental Science and Technology, 31: 860-865

- Bonafaccia G., Gambelli L., Fabjan N., Kreft I. 2003. Trace elements in flour and bran from common and tartary buckwheat. *Food Chemistry*, 83: 1-5
- Boyd R. S. 2007. The defense hypothesis of elemental hyperaccumulation: Status, challenges, and new directions. *Plant and Soil*, 293: 153-176
- Breznik B., Germ M., Gaberščik A., Kreft I. 2005. Combined effects of elevated UV-B radiation and the addition of selenium on common (*Fagopyrum esculentum* Moench) and tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum* (L.) Gaertn.). *Photosynthetica*, 43: 583-589
- Brooks R. R. 1998. Plants that hyperaccumulate heavy metals - their role in phytoremediation, microbiology, archaeology. *Mineral exploration and phytomining*. NY, USA, CAB International: 380 str.
- Brooks R. R., Chambers M. F., Nicks L. J., Robinson B. H. 1998. Phytomining. *Trends in Plant Science*, 3: 359-362
- Cataldo D. A., Wildung R. E. 1978. Soil and plant factors influencing the accumulation of heavy metals by plants. *Environmental Health Perspectives*, 27: 149-159
- Chaudhry F. M., Hussain F., Rashid A. 1997. Micronutrient availability to cereals from calcareous soils. *Plant and Soil*, 47: 297-302
- Chino M. 1981. Uptake-transport of toxic metals in rice plants. V: Heavy metal pollution in soils of Japan. Kitagishi K., Yamane I. (eds). Tokyo, Japan Science Society Press: 81str.
- Cobbett C., Goldsbrough P. 2002. Phytochelatins and metallothioneins: roles in heavy metal detoxification and homeostasis. *Annual Review of Plant Biology*, 53:159-82
- Cox W. J., Rains D. W. 1972. Effect of lime on lead uptake by five plant species. *Journal of Environmental Quality*, 1: 167-169
- Cuderman P., Ožbolt L., Kreft I., Stibilj V. 2010. Extraction of Se species in buckwheat sprouts grown from seeds soaked in various Se solutions. *Food Chemistry*, 123: 941- 948
- Cuderman P. 2010. Selenocompounds in selenium-enriched plants determined by spectrometric methods : doctoral dissertation = Določanje selenovih spojin v s selenom obogatenih rastlinah s spektrometričnimi metodami. Doktorska disertacija, Ljubljana: 109 str.
- Davies B. E. 1995. Lead. V: Heavy metals in soils. B. J. Alloway B. J. (ed.). London, Blackie Academic: 206-223
- De la Luz M. M., Pinilla L., Rosas A., Cartes P. 2008. Selenium uptake and its influence on the antioxidative system of white clover as affected by lime and phosphorus fertilization. *Plant and Soil*, 303: 139-149

- Delisle G., Champoux M., Hounde M. 2001. Characterization of oxidase and cell death in Al-sensitive and tollerant wheat roots. *Plant Cell Physiology*, 42: 324-333
- Demirevska-Kepova K., Simova-Stoilova L., Stoyanova Z., Holzer R., Feller U. 2004. Biochemical changes in barley plants after excessive supply of copper and manganese. *Environmental and Experimental Botany*, 52: 253 - 266
- Duan G. L., Liu W. J., Chen X. P., Hu Y., Zhu Y. G. 2013. Association of arsenic with nutrient elements in rice plants. *Metallomics*, 5: 784-792
- Ernst W. H. O., Verkleij J. A. C., Schat H. 1992: Metal tolerant plants. *Acta botanica Nederlandica*, 41: 229-248
- Erricson T., Kähr M. 1995. Growth and nutrition of birch seedlings at varied relative addition rates of magnesium. *Tree Physiology*, 15: 85-93
- Evans L. J. 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science and Technology*, 23: 1046-1056
- Fargašová A., Pastierová J., Svetková K. 2006. Effect of Se-metal pair combinations (Cd, Zn, Cu, Pb) on photosynthetic pigments production and metal accumulation in *Sinalpa alba* L. seedlings. *Plant, Soil an Environment*, 52: 8-15
- Feng R. W., Wei C. Y., Tu S. X., Liu Z. Q. 2013. Interactive effect of selenium and antimony on the uptake of selenium, antimony and essential elements in paddy-rice. *Plant Soil*, 365: 375-386
- Fordyce F. 2005. Selenium deficiency and toxicity in the environment. V: *Essentials of Medical Geology*. Selinus O., Alloway B. J., Centeno J. A. (eds.). Amsterdam, Elsevier: 373-415
- Förstner U. 1995. Land contamination by metals: global scope and magnitude of problem. V: *Metal speciation and contamination of soil*. Allen H. E., Huang C. P., Bailey G. W., Bowers A. R. (eds.). Boca Raton, CRC Press: 1-33
- Francis C. W., Rush S. G. 1983. Factors affecting uptake and distribution of cadmium in plants. *Trace substances in Environmental Health*, 7: 75-81
- Fricks Y., Ericsson T., Sennerby-Forsse L. 2001. Seasonal varioations of macronutrients leave, steams and roots of *Salix Dasyclados* Wimm. Grown at two nutrient levels. *Biomass and Bioenergy*, 21: 321-334
- Fu G., Yi C., Zhang F. 1996. Effects of Zn on the absorbtion of Cd by rapeseed in wet soil. *Journal of China University of Agriculture*, 1: 85-88

- Fugaš M., Hršak J., Souvent P. 1984. The effect of a new emission control system on lead, zinc and cadmium concentration in the environment of a lead smeltery. *Staub-Reinhalt, Luft*, 44: 273-275
- Gaberščik A., Vončina M., Trošt Sedej T., Germ M., Björn L. O. 2002. Growth and production of buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) treated with reduced, ambient, and enhanced UV-B radiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 66: 30-36
- Gaw S. K., Kim N. D., Northcott G. L., Wilkins A. L., Robinson G. 2008. Uptake of Sigma DDT, arsenic, cadmium, copper, and lead by lettuce and radish grown in contaminated horticultural soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 15: 6584-6593
- Gawed M., Capecka E. 1995. Effect of substrate pH on the accumulation of lead in radish (*Raphanus sativus* L. subvar. *radicula*) and spinach (*Spinacia oleracea* L.). *Acta Physiologiae Plantarum*, 17: 333-340
- Germ M., Gaberščik A. 2003. Dihalni potencial - kazalnik stresa pri rastlinah. *Zbornik Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, Kmetijstvo*, 81, 2: 335-339
- Germ M., Kreft I., Osvald J. 2005. Influence of UV-B exclusion and selenium treatment on photochemical efficiency of photosystem II, yield and respiratory potential in pumpkins (*Cucurbita pepo* L.). *Plant Physiology and Biochemistry*, 43: 445-448
- Germ M., Stibilj V., Osvald J., Kreft I. 2007. Effect of selenium foliar application on Chicory (*Cichorium intybus* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 795-798
- Germ M., Vollmannova A., Timoracka M., Melichacova S., Stibilj V., Vogrinčič M., Kreft I. 2009. Antioxidative substances of tartary buckwheat sprouts and impact of Se and Zn on the sprout development. V: Development and utilization of buckwheat sprouts as medicinal natural products. 7. - 9. september 2009. Park C. H., Kreft I. (ur.). Bongpyoung, Korea. Proceedings of the international symposium on buckwheat sprouts: 46-53
- Ghosh M., Singh S. P. 2005. A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its by products. *Applied Ecology and Environmental Research*, 3: 1-18
- Gissel-Nielsen G. 1998. Effects of selenium supplementation of field crops. V: Environmental Chemistry of Selenium. Frankenberger W. T., Engberg, R. A (eds.). New York, Dekker: 99-112
- Gonçalves M. T., Gonçalves S.C., Portugal A., Silva C., Sousa J.P., Freitas H. 2006. Effects of nickel hyperaccumulation in *Alyssum pintodasilvae* on model arthropods representatives of two trophic levels. *Plant and Soil*, 293: 177-188

Graham R. D. 1981. Absorption of copper by plant roots. V: Copper in Soils and Plants.
Loneragan J. F., Robson A. D., Graham R. D. (ur.). New York, Academic Press:
141 str.

Grčman H. 2001. Fitoekstrakcija onesnaženih tal s kontrolirano mobilizacijo težkih kovin.
Doktorska disertacija, Ljubljana, Biotehniška fakulteta: 98 str.

Grčman H., Lapajne S., Zupan M. 2013. Sanacijski in preventivni ukrepi za preprečevanje
vnosa kovin iz tal v človekov organizem. V: Onesnaženost okolja in naravni viri kot
omejitveni dejavnik razvoja v Sloveniji - Celjska kotlina kot modelni pristop za
degradirana območja. Grabner B., Ribarič Lasnik C. (ur.). Celje, Inštitut za okolje in
prostor: 74-87

Green C. E., Chaney R. L., Bouwkamp J. 2003. Interactions Between Cadmium Uptake
and Phytotoxic Levels of Zinc in Hard Red Spring Wheat. Journal of Plant Nutrition, 26:
417-430

Greger M. 1999. Metal availability and bioconcentration in plants. V: Heavy metal
stress in plants: From Molecules to Ecosystems. Prasad M. N. V. (ur.). Berlin, Springer
Verlag: 1-27

Hall J. L. 2002. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. Journal
of Experimental Biology, 53: 1-11

Hartikainen H., Xue T.L., Piironen v. 2000. Selenium as an antioxidant and prooxidant in
ryegrass. Plant Soil, 225: 193-200

He P. P., Lv X. Z., Wang G. Y. 2004. Effects of Se and Zn supplementation on the
antagonism against Pb and Cd in vegetables. Environment International, 30: 167-172

Hegedus A., Erdei S., Horvath G. 2001. Comparative studies of H₂O₂ detoxifying enzymes
in green and greening barley seedlings under cadmium strees. Plant Science, 160:
108 -1093

Heckman J. R., Angle J. S., Chaney R. L. 1987. Residual effects of sewage sludge on
soybean. Accumulation of heavy metals. Journal of Environmental Quality, 16:
113-117

Honda M., Tamura H., Kimura T. 2007. Control of lead pollutes leachate in a boxscale
phytoremediation test using common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench.)
grown on lead contaminated soil. Environmental Technology, 28: 425-431

Hornburg V., Brümmer G. W. 1986. Cadmium availability in soils and content of
Wheatgrain. V: 5th Spurenelement Symposium on Iodine and other Trace Elements,
Jena, 1986. Anke M., Bräunlich H., Brückner Chr., Groppel B. (eds.). F. Schiller
University: 916 str.

- Howard D. H. 1999. Acquisition, transport and storage of iron by pathogenic fungi. *Clinical Microbiology Reviews*, 12: 394-399
- Hu Y., Norton G. J., Duan G., Huang Y., Liu Y. 2014. Effect of selenium fertilization on the accumulation of cadmium and lead in rice plants. *Plant and Soil*, 384: 131-140
- Hughes M. K., Lepp N. W., Phipps D. A. 1980. Aerial heavy metal pollution and terrestrial ecosystems. *Advances in Ecological Research*, 11: 217-327
- Jačimović R., Smoliš B., Bučar T., Stegnar P. 2003. k_0 -INAA quality assessment by analysis of different certified reference materials using the KAYZERO/SOLCOI software. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 257: 659-663
- Jahid A. M., Shilpa G., Navneet K., Shuchi S., Inderjit S., Harsh N. 2012. Selenium antagonises the toxic effect of arsenic on mungbean (*Phaseolus aureus* Roxb.) plants by restricting its uptake and enhancing the antioxidative and detoxification mechanisms. *Environmental and Experimental Botany*, 77: 242-248
- Jones J. B. Jr. 1991. Plant Tissue Analysis for Micronutrients. V: Micronutrients in Agriculture, Mortvedt et al., (eds.). 1st ed. Madison, Wisconsin, USA, Soil Science Society Amercian: 477-521
- Juste C., Mench M. 1992. Long-term application of sewage sludge and its effects on metal uptake by crops. V: *Biogeochemistry of Trace Metals: Advances in Trace Substances Research*. Adriano D. C. (ed.). Boca Raton, Lewis: 159-193
- Kabata-Pendias A., Pendias H. 1984. Trace Elements in Soil and Plants. Florida, Boca Raton, CRC Press: 315 str.
- Kabata-Pendias A., Terelak H. 2004. Regional variation of trace elements (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) contents of native grassland grasses in Poland. 3rd International Conference Heavy Metals Radionuclides and Elements-Biofills in the Environment, Semipalatinsk, Kazakhstan, 1: 28-33
- Kabata-Pendias A., Mukherjee A. B. 2007. Trace Elements From Soil to Human. Berlin, Springer: 550 str.
- Kabata-Pendias, A. 2011. Trace Elements in Soil and Plants. 4th edition. London, New York, Boca Raton, CRC Press: 505 str.
- King L. D., Hajjar L. M. 1990. The residual effect of sewage sludge on heavy metal content of tobacco and peanut. *Journal of Environmental Quality*, 19: 738-748
- 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.). Berlin, Dahlem, Konferenzen, Springer-Verlag: 113 str.

- Kreft I., Juvanc D. 1995. Ajda. Ljubljana, Kmečki glas, 112 str.
- Kreft S., Strukelj B., Gaberscik A., Kreft I. 2002. Rutin in buckwheat herbs grown at different UV-B radiation levels: comparison of two UV spectrophotometric and an HPLC method. *Journal of Experimental Botany*, 53: 1801-1804
- Kumar M., Bijo A. J., Baghel R. S., Reddy C. R. K., Jha B. 2012. Selenium and spermine alleviates cadmium induced toxicity in the red seaweed *Gracilaria dura* by regulating antioxidant system and DNA methylation. *Plant Physiology and Biochemistry*, 51: 129-138
- Lapajne S., Babič M., Vončina E., Štajnbaher D., Cencič-Kodba Z., Rep P. 1999. Meritve onesnaženosti tal in rastlin na območju KS Javornik in Koroška Bela. Zaključno poročilo. Maribor, Zavod za zdravstveno varstvo: 28 str.
- Lasat M. M. 2000. Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. *Journal of Hazardous Substance Research*, 2: 25 str.
- Leggett J. E., Epstein E. 1956. Kinetics of sulfate adsorption by barley roots. *Plant Physiology*, 31: 222-226
- Leštan D., Grčman H. 2001. Speciation of lead, zinc and cadmium in contaminated soils from Mežica valley. *Zbornik Biotehniške fakultete v Ljubljani, Kmetijstvo*, 77, 2: 205-214
- Leštan D. 2002. Ekopedologija, študijsko gradivo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Katedra za pedologijo in varstvo okolja: 268 str.
- Leštan D. 2010. Remediacija zemljine na območju stare Cinkarne v Celju. 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*: 161-169
- Levy D. B., Barbarick K. A., Siemer E. G., Sommers L. E. 1992. Distribution and partitioning of trace metals in contaminated soils near Leadville, Colorado. *Journal of Environmental Quality*, 21: 185-195
- Lewis S., Donkin M. E., Depledge M. H. 2001. Hsp 70 expression in Enteromorpha intestinalis (Chlorophyta) exposed to environmental stressors. *Aquatic Toxicology*, 51: 27 -291
- Li H. F., Gray C., Mico C., Zhao F. J., McGrath S. P. 2009. Phytotoxicity and bioavailability of cobalt to plants in a range of soils. *Chemosphere*, 75: 979-986
- Liebig G. F. Jr., Bradford G. R., Vanselow A. P. 1959. Effects of arsenic compounds on citrus plants in solution culture. *Soil Science*, 88: 342-348

- Liu D. J., Robbins G. S., Pomeranz Y. 1974. Composition and utilization of milled barley products. *Cereal Chemistry*, 51: 309-316
- 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. Ribarič Lasnik C., Lakota, M. (ur.). Zbornik 1. Konference. Celje, Inštitut za okolje in prostor: 14-22
- Loneragan J. F. 1981. Distribution and movement of copper in plants. V: Copper in Soils and Plants. Loneragan J. F., Robson A. D., Graham, R. D. (eds.). New York, Academic Press: 165-188
- Ma L. Q., Komar K. M., Tu C., Zhang W. H., Cai Y., Kennelley Ed. 2001. A fern that hyperaccumulate arsenic-a hardy, versatile, fast-growing plant helps to remove arsenic from contaminated soils. *Nature*, 409: 579-579
- Macnicol R. D., Beckett P. H. T. 1985. Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. *Plant and Soil*, 85: 107-129
- Marchiol L., Assolari S., Sacco P., Zerbi G. 2004. Phytoextraction of heavy metals by canola (*Brassica napus*) and radish (*Raphanus sativus*) grown on multicontaminated soil. *Environmental Pollution*, 132, 1: 21-27
- Marschner H. 1995. Ion uptake of individual cells and roots: Short distance transport. V: Mineral nutrition of higher plants. Marschner H. (ed.). London, UK, Academic Press: 6-77
- Marques A. P. G. C., Rangel O. S. S., Castro P. M. L. 2009. Remediation of heavy metal contaminated soils: Phytoremediation as a potentially promising clean-up technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39: 622-645
- McGrath S. P. 1998. Phytoextraction for soil remediation. V: Plants that hyperaccumulate heavy metals. Brooks R. R. (ed). Wallingford, CAB International: 261-287 Medina V. F.,
- Maestri E., Marmiroli M., Dietz A. C., McCutcheon S. C. 2003. Plant tolerances to contaminants. V: Phytoremediation. McCutcheon S. C., Schnoor J. L. Hoboken (eds.). New Jersey, Wiley-Interscience, Incorporation: 189-232
- McLaughlin M. J., Whatmuff M. S., Warne M. St. J. 2006. A field investigation on solubility and food chain accumulation of biosolid-cadmium across diverse soil types. *Environmental Chemistry*, 3: 428-432
- Meharg A. A., Macnair M. R. 1992. Suppression of the high affinity phosphate uptake system: a mechanism of arsenate tolerance in *Holcus lanatus* L. *Journal of Experimental Botany*, 43: 519-524

Meharg, A.A., Hartley-Whitaker, J. 2002. Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. *New Phytologist*, 154: 29-43.

Meteorološki letopis 2011. Ljubljana, Agencija Republike Slovenije za okolje.
<http://meteo.arso.gov.si/met/sl/climate/tables/yearbook/2011/station-data/> (9. jan. 2015)

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.

Mihelič R., Gomišček T. 2012. Zavržena hrana: Ali smo sposobni reciklirati biološko razgradljive odpadke? Ljubljana, Delo

Mroczek-Zdryska M., Wójcik M. 2012. The influence of selenium on root growth and oxidative stress induced by lead in *Vicia Faba L. minor* plants. *Biological trace Element Research*, 147: 320-328

Murakami M. A. N. 2009. Potential for phytoextraction of copper, lead and zinc by rice (*Oryza sativa L.*), soybean (*Glycine max [L.] Merr.*), and maize (*Zea mays L.*). *Journal of Hazardous Materials*, 162: 1185-1192

Nan Z., Li J., Zhang J., Cheng G. 2002. Cadmium and zinc interactions and their transfer in soil-crop system under actual field conditions. *Science of the Total Environment*, 285: 187-195

Norvell W. A., Dabkowska-Naskret H., Cary E. E. 1987. Effect of phosphorus and zinc fertilization on the solubility of Zn^{2+} in two alkaline soils. *Soil Science Society of America Journal*, 51: 584-588

Oliver M. A. 1997. Soil and human health: a review. *European Journal of Soil Science*, 48: 573-592

Öncel I., Keleş Y., Üstün A. S. 2000. Interactive effect of temperature and heavy metal stress on the growth and some biochemical compounds in wheat seedlings. *Environmental Pollution*, 107: 315-320

Pedrero Z., Madrid Y., Hartikainen H., Cámará C. 2008. Protective effect of selenium in Broccoli (*Brassica oleracea*) plants subjected to cadmium exposure. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 56: 266-271

Pence N. S., Larsen P. B., Ebbs S. D., Letham E., Lasat M. M., Garvin D. F., Eide D., Kochian L. V. 2000. The molecular physiology of heavy metal transport in the Zn/Cd hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 97: 4956-4960

Pennanen A.; Xue T.; Hartikainen H. 2002. Protective role of selenium in plant subjected to severe UV irradiation stress. *Journal of Applied Botany*, 76: 66-76

Peterson P.J., Benson L.M., Zieve R. 198. Metalloids. V: Effect of heavy metal pollution on plants. Vol. 1. Lepp N. W. (ed.). London, Applied Science Publisher: 279-342

Poraba mineralnih gnojil, Slovenija, 2013 - končni podatki. Ljubljana, Statistični urad Republike Slovenije.
http://www.stat.si/novica_prikazi.aspx?id=6428 (4.jan. 2015)

Prasad M. N. V., De Oliveira-freitas. H. M. 2003. Metal hyperaccumulation in plants- Biodiversity prospecting for phytoremediation technology. *Electric Journal of Biotechnology*, 6: 285-321

Pravilnik o kakovosti mineralnih gnojil. 2006. Ur. I. RS, št. 105/06

Probst A., Liu H., Fanjul M., Liao B., Hollande E. 2009. Response of *Vicia faba* L. to metal toxicity on mine tailing substrate: geochemical and morphological changes in leaf and root. *Environmental and Experimental Botany*, 66: 297-308

Proizvodne metode v kmetijstvu, Slovenija, 2010. Statistični urad Republike Slovenije.
http://www.stat.si/novica_prikazi.aspx?id=5227 (4.jan. 2015)

Rains D. W. 1971. Lead accumulation of wild oats (*Avena fatua*) in a contaminated area. *Nature*, 233: 210-211

Raskin I., Smith R. D., Salt D. E. 1997. Phytoremediation of metals: using plants to remove pollutants from the environment. *Plants Biotechnology*, 8: 221-226

Raskin I., Ensley B. D. 2000. Phytoremediation of toxic metals. NY, USA, John Wiley & Sons Inc: 304 str.

Reeves R. D., Baker A. J. M. 2000. Metal-accumulating plants. V: Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment. Raskin I., Ensley B. D. (eds). New York. Wiley: 193-230

Reference values for nutrient intake. 2002. 1st ed. Bonn, German Nutrition Society, Austrian Nutrition Society, Swiss Society for Nutrition Research, Swiss Nutrition Association. Umschau-Verlag: 167 str.

Ribarič Lasnik, C., Grabner, B. 2008. Bioaccumulation of Pb, Cd and Zn polluted soil using *Brassica napus* L. var. *Napus*. V: Paper presented at the 43rd International Symposium of Agriculture: Book of abstract. Februar 18-21, 2008. Opatija, Croatia.

Rieuwerts J. S., Thornton I., Farago M. E., Ashmore M. R. 1998. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 10: 61-75

- Rinkis G. J. 1972. Optimization of Mineral Nutrition of Plants. Plant Mineral Nutrition, 355 str.
- Robinson B. H., Brooks R. R., Howes A. W., Kirkman J. H., Gregg P. E. H. 1997. The potential of the high-biomass nickel hyperaccumulator *Berkheya coddii* for phytoremediation and phytomining. Journal of Geochemical Exploration, 60: 115-126
- Romih N. 2013. Vpliv povečane koncentracije kovin v rastlinah na njihovo snovno in energijsko izrabbo. Doktorska disertacija, Maribor, Fakulteta za strojništvo: 120 str.
- Rosenfeld L., Beath O. A. 1964. Selenium in relation to public health. V: Selenium: Geobotany, biochemistry, toxicity and nutrition. New York, Academic Press: 279-289
- Ross S. M. 1994. Toxic Metals in Soil Plant System. New York, John Wiley and sons: 469 str.
- Rossi G., Figliolia A., Socciaelli S., Pennelli B. 2002. Capability of *Brassica Napus* to accumulate cadmium, zinc and copper from soil. Acta Biotechnologica, 22: 133-140
- Sager M. 2007. Trace and nutrient elements in manure, dung and compost samples in Austria. Soil Biology & Biochemistry, 39: 1383-1390
- Salt D. E., Smith R. D., Raskin I. 1998. Phytoremediation. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology, 49: 643-668
- Samsøe - Petersen L., Larsen E. H., Larsen P. B., Bruun P. 2002. Uptake of trace elements and PAHs by fruit and vegetables from contaminated soils. Environmental Science and Technology, 36: 3057-3063
- Scheffer K., Stach W., Vardakis F. 1979. Über die Verteilung der Schwermetalle Eisen, Mangan, Kupfer und Zink in Sommergerstenpflanzen, Landwirtschaftliche Forschung, 2: 326 str.
- Schnoor J. L. 2000. Phytostabilization of metals using hybrid poplar trees. V: Phytoremediation of toxic metals, Using plants to clean up the environment Raskin I., Ensley B. D. (eds.). New York, USA, John Wiley: 133-150
- Seppänen M., Turakainen M., Hartikainen H. 2003. Selenium effects on oxidative stress in potato. Plant Science, 165: 311-319
- Sharif A. S., Barrington S. F. 2006. Effect of soil fertility and transpiration rate on young wheat plants (*Triticum sativum*) Cd/Zn uptake and yield. Agricultural Water Management, 82: 177-192
- Shuman L. M. 1979. Zinc, manganese and copper in soil fractions. Soil Science, 127: 10-17

- Sillanpää M., Jansson H. 1992. Status of cadmium, lead, cobalt and selenium in soils and plants of thirty countries. Rome, FAO Soils Bulletin, 65: 195 str.
- Sinha S., Sinam G., Mishra R.K., Mallick S. 2010. Metal accumulation, growth, antioxidants and oil yield of *Brassica juncea* L. exposed to different metals. Ecotoxicology and Environmental Safety., 73: 1352-1361
- SIST ISO 11047. Kakovost tal - Določevanje kadmija, kroma, kobalta, bakra, svinca, mangana, niklja in cinka - Metoda plamenske in elektrotermične atomske absorpcijske spektrometrije. 1999: 5 str.
- SIST ISO 11466. Kakovost tal - Ekstrakcija elementov v sledovih, topnih v zlatotopki. 1995: 6 str.
- SIST ISO 11277. Kakovost tal - Določevanje porazdelitve velikosti delcev v mineralnem delu tal - Metoda s sejanjem in usedanjem. 1998: 20 str.
- SIST ISO 13878. Kakovost tal - Določevanje skupnega dušika po suhem sežigu (elementna analiza). 1999: 5 str.
- SIST ISO 14235. Kakovost tal - Določevanje organskega ogljika z oksidacijo v kromžvepleni kislini; modificiran brez zunanjega segrevanja. 1999: 5 str.
- SIST ISO 10390. Kakovost tal - Ugotavljanje pH. 2005: 5 str.
- Smith S. E., Read D. J. 1997. Mycorrhizal symbiosis. 2nd ed. San Diego, London, Academic Press: 605 str.
- Solhi M., Shareatmadari H., Hajabbasi M. A. 2005. Lead and zinc extraction potential of two common crop plants, *Helianthus annuus* and *Brassica napus*. Water, Air and Soil Pollution, 167,1: 59-71
- Stibilj V., Kreft I., Smrkolj P. Osvald J. 2004. Enhanced selenium content in buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench.) and pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) seeds by foliar fertilisation. European Food Research and Technology, 219: 142-144
- Sugihara S., Kondo M., Chihara Y., Yuji M., Hattori, H., Yoshida, M. 2004. Preparation of selenium-enriched sprouts and identification of their selenium species by high-performance liquid chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry. Bioscience Biotechnology and Biochemistry, 68: 193-199
- Suhadolc M., Rupreht J., Zupan M. 2006. Študijsko gradivo za vaje iz pedologije. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Center za pedologijo in varstvo okolja: 54 str.

Sušin J., Žnidaršič-Pongrac V., Verbič J. 2003. Vpliv gnojenja z govejo gnojevko in mineralnimi gnojili na vsebnost PTK v tleh na trajnem kraškem travniku. V: Zbornik predavanj 12. Posvetovanja o prehrani domačih živali "Zadrvčevi-Erjavčevi dnevi", Radenci, 6-7 november. 2003. Pen A. (ur.). Murska sobota, Kmetijsko gozdarska zbornica Slovenije: 124-130

Taiz L., Zeiger E. 2010. Plant physiology. 4rd ed. Sunderland, Massachusetts, Sinauer associates, Inc: 782 str.

Tamura H., Honda M., Sato T., Kamachi H. 2005. Pb hyperaccumulation and tolerance in common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench.). Journal of Plant Research, 118: 355-359

Tan J. A., Wang W. Y., Wang D. C., Hou S. F., 1994. Adsorption, volatilization and speciation of selenium in different types of soils in China. V: Selenium in the Environment. Frankenberger W. T., Jr., Benson S. (eds.). New York, Marcel Dekker: 47-68

Tan X., Qin Z., Zheng R. 2002. Uptake and distribution of trace metal elements in wheat seedlings. Biological Trace Element Research, 85: 77-84

Taspinar M. S., Agar G., Yildirim N., Sunar S., Aksakal O., Bozari S. 2009. Evaluation of selenium effect on cadmium genotoxicity in *Vicia faba* using RADP. Jurnal of Food, agriculture and Environment, 7: 857-860

Tassi E., Pouget J., Petruzzelli G., Barbaferri M. 2008. The effects of exogenous plant growth regulators in the phytoextraction of heavy metals. Chemosphere, 71, 1: 66 -73

Terry N., Zayed A. M., de Souza M. P., Tarun A. S. 2000. Selenium in higher plants. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology, 51: 401-432

Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. 1979. Sequential extraction procedurenfor the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, 51, 7: 844-851

Tinker P. B. 1981. Levels, distribution and chemical forms of trace elements in food plants. London, Philosophical Transactions of the Royal Society, 294: 41-55

Tiwari K. K., Dwivedi S., Singh N. K., Rai U. N., Tripathi R. D. 2009. Chromium (VI) induce phytotoxicity and oxidative stress in pea (*Pisum sativum* L.): biochemical changes and translocation of essential nutrients. Journal of Environmental Biology, 30: 389-394

Tlustos P., Balík J., Száková J., Pavliková D. 1998. The accumulation of arsenic in radish biomass when different forms of As were applied in the soil. Rostlinna Výroba, 44: 7-13

Trace elements in human nutrition and health. 1996. Geneva, WHO: 343 str.

- Turakainen M., Hartikainen H., Seppänen M. 2004. Effects of selenium treatment on potato (*Solanum tuberosum* L.). Growth and concentrations of soluble sugars and starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 5378-5382
- Turnau K., Mesjasz-Przybylowicz J. 2003. Arbuscular mycorrhizal of *Berkheya codii* and other Ni-hyperaccumulating members of Asteraceae from ultramafic soils in South Africa. *Mycorrhiza*, 13: 185-190
- Uredba Komisije (ES) št. 629/08 o spremembni Uredbe Komisije (ES) št. 1881/2006 o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih. 2008. Uradni list Evropske Unije, L173: 6-9
- Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh. 1996. Ur. l. RS, št. 68-577/96
- Uredba o mejnih vrednostih vnosa nevarnih snovi in gnojil v tla. 2005. Ur. l. RS, št. 84/05
- Uredba o spremembah in dopolnitvah Uredbe o varstvu voda pred onesnaževanjem z nitrati iz kmetijskih virov. 2013. Ur. l. RS, št. 169/13
- Uredba o predelavi biološko razgradljivih odpadkov in uporabi komposta in digestata. 2013. Ur. l. RS, št. 99/13
- Vajnberger A. 1966. Određivanje lakopristupičnog fosfora i lakopristupičnog kalijuma u zemljištu. V: Priručnik za ispitavanje zemljišta, Hemiske metode ispitivanja zemljišta. Beograd, Jugoslovensko društvo za proučavanje zemljišta: 184 -196
- Vamerali T., Bandiera M., Mosca G. 2010. Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 8: 1-17
- Vidic N. J., Ivacić M., Zupan M. 1997. A case study of heavy metal pollution along roadways in Slovenia. V: Fourth International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Berkeley, California, 23. - 26. junij 1997. Isknandar I. K., Hardy S. E., Chang A. C., Pieryski G. M. (eds.) Extended abstracts: 45-46
- Visoottiviseth P., Francesconi K., Sridokchan V. 2002. The potential of Thai indigenous plant species for the phytoremediation of arsenic contaminated land. *Environmental Pollution*, 118: 453-461
- Vogel-Mikuš K., Pelicon P., Vavpetič P., Kreft I., Regvar M. 2009. Elemental analysis of edible grains by micro-PIXE: common buckwheat case study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 267: 2884-2889
- Vollenweider P., Cosio C., Gunthardt-Goerg M. S., Keller C. 2006. Localization and effects of cadmium in leaves of cadmium-tolerant willow (*Salix viminalis* L.). Part II. Microlocalization and cellular effects of cadmium. *Environmental and Experimental Botany*, 58: 25-40

Vrbič Kugonič N., Regvar M., Kaligarič M. 2009. Privzem kovin pri izbranih rastlinskih vrstah na območjih obremenjenih z energetsko in topilniško dejavnostjo. Doktorska disertacija, Ljubljana, Biotehniška fakulteta: 196 str.

Wallace A., Romney E. M. 1977. Roots of higher plants as a barrier to translocation of some metals to shoots of plants. V: Biological implications of metals in the environment. Proceedings of the 15th Annual Hanford Life Science Symposium, Richland, Washington, 29 September - 10 October: 370-379

Wallace A., Mueller R. T., Wood R. A. 1980 Arsenic phytotoxicity and interactions in bush bean plants grown in solution culture. *Journal of Plant Nutrition*, 2: 111-113

Wang X., Wu Y. 1995. Effects of modification treatments on the behavior of heavy metals in combined polluted soil. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 6: 440-444

Wang Q. R., Liu X. M., Cui Y. S., Dong Y. T., Christie P. 2002. Response of legume and non-legume crop species to heavy metals in soils with multiple metal contamination. *Journal of Environmental Science and Health*, 37: 611-621

Wångstrand H., Eriksson J., Öborn I. 2007. Cadmium concentration in winter wheat as affected by nitrogen fertilization. *European Journal of Agronomy*, 25: 209-214

Wu L. 1998. Selenium accumulation and uptake by crop and grassland plant species. V: Environmental chemistry of selenium. W. T. Frankenberger W. T. Jr, Engberg R. A. (eds.). New York, Marcel Dekker: 657-686

Xue T., Hartikainen H. 2000. Association of antioxidative enzymes with the synergic effect of selenium and UV irradiation in enhancing plant growth. *Agricultural and Food Science*, 9: 177-186

Xue T., Hartikainen H., Piironen V. 2002. Antioxidative and growth-promoting effect of selenium in senescing lettuce. *Plant and Soil*, 237: 55-61

Yang Z., Zheng S., Hu A. 1999. Advances on the study of interactions of phosphorus with zinc and cadmium in plants. *Plant Nutrient and Fertilizer Science*, 5: 366-376

Ying H., Gareth J.N., Guilan D., Yanchao H., Yunxia L. 2014. Effect of selenium fertilization on the accumulation of cadmium and lead in rice plants. *Plan Soil*, 384: 131-140

Yläraanta T., Jansson H., Sippola J. 1979. Seasonal variation in micronutrient contents of wheat. V: *Annales Agriculturae Fenniae*. Lallukka U. (ed.). Helsinki, Journal of the Agricultural Research Centre: 218-224

Yoon J., Cao X., Zhou O. 2006. Accumulation of Pb, Cu and Zn in native plants growing on contaminated Florida site. *Science of the Total Environment*, 368: 456-464

Zabludowska E., Kowalska J., Jedynak L., Wojas S., Skłodowska A., Antosiewicz D.M.
2009. Search for a plant for phytoremediation-What can we learn from field and
hydroponic studies? Chemosphere, 77, 3: 301-307

Zakon o varstvu okolja. 2004. Ur. 1. RS, št. 41/04

Zayed A., Lyte C., M. Terry N. 1998. Accumulation and volatilization of different
chemical species of selenium by plants. Planta, 206: 284-292

Zayed A. M., Terry N. 2003. Chromium in the environment: factors affecting biological
remediation. Plant and Soil, 249: 139-156

Zembala M., Filek M., Walas S., Mrowiec H., Kornas A., Miszalski Z., Hartikainen H.
2010. Effect of selenium on macro- and microelement distribution and physiological
parameters of rape and wheat seedlings exposed to cadmium stress. Plant and Soil, 329:
457-468

Zhang W. H., Tyerman S. D. 1999. Inhibition of water channels by $HgCl_2$ in intact wheat
root cells. Plant Physiology, 120: 849-857

Zhou X. B., Wanf W. H., Yu S. H., Zhou Y. X. 2013. Interactive effects of selenium and
mercury on their uptake by rice seedlings. Research Journal of Applied Sciences,
Engineering and Technology, 5: 4733-4739

Zupan M., Grčman H., Lobnik F. 2008. Raziskave onesnaženosti tal Slovenije. Ljubljana,
Biotehniška fakulteta: 63 str.

ZAHVALA

Iskrena hvala mentorici prof. dr. Vekoslavi Stibilj za strokovne nasvete, pomoč in usmeritve, ki mi jih je zagotovila v času nastajanja disertacije. Akademiku prof. dr. Ivanu Kreftu se najlepše zahvaljujem za vse strokovne nasvete, predlagano tematiko ter pomoč pri oskrbi poskusov. Prof. dr. Alenki Gaberščik se zahvaljujem za hiter pregled naloge in strokovne nasvete pri njenem nastajanju. Iskrena zahvala gre tudi doc. dr. Marjetki Suhadolc za strokovne nasvete in pomoč pri izvedbi poskusa ter za usmeritve med nastanjem doktorskega dela.

Hvala staršema, ki sta mi omogočila študij, me podpirala pri mojih odločitvah in verjela vame. Hvala tudi bratu Gregorju, ker mi je vedno stal ob strani in je ob pravem času znal najti pravo besedo.

Posebna zahvala gre partnerju Jožetu, ki je verjel vame in me spodbujal, ter njegovim domačim, ki so mi v času pisanja disertacije stali ob strani.

Hvala Juriju, ki je potrežljivo čakal mamico. S tabo je življenje dobilo globlji smisel.

PRILOGA A

Zanesljivost in pravilnost metod ICP-MS in k_0 -INNA smo zagotovili in kontrolirali z uporabo navedenih standardnih referenčnih materialov

Metoda ICP-MS		
Pb	Certificirana vrednost (ug/kg)	Izmerjena vrednost (ug/kg)
Durum wheat NIST 8436	23±6	22,87±8,53
Corn bran NIST 8433	140±34	143,12±59,3
Spinach leaves NIST 1570a	200±40	168,55±55,12
Cd	(mg/kg)	(mg/kg)
Tomato leaves NIST 1573a	1,52±0,04	1,35±0,05
Durum wheat NIST 8436	0,11±0,05	0,106±0,004
Corn bran NIST 8433	0,012±0,005	0,012±0,001
Spinach leaves NIST 1570a	2,89±0,07	2,76±0,07
Se	(ug/kg)	(ug/kg)
Tomato leaves NIST 1573a	54±3	57,93±2,88
Durum wheat NIST 8436	1230±90	1102,94±179
Corn bran NIST 8433	45±8	40,85±7,24
Spinach leaves NIST 1570a	117±9	132,12±6,17
As	(ug/kg)	(ug/kg)
Corn bran NIST 8433	2±0,1	1,4±1,39
Spinach leaves NIST 1570a	68±12	73,98±4,07
Zn	(mg/kg)	(mg/kg)
Tomato leaves NIST 1573a	30,9±0,7	28,89±1,56
Durum wheat NIST 8436	22,2±1,7	21,31±2,07
Corn bran NIST 8433	18,6±2,2	18,60±0,97
Spinach leaves NIST 1570a	82±3	83,12±3,44
Cu	(mg/kg)	(mg/kg)
Tomato leaves NIST 1573a	4,7±0,14	4,58±0,34
Durum wheat NIST 8436	4,3±0,69	4,2±0,23
Corn bran NIST 8433	2,47±0,4	2,66±0,10
Spinach leaves NIST 1570a	12,2±0,6	12,87±0,47

Metoda k_0 -INNA		
	Certificirana vrednost BCR-320R (mg/kg)	Izmerjena vrednost (mg/kg)
As	21,7±2,0	24,2±1,7
Zn	319±20	342±24

PRILOGA B

Značilnosti razlik v suhi masi 100 kalic tatarske ajde, katerih zrnje je bilo tretirano z različnimi koncentracijami raztopin natrijevega selenata oz. natrijevega selenita in so bile izpostavljene različnim svetlobnim razmeram (tveganje: ****: p<0,0001; ***:p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA C

Značilnosti razlik v suhi masi selenatnih oz. selenitnih kalic tatarske ajde, ki so bile izpostavljene različnim svetlobnim razmeram (tveganje: ***: p<0,0001; **: p<0,001;
*: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRIMERJAVA MAS MED Se(IV) IN Se(VI) KALICAMI					
Tema					
SELENAT	SELENIT				
	0 mg/l	5mg/l	10mg/l	30mg/l	
	0 mg/l	ns	ns	ns	**
	5 mg/l	ns	ns	ns	
	10 mg/l		ns	ns	
SELENAT	30 mg/l				***
	Svetloba brez UV				
	SELENIT				
	0 mg/l	5mg/l	10mg/l	30mg/l	
	0 mg/l	ns	ns	ns	
SELENAT	5 mg/l	ns	ns	ns	****
	10 mg/l		ns	ns	
	30 mg/l			ns	
	Svetloba z UV				
	SELENIT				
SELENAT	0 mg/l	5mg/l	10mg/l	30mg/l	
	0 mg/l	ns	ns	*	**
	5 mg/l	ns	*	*	**
	10 mg/l		*	*	***
	30 mg/l			ns	

PRILOGA D

Značilnosti razlik v vsebnosti selena v kalicah tatarske ajde, katerih zrnje je bilo tretirano z različnimi koncentracijami raztopin natrijevega selenata in natrijevega selenita in so bile izpostavljene različnim svetlobnim razmeram (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA E

Značilnosti razlik v vsebnosti selena med selenatnimi oz. selenitnimi kalicami, ki so bile izpostavljene različnim svetlobnim razmeram (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001;
**: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRIMERJAVA VSEBNOSTI Se MED Se(IV) IN Se(VI) KALICAMI					
Tema					
SELENIT					
SELENAT		0 mg/l	5mg/l	10mg/l	30mg/l
	0 mg/l	ns	ns	ns	****
	5 mg/l		ns	ns	*
	10 mg/l			**	ns
	30 mg/l				****
Svetloba brez UV					
SELENAT		0 mg/l	5mg/l	10mg/l	30mg/l
	0 mg/l	ns	ns	ns	****
	5 mg/l		ns	ns	**
	10 mg/l			*	ns
	30 mg/l				****
Svetloba z UV					
SELENAT		0 mg/l	5mg/l	10mg/l	30mg/l
	0 mg/l	ns	ns	ns	****
	5 mg/l		ns	ns	***
	10 mg/l			ns	ns
	30 mg/l				****

PRILOGA F

Značilnosti razlik v suhi masi kalic tatarske in navadne ajde, in sicer pri kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah, Zn-Cu kalicah, Zn-Cd kalicah in Cd-Pb kalicah (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA G

Značilnosti razlik v vsebnosti Cu pri tatarski in navadni ajdi, in sicer pri kontrolnih kalicah,

Zn kalicah, Cu kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah, Zn-Cu kalicah, Zn-Cd kalicah in Cd-Pb
 kalicah (tveganje: ****: $p < 0,0001$; ***: $p < 0,001$; **: $p < 0,01$; *: $p < 0,05$; ns: razlike niso
 značilne)

TATARSKA AJDA																	
Cu		Se0							Se1								
		K	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn-Cu	Zn-Cd	Cd-Pb	K	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn-Cu	Zn-Cd	Cd-Pb
Se0	K	ns	****	**	ns	****	ns	ns		Se1	ns	****	ns	ns	****	ns	*
	Zn		****	**	ns	****	ns	ns			****	**	ns	****	ns	ns	
	Cu			****	****	ns	****	****				****	****	ns	****	****	
	Pb				ns	****	ns	**					ns	****	ns	**	
	Cd					****	ns	ns						****	ns	ns	
	Zn-Cu						****	****							****	****	
	Zn-Cd							ns								ns	
	Cd-Pb																
Se1	K	*															
	Zn	ns															
	Cu		ns														
	Pb			ns													
	Cd				ns												
	Zn-Cu					ns											
	Zn-Cd						ns										
	Cd-Pb							ns									
NAVADNA AJDA																	
Cu		Se0	Se1														
		K	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn-Cu	Zn-Cd	Cd-Pb	K	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn-Cu	Zn-Cd	Cd-Pb
Se0	K	ns	****	ns	ns	****	ns	ns		Se1	**	****	ns	ns	****	ns	ns
	Zn		****	**	**	****	ns	ns			****	**	**	****	ns	ns	
	Cu			****	****	ns	****	****					****	****	ns	****	****
	Pb				ns	****	ns	ns					ns	****	ns	ns	
	Cd					****	ns	ns						****	ns	ns	
	Zn-Cu						****	****							****	****	
	Zn-Cd							ns								ns	
	Cd-Pb																
Se1	K	ns															
	Zn	ns															
	Cu		ns														
	Pb			ns													
	Cd				ns										****	ns	
	Zn-Cu					****	****									****	****
	Zn-Cd							ns									ns
	Cd-Pb								ns								

PRILOGA H

Značilnosti razlik v vsebnosti Zn pri tatarski in navadni ajdi, in sicer pri kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah, Zn-Cu kalicah, Zn-Cd kalicah in Cd-Pb kalicah (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

TATARSKA AJDA																			
Zn		Se0							Se1										
		K	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn-Cu	Zn-Cd	Cd-Pb	K	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn-Cu	Zn-Cd	Cd-Pb		
Se0	K	****	****	ns	ns	****	****	ns	Se1	K	****	**	ns	ns	****	*	ns		
	Zn		ns	****	****	ns	ns	ns		Zn		ns	****	***	ns	ns	ns		
	Cu			****	ns	**	ns	ns		Cu		****	ns	**	ns	ns	ns		
	Pb				ns	****	****	****		Pb			ns	****	****	****	****		
	Cd					****	****	ns		Cd				****	ns	ns	ns		
	Zn-Cu							ns		Zn-Cu					ns	**			
	Zn-Cd							ns		Zn-Cd						ns			
	Cd-Pb									Cd-Pb									
Se1	K	ns								K	ns								
	Zn		ns							Zn									
	Cu			ns						Cu									
	Pb				ns					Pb									
	Cd					ns				Cd									
	Zn-Cu						ns			Zn-Cu									
	Zn-Cd							ns		Zn-Cd									
	Cd-Pb									Cd-Pb									
NAVADNA AJDA																			
Zn		Se0	Se1																
		K	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn-Cu	Zn-Cd	Cd-Pb	K	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn-Cu	Zn-Cd	Cd-Pb		
Se0	K	ns	ns	ns	ns	ns	ns	**	ns	Se1	K	ns	ns	ns	ns	***	****	ns	
	Zn		ns		****	ns	ns	ns	ns		Zn		ns	***	ns	ns	****	ns	
	Cu			*	ns	ns	ns	ns	ns		Cu			*	ns	*	****	ns	
	Pb				ns	****	****	*	ns		Pb			ns	****	****	*		
	Cd					****	**	ns			Cd				****	****	ns		
	Zn-Cu							ns	ns		Zn-Cu					****	ns		
	Zn-Cd								ns		Zn-Cd						****		
	Cd-Pb										Cd-Pb								
Se1	K	ns									K	ns							
	Zn		ns								Zn								
	Cu			ns							Cu			*	ns	*	****	ns	
	Pb				ns						Pb			ns	****	****	*		
	Cd					****	**	ns			Cd				****	****	ns		
	Zn-Cu							ns	ns		Zn-Cu					****	ns		
	Zn-Cd								ns		Zn-Cd						****		
	Cd-Pb										Cd-Pb								

PRILOGA I

Značilnosti razlik v vsebnosti Se pri tatarski in navadni ajdi, in sicer pri kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah, Zn-Cu kalicah, Zn-Cd kalicah in Cd-Pb kalicah (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA K

Značilnosti razlik v vsebnosti Pb pri tatarski in navadni ajdi, in sicer pri kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah, Zn-Cu kalicah, Zn-Cd kalicah in Cd-Pb kalicah (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

TATARSKA AJDA																	
Pb		Se0									Se1						
		K	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn-Cu	Zn-Cd			K	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn-Cu	Zn-Cd
Se0	K	ns	ns	****	ns	ns	ns	****	Se1	K	ns	ns	****	ns	ns	ns	****
	Zn		**	****	ns	ns	ns	****		Zn	**	****	ns	ns	ns	****	
	Cu			****	**	ns	**	****		Cu		****	**	ns	ns	ns	****
	Pb				****	****	****	**		Pb			****	****	****	****	****
	Cd					ns	ns	****		Cd				ns	ns	ns	****
	Zn-Cu						ns	****		Zn-Cu					ns	ns	****
	Zn-Cd							****		Zn-Cd						****	****
	Cd-Pb									Cd-Pb							
Se1	K	ns								K	ns						
	Zn		ns							Zn							
	Cu			**						Cu							
	Pb				****					Pb							
	Cd					ns				Cd							
	Zn-Cu						ns			Zn-Cu							
	Zn-Cd							ns		Zn-Cd							
	Cd-Pb							****		Cd-Pb							
NAVADNA AJDA																	
Pb		Se0									Se1						
		K	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn-Cu	Zn-Cd			K	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn-Cu	Zn-Cd
Se0	K	ns	ns	****	**	ns	ns	****	Se1	K	ns	ns	****	ns	ns	ns	****
	Zn		ns	****	ns	ns	ns	****		Zn	ns	****	ns	ns	ns	****	
	Cu			****	**	ns	**	****		Cu		****	**	ns	ns	ns	****
	Pb				****	****	****	****		Pb			****	****	****	****	****
	Cd					ns		****		Cd				**	ns	ns	****
	Zn-Cu						ns	****		Zn-Cu					ns	ns	****
	Zn-Cd							****		Zn-Cd						****	****
	Cd-Pb									Cd-Pb							
Se1	K	****								K	ns						
	Zn		ns							Zn							
	Cu			**						Cu							
	Pb				*					Pb							
	Cd					ns				Cd				**	ns	ns	****
	Zn-Cu						ns	****		Zn-Cu					ns	ns	****
	Zn-Cd							*		Zn-Cd						****	****
	Cd-Pb							****		Cd-Pb							

PRILOGA L

Značilnosti razlik v suhi masi kalic in vsebnosti Se in Zn med tatarsko in navadno ajdo, in sicer pri kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah, Zn-Cu kalicah, Zn-Cd kalicah in Cd-Pb kalicah (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRIMERJAVA MED TATARSKO IN NAVADNO AJDO													
		Se0 TAT							Se1 TAT				
Masa		K	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn-Cu	Zn-Cd	Cd-Pb	Se0 NAV		Se1 NAV	
Se0 NAV	K	**								K	ns		
	Zn		ns							Zn		ns	
	Cu			*						Cu			ns
	Pb				**					Pb			
	Cd					*				Cd			
	Zn-Cu						***			Zn-Cu			
	Zn-Cd							**		Zn-Cd			
	Cd-Pb								ns	Cd-Pb			ns
		Se0 TAT							Se1 TAT				
Se		K	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn-Cu	Zn-Cd	Cd-Pb	Se0 NAV		Se1 NAV	
Se0 NAV	K	****								K	ns		
	Zn		ns							Zn		**	
	Cu			ns						Cu		****	
	Pb				ns					Pb			ns
	Cd					ns				Cd		****	
	Zn-Cu						ns			Zn-Cu			****
	Zn-Cd							ns		Zn-Cd			ns
	Cd-Pb								ns	Cd-Pb			****
		Se0 TAT							Se1 TAT				
Zn		K	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn-Cu	Zn-Cd	Cd-Pb	Se0 NAV		Se1 NAV	
Se0 NAV	K	****								K	****		
	Zn		****							Zn		****	
	Cu			****						Cu		****	
	Pb				****					Pb		****	
	Cd					****				Cd		****	
	Zn-Cu						****			Zn-Cu			****
	Zn-Cd							****		Zn-Cd			****
	Cd-Pb								****	Cd-Pb			****

PRILOGA M

Značilnosti razlik v vsebnosti Cu,Cd in Pb med tatarsko in navadno ajdo, in sicer pri kontrolnih kalicah, Zn kalicah, Cu kalicah, Pb kalicah, Cd kalicah, Zn-Cu kalicah, Zn-Cd kalicah in Cd-Pb kalicah (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRILOGA O

Značilnosti razlik v vsebnosti Se v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde (K-korenine; S-steba; ZL-zeleni listi; SL-senescenčni listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

TATARSKA AJDA												
Se	Se0						Se1					
	K	S	ZL	SL	E	LU	K	S	ZL	SL	E	LU
Se0	K	****					Se1					
	S			ns	ns					****		
	ZL				ns						****	
	SL											
	E					ns						****
	LU											
Sel	K	****										
	S		****									
	ZL			****								
	SL				****							
	E					****						
	LU						****					
NAVADNA AJDA												
Se	Se0						Se1					
	K	S	ZL	SL	E	LU	K	S	ZL	SL	E	LU
Se0	K	****					Se1					
	S			ns	ns					****		
	ZL				ns						****	
	SL											
	E					ns						
	LU											
Sel	K	****										
	S		****							****		
	ZL			****							****	
	SL				****							
	E					****						
	LU						****					

PRILOGA P

Značilnosti razlik v vsebnosti Zn v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde (K-korenine; S-steba; ZL-zeleni listi; SL-senescenčni listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ***: p<0,0001; **: p<0,001; *: p<0,01; ns: razlike niso značilne)

TATARSKA AJDA															
Zn		Se0						Se1							
Se0		K	S	ZL	SL	E	LU	Se1		K	S	ZL	SL	E	LU
Sel	K	***								***					
	S			****	****						****	****			
	ZL				****							****			
	SL														
	E						**								**
	LU														
NAVADNA AJDA															
Zn		Se0						Se1							
Se0		K	S	ZL	SL	E	LU	Se1		K	S	ZL	SL	E	LU
Sel	K	****								****					
	S			****	****						****	****			
	ZL				ns								ns		
	SL														
	E						**								**
	LU														

PRILOGA Q

Značilnosti razlik v vsebnosti Cu v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde (K-korenine; S-steba; ZL-zeleni listi; SL-senescenčni listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

TATARSKA AJDA												
Cu	Se0						Se1					
	K	S	ZL	SL	E	LU	K	S	ZL	SL	E	LU
Se0	K	****					Sel	K	****			
	S		****	**				S		****	****	
	ZL			****				ZL			****	
	SL							SL				
	E					****		E				****
	LU							LU				
Sel	K	ns										
	S	ns										
	ZL		*									
	SL			ns								
	E				ns							
	LU					ns						
NAVADNA AJDA												
Cu	Se0						Se1					
	K	S	ZL	SL	E	LU	K	S	ZL	SL	E	LU
Se0	K	****					Sel	K	****			
	S		****	**				S		****	****	
	ZL			****				ZL			****	
	SL							SL				
	E					****		E				**
	LU							LU				
Sel	K	ns										
	S	ns										
	ZL		*									
	SL			*								
	E				ns							
	LU					ns						

PRILOGA R

Značilnosti razlik v vsebnosti Cd v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde (K-korenine; S-steba; ZL-zeleni listi; SL-senescenčni listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

TATARSKA AJDA													
Cd	Se0						Se1						
	K	S	ZL	SL	E	LU		K	S	ZL	SL	E	LU
Se0	K	ns					Se1	K	***				
	S		ns	****				S		ns	****		
	ZL			****				ZL			****		
	SL							SL					
	E					ns		E					ns
	LU							LU					
Sel	K	**											
	S		ns										
	ZL			***									
	SL				ns								
	E					ns							
	LU					ns							
NAVADNA AJDA													
Cd	Se0						Se1						
	K	S	ZL	SL	E	LU		K	S	ZL	SL	E	LU
Se0	K	ns					Se1	K	ns				
	S		****	****				S		****	****		
	ZL			****				ZL			****		
	SL							SL					
	E					ns		E					ns
	LU							LU					
Sel	K	**											
	S		ns										
	ZL			***									
	SL			****									
	E				*								
	LU					ns							

PRILOGA S

Značilnosti razlik v vsebnosti Pb v rastlinskih delih tatarske in navadne ajde (K-korenine; S-steba; ZL-zeleni listi; SL-senescenčni listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

TATARSKA AJDA														
Pb	Se0							Se1						
	K	S	ZL	SL	E	LU		K	S	ZL	SL	E	LU	
Se0	K	****							****					
	S		**	ns						**	ns			
	ZL			*							*			
	SL													
	E						ns							ns
	LU													
Sel	K	****												
	S		ns											
	ZL		ns											
	SL			ns										
	E						*							
	LU						ns							
NAVADNA AJDA														
Pb	Se0							Se1						
	K	S	ZL	SL	E	LU		K	S	ZL	SL	E	LU	
Se0	K	****							****					
	S		***	ns						***	ns			
	ZL			ns							**			
	SL													
	E						ns							ns
	LU													
Sel	K	*												
	S		ns											
	ZL		ns											
	SL			**										
	E						ns							
	LU						ns							

PRILOGA T

Značilnosti razlik v suhi masi in vsebnosti Se, Zn in Cu v rastlinskih delih med tatarsko in navadno ajdo (K-korenine; S-stebla; ZL-zeleni listi; SL-senescenčni listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRIMERJAVA MED TATARSKO IN NAVADNO AJDO													
Masa		Se0 TAT						Se1 TAT					
		K	S	ZL	SL	E	LU	K	S	ZL	SL	E	LU
Se0 NAV	K	ns						Sel NAV	K	ns			
	S		ns						S		ns		
	ZL			ns					ZL			ns	
	SL				ns				SL			ns	
	E					ns			E			ns	
	LU						**		LU				**
Se	Se0 TAT						Se1 TAT						
	K	ns					K	ns					
	S		ns				S		***				
	ZL			ns			ZL			****			
	SL				ns		SL			****			
	E					ns	E			ns			
Zn	Se0 TAT						Se1 TAT						
	K	ns					K	ns					
	S		**				S		****				
	ZL			***			ZL			****			
	SL				***		SL			ns			
	E					***	E			**			
Cu	Se0 TAT						Se1 TAT						
	K	****					K	****					
	S		ns				S		ns				
	ZL			****			ZL			****			
	SL				ns		SL			ns			
	E					**	E			ns			
Se0 NAV	LU					**	LU					**	

PRILOGA U

Značilnosti razlik v suhi masi in vsebnosti Cd, Pb in As v rastlinskih delih med tatarsko in navadno ajdo (K-korenine; S-stebla; ZL-zeleni listi; SL-senescenčni listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

PRIMERJAVA MED TATARSKO IN NAVADNO AJDO													
Cd		Se0 TAT						Se1 TAT					
		K	S	ZL	SL	E	LU	K	S	ZL	SL	E	LU
Se0 NAV	K	ns						**					
	S		ns						ns				
	ZL			****						***			
	SL				ns						****		
	E					ns						*	
	LU						**						ns
Pb	Se0 TAT						Se1 TAT						
	K	****					K	**					
	S		**				S		***				
	ZL			****			ZL			****			
	SL				**		SL			****			
	E					**	E				****		
As	Se0 TAT						Se1 TAT						
	K	****					K	****					
	S		**				S		****				
	ZL			**			ZL			ns			
	SL				ns		SL			ns			
	E					*	E				ns		
Se1 NAV	LU					**	LU						****

PRILOGA V

Značilnost razlik v celokupni koncentraciji Zn in Cd v tleh glede na globino tal (tveganje:
 ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

		Zn										
		TLA 0-2 cm					TLA 2-20 cm					
		NPK	FO	10X Zn,Cd	100X Zn,Cd	1000X Zn,Cd	NPK	FO	10X Zn,Cd	100X Zn,Cd	1000X Zn,Cd	
TLA 0-2cm	NPK	ns	ns	ns	ns	****	TLA 2-20 cm	NPK	ns	ns	ns	****
	FO			ns	ns	****		FO		ns	ns	****
	10X Zn,Cd				ns	****		10X Zn,Cd			ns	****
	100X Zn, Cd					****		100X Zn, Cd				****
	1000X Zn,Cd							1000X Zn,Cd				
	NPK	ns										
	FO		ns									
	10X Zn,Cd			ns								
	100X Zn, Cd				*							
	1000X Zn,Cd					****						
Cd												
		TLA 0-2 cm							TLA 2-20 cm			
		NPK	FO	10X Zn,Cd	100X Zn,Cd	1000X Zn,Cd	NPK	FO	10X Zn,Cd	100X Zn,Cd	1000X Zn,Cd	
TLA 0-2cm	NPK	ns	ns	ns	ns	****	TLA 2-20 cm	NPK	ns	ns	ns	****
	FO			ns	ns	****		FO		ns	ns	****
	10X Zn,Cd				ns	****		10X Zn,Cd			ns	****
	100X Zn, Cd					****		100X Zn, Cd				****
	1000X Zn,Cd							1000X Zn,Cd				
	NPK	ns										
	FO		ns									
	10X Zn,Cd			ns								
	100X Zn, Cd				ns							
	1000X Zn,Cd					****						
TLA 2-20cm	NPK	ns										
	FO		ns									
	10X Zn,Cd			ns								
	100X Zn, Cd				ns							
	1000X Zn,Cd					****						

PRILOGA W

Značilnost razlik v suhi masi posameznih delov tatarske ajde (tveganje: ****: p<0,0001;
 ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

KORENINE															
Masa		Se0					Sel		Se1						
		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd			NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd		
Se0	NPK		ns	ns	ns	ns	Sel	NPK		ns	ns	ns	ns		
	FO			ns	ns	ns		FO			ns	ns	ns		
	10xZn,Cd				ns	ns		10xZn,Cd				ns	ns		
	100xZn, Cd					ns		100xZn, Cd					ns		
	1000x Zn,Cd							1000xZn,Cd							
Sel	NPK	ns													
	FO		ns												
	10x Zn,Cd			ns											
	100xZn, Cd				ns										
	1000x Zn,Cd					ns									
STEBLA											Se1				
Masa		Se0					Sel		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd		
		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd			NPK		ns	ns	ns	ns	
Se0	NPK		ns	ns	ns	ns	Sel	FO			ns	ns	ns	ns	
	FO			ns	ns	ns		10xZn,Cd				ns	ns	ns	
	10x Zn,Cd				ns	ns		100xZn, Cd					ns	ns	
	100xZn, Cd					ns		1000xZn,Cd						ns	
	1000x Zn,Cd														
Sel	NPK	ns													
	FO		ns												
	10x Zn,Cd			ns											
	100xZn, Cd				ns										
	1000x Zn,Cd					ns									
LISTI											Se1				
Masa		Se0					Sel		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd		
		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd			NPK		ns	ns	*	ns	
Se0	NPK		ns	ns	ns	ns	Sel	FO			ns	ns	ns	ns	
	FO			ns	ns	ns		10xZn,Cd				ns	ns	ns	
	10x Zn,Cd				ns	ns		100xZn, Cd					ns	ns	
	100xZn, Cd					ns		1000xZn,Cd						ns	
	1000x Zn,Cd														
Sel	NPK	ns													
	FO		ns												
	10x Zn,Cd			ns											
	100xZn, Cd				ns										
	1000x Zn,Cd					ns									

PRILOGA X

Značilnost razlik v suhi masi posameznih delov tatarske ajde (tveganje: ****: p<0,0001;
 ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

ENDOSPERM												
Masa		Se0						Se1				
		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd
Se0	NPK		ns	ns	ns	ns	Sel	NPK		ns	ns	ns
	FO			ns	ns	ns		FO			ns	ns
	10x Zn,Cd				ns	ns		10xZn,Cd				ns
	100xZn, Cd					ns		100xZn, Cd				ns
	1000x Zn,Cd							1000xZn,Cd				
Sel	NPK	ns										
	FO		ns									
	10x Zn,Cd			ns								
	100xZn, Cd				ns							
	1000x Zn,Cd					ns						
LUSKE												
Masa		Se0						Se1				
		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd
Se0	NPK		ns	ns	ns	ns	Sel	NPK		ns	ns	ns
	FO			ns	ns	ns		FO			ns	ns
	10x Zn,Cd				ns	ns		10xZn,Cd				ns
	100xZn, Cd					ns		100xZn, Cd				ns
	1000x Zn,Cd							1000xZn,Cd				
Sel	NPK	ns										
	FO		ns									
	10x Zn,Cd			ns								
	100xZn, Cd				ns							
	1000x Zn,Cd					ns						

PRILOGA Y

Značilnost razlik v vsebnosti Se v različnih delih tatarske ajde (tveganje: ****: p<0,0001;
 ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

KORENINE														
Se		Se0					Se		Se1					
		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd			NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd	
Se0	NPK		ns	ns	ns	ns	Sel	NPK		ns	ns	ns	ns	
	FO			ns	ns	ns		FO			ns	ns	ns	
	10xZn,Cd				ns	ns		10xZn,Cd				ns	ns	
	100xZn, Cd					ns		100xZn, Cd					ns	
	1000x Zn,Cd							1000xZn,Cd						
Sel	NPK	ns												
	FO		ns											
	10x Zn,Cd			ns										
	100xZn, Cd				ns									
	1000x Zn,Cd					ns								
STEBLA										Se1				
Se		Se0	Sel		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd					
		NPK			FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd	NPK		ns	ns	ns	ns
Se0	NPK		ns	ns	ns	ns	Sel	FO			ns	ns	ns	ns
	FO			ns	ns	ns		10xZn,Cd				ns	ns	ns
	10x Zn,Cd				ns	ns		100xZn, Cd					ns	ns
	100xZn, Cd					ns		1000xZn,Cd						ns
	1000x Zn,Cd													
Sel	NPK	ns												
	FO		ns											
	10x Zn,Cd			ns										
	100xZn, Cd				ns									
	1000x Zn,Cd					ns								
LISTI										Se1				
Se		Se0	Sel		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd					
		NPK			FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd	NPK		ns	****	****	****
Se0	NPK		ns	ns	ns	ns	Sel	FO			ns	****	****	****
	FO			ns	ns	ns		10xZn,Cd				ns	ns	ns
	10x Zn,Cd				ns	ns		100xZn, Cd					ns	ns
	100xZn, Cd					ns		1000xZn,Cd						ns
	1000x Zn,Cd													
Sel	NPK	****												
	FO		****											
	10x Zn,Cd			****										
	100xZn, Cd				****									
	1000x Zn,Cd					****								

PRILOGA Z

Značilnost razlik v vsebnosti Se v različnih delih tatarske ajde (tveganje: ****: p<0,0001;
 ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

ENDOSPERM												
Se		Se0					Sel	Se1				
NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd	NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd			
Se0	NPK	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns			
	FO		ns	ns	ns		ns	ns	ns			
	10x Zn,Cd			ns	ns			ns	ns			
	100xZn, Cd				ns				ns			
	1000x Zn,Cd											
Sel	NPK	***										
	FO	****										
	10x Zn,Cd		****									
	100xZn, Cd			****								
	1000x Zn,Cd				****							
LUSKE												
Se		Se0					Sel	Se1				
NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd	NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd			
Se0	NPK	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns			
	FO		ns	ns	ns		ns	ns	ns			
	10x Zn,Cd			ns	ns			ns	ns			
	100xZn, Cd				ns				ns			
	1000x Zn,Cd											
Sel	NPK	ns										
	FO	ns										
	10x Zn,Cd		ns									
	100xZn, Cd			ns								
	1000x Zn,Cd				ns							

PRILOGA AA

Značilnost razlik v vsebnosti Se v različnih delih tatarske ajde znotraj posameznih obravnavanj (K-korenine; S-stebla; L-listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

NPK											
Se		Se0							Se1		
		K	S	L	E	LU			K	S	LU
Se0	K		ns	ns	ns	ns	Se1	K		ns	****
	S			ns	ns	ns		S			****
	L				ns	ns		L			****
	E					ns		E			ns
	LU							LU			
Se1	K	ns									
	S		ns								
	L			****							
	E				***						
	LU					ns					
FERMENTACIJSKI OSTANEK											
Se		Se0							Se1		
		K	S	L	E	LU			K	S	LU
Se0	K		ns	ns	ns	ns	Se1	K		ns	****
	S			ns	ns	ns		S			****
	L				ns	ns		L			****
	E					ns		E			**
	LU							LU			
Se1	K	ns									
	S		ns								
	L			****							
	E				****						
	LU					ns					
FO + 10x Zn, Cd											
Se		Se0							Se1		
		K	S	L	E	LU			K	S	LU
Se0	K		ns	ns	ns	ns	Se1	K		ns	****
	S			ns	ns	ns		S			****
	L				ns	ns		L			****
	E					ns		E			ns
	LU							LU			
Se1	K	ns									
	S		ns								
	L			****							
	E				****						
	LU					ns					

PRILOGA BB

Značilnost razlik v vsebnosti Se v različnih delih tatarske ajde znotraj posameznih obravnavanj (K-korenine; S-stebla; L-listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

FO + 100x Zn, Cd													
Se		Se0					Se1		Se1				
		K	S	L	E	LU			K	S	L	E	LU
Se0	K		ns	ns	ns	ns	Se1	K		ns	****	***	ns
	S			ns	ns	ns		S			****	*	ns
	L				ns	ns		L				**	****
	E					ns		E					*
	LU							LU					
Se1	K	ns											
	S		ns										
	L			****									
	E				****								
	LU					ns							
FO + 1000x Zn, Cd													
Se		Se0					Se1		Se1				
		K	S	L	E	LU			K	S	L	E	LU
Se0	K		ns	ns	ns	ns	Se1	K		ns	****	**	ns
	S			ns	ns	ns		S			****	**	ns
	L				ns	ns		L				****	****
	E					ns		E					*
	LU							LU					
Se1	K	ns											
	S		ns										
	L			****									
	E				****								
	LU					ns							

PRILOGA CC

Značilnost razlik v vsebnosti Cd v različnih delih tatarske ajde med različnimi obravnavanji (K-korenine; S-stebla; L-listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje:****:
 $p<0,0001$; ***: $p<0,001$; **: $p<0,01$; *: $p<0,05$; ns: razlike niso značilne)

KORENINE													
Cd		Se0					Cd		Se1				
		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd			NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd
Se0	NPK		ns	ns	ns	****	Sel	NPK		ns	*	ns	****
	FO			ns	ns	****		FO			ns	ns	****
	10xZn,Cd				ns	****		10xZn,Cd				ns	****
	100xZn, Cd					****		100xZn, Cd					****
	1000x Zn,Cd							1000xZn,Cd					
Sel	NPK	*						NPK		****	****	****	****
	FO		*					FO		ns	**	**	****
	10x Zn,Cd			ns				10xZn,Cd			ns	ns	****
	100xZn, Cd				ns			100xZn, Cd				ns	****
	1000x Zn,Cd					ns		1000xZn,Cd					****
STEBLA													
Cd		Se0					Cd		Se1				
		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd			NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd
Se0	NPK		*	ns	ns	*	Sel	NPK	****	****	****	****	****
	FO			ns	ns	****		FO		ns	**	**	****
	10x Zn,Cd				ns	****		10xZn,Cd			ns	ns	****
	100xZn, Cd					****		100xZn, Cd				ns	****
	1000x Zn,Cd							1000xZn,Cd					****
Sel	NPK	*						NPK		****	****	****	****
	FO		*					FO		ns	**	**	****
	10x Zn,Cd			ns				10xZn,Cd			ns	ns	****
	100xZn, Cd				ns			100xZn, Cd				ns	****
	1000x Zn,Cd					****		1000xZn,Cd					****
LISTI													
Cd		Se0					Cd		Se1				
		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd			NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd
Se0	NPK		****	***	****	****	Sel	NPK		****	ns	*	****
	FO			ns	ns	****		FO			***	ns	****
	10x Zn,Cd				ns	****		10xZn,Cd				*	****
	100xZn, Cd					****		100xZn, Cd					****
	1000x Zn,Cd							1000xZn,Cd					
Sel	NPK	*						NPK		****	****	****	****
	FO		*					FO			***	ns	****
	10x Zn,Cd			****				10xZn,Cd				*	****
	100xZn, Cd				****			100xZn, Cd					****
	1000x Zn,Cd					ns		1000xZn,Cd					

PRILOGA DD

Značilnost razlik v vsebnosti Cd v različnih delih tatarske ajde med različnimi obravnavanji (K-korenine; S-stebla; L-listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje:****:
 $p<0,0001$; ***: $p<0,001$; **: $p<0,01$; *: $p<0,05$; ns: razlike niso značilne)

ENDOSPERM													
Cd		Se0					Cd		Se1				
		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd			NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd
Se0	NPK		**	ns	ns	****	Se1	NPK		**	**	ns	****
	FO			ns	ns	****		FO			ns	ns	****
	10x Zn,Cd				ns	****		10xZn,Cd				**	****
	100xZn, Cd					****		100xZn, Cd					****
	1000x Zn,Cd							1000xZn,Cd					
Se1	NPK	*											
	FO		ns										
	10x Zn,Cd			**									
	100xZn, Cd				ns								
	1000x Zn,Cd					ns							
LUSKE													
Cd		Se0					Cd		Se1				
		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd			NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd
Se0	NPK		ns	ns	ns	****	Se1	NPK		ns	ns	ns	****
	FO			ns	ns	****		FO			ns	*	****
	10x Zn,Cd				ns	****		10xZn,Cd				*	****
	100xZn, Cd					****		100xZn, Cd					****
	1000x Zn,Cd							1000xZn,Cd					
Se1	NPK	ns											
	FO		ns										
	10x Zn,Cd			ns									
	100xZn, Cd				ns								
	1000x Zn,Cd					ns							

PRILOGA EE

Značilnost razlik v vsebnosti Cd v različnih delih tatarske ajde znotraj posameznih obravnavanj (K-korenine; S-steba; L-listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

NPK													
Cd		Se0					Cd		Se1				
		K	S	L	E	LU			K	S	L	E	LU
Se0	K		ns	****	****	****	Se1	K		ns	****	****	****
	S			****	****	****		S			****	****	****
	L				****	****		L				****	***
	E					ns		E				ns	
	LU							LU					
Se1	K	ns											
	S		ns										
	L			ns									
	E				ns								
	LU					ns							
FERMENTACIJSKI OSTANEK													
Cd		Se0					Cd		Se1				
		K	S	L	E	LU			K	S	L	E	LU
Se0	K		ns	****	****	****	Se1	K		ns	****	****	****
	S			****	****	****		S			****	****	****
	L				****	****		L			****	****	****
	E					ns		E				ns	
	LU							LU					
Se1	K	ns											
	S		ns										
	L			*									
	E				ns								
	LU					ns							
FO + 10x Zn, Cd													
Cd		Se0					Cd		Se1				
		K	S	L	E	LU			K	S	L	E	LU
Se0	K		ns	****	****	****	Se1	K		ns	****	****	****
	S			****	****	****		S			****	****	****
	L				****	****		L			****	****	****
	E					ns		E				ns	
	LU							LU					
Se1	K	ns											
	S		ns										
	L			****									
	E				ns								
	LU					ns							

PRILOGA FF

Značilnost razlik v vsebnosti Cd v različnih delih tatarske ajde znotraj posameznih obravnavanj (K-korenine; S-steba; L-listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

FO + 100x Zn, Cd													
Cd		Se0					Cd		Se1				
		K	S	L	E	LU			K	S	L	E	LU
Se0	K		ns	ns	****	****	Se1	K		ns	****	****	****
	S			ns	****	****		S			****	****	****
	L				****	****		L				****	***
	E					ns		E					ns
	LU							LU					
Se1	K	ns											
	S		ns										
	L			****									
	E				ns								
	LU					ns							
FO + 1000x Zn, Cd													
Cd		Se0					Cd		Se1				
		K	S	L	E	LU			K	S	L	E	LU
Se0	K		****	****	****	****	Se1	K		****	****	****	****
	S			****	****	****		S			****	****	****
	L				****	****		L				****	****
	E					****		E					ns
	LU					ns		LU					
Se1	K	ns											
	S		***										
	L			ns									
	E				ns								
	LU					ns							

PRILOGA GG

Značilnost razlik v vsebnosti Zn v različnih delih tatarske ajde med različnimi obravnavanji (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

KORENINE													
Zn		Se0					Zn		Se1				
		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd			NP K	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd
Se0	NPK		ns	ns	ns	****	Sel	NPK		ns	ns	ns	ns
	FO			ns	ns	****		FO			ns	ns	ns
	10xZn,Cd				ns	****		10xZn,Cd				ns	ns
	100xZn, Cd					****		100xZn, Cd					ns
	1000x Zn,Cd							1000xZn,Cd					
Sel	NPK	ns						NPK		ns	**	**	****
	FO		ns					FO			**	**	****
	10x Zn,Cd			ns				10xZn,Cd			*	****	
	100xZn, Cd				ns			100xZn, Cd				****	
	1000x Zn,Cd					ns		1000xZn,Cd					
STEBLA													
Zn		Se0					Zn		Se1				
		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd			NP K	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd
Se0	NPK		ns	**	**	****	Sel	NPK		ns	**	**	****
	FO			ns	**	****		FO			**	**	****
	10x Zn,Cd				*	****		10xZn,Cd			*	****	
	100xZn, Cd					****		100xZn, Cd				****	
	1000x Zn,Cd							1000xZn,Cd					
Sel	NPK	ns						NPK		ns	**	**	****
	FO		ns					FO			**	**	****
	10x Zn,Cd			ns				10xZn,Cd			*	****	
	100xZn, Cd				ns			100xZn, Cd				****	
	1000x Zn,Cd					ns		1000xZn,Cd					
LISTI													
Zn		Se0					Zn		Se1				
		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd			NP K	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd
Se0	NPK		ns	*	*	****	Sel	NPK		ns	*	*	****
	FO			*	*	****		FO			*	*	****
	10x Zn,Cd				ns	****		10xZn,Cd				ns	****
	100xZn, Cd					****		100xZn, Cd					****
	1000x Zn,Cd							1000xZn,Cd					
Sel	NPK	ns						NPK		ns	*	*	****
	FO		ns					FO			*	*	****
	10x Zn,Cd			*				10xZn,Cd				ns	****
	100xZn, Cd				*			100xZn, Cd					****
	1000x Zn,Cd					ns		1000xZn,Cd					

PRILOGA HH

Značilnost razlik v vsebnosti Zn v različnih delih tatarske ajde med različnimi obravnavanji (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

ENDOSPERM													
Zn		Se0					Zn		Se1				
		NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd			NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd
Se0	NPK		ns	*	ns	****	Sel	NPK		ns	ns	**	****
	FO			*	ns	****		FO			ns	**	****
	10x Zn,Cd				ns	****		10xZn,Cd				**	****
	100xZn, Cd					****		100xZn, Cd					****
	1000x Zn,Cd							1000xZn,Cd					
Sel	NPK	**											
	FO		**										
	10x Zn,Cd			**									
	100xZn, Cd				ns								
	1000x Zn,Cd					ns							
LUSKE													
Zn		Se0	Zn		Se1								
		NPK			FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd	NPK	FO	10x Zn,Cd	100x Zn, Cd	1000x Zn,Cd
Se0	NPK		ns	*	ns	****	Sel	NPK		ns	ns	**	****
	FO			*	ns	****		FO			ns	**	****
	10x Zn,Cd				ns	****		10xZn,Cd				**	****
	100xZn, Cd					****		100xZn, Cd					****
	1000x Zn,Cd							1000xZn,Cd					
Sel	NPK	ns											
	FO		ns										
	10x Zn,Cd			*									
	100xZn, Cd				ns								
	1000x Zn,Cd					ns							

PRILOGA II

Značilnost razlik v vsebnosti Zn v različnih delih tatarske ajde znotraj posameznih obravnavanj (K-korenine; S-steba; L-listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

NPK											
Zn		Se0							Se1		
		K	S	L	E	LU			K	S	LU
Se0	K		ns	**	****	ns	Se1	K		ns	****
	S			****	****	ns		S		****	****
	L				ns	ns		L			ns
	E					***		E			**
	LU							LU			
Se1	K	ns									
	S		ns								
	L			ns							
	E				*						
	LU					ns					
FERMENTACIJSKI OSTANEK											
Zn		Se0							Se1		
		K	S	L	E	LU			K	S	LU
Se0	K		ns	*	****	ns	Se1	K		ns	****
	S			**	****	ns		S		****	****
	L				**	ns		L			ns
	E					***		E			**
	LU							LU			
Se1	K	ns									
	S		ns								
	L			ns							
	E				*						
	LU					ns					
FO + 10x Zn, Cd											
Zn		Se0							Se1		
		K	S	L	E	LU			K	S	LU
Se0	K		ns	****	****	*	Se1	K		ns	****
	S			****	****	ns		S		****	**
	L				ns	****		L			****
	E					****		E			**
	LU							LU			
Se1	K	ns									
	S		ns								
	L			**							
	E				**						
	LU					*					

PRILOGA JJ

Značilnost razlik v vsebnosti Zn v različnih delih tatarske ajde znotraj posameznih obravnavanj (K-korenine; S-stebla; L-listi; E-endosperm; LU-luske); (tveganje: ****: p<0,0001; ***: p<0,001; **: p<0,01; *: p<0,05; ns: razlike niso značilne)

FO + 100x Zn, Cd												
Zn		Se0							Se1			
		K	S	L	E	LU			K	S	L	E
Se0	K		ns	****	****	ns	Se1	K		ns	****	****
	S			****	****	ns		S		****	****	ns
	L				ns	****		L			****	***
	E					***		E				***
	LU							LU				
Se1	K	ns										
	S		ns									
	L			****								
	E				ns							
	LU					ns						
FO + 1000x Zn, Cd												
Zn		Se0							Se1			
		K	S	L	E	LU			K	S	L	E
Se0	K		ns	****	ns	***	Se1	K		ns	****	**
	S			****	ns	***		S			****	ns
	L				****	****		L			****	***
	E					***		E				***
	LU							LU				
Se1	K	ns										
	S		ns									
	L			ns								
	E				ns							
	LU					ns						

PRILOGA KK

Masa 100 kalic (g s.s.) in vsebnost selena ($\mu\text{g/g}$) v kalicah tatarske ajde pri različnih svetlobnih razmerah (n=4)

	0 mg/l Se(VI)		0 mg/l Se(IV)		5 mg/l Se(VI)		5 mg/l Se(IV)		10 mg/l Se(VI)		10 mg/l Se(IV)		30 mg/l Se(VI)		30 mg/l Se(IV)	
Masa	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Tema	0,665	0,040	0,656	0,066	0,876	0,079	0,777	0,076	0,846	0,107	0,710	0,081	1,175	0,092	0,896	0,035
Svetl. brez UV	0,852	0,085	0,797	0,062	0,699	0,062	0,876	0,079	0,882	0,035	0,884	0,044	1,071	0,112	1,005	0,130
Svetl. z UV	0,611	0,007	0,669	0,200	0,623	0,027	0,699	0,062	0,676	0,053	0,879	0,077	0,757	0,050	0,896	0,033
Selen	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Tema	0,026	0,009	0,033	0,008	5,206	1,342	0,971	0,231	11,224	3,251	2,885	0,497	37,013	3,376	12,461	1,234
Svetl. brez UV	0,053	0,014	0,062	0,016	4,835	0,897	1,225	0,214	10,839	2,434	3,415	0,488	27,903	5,499	13,284	2,765
Svetl. z UV	0,041	0,014	0,049	0,017	4,359	0,567	1,284	0,267	10,576	2,521	4,054	0,258	30,063	9,232	13,832	1,545

PRILOGA LL

Masa 50 kalic (g s.s.) in vsebnost selena, kadmija, cinka, svinca in bakra ($\mu\text{g/g}$) v kalicah tatarske in navadne ajde, v različnih kombinacijah raztopin za namakanje semen (n=4)

TAT Se0		TAT Se1		NAV Se0		NAV Se1		
Masa	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Kontrola	0,372	0,012	0,497	0,062	0,535	0,029	0,551	0,018
Zn	0,559	0,011	0,587	0,011	0,681	0,133	0,598	0,015
Cd	0,485	0,010	0,485	0,007	0,547	0,016	0,483	0,013
Zn-Cd	0,393	0,032	0,482	0,104	0,539	0,016	0,488	0,012
Pb	0,494	0,044	0,557	0,034	0,619	0,012	0,618	0,011
Cd-Pb	0,477	0,056	0,422	0,009	0,568	0,044	0,491	0,074
Cu	0,437	0,032	0,210	0,008	0,581	0,052	0,195	0,026
Zn-Cu	0,469	0,021	0,210	0,009	0,624	0,007	0,232	0,019
Selen	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Kontrola	0,157	0,011	15,925	0,652	0,061	0,007	15,378	2,744
Zn	0,034	0,001	26,449	0,874	0,048	0,005	19,496	1,608
Cd	0,032	0,001	21,529	2,014	0,058	0,026	8,456	0,720
Zn-Cd	0,037	0,001	25,609	5,768	0,055	0,016	25,304	3,494
Pb	0,033	0,003	20,523	0,492	0,053	0,001	16,826	0,396
Cd-Pb	0,039	0,001	25,976	3,303	0,046	0,003	10,154	1,283
Cu	0,038	0,002	35,620	5,971	0,054	0,005	18,102	5,911
Zn-Cu	0,048	0,003	28,716	3,686	0,072	0,008	18,134	3,029
Kadmij	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Kontrola	0,080	0,009	0,079	0,002	0,168	0,020	0,160	0,009
Zn	0,095	0,002	0,093	0,001	0,174	0,014	0,180	0,004
Cd	0,370	0,013	0,302	0,010	0,269	0,003	0,277	0,027
Zn-Cd	0,363	0,030	0,353	0,019	0,329	0,018	0,343	0,032
Pb	0,084	0,004	0,080	0,003	0,139	0,003	0,141	0,007
Cd-Pb	0,340	0,002	0,423	0,017	0,317	0,011	0,321	0,026
Cink	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Kontrola	81,850	1,465	76,496	0,518	55,677	1,483	56,055	1,568
Zn	102,082	4,585	96,560	3,550	64,852	1,792	62,641	4,309
Cd	83,471	4,938	83,727	2,259	56,029	0,744	53,187	1,889
Zn-Cd	99,452	2,929	87,040	14,408	67,403	3,406	103,101	8,344
Cu	96,718	1,052	89,126	4,673	59,663	1,804	60,433	2,631
Zn-Cu	108,873	3,897	101,099	2,067	66,614	2,596	70,388	2,604

se nadaljuje

nadaljevanje priloge LL Masa 50 kalic (g s.s.) in vsebnost selena, kadmija, cinka, svinca in bakra ($\mu\text{g/g}$) v kalicah tatarske in navadne ajde, v različnih kombinacijah raztopin za namakanje semen (n=4)

TAT Se0		TAT Se1		NAV Se0		NAV Se1		
Svinec	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Kontrola	0,064	0,021	0,053	0,010	0,133	0,007	0,042	0,020
Pb	0,968	0,073	0,652	0,039	0,789	0,086	0,678	0,102
Cd	0,044	0,002	0,039	0,006	0,057	0,017	0,042	0,005
Cd-Pb	0,848	0,086	1,296	0,144	0,585	0,054	0,936	0,045
Baker	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Kontrola	8,982	0,275	7,900	0,062	9,670	0,329	9,375	0,295
Zn	9,281	0,270	8,994	0,100	10,893	0,348	11,175	0,520
Cu	15,327	0,930	16,310	1,027	16,114	0,272	15,541	0,330
Zn-Cu	15,024	0,229	15,293	0,783	16,359	0,469	17,964	1,319

PRILOGA MM

Masa različnih delov tatarske in navadne ajde, ki je rastla v tleh iz Mežice (g s.s.) in
 vsebnost selena, kadmija, bakra, svinca cinka in arzena (mg/kg) (n=4)

	TAT Se0		TAT Se1		NAV Se0		NAV Se1	
Mase	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Korenine	5,517	0,201	7,234	0,321	5,123	0,442	5,934	1,515
Stebla	22,295	1,541	25,278	5,985	32,247	5,727	29,578	8,715
Zeleni listi	3,345	0,214	2,250	0,353	2,993	0,171	2,294	0,442
Senescenčni listi	3,117	0,149	4,134	0,210	1,656	0,312	2,686	0,320
Endosperm	22,804	5,673	21,882	2,079	17,874	2,986	16,821	1,830
Luske	8,263	0,372	8,006	1,785	3,590	0,060	3,513	0,372
Selen	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Korenine	0,248	0,122	0,526	0,028	0,277	0,041	0,504	0,023
Stebla	0,011	0,002	0,268	0,009	0,014	0,003	0,332	0,016
Zeleni listi	0,021	0,004	1,286	0,132	0,036	0,006	1,840	0,008
Senescenčni listi	0,029	0,001	0,517	0,023	0,049	0,015	0,800	0,057
Endosperm	0,013	0,003	1,042	0,022	0,049	0,005	0,977	0,099
Luske	0,008	0,001	0,507	0,044	0,059	0,013	0,364	0,045
Kadmij	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Korenine	6,700	0,809	7,710	0,113	5,735	0,284	4,993	0,059
Stebla	5,558	0,430	5,123	0,531	5,020	0,761	4,838	0,254
Zeleni listi	6,235	0,262	5,188	0,112	9,480	1,686	7,453	1,130
Senescenčni listi	13,548	0,652	12,820	0,895	13,410	1,098	16,865	0,279
Endosperm	1,553	0,112	1,668	0,121	1,420	0,088	1,295	0,033
Luske	1,505	0,113	1,568	0,095	1,230	0,054	1,130	0,080
Baker	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Korenine	15,245	2,267	15,880	1,134	11,898	1,161	10,898	0,252
Stebla	1,575	0,035	1,643	0,047	1,700	0,260	1,980	0,312
Zeleni listi	7,648	0,284	8,263	0,110	10,730	0,384	11,838	1,152
Senescenčni listi	4,443	0,202	4,425	0,482	3,838	0,401	5,498	1,340
Endosperm	8,793	0,133	9,053	0,242	9,855	0,297	9,168	0,395
Luske	6,053	0,138	6,280	0,156	7,043	0,079	6,853	0,240
Svinec	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Korenine	362,331	26,851	477,628	6,541	569,760	113,879	507,782	5,762
Stebla	16,434	0,482	16,206	0,589	45,072	0,433	39,031	5,017
Zeleni listi	6,441	0,046	5,716	0,317	23,749	1,928	21,631	0,430
Senescenčni listi	13,700	0,110	11,589	0,696	25,774	5,090	36,016	0,666
Endosperm	0,102	0,009	0,104	0,008	0,325	0,093	0,237	0,006
Luske	0,095	0,016	0,087	0,005	0,239	0,074	0,210	0,027

se nadaljuje

nadaljevanje priloge MM Masa različnih delov tatarske in navadne ajde, ki je rastla v tleh iz Mežice (g s.s.) in vsebnost selena, kadmija, bakra, svinca, cinka in arzena (mg/kg) (n=4)

	TAT Se0		TAT Se1		NAV Se0		NAV Se1	
Cink	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Korenine	151,803	11,453	140,090	0,113	167,425	29,155	135,113	2,411
Stebla	90,428	14,852	77,830	3,728	51,610	3,235	49,710	1,134
Zeleni listi	245,580	8,424	226,070	9,106	310,448	45,013	302,988	57,720
Senescenčni listi	362,378	4,707	330,775	10,310	300,585	13,072	347,203	30,642
Endosperm	81,653	2,349	85,138	10,264	62,333	4,177	56,640	2,492
Luske	55,985	2,099	55,960	5,531	29,063	1,439	26,433	1,835
Arzen	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Korenine	1,037	0,048	1,290	0,047	2,173	0,423	1,696	0,095
Stebla	0,106	0,023	0,092	0,004	0,054	0,013	0,057	0,001
Zeleni listi	0,118	0,015	0,101	0,027	0,072	0,013	0,088	0,006
Senescenčni listi	0,354	0,031	0,305	0,015	0,331	0,007	0,291	0,028
Moka	0,011	0,001	0,011	0,003	0,012	0,000	0,009	0,002
Luske	0,010	0,001	0,011	0,001	0,007	0,002	0,007	0,0004

PRILOGA NN

Masa različnih delov tatarske ajde, ki je bila tretirana s fermentacijskim ostankom (g s.s.) in vsebnost selena,
 kadmija in cinka (mg/kg) (n=8)

	NPK Se0		NPK Se1		FO Se0		FO Se1		FO + 10 x Zn, Cd, Se0		FO + 10 x Zn, Cd, Se1		FO + 100 x Zn, Cd, Se0		FO + 100 x Zn, Cd, Se1		FO + 1000 x Zn, Cd, Se0		FO + 1000 x Zn, Cd, Se1	
Mase	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Korenine	4,066	1,025	4,545	0,925	3,625	1,162	5,002	0,805	3,907	0,813	3,390	0,186	3,600	1,802	3,722	1,800	4,231	0,726	3,534	0,179
Stebla	14,773	4,002	14,242	1,981	15,174	2,370	12,167	0,733	12,256	1,831	13,023	2,245	12,866	2,167	13,638	1,745	11,167	1,439	12,435	1,695
Listi	30,908	2,515	31,365	0,631	27,790	1,644	29,934	1,639	27,334	0,786	29,450	0,560	27,785	1,186	28,036	1,550	29,983	1,060	28,739	0,497
Endosperm	7,973	2,306	7,506	2,170	9,896	2,335	8,148	1,627	8,262	1,206	9,633	0,728	7,249	1,404	7,727	2,156	10,864	0,397	10,344	1,024
Luske	3,194	1,040	2,644	0,758	2,951	0,665	2,562	0,708	2,683	0,646	3,027	0,431	2,261	0,529	2,382	0,720	3,592	0,404	3,287	0,364
Selen	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Korenine	0,133	0,017	0,322	0,064	0,119	0,014	0,275	0,044	0,102	0,017	0,310	0,026	0,082	0,018	0,287	0,166	0,096	0,014	0,247	0,015
Stebla	0,023	0,006	0,289	0,106	0,024	0,005	0,282	0,067	0,032	0,007	0,291	0,058	0,026	0,003	0,325	0,135	0,029	0,004	0,223	0,051
Listi	0,067	0,010	4,043	0,614	0,076	0,012	2,060	0,052	0,097	0,024	1,924	0,104	0,059	0,004	2,045	0,546	0,072	0,007	1,343	0,076
Endosperm	0,043	0,003	0,526	0,159	0,050	0,005	0,754	0,105	0,054	0,015	0,656	0,035	0,047	0,011	0,869	0,171	0,052	0,010	0,677	0,076
Luske	0,020	0,001	0,261	0,072	0,028	0,009	0,298	0,055	0,025	0,008	0,300	0,015	0,021	0,005	0,366	0,042	0,026	0,006	0,287	0,077
Kadmij	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Korenine	0,509	0,094	0,621	0,070	0,366	0,034	0,514	0,074	0,404	0,086	0,352	0,039	0,605	0,133	0,581	0,101	1,424	0,388	1,552	0,188
Stebla	0,591	0,117	0,727	0,103	0,427	0,039	0,579	0,107	0,446	0,075	0,433	0,101	0,465	0,104	0,488	0,093	0,751	0,149	1,038	0,072
Listi	1,202	0,126	1,397	0,139	0,730	0,161	1,006	0,122	0,772	0,101	1,440	0,238	0,593	0,033	1,067	0,258	2,215	0,263	2,291	0,253
Endosperm	0,088	0,013	0,074	0,002	0,070	0,006	0,062	0,005	0,073	0,011	0,055	0,004	0,076	0,016	0,076	0,010	0,159	0,010	0,152	0,018
Luske	0,080	0,017	0,067	0,003	0,061	0,008	0,055	0,003	0,065	0,007	0,056	0,005	0,071	0,018	0,078	0,019	0,188	0,009	0,185	0,023

se nadaljuje nadaljevanje priloge NN Masa različnih delov tatarske ajde, ki je bila tretirana s fermentacijskim ostankom (g s.s.) in vsebnost selena, kadmija in cinka (mg/kg) (n=8)

NPK Se0		NPK Se1		FO Se0		FO Se1		FO + 10 x Zn, Cd, Se0		FO + 10 x Zn, Cd, Se1		FO + 100 x Zn, Cd, Se0		FO + 100 x Zn, Cd, Se1		FO + 1000 x Zn, Cd, Se0		FO + 1000 x Zn, Cd, Se1		
Cink	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD		
Korenine	20,857	1,218	19,662	1,876	16,108	0,852	16,292	0,715	17,984	1,502	21,441	0,908	27,767	3,973	29,484	3,967	89,826	20,802	107,437	11,618
Steba	13,091	0,365	15,357	2,307	14,679	1,472	16,698	1,874	21,867	3,261	25,951	2,201	27,506	8,687	33,210	5,714	86,760	12,972	102,014	9,110
Listi	43,684	7,502	53,876	2,307	35,545	7,167	49,064	4,783	63,233	5,707	91,049	10,725	69,486	5,150	107,139	17,286	474,830	39,512	500,358	51,944
Endosperm	52,944	2,699	41,673	0,819	56,293	1,504	44,974	1,139	65,838	2,531	48,069	1,175	63,987	4,626	64,772	3,077	88,018	2,626	84,998	4,090
Luske	26,572	1,765	23,722	2,632	29,433	1,701	24,999	1,697	36,749	3,136	27,693	1,087	35,280	2,602	36,657	1,347	58,530	1,970	60,202	3,951