



UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Dominik KOBAL

**IZPOSTAVLJENOST LJUDI BAKRU ZARADI
UŽIVANJA HRANE PRIDELANE NA OBMOČJIH
S POVEČANIMI VSEBNOSTMI V TLEH**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij - 1. stopnja

Ljubljana, 2019

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Dominik KOBAL

**IZPOSTAVLJENOST LJUDI BAKRU ZARADI UŽIVANJA HRANE
PRIDELANE NA OBMOČJIH S POVEČANIMI VSEBNOSTMI V TLEH**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij - 1. stopnja

**HUMAN EXPOSURE TO COPPER FROM FOOD PRODUCED ON
AREAS WITH INCREASED LEVELS OF COPPER IN SOILS**

B. SC. THESIS
Academic Study Programmes

Ljubljana, 2019

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študijskega programa prve stopnje Kmetijstvo – agronomija. Delo je bilo opravljeno na Katedri za pedologijo in varstvo okolja.

Študijska komisija Oddelka za agronomijo je za mentorja diplomskega dela imenovala prof. dr. Heleno Grčman, za recenzenta doc. dr. Marka Zupana.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr. Metka HUDINA
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Član: prof. dr. Helena GRČMAN
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Član: doc. dr. Marko ZUPAN
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Datum zagovora: 13. 9. 2019

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Du1
- DK UDK 631.453:546.56:613.26(043.2)
- KG pedologija, kemična sestava tal, baker, dostopnost, prenos v rastline, vnos, zakonodaja
- AV KOBAL, Dominik
- SA GRČMAN, Helena (mentor)
- KZ SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
- ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Univerzitetni študijski program prve stopnje Kmetijstvo - agronomija
- LI 2019
- IN IZPOSTAVLJENOST LJUDI BAKRU ZARADI UŽIVANJA HRANE PRIDELANE NA OBMOČJIH S POVEČANIMI VSEBNOSTMI V TLEH
- TD Diplomsko delo (Univerzitetni študij - 1. stopnja)
- OP VI, 20 str., 15 pregl., 41 vir.
- IJ sl
- JI sl/en
- AI Baker (Cu) je pomemben esencialni element za rastline in človeka. Kljub temu je v prevelikih koncentracijah toksičen za živa bitja. V modernem kmetijstvu se izvaja najrazličnejše kmetijske prakse s katerimi se v okolje v tla vnaša preveč bakrovih spojin. Na svetu je vedno manj vode. Ta problem prisili kmete na sušnih območjih v uporabo industrijskih in urbanih odplak za namakanje. V intenzivnih kmetijskih pokrajinah uporabljajo gnojevko bogato s bakrovimi spojinami. Te se namreč dodajajo v krmo. Tradicionalna uporaba fitofarmaceutskih pripravkov na osnovi bakra predstavlja velikega onesnaževalca kmetijskih tal. Pripravke se uporablja predvsem za nadzor glivičnih in bakterijskih bolezni. Dostopnost bakra za rastline je pogojena s talnimi in okoljskimi lastnostmi. Baker se absorbira v rastline, saj je nujno potreben za normalen potek biokemijskih procesov. Ob nagnjenosti rastlin k pretirani absorpciji se v rastlinskih delih lahko začnejo akumulirati prevelike koncentracije bakra. Pomembno je nadzorovati koncentracije bakra v tleh in v užitnih delih rastlin, saj preko prehranjevalne verige prehaja tudi v človeka. Prevelike koncentracije bakra so lahko škodljive za človekovo zdravje. Z namenom zmanjšati nevarnosti za človekovo zdravje raziskovalne in državne institucije predpisujejo priporočene in toksične dnevne vnose bakra za človeka in mejne vrednosti za vsebnost bakra v tleh. Zaradi prevelikih koncentracij bakra v tleh je pridelava kmetijskih rastlin lahko onemogočena.

KEY WORDS DOCUMENTATION

- ND Du1
- DC UDC 631.453:546.56:613.26(043.2)
- CX pedology, soil chemical composition, copper, accessibility, plant transfer, intake, legislation
- AU KOBAL, Dominik
- AA GRČMAN Helena (supervisor)
- PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
- PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Agronomy, Academic Study Programme in Agriculture - Agronomy
- PY 2019
- TI HUMAN EXPOSURE TO COPPER FROM FOOD PRODUCED ON AREAS WITH INCREASED LEVELS OF COPPER IN SOILS
- DT B. Sc. Thesis (Academic Study Programmes)
- NO VI, 20 p., 15 tab., 41 ref.
- LA sl
- AL sl/en
- AB Copper (Cu) is an important essential element for plants and humans. Even so, in too high concentrations it is toxic to living organisms. In modern agriculture, a variety of agricultural practices are being implemented, which bring too much copper into the soil. There is less and less water in the world. This problem is forcing farmers in arid areas to use industrial and urban sewage for irrigation. In intensive agricultural landscapes, they use copper-rich slurry. These are added to the feed. The traditional use of copper-based plant protection products is a major contaminant of agricultural soils. These preparations are mainly used for the control of fungal and bacterial diseases. The availability of copper for plants is conditioned by soil and environmental characteristics. Copper is absorbed into plants as it is essential for the normal course of biochemical processes. With the tendency of plants to over-absorb, excessive concentrations of copper begin to accumulate in the plant parts. It is important to control copper concentrations in soil and in edible parts of plants, since it can enter the human body through food chain. Excessive copper concentrations can be detrimental to human health. In order to reduce human health hazards, research and state institutions shall prescribe recommended and toxic daily intakes of copper for humans and limit values for soil copper. Excessive concentrations of copper in soil limit the production of agricultural crops.

KAZALO VSEBINE

	Str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VI
1 UVOD	1
1.1 NAMEN IN POVOD DELA	1
2 VIRI BAKRA V TLEH	2
2.1 NARAVNI VIRI BAKRA	2
2.2 ANTROPOGENI VIRI BAKRA	2
2.2.1 Vnos z gnojili	2
2.2.2 Vnos z živalskimi iztrebki/ekskrementi in kanalizacijskim muljem	3
2.2.3 Vnos bakra z namakanjem z odpadno vodo	3
2.2.4 Vnos bakra s fitofarmaceutskimi sredstvi	3
3 DOSTOPNOST BAKRA	4
3.1 VEZAVA BAKRA V TLEH IN VPLIV LASTNOSTI TAL NA DOSTOPNOST BAKRA	4
4 FIZIOLOGIJA SPREJEMA BAKRA V RASTLINE	5
5 AKUMULACIJA BAKRA V RAZLIČNIH KMETIJSKIH RASTLINAH	6
5.1 BOKALUMULACIJSKI FAKTOR (BAF)	6
5.2 PRIMERI NEKATERIH RAZISKAV PRENOSA BAKRA V KMETIJSKE PRIDELKE	6
5.3 PRIMERJAVA POSAMEZNIH KMETIJSKIH RASTLIN IZ RAZLIČNIH RAZISKAV	11
6 VNOS BAKRA V ČLOVEKA	12
6.1 IZRAČUN DNEVNEGA VNOSA (DAILY INTAKE OF METALS-DIM)	12
6.2 IZRAČUN INDEKSA ZA NEVARNOST ZDRAVJA	12
6.3 PRIPOROČILA IN TOKSIČNE VREDNOSTI BAKRA ZA ČLOVEKA	13
7 ZAKONODAJA O VSEBNOSTIH BAKRA V TLEH	15
7.1 DOVOLJENE KONCENTRACIJE BAKRA V KMETIJSKIH TLEH RAZLIČNIH EVROPSKIH DRŽAV.	16
8 ZAKLJUČEK	17
9 VIRI	17

KAZALO PREGLEDNIC

	Str.
Preglednica 1: Lastnosti tal v poskusu iz Maroka (Chaoua in sod., 2013)	6
Preglednica 2: Izmerjene koncentracije Cu (mg/kg) v različnih delih kmetijskih rastlin (Chaoua in sod., 2013)	6
Preglednica 3: Lastnosti tal in vsebnost bakra v tleh ter kmetijskih rastlinah (Roboredo in sod., 2019).....	7
Preglednica 4: Koncentracije bakra v tleh podane z razponi in srednjimi vrednostmi (Mahmood in Malik, 2013)	8
Preglednica 5: Koncentracija bakra v kmetijskih pridelkih podana z razponi in srednjimi vrednostmi (Mahmood in Malik, 2013).	9
Preglednica 6: Lastnosti tal v poskusu (Ray in sod., 2017). Podane so srednje vrednosti in razpon. Oznake (**) pomenijo, da so razlike med srednjima vrednostma pomembne pri stopnji verjetnost 5%.....	9
Preglednica 7: Izmerjene koncentracije bakra v tleh podane z razponi in srednjimi vrednostmi (Ray in sod., 2017).....	10
Preglednica 8: Koncentracija bakra v vzorčenih rastlinah (Ray in sod., 2017)	10
Preglednica 9: Lastnosti tal in koncentracije bakra v tleh podane z srednjo vrednostjo in standardnimi odkloni (Khan in sod., 2010).....	10
Preglednica 10: Koncentracija bakra v rastlinah podana s srednjimi vrednostmi in standardnimi odkloni (Khan in sod., 2010).....	11
Preglednica 11: Povprečne vrednosti priporočenega dnevnega vnosa bakra s prehrano v državah EU (Scientific ..., 2015).....	13
Preglednica 12: Maksimalni dovoljeni vnosi bakra (Tolerable ..., 2006)	14
Preglednica 13: Maksimalni dnevni odmerki bakra za človeka v Avstraliji in Novi Zelandiji (NHMRC, 2006).....	14
Preglednica 14: Priporočen dnevni vnos Cu (mg/dan) v ZDA (Institute of Medicine ..., 2001, cit po Copper ..., 2019).....	15
Preglednica 15: Maksimalen dnevni vnos Cu (mg/dan) v ZDA (Institute of Medicine ..., 1998, cit po Copper ..., 2019).....	15

1 UVOD

Baker je zaradi intenzivne kmetijske pridelave pomembno onesnažilo v kmetijskih tleh, ki lahko prehaja tudi v rastline in posledično v prehranjevalno verigo. Eden od pomembnih antropogenih virov bakra je intenzivno kmetijstvo, saj se baker vnaša v tla z različnimi agrotehničnimi ukrepi. Največ ga vnesemo z intenzivnim škropljenjem s fungicidnimi pripravki na osnovi bakra, ki se intenzivno uporabljajo predvsem v sadjarstvu in vinogradništvu, izjema pa niso niti druge kmetijske panoge, predvsem ekološko kmetijstvo. Velik problem lahko predstavljajo tudi živalski ekskrementi, predvsem gnojevka iz hlevov z intenzivno rejo, kjer dodajajo bakrove soli kot pospeševalce rasti in presnove. Ker se v celoti ne porabijo, jih veliko ostane v živalskih izločkih, ki jih z gnojenjem vnašamo v kmetijska tla (Bonazzi, 1994, cit. po Mantovi in sod., 2002). V predelih sveta s pomanjkanjem vode lahko vir bakra predstavlja tudi oporečna odpadna voda, ki je lahko močno onesnažena s težkimi kovinami (Hajjami in sod., 2013). Velikokrat so to države z nizkim življenjskim standardom in neurejeno zakonodajo oziroma nimajo nadzora nad izpusti škodljivih snovi. V Evropi so koncentracije bakra v tleh povečane predvsem zaradi intenzivne uporabe fitofarmaceutskih sredstev na osnovi bakra ali gnojenja z živalskimi ekskrementi. Zaradi toksičnih učinkov bakra v kmetijskih tleh za organizme in možnosti prehajanja v prehranjevalno verigo so mnoge države z zakonodajo omejile primernost tal za kmetijstvo z vidika vsebnosti bakra. V razvitih državah so zakonodaje na področju onesnaženja tal bolj izpopolnjene in strožje. V svoji diplomski nalogi sem pregledal zakonodaje držav EU na področju bakra v kmetijskih tleh. Osredotočil sem se na problematiko dostopnosti bakra v tleh za različne kmetijske rastline. Pripravil sem pregled objavljenih raziskav na področju prehajanja bakra iz tal v različne vrste kmetijskih rastlin ter akumulacijo v užitnih delih. Pregledal sem dokumente EFSA in znanstvene članke, ki obravnavajo toksičnost bakra za človeka in vnose bakra v človeka s hrano. Baker je pomemben mikroelement za rastline in človeka, saj pomembno vpliva na delovanje encimov. Kot poroča večina raziskovalnih institucij je največji dovoljen dnevni vnos bakra približno 10 mg/dan za povprečnega človeka. Sicer ima vsaka država posebej lastne priporočene vrednosti, ki se lahko razlikujejo tudi zaradi različnih lastnosti kmetijskih tal.

1.1 NAMEN IN POVOD DELA

Zdravje človeka in ostalih živih bitij je pomembno. Tega se moramo zavedati in okolje ohraniti v čim boljšem stanju. Ob prevelikih koncentracijah v okolju je tudi baker lahko toksično onesnažilo za ljudi. Ljudje bakrove spojine uporabljajo že nekaj stoletij. Številne države so postavile mejne vrednosti za vsebnost bakra v tleh, med njimi tudi Slovenija, medtem ko zakonodaje za baker v živilih ni niti v Sloveniji niti na nivoju evropskih držav. V Sloveniji so v sedanjih Uredbi o mejni, opozorilni in kritični emisijski vrednosti nevarnih snovi v tleh (Uredba ..., 1996) za Cu v tleh postavljene tri vrednosti ne glede na rabo tal. V pripravi je nova uredba, ki bi opredeljevala standarde kakovosti za različne rabe (kmetijska raba, otroška igrišča, urbano okolje...), za kar bi bilo potrebno poznati prenos Cu iz tal v kmetijske rastline. Glavni cilj tega diplomskega dela je predstaviti izvor bakra v tleh, njegov prenos po rastlinah in posledično nevarnost za zdravje človeka z uživanjem takšnih pridelkov.

2 VIRI BAKRA V TLEH

Onesnaženje tal z bakrom se raziskuje že več desetletij in danes je na voljo veliko podatkov o tej temi (Kabata-Pendias in Szteke, 2015). Koncentracija bakra v tleh je odvisna tako od naravnih dejavnikov (podnebje in geologija) kot antropogenih dejavnosti (Provenzano in sod., 2010). Akumulacija večjih količin bakra v tleh je v glavnem posledica človeškega delovanja. Antropogeni viri bakra v tleh so industrija (rudniki in talilnice), gnojila, fitofarmacevtska sredstva, kanalizacijski mulj, namakanje z onesnaženo vodo. Največja onesnaženja se pojavljajo okoli rudnikov in talilnic bakra (Tóth in sod., 2016).

2.1 NARAVNI VIRI BAKRA

V zemljini skorji se baker pojavlja v koncentracijah med 25 in 75 mg/kg. Glavni naravni vir so predvsem magmatske kamnine in ostale kamnine, ki preperevajo. V mafičnih magmatskih kovinah se pojavlja v koncentracijah do 120 mg/kg, v kisljih magmatskih kamninah je koncentracija 5- 30 mg/kg. V sedimentnih kamninah je vsebnost bakra manjša in njegova razporeditev je naslednja: skrilavci 40-60 mg/kg, peščenjaki 2-30 mg/kg in apnenci 2-10 mg/kg (Kabata-Pendias in Szteke, 2015).

Baker se pojavlja večinoma v oksidacijskemu številu +2, redkeje v +1. Zaradi takih lastnosti ima močno afiniteto za vezavo z žveplom (S) in zato z njim tvori minerale. Mednje spada npr. kovelit (CuS). Med preperevanjem bakrovih sulfidov se baker vgrajuje v karbonatne in oksidne minerale med katere spadajo tenorit (CuO), malahit ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})$), azurit $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, in drugi. Med druge mineralne nosilce bakra lahko štejemo še sfalerit, pirit, magnetit in galenit, kjer se Cu pojavlja kot primes. V sedimentnih depozitih se lahko pojavlja kot samostojni baker, a se kot tak hitro veže na manganove ali aluminijeve okside (Kabata-Pendias in Szteke, 2015).

2.2 ANTROPOGENI VIRI BAKRA

So tisti vnosi bakra za katere je odgovoren človek. Poleg lokalno omejenih območij okoli rudnikov in talilnic bakra, so za kmetijska tla zelo pomembni viri bakra zaradi različnih agrotehničnih ukrepov in kmetijskih praks. Onesnaženje tal s težkimi kovinami je zaradi biološke nerazgradljivosti in dolge razpolovne dobe dolgotrajno (Radwan in Salama, 2006).

2.2.1 Vnos z gnojili

Kmetijska tla se v vedno večji meri obdelujejo intenzivno. Za povečanje hektarskih donosov se intenzivno uporablja raznovrstna gnojila (Milinović in sod., 2008). Bakrova gnojila so dostopna v mineralnih in organskih oblikah. Lahko se vdelajo v tla, ali pa se jih nanaša kot foliarno gnojilo (Schulte in Kelling, 2004). Mineralna gnojila vsebujejo težke kovine, katerih delež je v različnih N-P-K gnojilih drugačen. Nanj vpliva razmerje makrohranil (N:P:K) in tudi poreklo gnojila (Milinović in sod., 2008). Gimeno-Garcia in sod. (1996) so pokazali, da v tla največ težkih kovin vnesemo s superfosfatom.

2.2.2 Vnos z živalskimi iztrebki/ekskrementi in kanalizacijskim muljem

Gnojevka in kanalizacijski mulj imata lahko veliko vsebnost bakrovih spojin. Velika koncentracija bakra v živalskih iztrebkih je posledica dodajanja bakrovih soli v prehranske obroke prašičev. Poleg bakra se dodajajo tudi cinkove in železove soli. Dodatek teh soli povzroči boljši izkoristek krme. Izboljša se tudi zdravstveno stanje živali. V prašičjereji se z iztrebki izloči 72-80 % zaužitega bakra (Bonazzi, 1994, cit. po Mantovi in sod., 2002). Podobno velja tudi za iztrebke piščancev iz intenzivne reje, kjer prav tako dodajajo bakrove soli v prehrano, zaradi boljšega izkoristka krme (Miller in sod., 1986).

Pogosta aplikacija prašičje gnojevke ali kanalizacijskega mulja z veliko vsebnostjo bakra lahko vodita do prekomernih koncentracij Cu v tleh (Schulte in Kelling, 2004). Vsebnost bakra v prašičji gnojevki je lahko 10-40- krat večja kot v tleh. V kmetijskih kompleksih, kjer je intenzivnost živinoreje in s tem povezanih kmetijskih praks velika, je vnos kovin v tla z živalskimi iztrebki velik. Uporabljajo gnojnico, gnojevko, gnoj v trdnem stanju, kompost ali blato iz čistilnih naprav v katerem so koncentrirane kovine (Weber, 1981, cit. po Mantovi in sod., 2002).

2.2.3 Vnos bakra z namakanjem z odpadno vodo

V zadnjem času je v kmetijstvu ponovna uporaba prečiščenih odpadnih voda (kanalizacijske in industrijske odplake) postala zelo široko razširjena praksa, predvsem v regijah s tradicionalnim pomanjkanjem vode (Hajjami in sod., 2013). Takšni vodni viri vsebujejo velike količine koristnih hranil (fosfor, kalij organska snov) in lahko tudi potencialno toksična onesnažila. Dolgoročna uporaba industrijskih in mestnih odpadnih voda za namakanje lahko vodi do akumulacije bakra v kmetijskih tleh in posledično v kmetijskih pridelkih (Singh in sod., 2010).

2.2.4 Vnos bakra s fitofarmaceutskimi sredstvi

Eden od glavnih antropogenih virov bakra so fungicidi in ostali pripravki na osnovi bakra. Ti se v kmetijstvu uporabljajo za omejevanje glivičnih in bakterijskih bolezni predvsem v vinogradih in sadovnjakih ter v manjši meri v poljedelstvu, predvsem v ekološki pridelavi. Pri nanašanju teh sredstev se baker vnaša v zgornje sloje tal in se tam kopiči (Ribolzi in sod., 2002, cit. po Vavoulidou in sod., 2011; Joannon in sod., 2001. cit po Vavoulidou in sod., 2011). Glavni vzrok za akumuliranje bakra v preteklosti je bila pretirana uporaba bordojske mešanice (($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$) za zatiranje glivičnih bolezni na krompirju, fižolu in v trajnih nasadih. Tako stanje lahko traja več let, saj je baker slabo topen, se dobro veže na talne delce in v tleh ostaja dolgo časa. Prevelike koncentracije bakra v tleh zmanjšajo kaljivost semen, rast zelenih delov in dostopnost železa (Schulte in Kelling, 2004).

Pred uvedbo organskih fungicidov v petdesetih letih so v srednji Evropi porabili od 130-160 kg/ha bakrovega sulfata na leto. S tem so v povprečju vnesli od 40-80 kg Cu/ha letno (Kunisch in Hurle, 1984, cit. po Vavoulidou in sod., 2011). Zaradi tradicionalne uporabe v kmetijstvu so v EU še vedno dovoljeni fungicidi z bakrom v obliki bakrovega hidroksida, bakrovega oksiklorida, bakrovega sulfata in bakrovega oksida (Council ..., 1991). Uredba EU dovoljuje uporabo do 8 kg Cu/ha letno. Bolje je, če vnosi ne presegajo 6 kg bakra /ha letno

(Commission ..., 2002). V Sloveniji je z uredbo dovoljen letni vnos 3 kg Cu/ha (Uredba o mejnih ..., 1996).

3 DOSTOPNOST BAKRA

3.1 VEZAVA BAKRA V TLEH IN VPLIV LASTNOSTI TAL NA DOSTOPNOST BAKRA

Povprečna vsebnost bakra v svetovnih tleh znaša 14 mg/kg, običajno navajajo območje od 14-110 mg/kg. V evropskih tleh so koncentracije med 5 in 50 mg/kg. Vsebnost bakra je povezana tudi s teksturo tal. Največja vsebnost je v ilovnatih tleh z veliko glin (7-140 mg/kg), najmanjša v peščenih tleh (7-30 mg/kg) (Kabata Pendias in Szteke, 2015).

Vsebnost bakra v tleh je v večini primerov največja v zgornjem nekaj cm debelem sloju tal. Razloga sta bioakumulacija in antropogen vnos bakra. Baker se zaradi odlične sorpcije na organsko snov, glinene minerale, Mn-Fe hidrokside in karbonate lahko pojavlja tudi v nižjih slojih tal. Goethit ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$) ima močno afiniteto za sorpcijo bakra. Na ta pojav vplivajo tudi organske kisline. Prisotnost sulfatnih in fosfatnih spojin lahko poveča možnost za vezavo bakra na aluminijeve in železove okside. V karbonatnih tleh je obarjanje CuCO_3 glavni proces, ki vpliva na aktivnost bakra. Substitucija bakra in kalcija v kalcitih apnenčastih tal ali obarjanje lahko vpliva na zmanjšano mobilnost bakra. Povečane vsebnosti bakra se lahko pojavijo tudi v nekaterih histosolih, to so tla z veliko organske snovi, ki ima tudi veliko afiniteto za vezavo bakra (Kabata-Pendias in Szteke, 2015).

Baker se v talni raztopini večinoma pojavlja kot hidratiziran kation $\text{Cu(H}_2\text{O)}_6^{2+}$. Ta se lahko lažje veže na mineralne in organske komponente tal (npr. organska snov in glineni minerali). Mobilnost bakra v tleh je pogojena s pH tal in vrsto bakrovih spojin. Nekatere vrste so v tleh mobilne pri alkalnem pH (Cu(OH)_3^- , $\text{Cu(CO}_3)_4^{2-}$, ...), druge pri kislem pH (CuO , Cu^{2+} , ...). Vse te oblike bakra v tleh se pojavijo v talni raztopini (Kabata-Pendias in Szteke, 2015).

Dostopnost in sprejem težkih kovin iz tal ter kopičenje v rastlinah sta odvisna od številnih dejavnikov. To so temperatura, vlaga, organska snov, pH in razpoložljivost hranil (Rupa in sod., 2003). Velik vpliv na mobilnost bakra ima tudi tekstura tal. Večji kot je delež glin več je vezanega bakra (Kabata-Pendias in Szteke, 2015).

Dostopnost bakra je večinoma najbolj odvisna od molekulske mase bakrovih kompleksov in njihove količine v tleh. Molekule z manjšo molekulsko maso dostopnejše. Takšne molekule vsebuje odpadna voda. Ob namakanju je rastlinam dostopnih več bakrovih spojin. Dostopnost bakra je zmanjšana tudi ob prisotnosti železo aluminijevih koloidov (Kabata-Pendias in Szteke, 2015).

Razpoložljivost bakra se zmanjšuje z večjo vsebnostjo organske snovi v tleh. Organska snov veže baker bolje kot katera druga mikrohranila v tleh (Schulte in Kelling, 2004). Ta vezava ne zmanjšuje samo vezave bakra na mineralne delce in izpiranje, temveč zmanjša tudi količino bakra, ki je razpoložljiv za rastline. V tleh z veliko vsebnostjo organske snovi lahko pride celo do pomanjkanja bakra rastlinam, ker ga je večina vezanega na organsko snov (Schulte in Kelling, 2004). Namakanje z odpadnimi vodami poveča vsebnost ogljika v tleh. To lahko

vodi do povečanja organskih molekul z nizko molekulsko maso. Te služijo kot prenašalci mikrohranil in nanje se lahko vežejo tudi težke kovine in s tem se poveča njihova dostopnost za rastline (Chen in Aviad, 1990).

Kemijska reakcija tal (pH) je tudi pomemben dejavnik, ki vpliva na dostopnost in premeščanje bakra. Njegova mobilnost se zmanjšuje s povečanjem pH vrednosti. To se zgodi zaradi obarjanja hidrooksidov, karbonatov ali tvorbe netopnih organskih kompleksov (Smith in Giller, 1992). Povečanje vrednosti pH tal z apnenjem povečuje vezavo bakra na glinene minerale in organsko snov. S tem se zmanjša dostopnost rastlinam razpoložljivega bakra v tleh (Schulte in Kelling, 2004). Najslabša topnost kationov in anionov je v območju nevtralnega in rahlo alkalnega (Kabata-Pendias in Szteke, 2015).

Povečana elektroprevodnost tal (več ionov soli v talni raztopini) poveča topnost težkih kovin v tleh. S tem se poveča koncentracija težkih kovin v talni raztopini in posledično jih je več na voljo za absorpcijo v rastline (Ram in sod., 2006).

4 FIZIOLOGIJA SPREJEMA BAKRA V RASTLINE

Baker je ena izmed težkih kovin, ki jo lahko najdemo na površini in v tkivih užitnih delov rastlin. Veliko se ga akumulira v listih rastlin, ki rastejo na močno onesnaženih tleh. Depoziti kovin se lahko absorbirajo v rastline tudi direktno preko listov (Al Jassir in sod., 2005). Koncentracije bakra v rastlinah so različne glede na vrsto rastline. Gre namreč za različno sposobnost absorpcije bakra v korenine in njegovo premeščanje v nadzemne dele (Liao, 2000). Prezem težkih kovin je največkrat preko korenin in tudi listov, prevladujoč je sprejem preko korenin (Swartjes in sod., 2007, cit. po Rehman in sod., 2018).

Obstajajo različni vzorci privzema kovin povezani z različnimi mehanizmi tolerance kovin na celotnem nivoju rastline: izključevanje, indikacija in hiperakumulacija so bile navedene, kot tri osnovne strategije privzemanja kovin iz substrata (Baker, 1981, cit. po Liao, 2002).

Baker je redoks aktiven element, ki ima pomembno vlogo pri fotosintezi, dihanju, ogljikovem in dušikovem metabolizmu in tudi pri zaščiti rastline pred oksidativnim stresom. Podobno kot železo tvori zelo stabilne komplekse in sodeluje pri reakcijah transporta elektronov. Divalentni Cu se lahko zlahka reducira do monovalentnega, ki je nestabilen. Največ funkcij bakra kot hranila je povezanih z encimatsko vezanim bakrom, ki katalizira redoks reakcije. Taki encimi neposredno reagirajo s kisikom. Ima visoko afiniteto za vezavo s peptidi in sulfatno skupino in tako posledično tudi z beljakovinami bogatimi s cisteinom. Podobno dobro se veže tudi na karboksilne in fenolne skupine. Iz tega izhaja dejstvo, da je večina bakra prisotnega v rastlini vezanega v različne komplekse in da je koncentracija prostih oblik/kationov bakra v citoplazmi izjemno majhna. Znotraj skupine beljakovin, ki transportirajo baker (COPT), je COPT₁ tisti, ki posreduje baker v celice, ostali proteini naj bi vplivali na intracelularni transport. Zn/Fe permeaze (ZIPs) naj bi bile poleg P_{1B} tipa ATP-aze (HMA) tudi vpletene v transport divalentnega bakrovega kationa (Cu²⁺). ATP-aze (HMA) tipa P_{1B} so transportne molekule na membranah organelov in citoplazme, ki so izbirne za obe obliki bakrovega kationa. Yellow stripe Like (YSL) prenašalci uravnavajo Cu²⁺ transport nikotiamina na celični membrani. Tudi chaperoni imajo vpliv na celično homeostazo za baker (Marschner, 2012).

5 AKUMULACIJA BAKRA V RAZLIČNIH KMETIJSKIH RASTLINAH

Težke kovine se v večini primerov ne nalagajo v reproduktivnih organih, ampak se pogosteje akumulirajo v podzemnih delih, predvsem v koreninah. Zato je za izračun vnosa Cu v človeka s hrano pomembno katere dele rastline uživamo (Vernik in Vrščaj, 2014). Bioakumulacija težkih kovin v užitnih delih je pomemben vir onesnažil v človekovi prehranjevalni verigi, ker kmetijske rastline absorbirajo kovine iz tal, zraka in vode (Hector in sod., 2011).

5.1 BOKALUMULACIJSKI FAKTOR (BAF)

Sposobnost rastlin za privzem kovin iz tal lahko izražamo kot bioakumulacijski faktor (BAF), ki upošteva koncentracijo kovine v proučevanjem rastlinskem delu (npr. užitni del, list,..) in koncentracijo kovine v tleh (Roboredo in sod., 2018). V nekaterih raziskavah (Chaoua in sod., 2013) so ga poimenovali biokoncentracijski faktor in so ga izračunali kot razmerje med koncentracijo kovine v užitnih delih kmetijskih rastlin (C_{rastlina}) in med koncentracijo kovin v tleh (C_{tla}). Formula za izračun bioakumulacijskega faktorja (Roboredo in sod., 2018).

$$\text{BAF} = C_{\text{rastlina}} / C_{\text{tla}} \quad \dots (1)$$

5.2 PRIMERI NEKATERIH RAZISKAV PRENOSA BAKRA V KMETIJSKE PRIDELKE

Študija (Chaoua in sod., 2013) je obravnavala privzem težkih kovin v različne dele rastlin (v liste, korenine, plodove in semena). V raziskavi so bile obravnavane različne rastline, od katerih so za človeško prehrano pomembne tri: bob, oves in navadna pšenica. Lastnosti tal so prikazane v preglednici 1.

Preglednica 1: Lastnosti tal v poskusu iz Maroka (Chaoua in sod., 2013)

pH	7,81 ± 0,221
Ece (μS/cm)	2,21 ± 0,122
C org (%)	4,87 ± 2,437
Organska snov (%)	8,40 ± 4,202
Cu (mg/kg)	17,70 ± 5,285

Preglednica 2: Izmerjene koncentracije Cu (mg/kg) v različnih delih kmetijskih rastlin (Chaoua in sod., 2013)

Rastlinski del	Bob	Oves	Navadna pšenica
korenine	7,045 ± 0,18	8,505 ± 0,78	5,755 ± 1,87
listi	5,825 ± 2,38	6,865 ± 0,15	2,375 ± 0,09
strok	2,905 ± 0,05		
semena	5,39 ± 1,15		3,925 ± 1,98

Rezultati so pokazali, da je izmed preučevanih rastlin največ bakra skupno privzel bob. V primeru vseh rastlin se je največ bakra akumuliralo v koreninah, saj preko njih prehaja v rastlino. Največ se ga je akumuliralo v koreninah ovsca in sicer 8,505±0,78 mg/kg. Najmanj bakra se je akumuliralo v koreninah pšenice (5,755±1,87mg/kg) (Chaoua in sod., 2013).

V raziskavi na Portugalskem so Roboredo in sod. (2019) obravnavali vsebnost bakra v užitnih delih poljščin na devetih lokacijah, kjer že daljše obdobje intenzivno škropijo z bakrovimi pripravki in uporabljajo mineralna gnojila. Vzorce tal so odvzeli na dveh globinah in sicer na globini 0-10 cm in 10-20 cm. Koncentracije Cu v tleh v zgornjih 10 cm so bile v večini vzorcev večje, kot na spodnjih globinah. Razpon vsebnosti v zgornjem sloju je bil od $9,0 \pm 3,5$ do $71,6 \pm 6,7$ mg/kg. V spodnjem delu tal je bil razpon vsebnosti bakra od $2,0 \pm 0,1$ do $38,5 \pm 5,9$ mg/kg. V povprečju je bil izmerjen pH v vseh vzorcih nevtralen do alkalen. Najmanjša izmerjena vrednost je bila 7,4, največja pa 9,0. Izmerjene vrednosti elektroprevodnosti so bile med 36 in 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Vsebnost organske snovi je bila v razponu od 0,3 do 3,9 % in se je razlikovala od parcele do parcele. Po FAO klasifikaciji so bila tla peščene teksture. V preglednici 3 so predstavljeni vsi podatki o lastnostih tal na posameznih območjih in povprečne vsebnosti bakra v rastlinah ter bioakumulacijski faktorji. Vsi prikazani podatki so združeni za obe globini vzorčenja.

Preglednica 3: Lastnosti tal in vsebnost bakra v tleh ter kmetijskih rastlinah (Roboredo in sod., 2019)

Rastlina	Št. Parcele	% OS	pH	ECe ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	eh	Cu (mg/kg)	Vsebnost bakra v gojeni rastlini(mg/kg)	BAF
Buča	1	2,9	7,6-7,8	605-975	205,5-243,4	14,40	$44,1 \pm 5,1$	3
Repa	2	1,6-2,9	8,4-8,6	275-329	194,4-160,4	19,4	$5,2 \pm 0,1$	0,27
Navadni toliščak	3	1,0-1,8	8,2-8,4	204-348	157,6-189,7	18,6	$16,2 \pm 5,5$	0,87
Navadni toliščak	4	2,1-3,9	8,4-8,7	57-95	148,7-238,7	36	$28,5 \pm 5,4$	0,79
Zelje	5	2,0-2,6	7,4-7,6	1861-2000	184,1-205,7	24	$13 \pm 6,3$	0,54
Zelje	6	1,8-4,1	8,3-8,4	442-490	170,4-261,1	20,7	$9,3 \pm 2,2$	0,45
Čebula	7	1,4-1,6	8,2-8,5	102-134	193,6-203,7	17,1	$10,8 \pm 1,1$	0,63
Zelje	7	1,4-1,6	8,2-8,5	102-134	193,6-203,7	17,1	$6,3 \pm 0,1$	0,37
Zelje	8	1,9-2,1	8,0-8,1	437-446	195,6-200,8	37,4	$7,2 \pm 0,3$	0,19
Krompir	9	0,3-0,7	8,6-8,7	132-133	150,6-195,1	54,6	$11,4 \pm 2,1$	0,21
Špinača	9	0,3-0,7	8,6-8,7	132-133	150,6-195,1	54,6	$11,2 \pm 3,8$	0,2
Solata	9	0,3-0,7	8,6-8,7	132-133	150,6-195,1	54,6	$8,7 \pm 1,8$	0,16

Največja povprečna koncentracija Cu v tleh je bila izmerjena na lokaciji št. 9, z vsebnostjo bakra 54,6 mg/kg. Kljub večjim koncentracijam rastline niso akumulirale velikih količin bakra. Vzrok temu je verjetno pH, ki je bil zelo alkalen (med 8,6 in 8,7) in izmerjen z ekstrakcijo vode. Vemo namreč, da višja pH vrednost zmanjša dostopnost bakra. Poskus je pokazal, da se je največ bakra akumuliralo v užitnih delih buč, čeprav je bila tam koncentracija bakra najnižja. Koncentracija bakra v plodovih buče je bila $44,1 \pm 5,1$ mg/kg. Najmanjšo vsebnost bakra so izmerili v rastlinah zelja, ki je uspevalo na območju št.7, kjer je bila povprečna koncentracija Cu v tleh 17,1 mg/kg. Vsebnost bakra v zelju je znašala $6,3 \pm 0,1$ mg/kg. Za primerjavo je zelje na območju št. 5 akumuliralo še enkrat toliko bakra kot na območju št. 7, kjer je bila koncentracija Cu v tleh 24 mg/kg. Koncentracija Cu je bila $13 \pm 6,3$ mg/kg. Vzrok temu je tudi nižji pH tal na tem območju in večja elektroprevodnost tal, ki je bila med 1861 in 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Čebula vzorčena na polju 7 je kljub najmanjši vrednosti pH,

nizki elektroprevodnosti in eni izmed večjih vsebnosti organske snovi v vzorcu akumulirala veliko bakra. Koncentracija je bila $10,8 \pm 1,1$ mg/kg. Izračunani bioakumulatorski faktorji so bili v razponu od 0,16 do 3,0. Največji bioakumulatorski faktor je bil izračunan za plodove buč. Najmanjši bioakumulatorski faktor je bil izračunan pri vzorcih solate (Roboredo in sod., 2019).

Mantovi in sod. (2002) so proučevali privzem bakra v koruzo in sladkorno peso iz tal, kjer so kot gnojilo aplicirali prašičjo gnojevko iz intenzivne reje. Vzorce tal so jemali na globini 0-15 cm. Obrečna tla (Fluvisol) so bila po tekstur glinasta ilovica (39 % glin, 50 % melja in 11 % peska) pH vrednost tal izmerjena v vodi je bila alkalna, v razponu med 7,6 in 8,3. Vsebnost bakra v vzorcih tal je variirala med 50 in 220 mg/kg.

Vsebnost bakra in drugih težkih kovin so določali v suhi snovi užitnih delov rastlin, Vsebnost bakra je bila manjša v tkivih koruze, kjer je bila v razponu od 1,2 do 2,3 mg/kg. V korenu sladkorne pese je bila izmerjena koncentracija bakra v razponu od 1,5 do 6 mg/kg. Bioakumulacijski faktor je bil večji pri korenih sladkorne pese. Ugotovili so, da ni korelacije med stopnjo gnojenja in vsebnostjo bakra v rastlinah (Mantovi in sod., 2002).

V raziskavi sta Mahmood in Malik (2013) proučevala vpliv namakanja z industrijskimi odplakami na lastnosti tal in izvajala meritve vsebnosti bakra v kmetijskih tleh in v rastlinah. Vzorci tal so bili v več kot 50 % srednje težke teksture. V raziskavo sta vključila tri območja. Dve od teh sta bili namakani z odplakami iz talilnice ena pa z neoporečno vodo. Koncentracija bakra v tleh namakanih z industrijskimi odplakami je bila približno dvakrat večja kot v tleh namakanih z neonesnaženo vodo. Podatki v preglednici 4 prikazujejo razpona med najmanjšo in največjo vsebnostjo bakra v opazovanih talnih vzorcih in tudi srednje vrednosti.

Preglednica 4: Koncentracije bakra v tleh podane z razponi in srednjimi vrednostmi (Mahmood in Malik, 2013)

Namakalna substanca	Vsebnosti bakra v tleh (mg/kg)	
	Razpon (min-max)	Srednja vrednost
Odpadna voda	8,38 – 21,40	$15,38 \pm 6,55$
Čista voda	3,39 – 6,34	$7,40 \pm 4,54$

V preglednici 5 so podani podatki o raziskovanih kmetijskih rastlinah in vsebnostih bakra v njihovih užitnih delih.

Preglednica 5: Koncentracija bakra v kmetijskih pridelkih podana z razponi in srednjimi vrednostmi (Mahmood in Malik, 2013)

Kmetijske rastline	Cu (mg/kg) ob namakanju z odpadno vodo (Srednja vrednost in razpon)	Cu ob namakanju z neoporečno vodo (mg/kg) (Srednja vrednost in razpon)
Krompir	4,16 ± 2,7 (1,09–6,12)	1,3 ± 0,74 (0,80–2,3)
Zelje	4,92 ± 3,11 (1,63–7,84)	0,89 ± 0,35 (0,56–1,45)
Cvetača	4,49 ± 2,1 (2,1–6,09)	0,74 ± 0,77 (0,12–1,87)
Repa	5,42–4,2 (1,84–10,17)	1,85 ± 1,54 (0,3–1,32)
Repa	4,90 ± 1,8 (2,87–6,5)	0,7 ± 0,34 (0,36–1,21)
Špinača	5,77 ± 4,6 (2,14–10,94)	0,44 ± 0,26 (0,26–0,83)
Pesa	4,1 ± 2,3 (1,9–6,49)	1,85 ± 1,39 (0,55–3,97)
Česen	4,70 ± 3,6 (1,17–8,35)	1,32 ± 0,82 (0,11–1,98)
Korenje	5,34 ± 3,84 (1,9–9,51)	0,87 ± 0,75 (0,36–1,09)
Koriander	4,95 ± 3,4 (1,57–4,94)	1,65 ± 1,1 (0,57–1,76)

Podatki o lastnostih tal (pH, tekstura,...) niso bili podani. Vsebnosti bakra v rastlinah je bila podana za vsa opazovana območja skupaj, kot povprečje. Razlika v vsebnosti bakra v rastlinah namakanih z vodo iz vodovoda in tistih namakanih z vodo iz industrijskega območja je pri večini poljščin očitna. Od rastlin namakanih z odpadno vodo je največ bakra akumulirala špinača, najmanj pa rastline pese. Pridelki namakani s čisto vodo so akumulirali manjše koncentracije bakra. Največ se ga je akumuliralo v užitnih delih repe (1,85±1,54 mg/kg) in pese (1,85 ± 1,39 mg/kg). Špinača je ob namakanju z neoporečno vodo imela najmanjšo izmerjeno vsebnost bakra. Vzrok temu je lahko sorta ali specifične talne lastnosti. Namakanje omogoča večjo dostopnost bakra saj se baker ne veže takoj na talne delce in posledično ga rastline lažje absorbirajo (Mahmood in Malik, 2013).

Ray in sod. (2017) so poskus izvajali v Indiji, natančneje na območju Dabarija v bližini mesta Udajpur. Na tem območju obratuje talilnica cinka. Odplake iz talilnice se izlivajo v bližnjo reko iz katere kmetje črpajo vodo za namakanje njiv. Vzorce tal so jemali na globini 0-15 cm in sicer na poljih namakanih z onesnaženo vodo in tudi tistih namakanih z vodo iz vodovoda. V preglednici 7 so podane lastnosti tal, v preglednici 8 koncentracije Cu v tleh in v preglednici 9 koncentracije Cu v vzorčenih rastlinah.

Preglednica 6: Lastnosti tal v poskusu (Ray in sod., 2017). Podane so srednje vrednosti in razpon. Oznake (**) pomenijo, da so razlike med srednjima vrednostma pomembne pri stopnji verjetnost 5%

Lastnost tal	Tla namakana z vodo iz reke razpon (srednja vrednost)	Tla namakana z vodo iz vodovoda razpon (srednja vrednost)
Glina(%)	16,7-28,8 (23,3)	19,2–25,5 (22,0)
Melj(%)	18,0–35,8 (27,6)**	13,4–20,5 (17,8)
Pesek(%)	39,1–62,6 (49,3)**	53,9–66,5 (60,2)
pH	6,85–9,00 (7,84)**	7,85–8,40 (8,15)
ECe (dS /m)	0,14–16,0 (1,12)**	0,17–0,57 (0,29)
Organski ogljik (%)	0,28–1,81 (0,77)**	0,41–0,74 (0,58)

Preglednica 7: Izmerjene koncentracije bakra v tleh podane z razponi in srednjimi vrednostmi (Ray in sod., 2017)

Lastnosti tal	Vsebnost bakra (mg/kg)-razpon(Srednja vrednost)
Območje 1. nam. z odplakami	8,49–358 (43,9)
Območje 2. nam. z odplakami	13,3–45,9 (23,6)
Namakanje z vodovodno vodo	12,5–29,6 (22,7)

Preglednica 8: Koncentracija bakra v vzorčenih rastlinah (Ray in sod., 2017)

Kmetijska rastlina	Vsebnost bakra v užitnih delih (mg/kg)	
	Namakanje z odplakami	Namakanje z čisto vodo
Koruza	4,80	4,6
Sirek	11,40	10,3
Zeleni fižol	10,9	/
Zemeljski oreh (arašid)	12,2	/

Za vse rastline niso bili podani podatki o koncentraciji bakra v užitnih delih rastlin gojenih na tleh namakanih z neonesnaženo vodo. Pri rastlinah s podatki za oba načina namakanja tal vidimo, da razlike v vsebnosti niso velike. Pri koruzi je razlika pri povprečjih približno 0,2 mg/kg s.s Sirek namakan z odplakami je akumuliral 11,4 mg/kg s.s. Največ bakra je na tleh namakanih z odplakami akumuliral zemeljski orešček (arašid). Najmanj Cu so izmerili v zrnih koruze, in sicer 4,80 mg/kg s.s. Namakanje z odpadno vodo omogoča boljše dostopnost težkih kovin za rastline, vendar pa ima na to vpliv še veliko drugih dejavnikov (Ray in sod., 2017).

Khan in sod. (2010) so izvajali meritve bakra v tleh in rastlinah na severu Pakistana. Območje ima zaradi geoloških lastnosti večje koncentracije bakra v tleh. Tla in kmetijske pridelke so vzorčili na petih območjih. Lastnosti tal so podane v preglednici 10, koncentracije bakra v rastlinah v preglednici 11.

Preglednica 9: Lastnosti tal in koncentracije bakra v tleh podane z srednjo vrednostjo in standardnimi odkloni (Khan in sod., 2010)

Lastnosti tal	Srednja vrednost za vse parcele	Različne parcele	Cu v tleh (mg/kg)
pH	7,44± 0,48	Konadas	147±37
OM(%)	3,10± 0,02	Dainyor	99±29
Glina(%)	0,79± 0,45	Nagirl	55±36
Melj(%)	16,35± 5,82	Jageer baseen	72±38
Fini pesek(%)	38,75± 5,75	Naltar	71±33
Grobi pesek(%)	44,10 ± 10,63		

Koncentracije Cu v kmetijskih rastlinah so podali s srednjimi vrednostmi in standardnimi odkloni za vse vzorce skupaj.

Preglednica 10: Koncentracija bakra v rastlinah podana s srednjimi vrednostmi in standardnimi odkloni (Khan in sod., 2010)

	Koncentracija Cu (mg/kg)
Gorčica	17 ± 9
Špinača	11 ± 1,1
Radič	48 ± 21
Cvetača	17 ± 1,7
Zelena solata	24 ± 15

Največ bakra se je akumuliralo v listih radiča, najmanj v špinači. Pri obeh vrstah je užiten del list. Cvetača in gorčica sta imeli podobno srednjo vrednost, ampak je imela slednja veliko večji standardni odklon. To pomeni, da je rastla na tleh z zelo različnimi talnimi lastnostmi in ob večji koncentraciji bakra v tleh tudi več akumulira (Khan in sod., 2010).

5.3 PRIMERJAVA POSAMEZNIH KMETIJSKIH RASTLIN IZ RAZLIČNIH RAZISKAV

Raziskave so pokazale, da večina rastlin v povprečju vendarle ne akumulira prevelikih koncentracij bakra.

Krompir so obravnavali v dveh raziskavah (Roboredo in sod., 2018; Mahmood in Malik, 2013). Krompir vzorčen na Portugalskem je vseboval $11,4 \pm 2,1$ mg/kg Cu. Koncentracija bakra (srednja vrednost) v krompirju iz Indije je znašala $4,16 \pm 2,7$ mg/kg. Če ju med seboj primerjamo ugotovimo, da so razlike, ki verjetno izhajajo iz različnih koncentracij Cu v tleh ali različnih talnih lastnosti.

Špinača iz raziskave na Portugalskem (Roboredo in sod., 2019) je v povprečju vsebovala večje koncentracije bakra ($11,2 \pm 3,8$ mg/kg) kot špinača iz raziskave v Pakistanu ($5,77 \pm 4,6$ mg/kg) (Mahmood in Malik, 2013). Pri slednji so posamezni vzorci iz tal namakanih z odpadno vodo vsebovali tudi 13,65 mg Cu/kg s.s. Špinača, ki so jo testirali Khan in sod. (2010) je imela kljub večjim koncentracijam bakra v tleh v primerljivo koncentracijo Cu ($11 \pm 1,1$ mg/kg), kot špinača vzorčena na Portugalskem.

Koruza je bila vzorčena v dveh raziskavah. Vsebnost bakra v italijanskih tleh (Mantovi in sod., 2002) je bila sicer večja, vendar se je v semena koruze preneslo manj Cu ($1,2$ - $2,3$ mg/kg) kot v vzorcih iz indijske raziskave ($4,80$ mg/kg) (Ray in sod., 2017). To je lahko posledica sorte talnih lastnosti ali podnebnih razmer. Tam so bile koncentracije bakra v tleh namakanih z odpadno vodo tudi do 358 mg/kg. Srednja vrednost koncentracije bakra v tleh je bila $43,9$ mg/kg. Verjetno je bila vsebnost bakra v koruzi v tem poskusu večja zaradi večje dostopnosti bakra v talni raztopini. Ker je razlika med koruzo namakano z odpadno vodo in koruzo namakano s čisto vodo majhna, lahko večjo vsebnost pripišemo tudi sorti koruze in talnim lastnostim (Mahmood in Malik, 2013).

Solata so opazovali in vzorčili Roboredo in sod. (2019) ter Khan in sod. (2010). Zelena solata iz Pakistanske raziskave je vsebovala večje koncentracije bakra (24 ± 15 mg/kg). Na Portugalskem so v vzorcih solate izmerili koncentracijo $8,7 \pm 1,8$ mg/kg. V tamkajšnjih tleh so izmerjene srednje vrednosti koncentracij bakra v tleh večje kot na Portugalskem, kar je

verjetno glavni vzrok. V obeh raziskavah so merili tudi prenos Cu iz tal v pridelke cvetače. Podobno kot radič je cvetača iz raziskave Khan in sod. (2010) imela večjo vsebnost bakra.

Mahmood in Malik (2013) ter Roboredo in sod. (2019) so vzorčili zelje. Večjo koncentracijo bakrovih spojin so izmerili v vzorcih na Portugalskem. V Indijski raziskavi je bila srednja vrednost Cu v vzorcih zelja $4,92 \pm 3,11$ mg/kg. Na Portugalskem so se srednje vrednosti koncentracij bakra v zelju na različnih lokacijah gibale med $6,3 \pm 0,1$ in $13 \pm 6,3$ mg/kg. Koncentracije bakra v tleh so bile večje na Portugalskem in posledično tudi v rastlinah (Roboredo in sod., 2019).

6 VNOS BAKRA V ČLOVEKA

Baker sodi med esencialne elemente, ki so bistvenega pomena za človekovo zdravje. Težke kovine, med njimi tudi baker, lahko vstopajo v telo preko različnih poti. Te vključujejo uživanje pridelkov (plodov, semen, listov) s povečanimi koncentracijami kovin, včasih tudi vdihovanje prašnih delcev onesnažene zemlje (Essien in Hasson, 2014). Človeško telo v povprečju vsebuje 100 mg bakra. Je sestavni del encimov. Ti sodelujejo pri raznih metabolnih procesih. Kot prehodna kovina je kofaktor številnih redoks encimov, med katerimi je najbolj znan ceruloplasmin (Bost in sod., 2015). V prevelikih količinah je škodljiv. Povzroča lahko prebavne motnje, poškodbe jeter, slabšanje imunskega sistema, poškodbe živčevja in vpliva na reproduktivno sposobnost (ATSDR, 2004, cit. po Tóth in sod., 2016). Težke kovine se lahko kopičijo v človeških kosteh ali v maščobnih tkivih. To lahko vodi do izčrpanja bistvenih hranil in oslabiljenega imunskega sistema (Venkatesh Iyengar in Nair, 2000). Večina kmetijskih rastlin za prehrano lahko akumulira manjše koncentracije bakra, saj je to esencialni element. Na dolgi rok lahko uživanje hrane s preveliko vsebnostjo bakra povzroči negativne posledice na zdravje ljudi (Tóth in sod., 2015).

6.1 IZRAČUN DNEVNEGA VNOSA (DAILY INTAKE OF METALS-DIM)

Je izračunan dnevni vnos težkih kovin s hrano. Podan je v mg/kg. Izračuna se ga po naslednji formuli (Khan in sod., 2008):

$$\text{DIM} = (\text{Cm} \times \text{Cf} \times \text{IR}_{\text{veg}}) / \text{Bw} \quad \dots (2)$$

Cm- koncentracija kovine v rastlinah

Cf- konverzijski faktor in predstavlja faktor za pretvorbo sveže mase v suho maso,

IR_{veg}- povprečna količina dnevno zaužitih pridelkov (ocene so od 0,232 kg/dan do 0,345 kg/dan)

Bw- Povprečna človeška masa (za odrasle je ocenjena na 73 kg, za otroke na 32,7 kg; Jan in sod., 2010).

6.2 IZRAČUN INDEKSA ZA NEVARNOST ZDRAVJA

Za oceno tveganja za zdravje ljudi zaradi bakra in ostalih težkih kovin je treba izračunati stopnjo izpostavljenosti ljudi določeni kovini. To naredimo tako, da raziščemo poti izpostavljenosti. Obstajajo številne poti izpostavljenosti težkih kovin, ki so odvisne od onesnaženosti tal in kmetijskih pridelkov in predstavljajo tveganje za človeka (Khan in sod., 2008).

$$\text{HRI} = \text{DIM} / \text{RfD} \quad \dots (3)$$

Indeks za nevarnost zdravja (HRI-Health Risk Index) je izračunano razmerje med dnevnim vnosom (DIM-Daily intake of metals (mg/kg)) in referenčno dozo (Rfd-referenčna doza), ki za baker znaša 0,04 mg/kg bw(body weight-telesna teža)/dan (Jan in sod., 2010). Po priporočilih US-EPA je dovoljeni dnevni vnos 0,04 mg/kg telesne teže/dan (US-EPA IRIS, 2006, cit. po Mahmood in Malik, 2013). Za človeka ni nevarnosti, če je izračunani HRI manjši od 1 (Khan in sod., 2008).

6.3 PRIPOROČILA IN TOKSIČNE VREDNOSTI BAKRA ZA ČLOVEKA

V Evropi so izvajali raziskavo o vnosu bakra v človeško telo v devetih Evropskih državah. Glavni prispevek bakra so predstavljala žita in žitni izdelki. Razen pri dojenčkih, kjer je bil glavni vir Cu hrana za dojenčke. Druge hrane namreč dojenčki ne jedo. Meso in mesni izdelki so bili po prispevku bakra na drugem mestu. Čeprav žita sama po sebi ne vsebujejo največjih koncentracij bakra še vedno predstavljajo največji vir bakra. Vzrok temu je prisotnost žit v velikem številu prehranskih izdelkov. Največje koncentracije bakra vsebujejo oreščki (Scientific ..., 2015).

Po ocenah Evropske agencije za varno hrano je priporočen vnos bakra za dojenčke 0,38-0,41 mg/dan, za otroke do 5. leta starosti 0,57-0,60 mg/dan. Obe vrednosti sta podani kot priporočen absolutni dnevni vnos (Scientific ..., 2015). V nemško govorečih državah trdijo, da je za nadomestitev izgub z blatom in sečem priporočljiv dnevni vnos bakra v telo 1,25 mg (Klevay in sod., 1980, cit. po Scientific ..., 2015). EFSA je na podlagi podatkov držav Evropske Unije izračunala povprečen dnevni vnos bakra s prehrano za različne starostne skupine (Scientific ..., 2015). Ti so podani v preglednici 12.

Preglednica 11: Povprečne vrednosti priporočenega dnevnega vnosa bakra s prehrano v državah EU (Scientific ..., 2015)

Starostna skupina	Dnevni vnos (mg/dan)
Dojenčki (do 1 leta)	0,34-0,50
Otroci (1-3 let)	0,57-0,94
Otroci (3-10 let)	0,82-1,44
Otroci (10-18 let)	0,98-1,92
Odrasli (nad 18 let)	1,15-2,07 (večji pri moških)

Ocena svetovne zdravstvene organizacije je bila 11 µg/kg telesne teže na dan kot zgornja meja vnosa (WHO, 1996, cit. po Scientific ..., 2015). Priporočila nordijskih držav so omejena, vendar pa obstajajo podatki, ki omejujejo vnos bakra na 0,7-0,8 mg/dan (Turnlund in sod., 1997, cit. po Scientific ..., 2015).

Vnos pod 0,7 mg/dan je povezan s povečano tvorbo prostih radikalov v blatu, citotoksičnostjo in oslABLJENO imunsko funkcijo (Davis, 2003, cit. po Scientific ..., 2015).

Preglednica 12: Maksimalni dovoljeni vnosi bakra (Tolerable ..., 2006)

Starost(leta)	Količina Cu (mg/dan)
1-3	1
4-6	2
7-10	3
11-17	4
17-	10

V Avstraliji je za dojenčke do šestega meseca starosti priporočljiv dnevni vnos bakra 0,20 mg, od 7-12 meseca 0,22 mg/dan. Za otroke stare med 1 in 3 leti je priporočljiv dnevni vnos bakra 0,7 mg. Otroci stari od 4 do 8 let bi morali dnevno zaužiti 1 mg bakra. Dečki stari od 9-13 let morajo dnevno vnesti 1,3 mg, deklice enake starosti 1,1 mg bakra na dan. Mladostniki (14-18 let) naj bi v telo dnevno vnesli 1,5 mg bakra. Za deklice je vrednost enaka kot v prej navedeni starostni kategoriji (NHMRC, 2006).

Odrasli moški vseh starostnih kategorij naj bi dnevno vnesli povprečno 1,7 mg bakra kot esencialnega elementa. Odrasle ženske naj bi dnevno vnesle 1,2 mg bakra. Če so ženske noseče se količina potrebnega Cu poveča na 1,3 mg Cu /dan, v obdobju dojenja je za ženske stare med 14 in 18 let priporočen dnevni vnos 1,4 mg/dan. Za ženske med 19 in 50 leti je v primeru dojenja potreben vnos do 1,5 mg/dan (NHMRC, 2006).

Preglednica 13: Maksimalni dnevni odmerki bakra za človeka v Avstraliji in Novi Zelandiji (NHMRC, 2006)

Starost	Maksimalni odmerki Cu (mg/dan)
Dojenčki	
0-12 mesecev	ni določeno
Otroci in mladostniki	
1-3 leta	1
4-8 let	3
9-13 let	5
14-18 let	8
Odrasli 19 +	
Moški	10
Ženske	10
Nosečnost	
14-18 let	8
19-50 let	10
Dojenje	
14-18 let	8
19-50 let	10

Preglednica 14: Priporočen dnevni vnos Cu (mg/dan) v ZDA (Institute of Medicine..., 2001, cit po Copper ..., 2019)

Starost	Moški	Ženske	Nosečnost	Dojenje
0-6 mesecev	0,2	0,2		
7-12 mesecev	0,2	0,2		
1-3 leta	0,34	0,34		
4-8 let	0,44	0,44		
9-13 let	0,7	0,7		
14-18 let	0,89	0,89	1,0	1,0
19+ let	0,9	0,9	1,0	1,0

Preglednica 15: Maksimalen dnevni vnos Cu (mg/dan) v ZDA (Institute of Medicine..., 1998, cit po Copper ..., 2019)

Starost	Moški	Ženske	Nosečnost	Dojenje
0-6 mesecev	ni predpisano	ni predpisano		
7-12 mesecev	ni predpisano	ni predpisano		
1-3 leta	1	1		
4-8 let	3	3		
9-13 let	5	5		
14-18 let	8	8	8	8
19+ let	10	10	10	10

Zaradi podnebnih in talnih razlik med različnimi regijami je težko določiti priporočen dnevni vnos bakra na posameznika in prebivalstvo. Vsebnost bakra v podatkovnih zbirkah o sestavi hrane je treba obravnavati previdno. Največji vir bakra predstavljajo oreščki, v manjši meri pa tudi žita in sadje (Bost in sod., 2016).

Če bi želeli v telo vnesti toksične količine bakra bi morali na dan pojesti velike količine zelenjave, ampak človek v povprečju poje le nekaj sto gramov zelenjave na dan (Khan in sod., 2008). Poročila iz različnih držav in celin prikazujejo podobne priporočene in toksične dnevne vnose bakra v človekovo telo.

7 ZAKONODAJA O VSEBNOSTIH BAKRA V TLEH

Številne države so za upravljanje z zemljišči postavile standarde kakovosti tal. Običajno so navedeni v obliki mejnih pragov koncentracije potencialno toksičnih snovi v tleh (mg/kg suhe snovi tal), nad katerimi je treba izvajati nadzor. V večini držav so te vrednosti določene s posebnimi zakoni. V nekaterih primerih jih zagotavljajo zakoni o zaščiti tal in podtalnice ter v drugih primerih tudi zakoni o ravnanju z odpadki. V zadnjih letih so se skupaj z razvojem integriranega tržnega gospodarstva in skupne okoljske politike ter velike variabilnosti mejnih vrednosti, ki so jih sprejele evropske države, sprožila vprašanja o tveganju. Mejne vrednosti,

ki temeljijo na zdravju ljudi so v nekaterih državah še vedno v postopku odobritve (Carlson in sod., 2007).

Ocene tveganja za onesnaženje tal so navadno postavljene bolj splošno in z večjim razponom opozorilnih vrednosti.. Vsaka država ima namreč različne okoljske in talne razmere, ki vplivajo na dostopnost težkih kovin v tleh. Vpliv na koncentracijo kovin ima tudi kultura prebivalcev določenega območja z svojim upravljanjem z tlemi (Carlson in sod., 2007).

Mejne vrednosti in vrednosti specifične za posamezne lokacije in način rabe tal so pomembno orodje za obvladovanje tveganj za potencialno onesnaženje tal. Kot mejne in opozorilne koncentracije bakra v evropskih tleh se največkrat navaja smernice določene s strani Finske in Švedske zakonodaje (Mef, 2007, cit. po Ballabio in sod., 2018). V skladu z vladno uredbo o oceni onesnaženja tal 214/2007 (Mef, 2007, cit. po Ballabio in sod., 2018) je mejna vrednost bakra v tleh 100 mg/kg, opozorilna pa je določena pri 150 mg/kg. Mejna vrednost je vrednost za katero je na tem območju potrebna nadaljnja ocena, medtem ko se opozorilna vrednost kaže kot ekološko ali zdravstveno tveganje (Tóth in sod., 2016). Tudi nekateri drugi znanstveniki predlagajo mejni prag za baker v tleh pri koncentraciji 100 mg/kg (Adriano, 2005, cit. po Ballabio in sod., 2018). Za kmetijska tla je bila kot optimalno območje predlagana koncentracija med 5 in 30 mg/kg. Nizke koncentracije namreč povzročajo pomanjkanje bakra kot mikroelementa za rastline, večje so lahko toksične za rastline (Ballabio in sod., 2018).

7.1 DOVOLJENE KONCENTRACIJE BAKRA V KMETIJSKIH TLEH RAZLIČNIH EVROPSKIH DRŽAV.

Na ravni Evropske Unije ni skupnega dogovora o mejnih vrednostih bakra v tleh za opredelitev/oceno tveganja. Na mobilnost in razpoložljivost bakra namreč močno vplivajo lastnosti tal (tekstura, pH,...) Določene smernice in mejne vrednosti se zato razlikujejo od države do države in jih v praksi ne moremo poenotiti (Carlson in sod., 2007).

Evropske države navajajo različne dovoljene koncentracije bakra v kmetijskih tleh. V Avstriji je vrednost nad katero so predvideni ukrepi oz. omejitve določena pri koncentraciji 100 mg/kg s.s., ki velja za vse tipe zemljišč. To velja za zgornjih 10 cm tal (Carlson in sod., 2007).

V Belgiji je maksimalna koncentracija Cu v kmetijskih 200 mg/kg s.s. Priporočena vrednost bakra je 17 mg/kg s.s. Češka zakonodaja navaja dovoljene koncentracije glede na teksturo tal in ekstrakcijska sredstva pri analizi tal. Ob ekstrakciji z 2M HNO₃ je v vseh tipih kmetijskih tal maksimalna dovoljena koncentracija bakra 40 mg/kg s.s. Ob ekstrakciji z zlatotopko je v lahkih kmetijskih tleh maksimalna koncentracija Cu pri 100 mg/kg s.s, v drugih tipih kmetijskih tal pa 200 mg/kg s.s. (Carlson in sod., 2007). Danska navaja dovoljeno koncentracijo 30 mg /kg s.s. Finska zakonodaja navaja mejni prag koncentracije bakra pri 100 mg/kg s.s in najvišjo dovoljeno vrednost pri 200 mg/kg s.s. V Franciji je mejna vrednost postavljena pri 95 mg/kg s.s. Nemška zakonodaja predpisuje različne previdnostne koncentracije Cu glede na teksturo. Za tla z veliko gline je določena koncentracija 60 mg/kg s.s, v ilovnatih tleh 40 mg/kg s.s. in 20 mg/kg s.s. v peščenih tleh. Te koncentracije veljajo za ekstrakcijo z zlatotopko. Dovoljen letni vnos bakra v tla je 360 g/ha. Italija kot mejno vrednost navaja 120 mg /kg s.s za zelene površine. Omejitev za vsebnost Cu v tleh v Latviji in

na Poljskem je postavljena pri 100 mg/kg (Carlon in sod., 2007). Na Slovaškem je mejna koncentracija v peščenih tleh 30 mg/kg s.s, ilovnatih 60 mg/kg s.s in v glinastih (težkih) tleh 70 mg/kg s.s. (ASP 2004, cit. po Carlon in sod., 2007). Na Nizozemskem je ciljna koncentracija določena pri 36 mg/kg s.s., intervencijska vrednost pri 190 mg/kg s.s. (Carlon in sod., 2007).

Slovenska zakonodaja kot mejno vrednost navaja 60 mg/kg s.s., opozorilna vrednost je 100 mg/kg s.s. Kritična vrednost, ki pomeni tako koncentracijo kovine v tleh, pri kateri tla niso več primerna za pridelavo hrane je 300 mg/kg (Uredba ..., 1996). Po podatkih raziskav onesnaženosti tal Slovenije je v Sloveniji koncentracija bakra v površinskih vzorcih tal od 2,2 do 151 mg/kg (mediana 26,3 mg/kg). Na globini od 5-20 cm je mediana 27 mg/kg (Zupan in sod., 2008).

8 ZAKLJUČEK

Baker je sicer pomemben esencialen mikroelement, vendar je včasih njegova prevelika koncentracija v kmetijskih tleh problematična za živa bitja. Sodeč po podatkih iz predstavljenih raziskav se v rastlinah ne akumulirajo prevelike koncentracije bakra. Vendar je treba upoštevati tudi lastnosti tal (% organske snovi, pH,...), ki imajo vpliv na mobilnost in dostopnost bakra v tleh. Baker je v primeru intenzivnega namakanja z odpadnimi vodami in gnojenjem z gnojivko rastlinam lažje dostopen. V raziskavah so imele rastline namakane z odpadnimi vodami večje vsebnost težkih kovin, saj baker lažje dostopen rastlinam. Veliko bakrovih ostankov se v tleh akumulira zaradi nepravilne uporabe fungicidov. Ti se zaradi padavin izpirajo v tla. Tudi nekatera gnojila imajo povečano vsebnost bakra. Nevarnost visokih naravnih koncentracij bakra v tleh je odvisna od lastnosti tal. Te namreč vplivajo na dostopnost bakra v talni raztopini. Včasih so lahko manj nevarne, saj je baker vezan na talne delce in minerale. Akumulacija bakra v rastlinah je lahko posledica različnega načina privzema kovin. V primeru previsokih koncentracij bakra v kmetijskih rastlinah in pridelkih je ogroženo zdravje rejenih živali in predvsem ljudi. V prihodnosti bodo morale države začeti izvajati monitoring glede vnosa bakra v kmetijska tla z različnimi agrotehničnimi ukrepi in substancami. Uzakoniti bo treba analize uporabljenih dodatkov tlam (organskih gnojil in vode za namakanje) v kmetijstvu in izvajati nadzor njihove uporabe. Na področju uporabe fungicidov in mineralnih gnojil so že določene nekatere omejitve. Potrebno bo uskladiti zakonodaje glede koncentracije bakra v kmetijskih tleh in pridelkih za prehrano. Priporočeni in najvišji dovoljeni dnevni vnosi bakra s hrano so podobni v različnih državah, vendar po večini niso uzakonjeni. Za koncentracije bakra v tleh so si tuje zakonodaje različne in upoštevajo lokalne značilnosti tal, zato se jih ne da poenotiti za cel svet. Po mojih ocenah trenutno koncentracije bakra v tleh in v pridelkih še niso zaskrbljujoče, a lahko ob morebitnem ne ukrepanju pride do nepopravljivih koncentracij bakra v tleh.

9 VIRI

Al Jassir M., Shaker A., Khaliq M. 2005. Deposition of heavy metals on green leafy vegetables sold on roadsides of Riyadh city, Saudi Arabia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 75, 5: 1020-1027

- Ballabio C., Panagos P., Lugato E., Huang J. H., Orgiazzi A., Jones A., Fernandez-Ugalde O., Borelli P., Montarella L. 2018. Copper distribution in European topsoils: An assessment based on LUCAS soil survey. *Science of the Total Environment*, 636: 282-298
- Bost M., Houdart S., Marion O., Kalonji E., Huneau J. F., Margaritis I. 2016. Dietary copper and human health: Current evidence and unresolved issues. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 35: 107-115
- Carlou C., D'Alessandro M., Swartjes F. 2007. Derivation methods of soil screening values in Europe. Review and evaluation of national procedures towards harmonization. Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities: 320 str.
- Chaoua S., Boussaa S., El Ghramali A., Boumezzough A. 2018. Impact of irrigation with wastewater on accumulation of heavy metals in soil and crops in the region of Marrakech in Morocco.
<https://doi.org/10.1016/j.jssas.2018.02.003> (20.8.2019)
- Chen Y., Aviad T. 1990. Effects of humic substances on plant growth 1. V: Humic substances in soil and crop sciences: selected readings. MacCarthy P. (ur.). Madison, SSSA: 161-186
- Commission Regulation (EC) No. 473/2002 of 15 March 2002 amending Annexes I, II and VI to Council Regulation (EEC) No 2092/91 on organic production of agricultural products and indications referring thereto on agricultural products and foodstuffs, and laying down detailed rules as regards the transmission of information on the use of copper compounds. 2002. *Official Journal of the European Communities*, L 75: 21-24
- Copper fact sheet for health professionals. 2019. National Institutes of Health. Office of Dietary Supplements.
<https://ods.od.nih.gov/factsheets/Copper-HealthProfessional/#en10>(5.8.2019)
- Council regulation (ECC) No. 20192/91 of June 1991 on organic production of agricultural products and indications referring thereto on agricultural products and foodstuffs. 1991. *Official Journal of the European Communities*, L 198: 1-15
- Essien O. E, Hanson R. O. 2014. Heavy metal pollution of insitu and surrounding soils profiles at municipal solid waste dumpsite. *British Journal of Applied Science Technology*, 4: 1198–1214
- Gimeno-Garcia E., Andreu V., Boluda R. 1996. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environmental Pollution*, 92: 19-25
- Hajjami K., Ennaji M. M., Fouad S., Oubrim N., Cohen N. 2013. Wastewater Reuse for Irrigation in Morocco: Helminth Eggs Contamination's Level of Irrigated Crops and Sanitary Risk (A Case Study of Settat and Soualem Regions). *Journal of Bacteriology and Parasitology*, 4: 163, doi:10.4172/2155- 9597.1000163: 7 str.
- Hector F. M., Oscar R. M. V., Enrique M. S., Ma Del O. B., Ana L. B. O. 2011. Heavy metals in agricultural soils and irrigation wastewater of Mixquiahuala, Hidalgo, Mexico. *African Journal of Agricultural research*, 6: 5505–5511
- Jan F. A., Ishaq M., Khan S., Insanullah I., Ahmad I., Shakirullah M. 2010. A comparative study of human health risks via consumption of food crops grown on wastewater irrigated soil (Peshawar) and relatively clean water irrigated soil (lower Dir). *Journal of Hazardous Materials*, 179: 612-621
- Kabata-Pendias A., Szteke B. 2015. *Trace Elements in Abiotic and Biotic Environments*, Boca Raton, New York, CRC Press: 458 str.

- Khan S., Cao Q., Zheng Y. M., Huang Y. Z., Zhu Y. G. 2008. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environmental Pollution*, 152: 686–692
- Khan S., Rehman S., Khan A. Z., Khan M. A., Shah M. T. 2010. Soil and vegetables enrichment with heavy metals from geological sources in Gilgit, Northern Pakistan. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 73: 1820–1827
- Liao M. 2000. Mechanisms of copper uptake and transport in plants. Massey University, New Zealand: 184 str.
<https://pdfs.semanticscholar.org/e95d/d5eefca162c7f000b85b9939b9b7504fd44f.pdf>(20.8.2019)
- Mantovi P., Bonazzi G., Maestri E., Marmiroli N. 2002. Accumulation of copper and zinc from liquid manure in agricultural soils and crop plants. *Plant and Soil*, 250: 249–257
- Marschner P. 2012., Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants. 3rd ed. Adelaide, University of Adelaide: 672 str.
- Milinović J., Lukić V., Nikolić-Mandić S., Stojanović D. 2008. Concentrations of Heavy Metals in NPK Fertilizers Imported in Serbia. *Pesticides Fitomedicine*, 23: 195-200
- Miller W. P., Martens D. C., Zelazny L. W., Kornegav E. T. 1986. Forms of solid phase copper in copper enriched swine manure. *Journal of Environmental Quality*, 15: 69-72
- NHMRC. 2006. Nutrient reference values for australia and New Zealand. Commonwealth of Australia. 5 str.
https://www.nrv.gov.au/sites/default/files/content/n35-copper_0.pdf(20.8.2019)
- Provenzano M. R., El Bilali H., Simeone V., Baser N., Mondelli D., Cesari G. 2010. Copper contents in grapes and wines from a mediterranean organic vineyard. *Food Chemistry*, 122: 1338-1343
- Radwan M. A., Salama A. K. 2006. Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables. *Food and Chemical Toxicology* 44: 1273-1278
- Ram L. C., Srivastava N. K., Tripathi R. C., Jha S. K., Sinha A. K., Singh G., Manoharans V. 2006. Management of mine spoil for crop productivity with lignite fly ash and biological amendments. *Journal of Environmental Management*, 79: 173-187
- Ray P., Datta S. P., Dwivedi B. S. 2017. Long-term irrigation with zinc smelter effluent affects important soil properties and heavy metal content in food crops and soil in Rajasthan, India. *Soil Science and Plant Nutrition*, 63, 6: 628-637
- Rehman Z. U., Khan S., Shah M. T. Brusseau M. I., Khan S. A., Mainhagu J. 2018. Transfer of Heavy Metals from Soils to Vegetables and Associated Human Health Risks at Selected Sites in Pakistan. *Pedosphere*, 28, 4: 666-679
- Roboredo F., Simoes M., Celeste J., Mancuso M., Martinez J., Ramalho J. C., Pessoa M. F., Lidon F. 2019. Metal content in edible crops and agricultural soils due to intensive use of fertilizers and pesticides in Terras da Costa de Caparica (Portugal). *Environmental Science and Pollution Research*, 26: 2512–2522
- Rupa T. R., Rao C. S., Subba R. A., Singh M. 2003. Effects of farmyard manure and phosphorus on zinc transformations and phyto-availability in two alfisols of India. *Bioresource Technology*, 87: 279-288

- Schulte E. E., Kelling K. A. 2004. Soil and Applied Copper. Understanding Plant Nutrients. Wisconsin, University of Wisconsin: 2 str.
<http://corn.agronomy.wisc.edu/Management/pdfs/a2527.pdf> (20.8.2019)
- Scientific opinion on dietary reference values for copper. EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA). 2015. EFSA Journal, 13, 10: 4253: 1-51
<https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2015.4253> (12. 8. 2019)
- Singh A., Sharma R. K., Agrawal M., Marshall F. M., 2010, Risk assessment of heavy metal toxicity through contaminated vegetables from waste water irrigated area of Varanasi, India. Tropical Ecology, 51: 375-387
- Smith S. R., Giller K. E. 1992. Effectie Rhizobium leguminosarum biovar Trifolii present in five soils contaminated with heavy metals from long-term applications of sewage sludge or metal mine spoil. Soil Biology and Biochemistry, 24, 8: 781-788
- Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. Scientific Committee on Food. Scientific Panel on dietetic products, nutrition and allergies. 2006. European Food Safety Authority: 480 str.
https://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/efsa_rep/blobserver_assets/ndatolerableuil.pdf (20.8.2019)
- Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M. R., Montanarella, L. 2016. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. Environment Internacional, 88: 299-309
- Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih emisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh. 1996. Ur. l. RS, št. 68/96
- Vavoulidou E., Avramides E. J., Papadopoulos P., Dimirkou A., Charoulis A., Konstantinidou-Doltsinis S. 2011. Copper content in agricultural soils related to cropping systems in different Regions of Greece. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 36, 4-6: 759-773
- Venkatesh Iyengar G., Nair P. P. 2000. Global outlook on nutrition and the environment meeting the challenges of the nex millenium. The Science of the Total Environment, 249: 331-346
- Vernik T., Vrščaj B. 2014. Težke kovine v tleh vrtov. Biobrazda, 2, 6: 10-13
- Zupan M., Grčman H., Lobnik F. 2008. Raziskave onesnaženosti tal Slovenije. Ljubljana, Agencija RS za okolje: 68 str.

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentorici prof. dr. Heleni Grčman za vso pomoč in usmerjanje pri pisanju diplomske naloge.

Posebna zahvala gre doc. dr. Marku Zupanu, ker je kot recenzent hitro opravil pregled. Zahvaljujem se tudi moji družini za vzpodbujanje in potrpljenje v času študija in pisanja diplomske naloge in vsem ostalim, ki so kakorkoli pripomogli pri nastanku diplomske naloge.