

# BIORAZPOLOŽLJIVOST PRVIN V TLEH

# 1. Uvod

- Povezava med geologijo in medicino so tla, naravna vsebnost prvin v njih ter dejavniki, ki določajo njihovo razpoložljivost rastlinam in živalim.
- Najpomembnejši procesi, ki kontrolirajo razpoložljivost prvin rastlinam, so tisti, ki vplivajo na njihovo sorbcijo in desorbcijo v tleh.
- Sorbcija je skupni izraz za zadrževanje kovinskih ionov na površini trdnih faz tal.
- Desorbcija je sproščanje sorbiranih ionov, zaradi spremembe pH, Eh ali sproščanja koreninskih izločkov (eksudatov).

# 1. Uvod

- Mehanizmi sorbcije:
  - Ionska izmenjava
  - Vezava s kovalentnimi vezmi v ligandih
  - Koprecipitacija s seskvioksidi in karbonati
  - Netopne oborine na površinah
  - Organska kompleksacija
- Mehanizmi sorbcije so odvisni od:
  - Lastnosti, speciacija in koncentracija prvine
  - Sestava tal, zlasti relativna količina glinenih mineralov ter Fe, Al in Mn oksidov, kalcita in organske snovi
  - Fizikalno-kemičnih razmer v tleh – pH, Eh, koncentracija ostalih ionov.

# 1. Uvod

- Dejavniki rastline, zlasti genotip, pomembno vplivajo na količino akumuliranih prvin v različnih delih rastline.
- Ne glede na tip tal in rastline, se prvine zelo razlikujejo po akumulirani količini.
- Koeficient prenosa (Transfer coeficien) je razmerje med količino prvine v rastlini in tleh.  
$$Tf = M_{\text{rastlina}} / M_{\text{tla}}$$
- Nizki koeficienti pomenijo, da bo prvine lahko primanjkovalo, visoki, da bo lahko toksična.

## 2. Nastanek tal

- Tla nastanejo z interakcijo geološke podlage, klime, vegetacije in topografije.
- Lastnosti talnih horizontov lahko spremenita prisotnost prostega  $\text{CaCO}_3$  in voda.
- $\text{CaCO}_3$  lahko izvira iz apnenca v matični podlagi ali v pol-puščavskih območjih iz obarjanja kalcita v talnih porah.
- Voda je posledica slabe dreniranosti in/ali teksture tal, njihove drobne strukture (glinena frakcija) in povzroča redukcijske razmere v tleh.

# 3. Prenos prvin med tlemi in rastlino

- Koeficient prenosa ( $T_f$ ) ali bioakumulacije (BR) izraža, kako relativno lahek je vnos prvine iz tal v rastlino in akumulacija v njej.
- Kopičenje posameznih slednih prvin je različno glede na vrsto rastline in tudi znotraj vrste, glede na varieteto.
- Prvine z relativno nizkim  $T_f$  so večinoma močnejše sorbirane na površini trdnih talnih delcev.
- Prvine, ki se v rastlini akumulirajo so zaradi lastnosti ionskih oblik, manj močno vezane.

### 3. Prenos prvin med tlemi in rastlino

- Prvine, ki se ne kopičijo in so le malo razpoložljive imajo  $T_f < 0,001$ :  
Ba > Ti > Sc > Zr > Bi > Ga > Fe > Se
- Prvine, ki se malo kopičijo imajo  $T_f 0,001 - 0,01$ :  
Sb > Be > Cr > I > V > F > Li > Ni > Mn
- Prvine, ki se srednje kopičijo imajo  $T_f 0,01 - 1$ :  
Co > As > Ge > Te > Ag > Sr > Pb > Cu > Hg > Mo > Zn
- Prvine, ki se močno kopičijo imajo  $T_f 1 - 10$ :  
Rb > Cs > Br > B > Cd

## 4. Kemične lastnosti tal in biorazpoložljivost glavnih in slednih prvin

- Tla so dinamičen sistem trdne, tekoče in plinaste faze s kratkoročnimi nihanjem vlage, temperature, pH in redoks razmer.
- V zgornjih horizontih je poleg mineralnega in organskega dela tal, prisotnih veliko različnih populacij mikrobne in mezofaune ter koreninski sistemi različnih rastlin.
- Tla se dolgoročno postopno spreminjajo:
  - Nižanje količine organske snovi z naraščajočo kultivacijo in/ali dviganjem temperature
  - Postopno zakisanje zaradi kislih padavin
- Vzorčenje mora upoštevati heterogenost tal!



#### 4. Kemične lastnosti tal in biorazpoložljivost glavnih in slednih prvin

- A. Ključne kemične lastnosti tal – pH
- B. Organska snov v tleh
- C. Kemično aktivni minerali
- D. Redoks pogoji
- E. Adsorbcija in desorbcija ionov

# A. Ključne kemične lastnosti tal – pH

- pH je najpomembnejši dejavnik, ki določa kemično obnašanje ionov in številne druge procese v tleh.
- Redukcijski pogoji (oglejevanje) zvišajo pH, oksidacijski ga znižajo za do dve stopnji.
  - Oksidacija pirita v črnih skrilavih glinavcih ali v pretočnih močvirjih, povzroči padec pH, ker nastaneta  $\text{SO}_4^{2-}$  in  $\text{H}_2\text{S}$ .
- $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ , parcialni tlak  $\text{CO}_2$  in obarjanje/raztapljanje kalcita povzročajo spremembe pH.
- Kljub temu se pH dnevno ali prostorsko lahko spremeni za eno stopnjo zaradi lokalnih razmer.
  - V humidni klimi pH z globino narašča zaradi izpiranja baz po profilu.
  - V aridnih razmerah pH z globino pada zaradi akumulacije Ca, Na in Mg v površinskih horizontih, zaradi evaporacije.

## A. Ključne kemične lastnosti tal – pH

- Zaradi pufranja aluminija na spodnjem in kalcijevega karbonata na zgornjem delu lestvice, je pH tal običajno med 4 – 8,5.
- V humidnih pogojih je razpon 5 – 7, v aridnih 7 – 9.
- Divalentne kationske oblike prvin so v kislih pogojih načeloma bolj mobilne in bolj razpoložljive rastlinam, ker so manj močno absorbirane na trdni del tal.
- pH tal določa topnost organskih snovi, kar lahko vpliva na obnašanje slednih prvin v tleh.

## A. Ključne kemične lastnosti tal – pH

- Z zvišanjem pH do nevtralnosti in višje, se zviša količina DOC (Dissolved Organic Carbon – raztopljen organski ogljik), kar spremeni topnost nekaterih prvin, ki z raztopljenimi organskimi snovmi tvorijo kelate.
  - Baker in svinec sta vezana na organsko snov in z zvišanjem pH, v tleh bogatih z organsko snovjo, postaneta razpoložljiva.

## A. Ključne kemične lastnosti tal – pH

- pH vpliva na razpoložljivost/mobilnost prvin, ker vpliva na:
  1. Topnost organske snovi v tleh.
  2. Speciacijo in topnost prvin v talni raztopini.
  3. Polarnost naboja trdnih delcev tal (npr. Fe oksidov), ki imajo različne naboje.
  4. Kationsko izmenjevalno kapaciteto (CEC) tal.
  5. Raztapljanje določenih oborin in mineralov (npr. kalcita).
  6. Mikroorganizme in favno tal.

## B. Organska snov v tleh

- Količina organske snovi v tleh je od  $<1\%$  v intenzivno kultiviranih obdelovalnih tleh, do  $>10\%$  v travniških tleh v humidnih pogojih.
- Slabo drenirana (oglejena) tla, nastala na šoti, lahko vsebujejo  $>70\%$  organske snovi.
- Načeloma je organske snovi manj v bolj suhih podnebnih pogojih kot v vlažnih.
- V naravnih, nekultiviranih tleh, je organska snov vedno nakopičena v zgornjih horizontih.

## B. Organska snov v tleh

- Vplivi organske snovi (huminske in nehuminske) na kemične lastnosti tal so:
  1. Adsorbcija kationov na negativno nabita mesta, nastala z deprotonizacijo karboksilnih in fenolnih skupin.
  2. Mobilnost in zaščita nekaterih kovinskih ionov pred adsorbcijo, s tvorbo topnih kompleksov (kelatov) s huminskimi snovmi z nizko molekulsko težo (DOC).
  3. Zadrževanje veliko prvin s kelacijo v trdnih oblikah humusa z višjo molekulsko težo.

## B. Organska snov v tleh

- Organska snov je glavni vir C, N, P in S.
- Zaradi delovanja organizmov se lahko sprostijo v obliki izlužljivih ionskih ali plinskih oblik.
- Nekateri prvini – Co, Cu, Hg, Ni, Pb – imajo izredno veliko afiniteto do organske snovi in so v humusu vezane v kelirani obliki.
- Nekateri druge prvini – Cd – so večinoma sorbirane v tleh s kationsko izmenjavo in specifično adsorbcijo in niso močno vezane na trdno organsko snov tal.



## C. Kemično aktivni minerali

- Anorganska snov predstavlja 90% mase tal.
- Adsorbcija in desorbcija ionov na površini močno vpliva na razpoložljivost in mobilnost prvin.
- Pomembne mineralne skupine v tleh:
  1. Glineni minerali
  2. Fe, Mn in Al oksidi
  3. Prosti karbonati

# 1. Glineni minerali

- Imajo relativno veliko površino in na njej negativni naboj, ki privlači katione.
  - V kaolinitih so 1:1 paketi med seboj tesno vezani z vodikovimi vezmi. Imajo manjšo površino kot drugi glineni minerali (5 – 40 m<sup>2</sup>/g) in relativno nizko CEC (3 – 20 cmol/kg).
  - V illitih so 2:1 paketi vezani s K<sup>+</sup> in njuna površina (100 – 200 m<sup>2</sup>/g) in CEC (10 – 40 cmol/kg) sta višji.
  - Smektitni imajo zaradi relativno šibkih medpaketnih vezi največje specifične površine (700 – 800 m<sup>2</sup>/g) in nabrekajo ob prisotnosti vlage. Njihova CEC je visoka (80 – 120 cmol/kg).
  - Vermikuliti imajo srednje veliko površino in CEC (100 – 150 cmol/kg).

## 2. Fe, Mn in Al oksidi

- Sveže odloženi oksidi so najbolj aktivni pri adsorbciji in koprecipitaciji prvin.
- Najpomembnejši železovi oksidi in hidroksidi so ferihidrit, goethit, hematit in lepidokrokit.
  - $\text{Fe}^{3+}$  se prvotno obori kot ferihidrit, ki postopno dehidrira v bolj stabilne oblike.
  - Zaradi velike površine ferihidrit veže tako katione in anione, zlasti fosfatne ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4$ ) in arzenatne ( $\text{AsO}_4^{2-}$ ).
- Gibbsit je najobičajnejša oblika Al oksida, a je v tleh precej manj obilen kot Fe oksidi.
- Tudi Mn oksidov je manj od Fe, a imajo večje adsorpcijske sposobnosti za nekatere katione.

## 2. Fe, Mn in Al oksidi

- V dolgotrajnih oksidacijskih pogojih in/ali visoki temperaturi (hidr)oksidi dehidrirajo in postanejo manj močno nabiti.
- Zadrževanje kovinskih ionov na površini oksidov je zato obratno sorazmerno stopnji kristaliničnosti mineralov.
- Adsorbtivne sposobnosti Fe in Mn oksidov so odvisne od pH, ki odloča, ali so pozitivno ali negativno nabiti.
  - V nevtralnih - alkalnih pogojih so v glavnem negativno nabiti,
  - v kislih pozitivno.

## 2. Fe, Mn in Al oksidi

- PZC (Point of Zero Charge) je pH, kjer je naboj nevtralen. Za je
  - Fe okside je v pH razponu 7 – 10
  - Gibbsit 8 – 9,4
  - Mn okside 1,5 – 4,6.
- Kadar so oksidi mešani z glinenimi minerali, so PZC vrednosti mnogo nižje od navedenih.
- Prisotnost kemično aktivnih oblik kovinskih oksidov je zelo odvisna dreniranosti tal.
  - Zastajanje vode → redukcijske razmere → redukcija oksidov → mobilizacija Fe in Mn ionov, skupja z ioni, sorbiranimi na površini.

# 3. Prosti karbonati

- Karbonati vzdržujejo pH tal med 7 in 8,5.
- Na površino lahko vežejo širok razpon kationov in anionov.
  - Fosfor je trdno vezan v apatit.
  - Cd in Zn sta sorbirana in postaneta zato manj mobilna in razpoložljiva.
- Remediacija z Cd, Cu, Pb in Zn onesnaženih tal pogosto poteka z apnenjem.
- V naravnih pokarbonatnih tleh je količina rastlinam razpoložljivega B, Fe, Cu, Mn in Zn pogosto nezadostna za veliko kmetijskih posevkov.
  - Takim tlem pogosto dodajajo soli (sufate) Zn, Cu, Mn in Na borate.

## D. Redoks pogoji

- Na redoks pogoje najbolj vpliva zastajanje vode v tleh.
- Redoks pogoji vplivajo na speciacijo C, N, S, Fe, Mn, Cr, Cu, As, Ag, Hg in Pb.
- V oglejenih tleh so prvine (Co, Fe, Ni, V, Cu in Mn), ki so normalno sorbirane na Fe okside bolj biorazpoložljive kot v dobro dreniranih tleh.
- B, Co, Mo in Zn ob spremembi redoks pogojev ne spremenijo valenčnega stanja, temveč se sorbirajo/desorbirajo in oborijo/raztopijo glede na vpliv redoks razmer na Fe in Mn okside.

## D. Redoks pogoji

- V zelo redukativnih razmerah se nekatere prvine oborijo kot sulfidi, zato postanejo netopne in nerazpoložljive rastlinam.
- V ciklično menjajočih se oksidacijsko-redukcijskih pogojih (namakana riževa polja) se nekateri sulfidi ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CdS}$ ) oksidirajo in kovinski ioni se sprostijo.
- Oksidacija sulfidov v sulfate povzroči zakisanje tal in nekatere prvine ( $\text{Cd}$ ) postanejo zelo mobilne in biorazpoložljive.



## E. Adsorpcija in desorpcija ionov v tleh

- Površine organskih in mineralnih trdnih koloidnih delcev v tleh, lahko zadržijo ione na več različnih načinov:
  1. Kationska in anionska izmenjava
  2. Specifična adsorpcija
  3. Koprecipitacija
  4. Netopne oborine
  5. Organska kompleksacija

# 1. Kationska in anionska izmenjava

- Je elektostatičen privlak ionov na nasprotno nabito površino.
- Pojavlja se pri glinenih mineralih, organski snovi in Fe oksidih, pri višjih pH vrednostih.
- Pozitivno nabite površine privlačijo anione  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  in  $\text{NO}_3^-$ , ko je pH pod PZC.
- AEC (anionska izmenjevalna kapaciteta) je za seskvioksidge 30 50 cmol/kg.
- Za katione jo izražamo s CEC.

# 1. Kationska in anionska izmenjava

- Kationska izmenjava je reverzibilna, stehiometrična, uravnava jo difuzija in je do neke mere selektivna za ione.
- Zaradi selektivnosti obstaja zaporedje nadomeščanja kationov, ki ga določajo koncentracija ionov, njihova valenca, stopnja hidratacije in hidrirani radij.
  - Višja kot je valenca, večja je moč nadomeščanja iona.
  - Izjema je  $H^+$ , ki se obnaša polivalentno.
  - Višja kot je hidratacija, nižja je moč nadomeščanja iona.

# 1. Kationska in anionska izmenjava

- Zaporedje nadomeščanja je:

$\text{Li}^+ = \text{Na}^+ > \text{K}^+ = \text{NH}_4^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{La}^{3+} = \text{H}^+ = \text{Al}^{3+} > \text{Th}^{4+}$

- Običajno zaporedje nadomeščanja kationov v različnih komponentah tal:

Montmorillonit	$\text{Ca} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mg} > \text{Cd} > \text{Zn}$
Illit	$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ca} > \text{Cd} > \text{Mg}$
Kaolinit	$\text{Pb} > \text{Ca} > \text{Cu} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Cd}$
Smektit, vermikult	$\text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cd} > \text{Hg}$
Ferihidrid	$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Sr} > \text{Mg}$
Hematit	$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni}$
Goethit	$\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cd}$
Šota	$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} = \text{Zn} > \text{Ca}$
Fulvinska kislina	$\text{Fe}^{3+} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Ca} > \text{Mg}$
Huminske snovi	$\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} = \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Mn} > \text{Ca} > \text{Mg}$

# 1. Kationska in anionska izmenjava

- Kovinski ioni z relativno visokim Tf (Cd, Zn) imajo majhno sposobnost nadomeščanja in jih zato površina talnih delcev ne zadrži močno.
- Zato so bolj razpoložljivi rastlinam, lažje pa se tudi izpirajo navzdol po profilu kot ioni z večjo močjo nadomeščanja (Pb, Cu).

## 2. Specifična adsorbpcija

- Izmenjava kationov več prvin in večine anionov s površinskimi ligandi, ki tvorijo deloma kovalentne vezi z ioni kristalne rešetke.
- Mehanizem je močno odvisen od pH in povezan s hidrolizo sorbiranih ionov.
- Adsorpcijsko obnašanje ionov določa ravnotežna konstanta  $K$  reakcije  $M^{2+} + H_2O = MOH^+ + H^+$ .
- Specifična adsorbpcija narašča z vpadanjem vrednosti  $K$ .
- Kadar so vrednosti  $K$  enako, bo močnejše adsorbiran ion z večjim radijem.

## 2. Specifična adsorbcija

- Zaporedje naraščajoče specifične adsorbcije:  
Cd (K=10,1) < Ni (K=9,9) < Co (K=9,7) < Zn (K=9) < Cu (K=7,7) < Pb (K=7,7) < Hg (K=3,4)
- Ioni so s specifično adsorbcijo vezani močnejše kot bi bili s kationsko izmenjavo.
- Nekateri ioni niso adsorbirani le na površini, temveč lahko difundirajo v minerale npr. v Fe in Mn okside, illitne in smektitne gline ter v kalcit.
- Hitrost difuzije v mineral narašča s pH do maksimuma, ki je enak ravnotežni konstanti K, ko je  $M^{2+} + H_2O = MOH^+ + H^+$  na površini minerala.
- Nad tem pH je  $MOH^+ > M^{2+}$  in hitrost difuzije vpada, kar je lahko povezano z ionskimi radiji udeležениh ionov.
  - Maksimalne hitrosti difuzije Ni, Zn in Cd vpada v navedem vrstnem redu, velikost njihovih radijev pa narašča v obratnem.

### 3. Koprecipitacija

- Je sočasno obarjanje prvine ali spojine, skupaj z drugimi prvinami na poljuben način in s poljubno hitrostjo.
- Takšne “mešane” trdne snovi so glineni, minerali, Fe in Mn oksidi ter kalcit, kjer je prišlo do izomorfnega nadomeščanja.
- Poleg koprecipitacije se v kalcitu  $\text{Ca}^{2+}$  lahko nadomešča tudi z drugimi prvinami, npr.  $\text{Cd}^{2+}$ .



### 3. Koprecipitacija

- Sledne prvine, ki običajno koprecipitirajo s sekundarnimi minerali v tleh:

Fe oksidi	V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo
Mn oksidi	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
Kalcit	V, Mn, Fe, Co, Cd
Glineni minerali	V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb, Ti, Mn, Fe

## 4. Netopne oborine

- Če je koncentracija kationov in anionov zadosti visoka, nastanejo netopne oborine, ki vplivajo na uravnavanje koncentracije ionov v raztopini ter na reakcije elektrostatične adsorpcije. Primeri so:
  - Ca, Cd in Pb fosfati
  - $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ ,  $\text{Cd}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
  - Ca, Mg, Na, Cd in Zn karbonati in bikarbonati
  - $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{ZnCO}_3$
  - Fe, Cd in Hg sulfidi
  - $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{Hg}_2\text{S}$
  - Na in Hg kloridi
  - $\text{NaCl}$ ,  $\text{HgCl}_2$
  - Feritne oblike Cu, Mo in Zn
  - $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

# 5. Organska kompleksacija

- Huminske snovi oz. njihovi reaktivni deli kot so hidroksilne, fenoksilne in karboksilne skupine, s slednimi prvinami tvorijo kompleksne spojine kot so npr. kelati.
- Stabilnostne konstante kelatov z različnimi prvinami si sledijo v zaporedju:  
$$\text{Cu} > \text{Fe} = \text{Al} > \text{Mn} = \text{Co} > \text{Zn}$$
- Topne organske spojine z nizko molekulsko težo (DOC) huminskega in ne-huminskega izvora tvorijo kelate z mnogo prvinami in tako preperečijo njihovo adsorbcijo na trdne površine.
- Zato se te prvine lažje spirajo navzdol po profilu in so bolj razpoložljive rastlinam.

# 5. Koncentracije prvin v kamninah, tleh in pridelkih

- Koncentracije prvin v tleh so zelo različne zaradi različne kemične in mineralne sestave izvornih kamnine ter onesnaženja iz zunanjih virov.
- Močno onesnažena tla lahko vsebujejo nekaj 100 mg/kg Cd, ob tem, da je najvišja dopustna meja 1-3 mg/kg, nekaj 1000 mg/kg Pb in Zn, kjer je dopustna meja za človeka 125 – 400 mg/kg Pb in 200 – 300 mg/kg Zn za rastline.
- Območja s tako visokimi koncentracijami so večinoma zelo omejena.
- Morda je eden večjih problemov vnos Cd s fosfatnimi gnojili, ki jih široko uporabljajo v večini sveta.

# 6. Biorazpoložljivost prvin rastlinam

- Vnos ionov preko korenin zajema več procesov, vključno koreninsko kationsko izmenjavo, transport znotraj celic s kelacijskimi agenti in drugimi nosilci ter rizosferne učinke.
- Koreninski vnos ionov je odvisen od sproščanja ionov in organskih spojin.
- Ti eksudati (izločki) so različni za različne rastlinske vrste, združbe mikroorganizmov in pogojev rasti rastline (razpoložljivostjo esencialnih prvin).

# A. Rastlinski vnos slednih prvin

- Vnos slednih prvin iz tal preko rastlin v živali/človeka je po pomenu takoj za vnosom s pitno vodo.
- Rastline preko korenin vsrkavajo prvine v obliki ionov ali topnih spojin, prisotnih v talni raztopini.
- Količina preko korenin adsorbirane prvine je odvisna od:
  - Koncentracije in speciacije prvine v raztopini
  - Gibanja prvine iz tal do površine korenin
  - Prenosa prvine iz površine korenine v korenino
  - Prenosa iz korenine v poganjke.

## A. Rastlinski vnos slednih prvin

- Adsorbcijo mobilnih ionov določa skupna količina teh ionov v tleh.
- Če so ioni trdno adsorbirani, je koreninska adsorbcija bolj odvisna od količine korenin in njihove sposobnosti, da se razširijo po čim večji prostornini tal.
- Mikrorize so simbiotske glive, ki učinkovito zvečajo adsorbtivno površino korenin in pomagajo pri vnosu hranil (ortofosfatov, mikrohranil), zlasti ko je njihova koncentracija nizka.

# A. Rastlinski vnos slednih prvin

- CEC koreni je visok zaradi karboksilnih skupin, ki so del mehanizma prenosa ionov iz zunanega dela korenine v celično membrano (plazmalemo).
- Na koreninski vnos prvin močno vpliva evapotranspiracija; rastline z višjo EVT bodo absorbirale več talne raztopine.
- Absorbcija ionov preko korenin je lahko pasivna ali metabolično aktivna.
- Pasivni vnos je difuzija ionov iz talne raztopine v endodermo korenin.
- Metabolično aktivna absorbcija poteka v smeri nasprotni difuzijskemu gradientu in potrebuje dodatno energijo, zato je zelo občutljiva na toksine, ki to lahko preprečijo.



# A. Rastlinski vnos slednih prvin

- Način vnosa je različen za različne prvine.
  - Za Pb je pasiven, za Cu, Mo in Zn metabolično aktiven ali kombinacija obeh.
- Ioni, ki jih korenine vsrkajo na enak način med seboj tekmujejo.
  - Absorbcijo Zn omejujeta Cu in H, a ne tudi Mn in Fe
  - Vnos Cu omejujejo Zn,  $\text{NH}_4^+$ , Ca in K
- Rizosfera je 1 – 2 mm debela plast med korenino in tlemi.
- V njej je intenzivna mikrobiološka in biokemična aktivnost, ker iz korenin dobiva precej organskih snovi, ki so substrat za pestro mikrobnou populacijo.

# A. Rastlinski vnos slednih prvin

- Posledica procesov v rizosferi, kot so zakisanje, redoks spremembe in nastanek organskih kompleksov, je da se nekateri ioni, adsorbirani v tleh blizu korenin desorbirajo in postanejo razpoložljivi za vsrkanje v korenine.
  - Žitarice, ki jim primanjkuje Fe in/ali Zn imajo izločke, ki iz Al in Mn oksidov mobilizirajo ti dve prvini in prvine, ki koprecipitirajo z njima, vključno Cd in Cu.
  - Eksudati korenin tobaka zvečajo absorbcijo Cd in jo zmanjšajo za Fe.

## B. Rastlinski vnos glavnih prvin

- **Kalcij** je v rastlinah majhno mobilnost.
  - Zato ni nujno, da visoke koncentracije odražajo metabolične zahteve rastline.
  - Pomemben je za vzdrževanje celovitosti membran
- **Magnezij** je mobilnejši od kalcija.
  - Je sestavni del klorofila
  - Na serpentinitnih tleh, kjer je nesorazmerno veliko Mg v primerjav s Ca se je razvila specializirana flora.
- **Žveplo** je vezano v aminokislinah cistein, cistin in metionin ter zato v beljakovinah, ki jih vsebujejo.

# B. Rastlinski vnos glavnih prvin

- **Fosfor** je ključen pri presnovnih procesih, ki vključujejo fosforilacijo (ADP – ATP).
  - V talni raztopini je v oblikah  $\text{HPO}_4^{2-}$  in  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , a se vnaša večinoma kot  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .
  - V večini tal je relativno močno vezan na organsko snov in sorbiran na Fe okside (kislata tla) ali kalcit, s katerim v karbonatnih (bazičnih) tleh reagira v apatit.
- **Kalij** je najobilnejši celični kation.
  - Pogosto ga rastlinam lahko primanjkuje.
- **Dušik** je četrti najobilnejš element v rastlinah za C, H in N.
  - Bistven je v beljakovinah, nukleinskih kislinah, klorofilu in rastnih hormonih.
  - Rastline ga absorbirajo kot nitratni ali amonijev ion.

## C. Razlike v akumulaciji slednih prvin med in znotraj rastlinskih vrst

- Najpomembnejš dejavnik je genotip ali genetska zasnova rastline.
- Razlike obstajajo med družinami, vrstami, varietetami (kultivarji) rastlin.
- Tako so npr. akumulacije Cd
  - Nizke v stročnicah
  - Srednje v travah, lilijah, bučevkah, kobulnice
  - Visoka v cenopodiacijah, križnicah, razhudnikovkah in nebinovkah.
- Durum pšenica akumulira bistvenoveč Cd od običajne .

## C. Razlike v akumulaciji slednih prvin med in znotraj rastlinskih vrst

- Ni pomembna le količina potencialno toksične prvine v rastlini, temveč predvsem, koliko se je nakopiči v njenih užitnih delih.
- Veliko rastlin kopiči Cd v koreninah, kar pomeni, da so plodovi, semena in listi z njim osiromašeni.
- Druge (solata, korenje, tobak) Cd kopičijo v listih.

# 7. Sledne prvine v tleh in pridelkih ter zdravje človeka

- Tla, namenjena pridelavi živil lahko postanejo onesnažena s potencialno toksičnimi prvinami.
- Anomalno visoke vrednosti slednih in potencialno toksičnih prvin so lahko posledica naravnih danosti – tal nastalih na geološki podlagi z anomalno visokimi koncentracijami teh prvin.
  - Morski črni skrilavi glinavci so obogateni z As, Cd, Cu, Cr, Hg, Mo, Pb in Zn
  - Serpentin je obogaten z Mg, Co, Cr in Ni
- Posledice segajo od slabše letine do ogrožanja zdravja ljudi.

# 7. Sledne prvine v tleh in pridelkih ter zdravje človeka

- Največje tveganje za zdravje ljudi, zaradi prehranske poti preko rastlin in živali, sta kadmij in svinec.
- >50% celotnega Cd vnesemo v telo z žitaricami, krompirjem in listnato zelenjavo.
- S Pb je lahko prekomerno obogaten riž in nekatere vrste prosa (Kitajska).



# 7. Sledne prvine v tleh in pridelkih ter zdravje človeka

- Primeri vpliva na zdravje zaradi onesnaženih tal:
  1. Zastrupitev otrok s Pb zaradi uživanja s Pb obogatenih tal in hišnega prahu.
    - Vir svınca je lahko barva, vodovodne cevi, tla onesnažena s Pb iz izpušnih plinov, rudarska in metalurška dejavnost.
    - Svinec je v primerjavi z drugimi prvini (Cd > Cu > Co, Ni > As, Cr > Zn > Mn, Fe > Pb) razmeroma nizko fitotoksičen, zato je zastrupitev s pridelki, ki rastejo na takih tleh malo verjetna.
    - Problem predstavlja neposreden vnos tal in prahu zaradi neoprane hrane in rok ter namernega uživanja tal.

# 7. Sledne prvine v tleh in pridelkih ter zdravje človeka

2. Deformacije okostja, poškodbe ledvic in smrt zaradi previsokega vnosa Cd pri mnogorodnih ženskah v dolini Jinzu na Japonskem – bolezen itai-itai.
  - Rudarjenje in metalurška predelava (Cd, Pb, Zn) v bližini reke Jinzu, s katero namakajo riževa polja.
3. Tumori zaradi zastrupitve z As pri ljudeh, ki so pili onesnaženo vodo in jedli zelenjavo in druga živila pridelana na poljih, namakanih z As obogateno vodo.

# 8. Pomanjkanje bistvenih slednih

## prvin

- V tleh na velikih območjih, kjer gojijo različna žita, riž, koruzo..., ta nimajo zadostne količine cinka.
- Manjša območja so prizadeta zaradi pomanjkanja bora, bakra, železa in mangana v tleh.
- Pomanjkanje hranil se na rastlinah odraža kot kloroza (rumeno obarvanje, zaradi pomanjkanja klorofila), upočasnjena rast, manjši pridelek.
- Pomanjkanje bistvenih prvin je lahko posledica njihove nizke vsebnosti v matični podlagi tal (kremenovi peščenjaki), majhne razpoložljivosti zaradi visokega pH tal, visoke vsebnosti kalcijevega karbonata, visoke količine organske snovi in poplavljenosti.

# 8. Pomanjkanje bistvenih slednih prvin

- Pomanjkanje bistvenih prvin v tleh je bistveno večji problem kot toksičnost zaradi onesnaženja.
- V Indiji v 45% tal primanjkuje Zn, v 33% B, 8,3% Fe, 4,5% Mn in 3,3% Cu.
- Posledica ni samo slabši pridelek, temveč tudi pomanjkanje teh prvin v prehrani.
- Razpoložljivost prvin v nekaterih rastlinah dodatno omejujejo fitati prisotni v vlakninah.
- Količina fitatov v rastlini se zveča ob uporabi fosfornih gnojil, ki zagotavljajo boljši pridelek.