

VISOKA ŠOLA ZA VARSTVO OKOLJA

MAGISTRSKO DELO

**VSEBNOSTI TEŽKIH KOVIN V MLEKU IN ZELENJAVI
(FIŽOL IN KORENJE) NA TREH OBMOČJIH SAVINJSKO-
ŠALEŠKE REGIJE**

NIKA BIZJAK

Varstvo okolja in ekotehnologije

Mentorica: dr. Lucija Kolar
Somentorica: dr. Zlatka Bajc

VELENJE, 2017

Na podlagi Diplomskega reda izdajam naslednji

SKLEP O MAGISTRSKEM DELU

Študentka Visoke šole za varstvo okolja **Nika Bizjak** lahko izdela magistrsko delo z naslovom v slovenskem jeziku:

Vsebnost težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih Savinjsko-šaleške regije.

Naslov magistrskega dela v angleškem jeziku:

Content of heavy metals in raw milk and vegetables (beans and carrots) in three areas of Savinjska and Šaleška Valley.

Mentorica: **dr. Lucija Kolar.**
Somentorica: **dr. Zlatka Bajc.**

Magistrsko delo mora biti izdelano v skladu z Diplomskim redom VŠVO.

Pouk o pravnem sredstvu: zoper ta sklep je dovoljena pritožba na Senat VŠVO v roku 8 delovnih dni od prejema sklepa.



Izr. prof. dr. Boštjan Pokorny
dekan

Visoka šola za varstvo okolja

Trg mladosti 7 | 3320 Velenje

t: 03 898 64 10 | f: 03 89864 13 | e: info@vsvo.si

www.vsvo.si





IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisana **Nika Bizjak**, z vpisno številko 34132006, študentka podiplomskega študijskega programa Varstvo okolja in ekotehnologije, sem avtorica magistrskega dela z naslovom:

VSEBNOSTI TEŽKIH KOVIN V MLEKU IN ZELENJAVI (FIŽOL IN KORENJE) NA TREH OBMOČJIH SAVINJSKO-ŠALEŠKE REGIJE,

ki sem ga izdelala pod:

- mentorstvom dr. Lucije Kolar
- somentorstvom dr. Zlatke Bajc

S svojim podpisom zagotavljam, da:

- je predloženo delo moje avtorsko delo, torej rezultat mojega lastnega raziskovalnega dela;
- oddano delo ni bilo predloženo za pridobitev drugih strokovnih nazivov v Sloveniji ali tujini;
- so dela in mnenja drugih avtorjev, ki jih uporabljam v predloženem delu, navedena oz. citirana v skladu z navodili VŠVO;
- so vsa dela in mnenja drugih avtorjev navedena v seznamu virov, ki je sestavni element predloženega dela in je zapisan v skladu z navodili VŠVO;
- se zavedam, da je plagiatorstvo kaznivo dejanje;
- se zavedam posledic, ki jih dokazano plagiatorstvo lahko predstavlja za predloženo delo in moj status na VŠVO;
- je diplomsko delo jezikovno korektno in lektorirano;
- dovoljujem objavo diplomskega dela v elektronski obliki na spletni strani VŠVO;
- sta tiskana in elektronska verzija oddanega dela identični.

Datum: 1. 12. 2016

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

ZAHVALA

Za strokovno usmerjanje, profesionalno odličnost, nasvete in pomoč pri izdelavi magistrske naloge se iskreno zahvaljujem mentorici dr. Luciji Kolar ter somentorici dr. Zlatki Bajc.

Posebna zahvala gre kmetovalcem, njihova prijaznost je bila bistveni del naloge.

Zahvaljujem se tudi družini, prijateljem in vsem, ki so mi v času študija in pri nastajanju naloge stali ob strani.

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije.

IZVLEČEK: Z raziskavo smo preučili težke kovine kot hormonske motilce, analizirali vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi ter preverili potencialno škodljivost teh pridelkov. Rezultate smo primerjali med tremi območji – Šaleška kotlina, Celjska kotlina in Spodnja Savinjska dolina, nato pa smo rezultate omenjenih treh območij primerjali še z razmerami po svetu. Poseben poudarek temelji na vsebnosti težkih kovin v mleku, korenju in fižolu, pri čemer smo preučili slovenske, evropske in svetovne raziskave, ki se dotikajo te tematike. Nadalje smo analizirali vzorce mleka, korenja in fižola, ki smo jih pridobili iz osemnajstih kmetij, po šest z vsakega območja. Zgornje meje vrednosti preučevanega arzena, mangana, cinka, bakra, kobalta, niklja in železa niso zakonsko določene, so pa določene pri svincu in kadmiju, pri čemer smo na podlagi rezultatov analize ugotovili, da je bila le v enem vzorcu presežena zgornja meja vrednosti, določena z evropsko zakonodajo, in sicer je bil to kadmij v vzorcu korenja iz Celjske kotline z vrednostjo 0,183 mg/kg. Vrednosti svinca in kadmija v ostalih vzorcih niso presegale zgornje meje vrednosti, zaradi česar menimo, da so mleko, korenje in fižol s preiskovanega območja sorazmerno varni za uživanje in ne predstavljajo povišanega tveganja za zdravje ljudi.

Ključne besede: hormonski motilci, težke kovine, merjenje koncentracij, mleko, korenje, fižol

ABSTRACT: This master thesis deals with heavy metals as potential endocrine disruptors and studies their negative impacts on the flora, fauna and people. In this research we have analyzed the content of heavy metals in milk and vegetables, and determined potential harmfulness of these products. We compared the results between the three areas – the basin of Šalek and Celje and the Lower Savinja Valley. Particular emphasis was given to the heavy metal content in milk, carrots and beans, and we reviewed Slovenian, European and global research that touches this issue. Furthermore, we analyzed samples of milk, carrots and beans, which were obtained from eighteen farms, six from each region. The maximum levels of the studied arsenic, manganese, zinc, copper, cobalt, nickel and iron are not determined by legislation, but they are for lead and cadmium. We discovered that only one of the samples exceeded the upper value limit determined with European legislation, this was the cadmium in the carrot sample from Celje basin, with a value of 0.183 mg/kg. Levels of lead and cadmium in other samples did not exceed the upper value limit, so milk, carrots and beans are reasonably safe for consumption and do not pose an elevated risk to the human health.

Key words: endocrine disruptors, heavy metals, concentration measurement, milk, carrot, beans

KAZALO

1 UVOD	- 1 -
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA	- 1 -
1.2 CILJI NALOGE	- 2 -
1.3 HIPOTEZE	- 2 -
1.4 METODE DELA.....	- 2 -
2 HORMONSKI MOTILCI	- 3 -
2.1 HORMONSKI SISTEM.....	- 4 -
2.2 VPLIVI HORMONSKIH MOTILCEV NA ZDRAVJE LJUDI.....	- 5 -
3 KOVINE	- 9 -
3.1 VPLIV KOVIN NA RASTLINE.....	- 9 -
3.2 VPLIV KOVIN NA ŽIVALI	- 12 -
3.3 VPLIV KOVIN NA LJUDI	- 14 -
□ Svinec	- 15 -
□ Živo srebro	- 15 -
□ Kadmij.....	- 16 -
□ Krom	- 16 -
□ Nikelj	- 17 -
□ Baker	- 17 -
□ Cink.....	- 17 -
3 PREGLED DOSEDANJIH RAZISKAV	- 18 -
4.1 PROBLEMATIKA RAZISKOVALNIH OBMOČIJ	- 18 -
4.2 TEŽKE KOVINE V MLEKU.....	- 18 -
4.3 TEŽKE KOVINE V KORENJU IN STROČNICAH (FIŽOL).....	- 20 -
5 PRAKTIČNI DEL.....	- 22 -
6 REZULTATI IN RAZPRAVA.....	- 25 -
6.1 Sistematični prikaz rezultatov vseh meritev v preglednicah	- 25 -
6.2 Primerjava vsebnosti težkih kovin v mleku, fižolu in korenju na treh obravnavanih območjih.....	- 30 -
6.3 Primerjava vsebnosti težkih kovin z obravnavanih treh območij z razmerami v Sloveniji in Evropi glede na podatke iz literature.....	- 42 -
6.4 Sklepi	- 47 -
7 POVZETEK.....	- 49 -
8 LITERATURA	- 51 -

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Vpliv težkih kovin na rastline	- 10 -
Preglednica 2: Najvišje dovoljene vsebnosti svinca in kadmija v nekaterih vrtninah in mleku.. - 14 -	
Preglednica 3: Vsebnost mineralnih snovi in težkih kovin v mleku lisaste in črno-bele pasme krav.....	- 19 -
Preglednica 4: Srednje vrednosti svinca in kadmija v krvi in mleku goveda v Grčiji.....	- 20 -
Preglednica 5: Srednje vrednosti elementov v mleku iz trgovin (Pakistan)	- 20 -
Preglednica 6: Umeritvena krivulja.....	- 24 -
Preglednica 7: Vsebnosti kovin v vzorcih mleka na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD).....	- 25 -
Preglednica 8: Vsebnosti kovin v svežih vzorcih korenja na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD)	- 26 -
Preglednica 9: Vsebnosti kovin v suhih vzorcih korenja na treh obravnavanih območjih (ŠK, CK, SSD).....	- 27 -
Preglednica 10: Prikaz vsebnosti kovin v svežih vzorcih fižola na treh obravnavanih območjih (ŠK, CK, SSD).....	- 28 -
Preglednica 11: Prikaz vsebnosti kovin v suhih vzorcih fižola na treh obravnavanih območjih (ŠK, CK, SSD).....	- 29 -
Preglednica 12: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v mleku – CK.....	- 30 -
Preglednica 13: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v mleku – ŠK.....	- 30 -
Preglednica 14: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v mleku - SSD	- 31 -
Preglednica 15: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v korenju (sveži vzorec) – CK.....	- 32 -
Preglednica 16: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v korenju (sveži vzorec) – ŠK.....	- 33 -
Preglednica 17: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v korenju (sveži vzorec) – SSD	- 33 -
Preglednica 18: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v korenju (suhi vzorec) – CK	- 35 -
Preglednica 19: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v korenju (suhi vzorec) – ŠK.....	- 35 -
Preglednica 20: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v korenju (suhi vzorec) - SSD.....	- 36 -
Preglednica 21: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v fižolu (sveži vzorec) – CK	- 37 -
Preglednica 22: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v fižolu (sveži vzorec) – ŠK	- 38 -
Preglednica 23: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v fižolu (sveži vzorec) – SSD.....	- 38 -
Preglednica 24: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v fižolu (suhi vzorec) – CK.....	- 40 -

Preglednica 25: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v fižolu (suhi vzorec) – ŠK.....	- 40 -
Preglednica 26: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v fižolu (suhi vzorec) – SSD	- 40 -
Preglednica 27: Primerjava vsebnosti težkih kovin v mleku, izmerjenih v naši študiji z rezultati drugih študij izvedenih v Sloveniji in Evropi (glede na podatke iz literature)	- 42 -
Preglednica 28: Primerjava vsebnosti težkih kovin v korenju, izmerjenih v naši študiji z rezultati drugih študij izvedenih v Sloveniji in Evropi (glede na podatke iz literature)	- 44 -
Preglednica 29: Primerjava vsebnosti težkih kovin v fižolu, izmerjenih v naši študiji z rezultati drugih študij izvedenih v Sloveniji in svetu (glede na podatke iz literature).....	- 46 -

KAZALO GRAFOV

Graf 1: Povprečne vsebnosti cinka v mleku na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD) ...	- 31 -
Graf 2: Povprečne vsebnosti mangana, bakra, kobalta in niklja v mleku na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD).....	- 32 -
Graf 3: Povprečne vsebnosti mangana, železa, cinka in bakra v korenju (sveži vzorec) na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD).....	- 34 -
Graf 4: Povprečne vsebnosti kadmija, svineca in kobalta v korenju (sveži vzorec) na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD).....	- 34 -
Graf 5: Povprečne vrednosti mangana, železa, cinka in bakra v korenju (suhi vzorec) na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD).....	- 36 -
Graf 6: Povprečne vrednosti kadmija, svineca, kobalta in niklja v korenju (suhi vzorec) na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD).....	- 37 -
Graf 7: Povprečne vrednosti mangana, železa, cinka in bakra v fižolu (sveži vzorec) na treh obravnavanih območjih (ŠK, CK, SSD).....	- 39 -
Graf 8: Povprečne vrednosti kobalta in niklja v fižolu (sveži vzorec) na treh obravnavanih območjih (ŠK, CK, SSD)	- 39 -
Graf 9: Povprečne vrednosti mangana, železa, cinka in bakra v fižolu (suhi vzorec) na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD).....	- 41 -
Graf 10: Povprečne vrednosti kobalta in niklja v fižolu (suhi vzorec) na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD)	- 41 -

KAZALO SLIK

Slika 1: Hormonski sistem.....	- 4 -
Slika 2: Model delovanja receptorjev (ključ in ključavnica)	- 5 -
Slika 3: Kroženje težkih kovin v okolju	- 12 -
Slika 4: Sušenje fižola.....	- 22 -

1 UVOD

Hormoni so nujno potrebni za zdravje ljudi. Endokrine žleze in hormoni, ki jih proizvajajo, omogočajo telesu, da se prilagodi na spremembe okolja. Ravno tako omogočajo prilagoditve presnove kot tudi odziv na različne prehranske zahteve (npr. lakota, stradanje, debelost). Hormoni so ključnega pomena za reproduktivno funkcijo in bistveni za normalen razvoj telesa in možganov. Kot celota, je endokrini sistem eden od večjih telesnih vmesnikov z okoljem, kar omogoča razvoj, prilagajanje in vzdrževanje telesnih procesov. Zaradi tako odločilne vloge endokrinega sistema pri toliko pomembnih bioloških in fizioloških funkcijah oslabitev kateregakoli dela endokrinega sistema (lahko) vodi do bolezni ali celo smrti (Gore in sod., 2014).

Hormonski sistem je pomemben za zdravje ljudi in živali, saj uravnava in nadzira sproščanje hormonov. Hormoni so bistvenega pomena za funkcije, kot so metabolizem, rast in razvoj, spanje in razpoloženje. Hormonska regulacija je še posebej pomembna v kritičnih fazah razvoja, na primer za nerojenega otroka ali v času otroštva in mladosti. Hormonski sistem je zelo zapleten in ureditev sproščanja hormonov je odvisna od mnogih dejavnikov. Raziskovanje tega področja je izjemno aktualno in v porastu, zato je razumevanje tega, kaj natančno je endokrini aktivna snov, še vedno predmet znanstvenih razprav (EFSA, 2014).

Povečanje prebivalstva in napredki v tehnologiji so v zadnjih letih znatno prispevali k onesnaževanju okolja. Med izjemno pomembnimi onesnaževalci so tako tudi kovine, ki v okolje najpogosteje pridejo zaradi neprimerne odlaganja odpadkov, odvajanja industrijskih odpadnih voda ter razlitij surove nafte. Tako torej različne aktivnosti, ki jih človek počne, vplivajo na razporeditev težkih kovin v atmosferi in kopenskih ter vodnih ekosistemih. Koncentracije prisotnih kovin v različnih sistemih se lahko razlikujejo, kar je precej odvisno od letnih in sezonskih nihanj. Medtem ko je obseg kopičenja v organizmih odvisen od kemičnih učinkov kovine, nagnjenosti k vezavi na druge materiale ter predvsem vsebnosti maščob in sestave biološkega tkiva. Glede na tako širok razpon razpršenega onesnaževanja je problematika kovin še dodatno vzbudila zaskrbljenost glede njihove strupenosti za rastline, živali in ljudi (Markelc, 2008).

Nekatere težke kovine, ki nimajo nobene biološke vloge v telesu, so namreč prisotne v naravi in so zelo škodljive za človeško telo in njegovo pravilno delovanje. Najpogosteje prizadeti organski sistemi vključujejo centralni in periferni živčni sistem, prebavila, srce, ožilje, jetra ter ledvice. Toksičnost težkih kovin se spreminja z ravno izpostavljenosti, s kemijskim stanjem (anorgansko, organsko), z načinom izpostavljenosti (akutno, kronično) in s starostjo posameznika (Bechan in sod., 2014).

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Onesnaženost tal s težkimi kovinami in posledično privzem le-teh v zelenjavo, ki na teh tleh raste, predstavlja potencialno nevarnost vnosa težkih kovin v porabnike te zelenjave. Z analizo vzorcev mleka, fižola in korenja bomo preučili, v kolikšni meri so ti pridelki nevarni za uživanje s stališča vsebnosti težkih kovin.

1.2 CILJI NALOGE

- preučiti težke kovine kot hormonske motilce oziroma njihove negativne lastnosti za zdravje ljudi,
- določiti vsebnosti težkih kovin v surovem mleku in zelenjavi (fižol in korenje),
- preveriti potencialno škodljivost mleka in zelenjave za prehrano ljudi,
- primerjati vsebnosti težkih kovin med tremi območji – Šaleška kotlina, Celjska kotlina, Spodnja Savinjska dolina,
- primerjati vsebnosti težkih kovin na omenjenih treh območjih z razmerami po svetu.

1.3 HIPOTEZE

1. Vsebnosti (težkih) kovin se med seboj razlikujejo glede na lokacijo vzorčenja.
2. Vsebnosti težkih kovin v preiskovanih vzorcih zelenjave in mleka ne bodo presegale mejnih vrednosti.
3. Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi niso potencialno škodljive.
4. Dobljene vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi v naši raziskavi bodo podobne vsebnostim v drugih državah EU.

1.4 METODE DE LA

V teoretičnem delu magistrske naloge smo uporabili deskriptivno metodo s študijem domače in tuje literature.

V praktičnem delu smo na 18 kmetijah (6 v Šaleški kotlini, 6 v Celjski kotlini in 6 v Spodnji Savinjski dolini) vzeli po en vzorec mleka, dva korena korenja, 10–15 stročjih fižolov in jih oprali, posušili ter zamrznili, potem pa analize opravili v kemijskem laboratoriju Enote za varno hrano Nacionalnega veterinarskega inštituta. Analiza je vključevala predpripravo vzorcev in določitev vsebnosti z induktivno sklopljeno plazmo z masno spektrometrijo (ICP-MS).

Dobljene rezultate smo sistematično obdelali z ustreznimi statističnimi metodami in jih ovrednotili z uporabo računalniškega modeliranja (Excel in znotraj tega test ANOVA).

2 HORMONSKI MOTILCI

Endokrine aktivne snovi so snovi, ki lahko vzajemno delujejo s telesu lastnimi hormoni ali ovirajo potek normalnega delovanja hormonov. Kadar to vodi do neželenih učinkov, te snovi imenujemo hormonski motilci (EFSA, 2014).

Ljudje in živali so lahko izpostavljeni široki paleti endokrinih aktivnih snovi tako iz hrane kot tudi iz drugih virov. Endokrine aktivne snovi se lahko pojavljajo naravno (npr. kot fitoestrogeni v soji) ali so produkt človeka. Primeri endokrinih aktivnih snovi, najdenih v hrani, vključujejo več pesticidov, okoljska onesnaževala, kot so dioksini ali poliklorirani bifenili (PCB), in nekatere sestavine materialov, ki so v stiku z živili, kot je bisfenol A (BPA) v plastični embalaži. Nekatere endokrine aktivne snovi se uporabljajo tudi pri humanih zdravilih (kontracepcijske tablete, ščitnični hormonski nadomestki) zaradi svojih endokrinih lastnosti (EFSA, 2014).

Nevarnost je potencialna grožnja, povezana z bistvenimi lastnostmi snovi (lahko se na primer znanstveno dokaže, da toksičnost neke snovi vpliva na razvoj rakastih celic). Tveganje, da snov povzroča neželene učinke pri ljudeh in živalih, je odvisno od stopnje (odmerka), trajanja in časa izpostavljenosti snovi. Na primer amigdalini je naravno prisotna izredno toksična snov v koščici marelic in posledično predstavlja nevarnost. Vendar se predvideva, da ker v splošnem ljudje ne bodo jedli koščic, bo tudi izpostavljenost zelo nizka. To velja tudi za hormonske motilce (EFSA, 2014).

Hormonski motilec so v Environmental Protection Agency (EPA) opredelili kot »eksogeno snov, ki ovira sintezo, izločanje, transport, presnovo ali odpravo naravnih hormonov, ki so prisotni v telesu in so odgovorni za homeostazo, razmnoževanje in razvojni proces«. Tako je s fiziološkega vidika hormonski motilec snov ali spojina, bodisi naravna ali sintetična, ki spreminja hormonske in homeostatične sisteme, kateri omogočajo organizmu, da komunicira in se odzove na svoje okolje. Skupina snovi, ki sodijo k hormonskim motilcem, je zelo heterogena in vključuje sintetične kemikalije, plastiko, mehčala, pesticide, nekatera zdravila in poleg ostalega tudi težke kovine (Diamanti-Kandarakis in sod., 2009).

Nekateri okoljski onesnaževalci vzajemno delujejo s telesu lastnimi hormoni in povzročajo škodljive posledice zaradi svojih lastnosti. Izpostavljenost pri ljudeh je običajno posledica kontaminacije v prehranjevalni verigi, vdihavanja zraka z onesnaženimi delci prahu ali zaradi poklicne izpostavljenosti (Frye in sod., 2012).

Hormonske motilce delimo na:

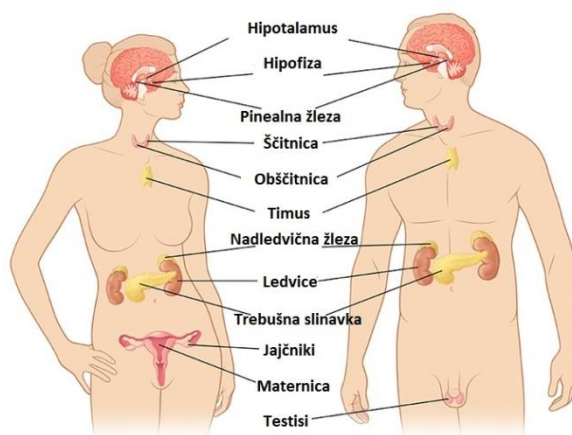
- sintetične steroidne hormone (npr. kontraceptivi),
- naravne steroide (npr. estrogeni),
- fitoestrogene (npr. flavonoidi),
- poliklorirane spojine (npr. PCB-ji),
- pesticide (npr. DDT),
- površinsko aktivne snovi (npr. nonilfenoli),
- organske kisikove spojine (npr. bisfenoli) (Frye in sod., 2012).

Endogeni steroidni hormoni so kritičnega pomena v zgodnjih obdobjih razvoja, saj z mehanizmi, razvitimi skozi čas, zagotavljajo preživetje vrste. To občutljivo ravnovesje je lahko ogroženo, saj število onesnaževalcev v okolju narašča, ti pa se lahko kopičijo v izpostavljenih posameznikih in povzročajo škodljive posledice zaradi njihovega delovanja kot hormonski motilci. Na tisoče kemikalij, nekatere prepovedane in nekatere še vedno v uporabi, so bile razvrščene kot hormonski motilci.

Te učinkujejo tako, da posnemajo, antagonizirajo ali spreminjajo ravni endogenih hormonov preko spreminjanja stopenj njihove sinteze ali presnove in delovanja na ciljne receptorje (Frye in sod., 2012).

2.1 HORMONSKI SISTEM

Endokrini sistem je sestavljen iz niza žlez, ki so razporejene po celem telesu (Slika 1). Vsaka žleza proizvaja enega ali več hormonov. Hormoni so naravne kemikalije, ki so proizvedene v celicah žlez in sproščene v krvni sistem, v katerem potujejo skozi krvni obtok, dokler ne dosežejo ciljnega tkiva ali organa. Tam se vežejo na specifične receptorje ter sprožijo odziv, kot so recimo proizvodnja drugega hormona, sprememba v metabolizmu, vedenjski ali kakšen drug odziv, odvisno od hormona in njegovega cilja. Nekatere žleze proizvajajo le en hormon, medtem ko jih druge proizvajajo več. Obščitnična žleza na primer proizvaja samo paratiroidni hormon, medtem ko hipofiza proizvede osem ali več hormonov, med drugim prolaktin in rastni hormon. Prolaktin sodeluje pri izdelavi materinega mleka in je sintetiziran ter sproščen le iz hipofize žensk, ki dojijo otroka. Nasprotno pa rastni hormon sintetiziramo skozi vse življenje, saj je pomemben za rast in razvoj v otroštvu ter za gradnjo in vzdrževanje mišic ter okostja v odrasli dobi. Prav tako je opaziti, da imajo nekatere endokrine žleze druge, neendokrine funkcije. Trebušna slinavka je dober primer - proizvaja hormon inzulin, ki kroži v krvi in je potreben za normalno ureditev ravni sladkorja v krvi; hkrati pa sintetizira prebavne encime, ki gredo neposredno v prebavila in niso del endokrinega sistema, ker se ne sprostijo v kri. Iz opisanega vidimo, da so hormonski sistemi in funkcije zapleteni, a hkrati raznoliki, saj z vsako žlezo in s hormonom igrajo edinstveno vlogo pri zdravju in dobrem počutju (Gore in sod., 2014).



Slika 1: Hormonski sistem

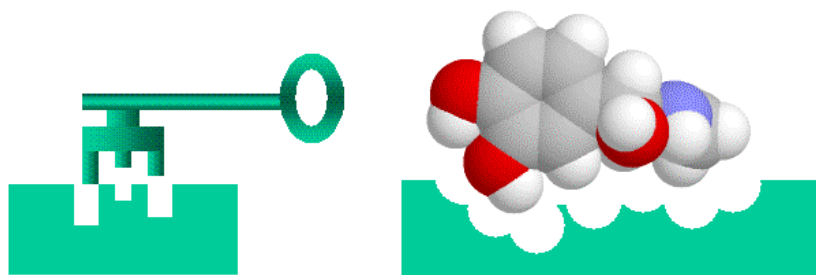
(Vir: Medmrežje 1)

Na primer aldosteron je ključnega pomena za življenje. Nadledvične bolezni, ki vplivajo na funkcijo aldosterona, so lahko smrtno nevarne. Pogosto so rezultat premajhnega ali prevelikega izločanja ščitničnih hormonov, presnovne motnje in mnogih fizikalnih ter nevrobioloških sprememb, saj imajo ščitnični hormoni ključno vlogo pri celični presnovi in delovanju možganov. Druge hormonske motnje vključujejo neplodnost, motnje rasti, motnje spanja in še veliko drugih kroničnih ali akutnih bolezni. Tako morajo biti endokrini hormoni sposobni prilagoditi sproščanje hormonov v odziv na spreminjajoče se okolje, kar telesu omogoča preživetje in človeku zdravo življenje (Gore in sod., 2014).

2.1.1. Delovanje hormonskega sistema

Kemična sestava in tridimenzionalna oblika vsakega endokrinega hormona je edinstvena. Hormon deluje na receptor (ali receptorje), ki je prisoten na tarčnih celicah. Lik receptorja je komplementaren njegovemu hormonu, zato delujeta kot ključ (hormon) in ključavnica (receptor) (Slika 2).

Sposobnost hormona, da aktivira svoj receptor, je odvisna od več dejavnikov, vključno s tem, koliko hormona se sintetizira in sprošča iz določene endokrine žleze, kako poteka transport po telesu in koliko ga doseže ciljni organ. Te lastnosti so bistvenega pomena za normalno hormonsko signalizacijo. Hormonski motilci lahko motijo enega ali vse od teh korakov. Hormonski motilci pogosto motijo endokrini sistem s posnemanjem ali blokiranjem naravnih hormonov. Pri hormonskih posnemanjih lahko hormonski motilec preslepi endokrini/pravi hormon, da je naravnega izvora in s tem neustrezno aktivira receptor ter sproži proces, ki je ponavadi aktiviran le na podlagi naravnega hormona. Pri blokatorjih hormona pa se motilec veže na receptor hormona, vendar je v tem primeru receptor blokiran in ga ni mogoče aktivirati, četudi je naravni hormon prisoten (Gore in sod., 2014).



Slika 2: Model delovanja receptorjev (ključ in ključavnica)
(Vir: Medmrežje 2)

2.2 VPLIVI HORMONSKIH MOTILCEV NA ZDRAVJE LJUDI

Testiranja prisotnosti hormonskih motilcev v krvi, maščobi, urinu in drugih tkivih so pokazala vsebnosti različnih hormonskih motilcev v vseh posameznikih po vsem svetu. Te meritve odražajo neprestan stik s hormonskimi motilci prek hrane, vode, s kožno absorpcijo in iz atmosfere. Maščoba je še posebej pomemben »rezervoar«, saj za te kemikalije običajno velja, da so topne v maščobah. Poleg tega testiranja in meritve ne odsevajo le sodobnega stika s hormonskimi motilci, ampak vključujejo tudi pretekle izpostavljenosti, včasih tudi desetletja nazaj ali tudi kot »dediščina« prednikov. Na primer med nosečnostjo lahko nekatere kemikalije, ki so shranjene v ženskem telesnem maščevju, prehajajo skozi placento in vplivajo na še nerojeni zarodek. Dokazano je tudi, da hormonski motilci povzročajo spremembe na zarodnih celicah in se tako prenašajo na (lastne) otroke, vnuke in pravnuke, torej lahko otroci podedujejo negativne posledice, ki jih je povzročila izpostavljenost njihovih prednikov določenim onesnaževalcem (Gore in sod., 2014), pri čemer igra veliko vlogo epigenetika.

Ocenjeno je, da je 24 % človeških bolezni pripisanih okoljskim dejavnikom in da okolje igra vlogo kar v 80 % najbolj smrtonosnih bolezni, vključno z rakom, boleznimi dihal in s kardiovaskularnimi boleznimi. Pri vseh teh igrajo bistveno vlogo motnje hormonskega sistema, zaradi česar so lahko hormonski motilci primarni vzrok bolezni. Stopnja pediatričnih motenj, povezanih s hormonskim sistemom, kot so moški reproduktivni problemi (kriptorhizem, rak testisov), zgodnja ženska puberteta, levkemija, rak na možganih, in nevrovedenske motnje, je v zadnjih 20 letih hitro narasla.

Razširjenost otrok z motnjami v razvoju se je v ZDA v obdobju od 1997 do 2008 povečala iz 12,84 % na 15,04 %. Stopnja prezgodnjih porodov v ZDA, Veliki Britaniji in Skandinaviji se je povečala za več kot 30 % od leta 1981. Študije na ljudeh, živalih in celicah so ustvarile veliko dokazov, ki povezujejo izpostavljenost hormonskih motilcev z boleznimi dihal, debelostjo, diabetesom tipa 2, boleznimi srca in ožilja ter drugimi boleznimi. Stopnje endokrinih bolezni naraščajo vzporedno s povečano proizvodnjo kemikalij. Svetovna proizvodnja plastike se je povečala s 50 milijonov ton v sredini 1970-ih do skoraj 300 milijonov ton danes (Gore in sod., 2014).

Podobni trendi veljajo tudi za druge kemične vire, kot so pesticidi, zaviralci gorenja, topila in površinsko aktivne snovi. Te in druge kemikalije, kot so na primer poliklorirani bifenili (PCB), bisfenol (BPA) in ftalati, so bili zaznani v človeškem serumu, urinu, maščobi in popkovnični krvi (Gore in sod., 2014).

- **Nevrološke in vedenjske motnje**

Številne agencije za javno zdravje, vključno s Svetovno zdravstveno organizacijo, z Združenimi narodi ter Nacionalnim toksikološkim programom v ZDA so izrazili zaskrbljenost glede učinkov hormonskih motilcev na možgane in vedenje. Otroške nevropsihiatrične motnje se povečujejo, zdaj je več kot 1 od 6 otrok v ZDA diagnosticiran z vsaj eno motnjo (pomanjkanja pozornosti, motnje avtističnega spektra, depresija, motnje razpoloženja, učne težave in druge vedenjske motnje) (Gore in sod., 2014).

PCB-ji imajo najmočnejše in najdlje znane povezave z živčnimi motnjami. Pri ljudeh obstajajo dokazi za oslabilen nevrološki razvoj, nižji IQ, težave s pozornostjo, spominom in finimi motoričnimi sposobnostmi. Nekatere od teh študij so bile delane v skupnostih, ki živijo v bližini Arktike; kraj, za katerega so dolgo mislili, da je oddaljen in čist, vendar je zdaj znano, da so tam biokoncentracije PCB in drugih obstojnih onesnaževalcev v najvišjih stopnjah na svetu (gre za t. i. efekt kobilice).

Poročali so tudi o povezavah med izpostavljenostjo pesticidom in nevrodegenerativnimi motnjami, kot je Parkinsonova bolezen, in z depresivnimi vedenji. Eksperimentalni podatki na živalih kažejo številne nevrobiološke spremembe, povezane z učinki hormonskih motilcev, vključno z razvojem živčevja, lastnostmi sinaptične organizacije, s sintezo nevrottransmiterjev in z učinki na možgane v razvoju.

V povezavi z naraščajočo literaturo o vedenjskih učinkih izpostavljenosti hormonskim motilcem navajajo možgane kot zelo ranljivo ciljno skupino (Gore in sod., 2014).

- **Debelost, metabolična disfunkcija in z njo povezane bolezni**

Stopnja debelosti hitro narašča po vsem svetu. Medtem ko so kot povzročitelji bistveni dejavniki slabega življenjskega sloga, na primer nekakovostna prehrana in nizka raven aktivnosti, pa dokazi kažejo, da pri tem igrajo vlogo tudi drugi dejavniki, vključno z izpostavljenostjo kemikalijam. Telesna masa se povečuje s spreminjanjem ali reprogramiranjem ključnih delov endokrinega sistema, ki urejajo presnovo, energijsko ravnovesje in apetit, kar posledično pripelje do debelosti in z njo povezanih neželenih zdravstvenih težav.

Najbolje raziskani hormonski motilci, ki spodbujajo debelost, so tributilkositrne (TBT) in trifenilkositrne (TPT) spojine. Tudi motnje ščitničnega hormona lahko spodbujajo debelost zaradi pomembne vloge ščitnice pri normalnem vzdrževanju metabolizma.

Raziskava z bromiranimi zaviralci gorenja je pokazala spremembo ravni ščitničnih hormonov pri brejih podganah in njihovih potomcih, ki so med odraščanjem razvili debelost, srčne bolezni, zgodnjo puberteto in inzulinsko rezistenco. Firemaster 550 je eden od najpogosteje uporabljenih zaviralcev gorenja v ZDA in je kot onesnaževalo prisotno v mnogih gospodinjstvih, pri čemer so študije biomonitoringa odkrile firemaster 550 tudi v človeškem urinu.

Čeprav je področje okoljskih »obesogenov« oziroma spodbujevalcev debelosti novejše, raziskave kažejo, da bo treba več študij usmeriti v potencialne »obesogene«, kot so ftalati, perfluorirane spojine, BPA, dioksini in pesticidi (Gore in sod., 2014).

- **Motnje v reprodukciji**

Motnje v reprodukciji in fiziologiji so ena izmed najbolj povezanih težav z izpostavljenostjo hormonskim motilcem. V zadnjih 50. letih se je močno povečala razširjenost hormonsko občutljivih rakov (prsi, prostata), zgodnje pubertete, zmanjšanja števila spermijev, genitalnih malformacij in neuravnoveženega razmerja spolov, kar se da vsaj delno pripisati povečani številčnosti in izpostavljenosti kemijskim onesnaževalcem.

Estrogene spojine so povezane tudi z materničnimi fibromi, disfunkcijami jajčnikov in na splošno z neplodnostjo pri ljudeh. BPA dokazano zmanjšuje kakovost jajčec.

Danska raziskava je pokazala, da so njihove ženske, mlajše od 40 let, ki delajo v industriji plastike, bolj potrebne pomoči pri rodnosti kot neizpostavljene ženske iste starosti. Pri moških se je v zadnjih 50. letih število spermijev zmanjšalo za vsaj 50 %. Več kemikalij, med katerimi so predvsem ftalati, je povezanih z različnimi škodljivimi učinki na moški urogenitalni trakt, vključno z kriptorhizmom, boleznimi prostate in rakom testisov (Gore in sod., 2014).

- **Rak**

Kot pri drugih kompleksnih boleznih je tudi večina malignih obolenj posledica medsebojnega vpliva genetske nagnjenosti in okolja, v katerem živi posameznik. Relativno malo rakastih obolenj je povezanih samo z enim genom, kar kaže na ključno vlogo okolja. V bistvu sta 2 od 3 primerov raka na nek način povezana z okoljem, pri čemer gre sklepati, da je večino rakastih obolenj mogoče preprečiti s spremembo življenjskega sloga, kot so izboljšana prehrana, več gibanja in zmanjšanje odvisnosti od kajenja, alkoholizma ipd. Nekatera delovna mesta so povezana s povečano pojavnostjo raka, zlasti tiste z visokimi obremenitvami izpostavljenosti kemikalijam, kot je recimo premogovništvo, jeklarska industrija, papirna proizvodnja in rudarstvo.

Seznam znanih kemičnih rakotvornih snovi je dolg in vključuje kovine, vinil klorid, benzidin (uporabljen v barvilih), topila, kot so benzen, policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH), dioksini, vlakna in prah (silicijev dioksid, azbest, itd.), nekatere pesticide, vključno s tistimi na seznamu Stockholmske konvencije o obstojnih organskih onesnaževalih ter številni farmacevtski izdelki, vključno s sintetičnimi estrogeni. Nekateri kemikalije, čeprav ne vse od teh, spadajo v razred hormonskih motilcev. Glede na to, koliko rakastih obolenj (rak prostate, dojk, maternice in drugih reproduktivnih tkiv) vključuje hormone, ne sme biti presenetljivo, da estrogenske in druge hormonsko aktivne kemikalije, kot so BPA, ftalati in nekateri pesticidi prispevajo k rakotvornemu tveganju (Gore in sod., 2014).

Vprašanje, kateri hormonski motilci imajo največji vpliv in kdaj v življenju (pred rojstvom, v otroštvu, odrasla doba) izpostavljenost le-tem najbolj prispeva k tveganju za nastanek raka, še vedno ostaja odprto. Študije na celičnih in živalskih modelih so pokazale, da lahko izpostavljenost kemikalijam, kot so BPA, ftalati, perfluorirane spojine, PCB in nekateri pesticidi, pred rojstvom povečujejo tveganje za nastanek raka kasneje v življenju. Nastajajoče epidemiološke študije so začele oblikovati korelacijske odnose pri ljudeh. Vzpostavitev takšnih povezav pri ljudeh je težka, ker zahteva podatke o izpostavljenosti leta ali celo desetletja prej. Nobenega dvoma ni, da ima zmanjševanje kemijske industrije velik pozitiven vpliv na tveganje za nastanek raka in verjetnost preživetja (Gore in sod., 2014).

- **Druge bolezni in motnje**

Delo z živalmi in epidemiološke študije na ljudeh kažejo, da izpostavljenost hormonskim motilcem prispeva tudi k drugim zdravstvenim težavam, vključno z boleznimi srca in ožilja ter s sladkorno boleznijo. Nova veja raziskav so imunski in vnetni procesi, povezani z izpostavljenostjo hormonskim motilcem, saj so ti procesi močno povezani s številnimi kroničnimi boleznimi, vključno z debelostjo, s kognitivnimi deficiti, kardiovaskularnimi boleznimi, z boleznimi dihal ali celo z avtizmom. Imunski in endokrini sistem pogosto sodelujeta pri odzivu na okoljske dejavnike in zблиževanje teh signalnih poti je lahko vzrok za marsikatero vnetno učinke (Gore in sod., 2014).

3 KOVINE

Med najnevarnejše onesnaževalce okolja in tiste, ki potencialno ogrožajo človekovo zdravje spadajo (težke) kovine. Izraz težke kovine se v literaturi uporablja predvsem v povezavi s potencialno škodljivostjo oziroma strupenostjo, sicer pa ni uradno definiran, zaradi česar se pojavlja več različnih definicij in uporab izraza. Če upoštevamo definicijo, da so težke kovine vsi elementi z visoko atomsko maso in gostoto vsaj pet krat večjo kot voda (oz. specifično težo elementov večjo kot 5 g/cm^3), spadajo med težke kovine vsi elementi, ki so bili zajeti v našo raziskavo. V zadnjem času se znanstveniki nagibajo k temu, da bi izraz popolnoma ukinili in ga nadomestili s primernim nadomestnim oziroma natančno definicijo (Batley, Chapman, 2012). Težke kovine so v naravnem okolju praviloma prisotne v zelo majhnih koncentracijah, vendar je razvoj človeške civilizacije (industrija, elektroenergetika, promet) povzročil sproščanje obsežnih emisij v okolje. Nekatere težke kovine (na primer baker, selen, cink) so bistvenega pomena za ohranitev metabolizma človeškega telesa, vendar pa lahko pri višjih koncentracijah privedejo do zastrupitve (Martin in sod., 2009, Damodharan in sod., 2013). Nekatere težke kovine, kot so živo srebro (Hg), kadmij (Cd), arzen (As), krom (Cr), talij (Tl), svinec (Pb), so toksične ali strupene že pri nizkih koncentracijah. V splošnem kovine negativno vplivajo na encimsko ravnovesje in presnovo, povzročajo poškodbe ledvic ter centralnega živčnega sistema, vplivajo na zmanjšano rast in upad reprodukcijskega potenciala ter so kancerogene. Uvrščene so v sam vrh seznama nevarnih snovi (ATSDR, 2013):

- arzen (As): 1. mesto;
- svinec (Pb): 2. mesto;
- živo srebro (Hg): 3. mesto;
- kadmij (Cd): 7. mesto;
- nikelj (Ni): 52. mesto;
- cink (Zn): 70. mesto;
- krom (Cr): 73. mesto;
- baker (Cu): 124. mesto.

V naše telo prihajajo s hrano, pitno vodo in z dihanjem, vendar so kot elementi v sledovih. Zastrupitve s težkimi kovinami lahko povzročijo onesnaženje pitne vode (svinčene cevi), visoke koncentracije v zunanjem zraku v bližini virov emisij ali vnos prek prehranjevalne verige (Martin in sod., 2009).

3.1 VPLIV KOVIN NA RASTLINE

Nekatere težke kovine, kot so recimo kadmij, živo srebro ali svinec, niso bistvene za rast rastlin, saj ne opravljajo nobene znane fiziološke funkcije, medtem ko so druge kovine, na primer kobalt, cink, železo, mangan in nikelj, bistveni elementi, ki so potrebni za normalno rast in presnovo rastlin, vendar lahko tudi pri teh elementih hitro pride do zastrupitve, če je njihova koncentracija večja od optimalne vrednosti. Privzem težkih kovin v rastlino in posledično kopičenje v prehranjevalni verigi predstavlja potencialno nevarnost za zdravje živali in ljudi. Absorpcija preko rastlinskih korenin je ena od glavnih poti vhoda težkih kovin v verigi preskrbe s hrano. Absorpcija in kopičenje težkih kovin v rastlinskih tkivih pa sta odvisni od številnih dejavnikov.

Toksičnost težkih kovin je v večji meri odvisna od njene biodostopnosti organizmom kot pa od same koncentracije težkih kovin v tleh, v veliki meri pa tudi od oblike, v kateri je prisotna v okolju. Pomemben faktor sta bioakumulacija in biomagnifikacija v organizmih oziroma preko prehranjevalne verige.

Na samo biodostopnost vpliva več dejavnikov in procesov, kot so recimo kompeticija med kovinami (dve kovini ali več tekmujejo za sprejem v organizem), trda komponenta v tleh (mobilnost kovine je močno odvisna od komponente, na katero je v tleh vezana), kemijska speciacija kovin (različne oblike imajo različno toksičnost in teksturo sedimenta – finejši kot so delci, več se med njimi zbira težkih kovin) (Breznik, 2015).

Na privzem težkih kovin iz tal v rastline vplivajo še pH (mobilnost težkih kovin se zmanjša pri alkalnem pH), vsebnost organske snovi (poveča se absorpcijska kapaciteta), poleg tega pa so bistveni tudi dejavniki, vezani na rastlino – starost in vrsta.

Raziskava (Singh in sod. 2014) je pokazala, da sta sprejem in kopičenje kadmija, cinka, kroma in mangana v špinači višja v času poletne sezone, medtem ko so bile vsebnosti bakra, niklja in svinca višje v zimskem času. Lahko se pričakuje, da je v poletnem času relativno visoka stopnja razgradnje organskih snovi in s tem večje sproščanje težkih kovin v tla ter posledično večji sprejem v rastline. Višja vsebnost težkih kovin, kot so kadmij, cink, krom in mangan v poletnem času, je lahko tudi posledica visoke stopnje transpiracije v primerjavi z zimsko sezono zaradi visoke temperature okolice in nizke vlažnosti (Singh in sod., 2014). Kopičenje težkih kovin v rastlinah je odvisno od vrste rastlin in absorpcijske učinkovitosti različnih rastlin. Zvišane vrednosti svinca v tleh lahko zmanjšajo produktivnost tal, saj lahko že zelo nizka koncentracija svinca zavira nekatere vitalne rastlinske procese, kot so fotosinteza, mitoza in vpijanje vode, kar vodi do venenja listov, zastoja rasti listja in tudi korenin. Težke kovine so strupene, pri čemer se fitotoksičnost kaže v klorozi, šibki rasti rastlin, zmanjšanem donosu, zmanjšanem privzemu hranil, motnjah v presnovi rastlin, zmanjšani kaljivosti in zmanjšani sposobnosti za fiksiranje molekularnega dušika (Singh in sod., 2014).

Pomembno je omeniti, da lahko nekatere rastline prenesejo visoke koncentracije težkih kovin v svojem okolju. To jim omogočajo trije mehanizmi, in sicer:

- (1) izključitev: omejitev prenosa kovin in vzdrževanje konstantne koncentracije kovin v poganjkih;
- (2) vključitev: koncentracija kovin v poganjkih odraža kovine v raztopini tal preko linearnega razmerja; in
- (3) bioakumulacija: kopičenje kovin v poganjkih in koreninah rastlin, tako v tleh z nizko ter visoko koncentracijo kovin (Chibuike in sod., 2014). V Preglednici 1 prikazujemo povzetek vpliva težkih kovin na različne rastline (Chibuike in sod., 2014).

Preglednica 1: Vpliv težkih kovin na rastline

Arzen	Riž (<i>Oryza sativa</i>)	Zmanjšanje kaljivosti semena, zmanjšanje višine sadik, zmanjšana površina listov.
	Paradižnik (<i>Lycopersicon esculentum</i>)	Zmanjšan pridelek, zmanjšana sveža teža listov.
	Oljna ogrščica (<i>Brassica napus</i>)	Ovirana rast, kloroza, venenje.
Kadmij	Pšenica (<i>Triticum sp.</i>)	Zmanjšanje kaljivosti semena, zmanjšanje vsebnosti rastlinskih hranil, zmanjšana rast poganjkov in korenin.
	Česen (<i>Allium sativum</i>)	Zmanjšana rast poganjkov, akumulacija kadmija.
	Koruza (<i>Zea mays</i>)	Zmanjšana rast poganjkov, zaviranje rasti korenin.
Kobalt	Paradižnik (<i>Lycopersicon esculentum</i>)	Zmanjšanje vsebnosti rastlinskih hranil.
	Mungo fižol (<i>Vigna radiata</i>)	Zmanjšanje antioksidativne encimske aktivnosti, zmanjšanje vsebnosti

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

		rastlinskega sladkorja, škroba, aminokislin in beljakovin.
	Redkvica (<i>Raphanus sativus</i>)	Zmanjšana dolžina poganjkov, korenin in skupne površine listov, zmanjšanje vsebnosti klorofila, zmanjšanje vsebnosti rastlinskih hranil in antioksidativne aktivnosti encimov, zmanjšanje rastlinskega sladkorja, aminokislin in vsebnosti beljakovin.
Krom	Pšenica (<i>Triticum sp.</i>)	Zmanjšana dolžina poganjkov in korenin.
	Paradižnik (<i>Lycopersicon esculentum</i>)	Zmanjšano pridobivanje rastlinskih hranil.
	Čebula (<i>Allium cepa</i>)	Zaviranje procesa kalitve, zmanjšanje rastlinske biomase.
Baker	Fižol (<i>Phaseolus vulgaris</i>)	Akumulacija bakra v koreninah, deformacije in krajšanje korenin.
	Navadni slakovec (<i>Polygonum convolvulus</i>)	Smrtnost rastline, zmanjšanje biomase in produkcije semen.
	Rodeška trava (<i>Chloris gayana</i>)	Zmanjšanje rasti korenin.
Živo srebro	Riž (<i>Oryza sativa</i>)	Zmanjšanje v višini rastlin, zmanjšano oblikovanje lat, zmanjšan donos, bioakumulacija v poganjke in korenine sadik.
	Paradižnik (<i>Lycopersicon esculentum</i>)	Zmanjšana kaljivost, zmanjšana višina rastlin, zmanjšanje cvetenja in teže pridelka, kloroza.
Mangan	Bob (<i>Vicia faba</i>)	Akumulacija v poganjkih in koreninah, zmanjšanje dolžine poganjkov in korenin, kloroza.
	Zelena meta (<i>Mentha spicata</i>)	Zmanjšanje klorofila in karotenoidnih vsebin, akumulacija v koreninah.
	Grah (<i>Pisum sativum</i>)	Zmanjšanje vsebnosti klorofila a in b, zmanjšanje relativne stopnje rasti, zmanjšanje fotosintezne dejavnosti.
	Paradižnik (<i>Lycopersicon esculentum</i>)	Počasna rast rastlin, zmanjšanje koncentracije klorofila.
Nikelj	Golobji grah (<i>Cajanus cajan</i>)	Zmanjšanje vsebnosti klorofila, zmanjšanje encimske aktivnosti, kar prizadene Kalvinov cikel in vezavo CO ₂ .
	Trpežna ljujka (<i>Lolium perenne</i>)	Zmanjšanje pri pridobivanju hranil, zmanjšanje dolžine poganjkov, kloroza.
	Pšenica (<i>Triticum sp.</i>)	Zmanjšanje pri pridobivanju hranil.
	Riž (<i>Oryza sativa</i>)	Zmanjšana rast korenin.
Svinec	Koruza (<i>Zea mays</i>)	Zmanjšanje kaljivosti, zatrta rast, zmanjšanje rastlinske biomase, zmanjšanje

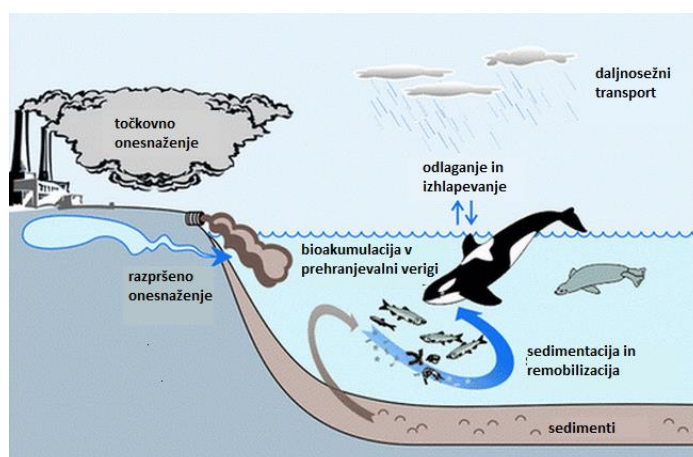
Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

		vsebnosti rastlinskih beljakovin.
	Slezenovec (<i>Thespesia populnea</i>)	Zmanjšanje števila listov in listne površine, zmanjšana višina rastlin, zmanjšanje rastlinske biomase.
	Oves (<i>Avena sativa</i>)	Zaviranje encimske aktivnosti, kar vpliva na fiksacijo CO ₂ .
Cink	Guar (<i>Cyamopsis tetragonoloba</i>)	Zmanjšanje kaljivosti, zmanjšanje višine rastlin in biomase, zmanjšanje vsebnosti klorofila, karotenoidov, sladkorja, škroba in vsebnost aminokislin.
	Grah (<i>Pisum sativum</i>)	Zmanjšanje vsebnosti klorofila, sprememba v strukturi kloroplastov, zmanjšanje fotosistemske dejavnosti, zmanjšana rast rastlin.
	Trpežna ljujka (<i>Loliumpe renne</i>)	Akumulacija cinka v listih rastlin, zmanjšanje rasti, zmanjšanje vsebnosti rastlinskih hranil, zmanjšana učinkovitost fotosinteze.

Prirejeno po Chibuike in sod. 2014.

3.2 VPLIV KOVIN NA ŽIVALI

Škodljiv vpliv težkih kovin se odraža tudi na živalskih vrstah, pri čemer lahko dolgotrajno kopičenje teh elementov povzroča hude bolezni. Ne glede na izvor kovin v tleh lahko prevelike koncentracije težkih kovin povzročajo degradacijo tal in slabšajo njihovo kakovost ter zmanjšajo kakovost pridelkov (krme) in vegetacije, kar predstavlja veliko nevarnost za živali, ki na teh območjih živijo. Na Sliki 3 prikazujemo značilno kroženje težkih kovin v okolju.



Slika 3: Kroženje težkih kovin v okolju
(Vir: medmrežje 3)

- **Arzen**

Arzen je bil uporabljen v strupenih vabah za glodavce in ščurke, pri čemer so pogosto umirali tudi psi in mačke zaradi zaužitja vabe ali zastrupljenega »škodljivca«, pogosto pa se je podobno zgodilo tudi govedu, katerih radovednost je prav tako privedla do uživanja nevarnih snovi. Zastrupitev z arzenom pri živalih vodi v značilno tresenje, bolečine v trebuhu, krče, težave s koordinacijo gibanja in paralizo zadnjih okončin.

Ko se absorbira, arzen onespособi do 200 encimov in se veže na bistvene beljakovine, pri čemer negativno deluje na pravilno delovanje celic. Kot 20. najpogostejši element v zemeljski skorji lahko arzen zlahka onesnaži zaloge vode, vendar pa je bolj pogost vir zastrupitve pri živalih malomarna uporaba pesticidov, rodenticidov, herbicidov in celo kopeli z arzenom, ki se uporabljajo neposredno na živalih za nadzor parazitov (Korff, 2015).

- **Kadmij**

Kadmij deluje tako, da moti normalno stanje celice. Ima podobno strukturo kot cink in kalcij, kar mu omogoča, da lahko moti absorpcijo teh elementov in podobno zavira absorpcijo bakra ter železa. Kot pri večini težkih kovin se tudi kadmij shrani v jetrih in ledvicah živali. Kadmij je akumulacijski strup, kar pomeni, da se kopiči počasi skozi čas v določenih organih izpostavljenih živali. Zastrupitev s kadmijem vpliva na skoraj vse pomembne organske sisteme, reproduktivne učinke, vključno z zmanjšano velikostjo testisov in neplodnostjo. Poleg tega lahko, zaradi motenj pri absorpciji mineralov kalcija, močno vpliva na zdravo delovanje kosti (Amfim in sod., 2015).

- **Baker**

Baker je pomembna snov, ki je v majhnih količinah nujno potrebna v prehrani živali za pravilno fiziološko delovanje. Zaradi njegove široke uporabe v pesticidih, herbicidih in v kopelih za preprečevanje in zdravljenje gnilobe parkljev ter tudi njegove relativno visoke prisotnosti v zemeljski skorji pa je baker še vedno zelo strupena snov za živali. Nepravilno in prekomerno dodajanje bakra v prehrano živali lahko povzroči zastrupitev. Ovce so še posebej občutljive na strupenost bakra zaradi njihove nezmožnosti, da izločajo element z jetri. Zastrupitev z bakrom vodi v nastanek škodljivih prostih radikalov – gre za visoko destruktivne hidroksilne radikale. Simptomi vključujejo bruhanje, slinjenje, zelenkasto-modre barve blata (zaradi izločenega bakra), temno rjav urin, hude bolečine v trebuhu, krče, zlatenico, paralizo in smrt (Korff, 2015).

- **Svinec**

Svinec je eden izmed najpogostejših in nevarnih virov zastrupitve za živali. S posnemanjem esencialnega kalcija lahko svinec poslabša nevrološko funkcijo z oviranjem sproščanja živčnih prenašalcev v možganih. Svinec posega tudi v biološke procese večjih encimov, kot na primer inhibicijo proizvodnje hema, pomembnega sestavnega dela hemoglobina. Po zaužitju se svinec shrani v kosteh, jetrih in ledvicah živali. Najpogosteje opaženi simptomi, ki kažejo učinke zastrupitve s svincem, so mišični krči, slepota, histerija, pena na ustih, bolečine v trebuhu, paraliza, splav, pogosto pa živali brezciljno tavajo in krožijo (Korff, 2015).

- **Živo srebro**

Prisotnost živega srebra v oceanih, predvsem v ribah, ima zaskrbljujoč vpliv na javnost zaradi strahu pred biomagnifikacijo, t. j. proces postopnega povečevanja določene snovi v prehranjevalni verigi.

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

Prevladujoči naravni vir živega srebra je vulkanska aktivnost, čeprav viri zastrupitve pri živalih pogosteje izhajajo iz onesnaženja pašnikov zaradi neprevidne uporabe pesticidov in fungicidov. Živo srebro zavira več kot 50 encimov v telesu in ima močan učinek na notranji prebavni sistem živali, kar povzroča bolečine v trebuhu, drisko, krvavo blato, tresenje, slepoto, gluhost, krče, nenormalno gibanje in paralizo (Korff, 2015).

3.3 VPLIV KOVIN NA LJUDI

Toksičnost težkih kovin predstavlja veliko nevarnost tudi za zdravje ljudi in tako obstaja več tveganj za zdravje, povezanih z njimi.

Uredba Komisije (ES) št. 1881/2006 o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih določa naslednje mejne vrednosti za svinec, kadmij, živo srebro, (anorganski) arzen in kositer v živilih. Za vrtnine so določene samo mejne vrednosti za svinec in kadmij, ki se razlikujejo glede na vrsto vrtnine (Preglednica 2).

Preglednica 2: Najvišje dovoljene vsebnosti svinca in kadmija v nekaterih vrtninah in mleku

Element	Živilo	Mejna vrednost mg/kg svežega vzorca
SVINEC	Mleko.	0,020
	Žita in zrna stročnic.	0,20
	Zelenjava, razen listnatih kapusnic, črnega korena, listnate zelenjave in svežih zelišč, gob, morskih alg in plodovk.	0,10
	Listnate kapusnice, črni koren, listnata zelenjava, razen svežih zelišč in naslednjih gob: <i>Agaricus bisporus</i> (dvo-trosni kukmak), <i>Pleurotus ostreatus</i> (bukov ostrigar), <i>Lentinula edodes</i> (šitake).	0,30
	Plodovke (razen sladke koruze).	0,05
KADMIJ	Zelenjava in sadje, razen korenovk in gomoljnic, listnate zelenjave, svežih zelišč, listnatih kapusnic, stebelne zelenjave, gob in morskih alg.	0,050
	Korenovke in gomoljnice (razen gomoljne zelene, pastinaka, črnega korena in hrena), stebelna zelenjava (razen zelene); pri krompirju se mejna vrednost uporablja za olupljeni krompir.	0,10
	Listnata zelenjava, sveža zelišča, listnate kapusnice, zelena, gomoljna zelena, pastinak, črni koren, hren in naslednje gobe: <i>Agaricus bisporus</i> (dvo-trosni kukmak), <i>Pleurotus ostreatus</i> (bukov ostrigar), <i>Lentinula edodes</i> (šitake).	0,20
	Žitna zrna, razen pšenice in riža.	0,10

Vir: Uredba Komisije (ES) št. 1881/2006

Svetovna zdravstvena organizacija (WHO, JECFA) in Evropska agencija za varnost hrane (EFSA) določata dopustni dnevni ali tedenski vnos težkih kovin v človeško telo:

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

Arzen: 15 µg/kg tm/teden (JECFA, 1988);
Kadmij: 2,5 µg/kg tm/teden (EFSA, 2009);
Svinec: 3,6 µg/kg tm/dan (EFSA, 2010);
Metilno živo srebro: 1,6 µg/kg tm/dan (JECFA, 2003).

- **Arzen**

Arzen je kemijsko zelo podoben svojemu predhodniku fosforju in to v tolikšni meri, da ga delno nadomešča v biokemijskih reakcijah in je zato strupen. Anorganske arzenove spojine so bolj strupene od organskih. Ko ga segrevamo, hitro oksidira v arzenov oksid, ki ima vonj po česnu. Arzen in nekatere arzenove spojine lahko ob gretju tudi sublimirajo, tako da se pretvorijo neposredno v plin. Arzen je v različnih spojinah prisoten v zemeljski skorji in je zaradi tega v nekaterih delih sveta stalno prisoten v vodi, zlasti v podzemni. Arzen se lahko sprosti v večjih količinah pri vulkanski dejavnosti, eroziji kamnin, gozdnih požarih in s človekovo dejavnostjo. Arzen ni esencialni element za človeka. Glavni vnos je preko rib in mesa ter vode oziroma pijač. Delež vnosa v telo preko pitne vode narašča z naraščanjem koncentracije arzena v pitni vodi. Vnos z vodo preko kože in dihal ni pomemben. Večletno uživanje arzena s pitno vodo je povezano s spremembami na koži, z rakom kože in drugimi raki, na primer mehurja in pljuč, z žilnimi in živčnimi obolenji. Po Mednarodni organizaciji za raziskave rakavih obolenj (IARC) je razvrščen v skupino 1 (zadosti dokazov za rakotvornost pri ljudeh). Za otroke ali nosečnice arzen ne predstavlja večjega tveganja za zdravje kot za druge prebivalce. Mejna vrednost v pitni vodi je 0,10 µg/l (Damodharan in sod., 2013).

- **Svinec**

Svinec v okolju izhaja iz naravnih in antropogenih virov. Izpostavljenost se lahko pojavi prek pitne vode, hrane, zraka, tal ali prahu iz stare barve, ki vsebuje svinec. Svinec je ena izmed najbolj recikliranih barvnih kovin in njena sekundarna proizvodnja se kljub zniževanju cen svinca zato vztrajno širi. Fizikalne in kemijske lastnosti svinca se uporabljajo v predelovalni, gradbeni in kemični industriji. Obstaja osem širokih kategorij uporabe: baterije, bencinski dodatki (ni več dovoljeno v EU), valjani in ekstrudirani izdelki, zlitine, pigmenti in spojine ter strelivo. Pri ljudeh lahko izpostavljenost svincu povzroči široko paleto bioloških učinkov, odvisno od stopnje in trajanja izpostavljenosti. Pri razvoju zarodka in dojenčkov je bolj toksičen kot za odraslo osebo. Izpostavljenost visokim koncentracijam povzroči toksične biokemične učinke, kar se odraža v težavah s sintezo hemoglobina, poškodbami ledvic, prebavil, sklepov in reproduktivnega sistema ter z akutnimi ali kroničnimi okvarami živčnega sistema. Zastrupitve s svincem, ki je tako huda, da povzroči očitno bolezen, so sedaj zelo redke (Damodharan in sod., 2013).

Za izpostavljenost nižjim koncentracijam pa obstajajo prepričljivi dokazi, da ima svinec lahko majhne, komaj opazne, subklinične učinke, zlasti na nevropsihološki razvoj pri otrocih. Nekateri študije kažejo, da lahko pride do izgube do 2 IQ točk pri dvigu krvnih koncentracij svinca iz 0,1 na 0,2 mg/l pri majhnih otrocih. Povprečni dnevni vnos svinca za odrasle v Veliki Britaniji je ocenjen na 0,0016 mg iz zraka, 0,02 mg iz pitne vode in 0,28 mg iz hrane. Čeprav je pri večini ljudi glavni vnos z živili, so v posebnih populacijah lahko drugi viri bolj pomembni. Tak primer je lahko voda na območjih z glavnim cevovodom iz svinčenih snovi, zrak in kontaminirana zemljišča blizu emisijskega vira (Damodharan in sod., 2013).

- **Živo srebro**

Živo srebro je strupena snov, ki nima nobene znane funkcije v človeški biokemiji in fiziologiji ter se naravno ne pojavlja v živih organizmih.

Zastrupitev z anorganskim živim srebrom je povezana s tresavico, z vnetjem dlesni, z manjšimi psihološkimi spremembami, s spontanim splavom in s prirojenimi malformacijami. Živo srebro povzroči poškodbe možganov in centralnega živčnega sistema ter razvojne spremembe pri mlajših otrocih. Živo srebro je globalno onesnaževalo z zapletenimi in nenavadnimi kemijskimi ter fizikalnimi lastnostmi.

Glavni naravni viri živega srebra so odplinjevanje v Zemljini skorji, emisije iz vulkanov in izhlapevanje iz naravnih vodnih teles. Uporaba živega srebra je razširjena v industrijskih procesih različnih proizvodov (baterije, sijalke in termometri). Prav tako se pogosto uporablja v zobozdravstvu in farmacevtski industriji. Živo srebro je večinoma prisotno v ozračju v relativno nereaktivni obliki kot plinasti element.

Dolga atmosferska življenjska doba plinaste oblike pomeni svetovni problem emisij, transporta in odlaganja živega srebra. Glavna pot živega srebra v človeku je sicer preko prehranjevalne verige in ne z vdihavanjem (Damodharan in sod., 2013).

- **Kadmij**

Kadmij ima toksikološke lastnosti zaradi njegove kemijske podobnosti cinku, bistvenemu mikrohranilu za rastline, živali in ljudi. Kadmij je biološko zelo obstojen, saj se po absorpciji v organizmu tam obdrži še več let ali desetletij. Pri ljudeh je dolgotrajna izpostavljenost povezana z ledvično disfunkcijo, izpostavljenost visokim koncentracijam lahko povzroči obstruktivne pljučne bolezni, tudi raka na pljučih, čeprav je podatke v zvezi s slednjim težko dokazati zaradi mešanja dveh dejavnikov. Na iste težave lahko namreč naletimo pri kadilcih, ki niso bili v stiku s kadmijem. Ni še točno znano, koliko bolezenskih stanj lahko pri kadilcu, izpostavljenem kadmiju, pripišemo kadmiju in koliko kajenju.

Kadmij lahko povzroča tudi okvare kosti (osteomalacija, osteoporoza) pri ljudeh in živalih, poleg tega pa je lahko ta kovina povezana s povečanim krvnim tlakom in z negativnimi učinki na srčne mišice pri živalih, pri ljudeh pa večina podatkov ne podpira te ugotovitve. Povprečni dnevni vnos pri človeku je ocenjen kot 0,15 µg iz zraka in 1 µg iz vode. Kajenje 20 cigaret lahko privede do vdihavanja okoli 2–4 µg kadmija, pri čemer se koncentracije lahko zelo razlikujejo. Kadmij se proizvaja kot neizogiben stranski produkt rafiniranja cinka. Najpomembnejša uporaba kadmija je v nikelj-kadmijevih baterijah, kadmijevi premazi zagotavljajo dobro odpornost proti koroziji, še posebej pri težkih pogojih, kot so morske in vesoljske aplikacije, kjer se zahtevata visoka varnost in zanesljivost (Damodharan in sod., 2013).

- **Krom**

Krom se nahaja v kamninah, živalih, rastlinah in zemlji v tekoči, trdni ali plinasti obliki. Kromove spojine se vežejo z zemljo in ni verjetno, da bi se izpirale v podtalnico, ampak so zelo obstojne v vodnih usedlinah. Krom je uporabljen v kovinskih zlitinah, kot je nerjaveče jeklo, v zaščitnih premazih za kovino (galvanizacije), magnetnih trakovih, pigmentih, barvah, cementu, papirju, gumah, ...

Kromove(VI) spojine so toksini in človeku znane rakotvorne snovi, medtem ko je krom(III) esencialno hranilo. Vdihavanje večjih količin lahko povzroči draženje sluznice nosu, izcedek iz nosu in težave z dihanjem, kot so astma, kašelj, težko dihanje in piskanje v pljučih. V stiku s kožo lahko povzroči kožne razjede, alergijske reakcije, hude rdečine in otekline na koži. Pri dolgotrajni izpostavljenosti lahko povzroči poškodbe jeter, ledvic, krvnega obtoka in živčnega tkiva, kakor tudi draženje kože (Damodharan in sod., 2013).

ESENCIALNE KOVINE

- **Nikelj**

Človeško telo potrebuje majhne količine niklja za proizvodnjo rdečih krvnih celic, vendar v prevelikih količinah lahko postane strupen. Kratkoročni prekomerni učinki niklja niso znani, vendar lahko dolgotrajna izpostavljenost povzroči zmanjšanje telesne teže, težave srca, obolenje jeter in razdraženje kože. Nikelj se lahko kopiči v vodnem ekosistemu, vendar se njegova prisotnost ne poveča vzdolž prehranjevalne verige (Damodharan in sod., 2013).

- **Baker**

Baker je bistvena snov za človeško življenje, ampak v velikih odmerkih lahko povzroči slabokrvnost, poškodbe jeter, ledvic in želodca ter draženje črevesja. Ljudje z Wilsonovo boleznijo (dedna presnovna motnja, katere značilnost je kopičenje bakra v tkivih) so v večji nevarnosti zaradi prekomerne izpostavljenosti bakru. Baker se običajno pojavi v pitni vodi iz bakrenih cevi, pa tudi iz dodatkov, namenjenih za nadzor rasti alg (Damodharan in sod., 2013).

- **Cink**

Največ cinka se uporabi pri galvanizaciji železa (za preprečevanje korozije), pa tudi za izdelavo baterij, medenine, cinkovega karbonata in cinkovega glukonata (dodatek k hrani), cinkovega klorida (v dezodorantih), cinkovega sulfita (luminiscentne barve) ter cinkovega metila in dietila (v organski kemiji). Cink je prisoten v čisto vsakem tkivu, organu in tekočini našega telesa in igra pomembno vlogo pri imunosti, sintezi DNK, rasti ter razvoju. Pomanjkanje cinka v telesu povzroča zaostanek v rasti, pozno puberteto, suho in grobo kožo, pogoste in ponavljajoče se okužbe, izgubo teka in okusa, drisko, slabši vid in vonj, slabo koncentracijo, počasno rast las in nohtov ter pomanjkanje energije (Damodharan in sod., 2013).

3 PREGLED DOSEDANJIH RAZISKAV

4.1 PROBLEMATIKA RAZISKOVALNIH OBMOČIJ

Celjska kotlina je zaradi kotlinske lege in veliko industrije en izmed bolj onesnaženih predelov. Velik okoljski problem so onesnažena tla zaradi pomanjkanja ukrepov varstva okolja v preteklosti. Poleg industrije so dodatni viri onesnaževanja še promet, drobna kurišča, kmetijstvo in odpadki (Bešter, 2013).

Šajn in Žibret (2006) sta raziskovala upadanje vsebnosti cinka in kadmija v odvisnosti od razdalje od vira onesnaženja (Cinkarna Celje). Ugotovila sta, da je stopnja onesnaženosti mesta Celje visoka, viri pa so predvsem industrija, promet in manjša kurišča, ne zanemarjata pa niti Železarne Štore, 150-letnega železniškega transporta na relaciji Dunaj-Trst ter Termoelektrarn Šoštanj in Trbovlje. Ugotovila sta, da vsebnosti cinka in kadmija upadajo od vira onesnaženja in da je vplivno območje med 7 in 60 km.

Po podatkih raziskav onesnaženosti tal, izvedenih po metodologiji ROTS v obdobju od 1989 do 2007, naj bi bilo v tleh od 30–100 mg/kg cinka, v povprečju med 50–70 mg/kg, pri čemer je bila mejna imisijska vrednost presežena v 4 % površinskih in 2 % podpovršinskih vzorcev, največ vzorcev s preseženimi vrednostmi pa je prihajalo iz urbanega območja Celja in Maribora.

Tudi Šaleška kotlina zaradi kotlinske lege in industrije velja za okoljsko obremenjeno regijo. Premogovnik Velenje se razteza na približno 21 km² in je glavni dobavitelj v bližini ležeče Termoelektrarne Šoštanj, ki onesnažuje okolje s težkimi kovinami, SO₂, z NO_x in s prašnimi delci. Poleg industrije so viri onesnaženja v Šaleški kotlini promet, kmetijstvo in drobna kurišča (Mavrič, 2014).

Gosar in Šajn (2004) sta na podlagi rezultatov geokemičnih raziskav na osnovi primerjalnih analiz ugotovila, da je izmed 466 km² površine le 7 % površin z vsebnostmi težkih kovin pod zakonsko dovoljenimi koncentracijami, na 18 % površin vsebnosti težkih kovin presežejo uradno mejno vsebnost, na 59 % presežejo opozorilno vsebnost in na 16 % presežejo kritično vsebnost težkih kovin v tleh. Zaključujeta, da rudarstvo in predelava rude v Sloveniji predstavljata enega glavnih vnosov težkih kovin v okolje.

V Spodnji Savinjski dolini ni velikih industrijskih onesnaževalcev (v preteklosti predvsem kovinskopredelovalna in tekstilna industrija), sicer pa so viri onesnaževanja podobni preostalima dvema regijama – promet, kmetijstvo in drobna kurišča (18. Raziskovalni geografski tabor, 2014).

4.2 TEŽKE KOVINE V MLEKU

Na mleku je bilo opravljenih veliko raziskav (Abdalla in sod., 2013; Pilarczyk in sod., 2013; Leonidis in sod., 2010; Lutfullah in sod., 2014) glede vsebnosti kovin. Nekatere so bile opravljene na kontaminiranih področjih, nekatere pa tudi na mleku iz ekološke reje. V Sudanu je bila opravljena raziskava o vsebnosti težkih kovin v odpadnih vodah iz tovarn sladkornega trsa in v mleku živali, ki so živele v bližini le-teh. Analizirali so 106 vzorcev odpadne vode in 94 vzorcev mleka (kravjega, kozjega, ovčjega) iz petih tovarn oziroma območij.

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

Vzorci odpadne vode in mleka so bili analizirani na prisotnost težkih kovin (Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Co) s plamensko atomsko absorpcijsko spektrometrijo (Abdalla in sod., 2013). Težke kovine so tako zaznali v mleku vseh treh živalskih vrst, razen kroma, ki ga v ovčjem mleku niso zaznali. Koncentracija bakra v vzorcih mleka se je gibala med 0,0033 mg/L in 0,384 mg/L; cinka med 0,269 mg/L in 2,12 mg/L; svinca med manj od meje detekcije in 0,156 mg/L, kadmija med manj od meje detekcije in 0,0085 mg/L. Krom je bil prisoten le na področju ene tovarne – 0,0045 mg/L; kobalt pa na področjih dveh tovarn – 0,0273 mg/L in 0,0135 mg/L. Najvišja koncentracija bakra je bila določena v kravjem mleku, medtem ko je bila najvišja koncentracija kroma v kozjem mleku. Razlike v koncentraciji bakra in kroma v mleku krav, koz in ovc niso bile velike. Koncentracija cinka je bila bistveno višja v kozjem mleku, svinca v kravjem, kadmija v ovčjem in kroma v kravjem mleku (Abdalla in sod., 2013). Vse težke kovine v okviru študije (razen kroma) so določili tudi v odpadnih vodah iz tovarn sladkornega trsa. Vendar pa so koncentracije težkih kovin v mleku višje od tistih v odpadnih vodah, kar kaže tudi na to, da na vsebnost kovin v mleku zelo vpliva tudi vsebnost kovin v krmi (Abdalla in sod., 2013).

Na Poljskem so preverili vsebnost elementov (Cd, Pb, Ca, Mg, P, Cu, Fe, Mn, Se, Zn) v 40 vzorcih mleka – v 20 vzorcih mleka lisaste (simentalske) pasme krav ter v 20 vzorcih črno-bele pasme krav. Krave so bile iz ekološke kmetije, ki je specializirana za proizvodnjo mleka in je kot edina na tem področju ohranila obe pasmi krav in pod enakimi pogoji. Obe skupini krav sta bili sestavljeni iz podobnih posameznic – podobna povprečna mlečnost, podobna starost in podobna faza laktacije (Pilarczyk in sod., 2013). Koncentracija težkih kovin in ostalih elementov v vzorcih mleka je podana v Preglednici 3. V mleku lisaste pasme so v primerjavi z mlekom črno-bele pasme ugotovili bistveno nižjo koncentracijo svinca, kadmija in cinka ter znatno višje koncentracije železa in magnezija. Prav tako so v mleku simentalk ugotovili višje koncentracije mangana, selena in kalcija ter nižje koncentracije cinka in fosforja. Vsebnost svinca v mleku krav obeh pasem je bila dvakrat višja od dovoljene koncentracije 0,02 mg/ml, ki je določena v standardu Evropske Uredbe Komisije št. 1881/2006 o določitvi najvišjih dovoljenih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih (Pilarczyk in sod., 2013). Opravljena raziskava je pokazala, da je imelo mleko simentalk ugodnejšo mineralno sestavo in nižje koncentracije strupenih težkih kovin v primerjavi z mlekom črno-bele pasme krav. V mleku obeh pasem so zlasti nizke koncentracije bakra (0,0377 in 0,0453 mg/kg), kar je vsaj dvakrat manj od priporočenih standardov. Ugotovljeno je bilo, da gre razliko v vsebnosti mineralnih snovi in strupenih težkih kovin pripisati pasemsko predispozicioniranim metaboličnim procesom, saj vse krave živijo v identičnih pogojih (Pilarczyk in sod., 2013).

Preglednica 3: Vsebnost mineralnih snovi in težkih kovin v mleku lisaste in črno-bele pasme krav

	Lisasta pasma			Črno-bela pasma		
	Povprečna vsebnost, (mg/kg)	Min., (mg/kg)	Max., (mg/kg)	Povprečna vsebnost, (mg/kg)	Min., (mg/kg)	Max., (mg/kg)
Ca	1701,33	1409,86	2156,45	1606,67	1273,21	1949,81
Mg	130,87	96,66	161,32	119,72	93,66	149,99
P	980,90	719,93	1186,55	1008,90	813,25	1216,55
Cu	0,0377	0,0147	0,1420	0,0453	0,0221	0,0993
Fe	0,2576	0,1283	0,7066	0,1984	0,1400	0,4966
Mn	0,0215	0,0116	0,0325	0,0201	0,0098	0,0407
Se	0,0198	0,0100	0,1187	0,0162	0,0115	0,0209
Zn	3,027	2,026	4,433	3,277	2,043	4,800
Pb	0,0366	0,0316	0,0440	0,0412	0,0363	0,0477
Cd	0,0035	0,0028	0,0041	0,0040	0,0033	0,0047

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

Prirejeno po: Pilarczyk in sod., 2013.

Min. - minimalna vrednost

Max.- maksimalna vrednost

V Grčiji so preverili vsebnost svinca in kadmija v krvi in mleku šestih skupin govedi iz različnih industrijsko obremenjenih območij ter ene skupine, ki pa je bila iz čistega okolja daleč stran od onesnaženih področij. Rezultati analiz so podani v Preglednici 4. Pri vseh, z izjemo ene skupine iz bližine nedelujoče topilnice svinca in cinka, so ugotovili, da so v mleku skoraj enkrat višje količine kadmija in svinca kot v krvi (Leonidis in sod., 2010).

Preglednica 4: Srednje vrednosti svinca in kadmija v krvi in mleku goveda v Grčiji

Lokacija	Svinec (mg/kg)		Kadmij (mg/kg)	
	Kri	Mleko	Kri	Mleko
Kontrolna sk.	0,082	0,270	0,064	0,124
Skupina 1	0,207	0,518	0,379	0,532
Skupina 2	0,322	0,640	0,288	0,402
Skupina 3	0,761	0,853	0,180	0,231
Skupina 4	0,144	0,338	0,273	0,483
Skupina 5	0,562	0,249	0,112	0,145
Skupina 6	/	/	0,741	0,802

Prirejeno po: Leonidis in sod., 2010.

V Pakistanu so preverili vsebnost esencialnih in težkih kovin (kalcij, magnezij, baker, cink, železo, mangan, svinec, kadmij, krom in nikelj) v različnih vrstah mleka v prahu (tudi v formuli za dojenčke) in tekočega (svežega in predelanega) mleka. Vzorce mleka so zbrali v lokalnih trgovinah. Koncentracije so bile v večini vzorcev v normalnih in dopustnih mejah, ugotovljeno pa je bilo, da vzorci vsebujejo velike količine kalcija in magnezija ter da je raven bakra blizu dopustnih meja (Preglednica 5).

Koncentracija cinka v suhih mlečnih vzorcih je bila večja od vrednosti tekočih. Ugotovljeno je bilo, da so vrednosti težkih kovin znotraj sprejemljivih meja in ne predstavljajo nevarnosti za uporabnike (Lutfullah in sod., 2014).

Preglednica 5: Srednje vrednosti elementov v mleku iz trgovin (Pakistan)

Vrsta vzorcev mleka		Povprečna vsebnost (mg/kg)							
		Pb	Cd	Cr	Ni	Fe	Zn	Cu	Mn
Mleko v prahu	Formula za dojenčke	0,0177	0,3545	0,0015	0,0277	4,33	8,97	1,00	0,0318
	Mleko v prahu	0,0170	0,2110	0,0014	0,0202	2,42	7,31	0,90	0,0400
Tekoče mleko	Sveže mleko	0,0035	0,0408	0,0001	0,0065	0,17	1,93	0,15	0,0215
	Obdelano	0,0006	0,0325	0,0001	0,0066	0,25	1,97	0,46	0,0166

Prirejeno po: Lutfullah in sod. 2014.

4.3 TEŽKE KOVINE V KORENJU IN STROČNICAH (FIŽOL)

Pri preučevanju vpliva lastnosti tal (pH, vsebnost CaCO₃, vsebnost humusa, granulometrična sestava) na akumulacijo kobalta, bakra, železa, niklja, mangana in cinka v delih korenja (*Daucus carota*) so analizirali korenje in tla iz različnih delov Madžarske. Koncentracije težkih kovin v listih ter korenu korenja so bile nižje kot v tleh. Listi so privzeli več kovin kot koren.

Manjša akumulacija kovin v konzumnem delu rastline je ugodna predvsem z vidika zdravja za ljudi, saj kljub rasti na onesnaženih tleh predstavlja manj toksikoloških tveganj.

Ugotovili so povezavo med vsebnostjo niklja, bakra in mangana v tleh ter vsebnostjo le-teh v listih korenja, medtem ko so pri korenu korenja opazili povezavo samo med vsebnostjo mangana v tleh in korenu. Dokazali so, da čeprav pH in vsebnost humusa bistveno vplivata na koncentracijo težkih kovin v tleh, za razliko od granulometrične sestave tal, nimata znatnih vplivov na privzem težkih kovin v korenje. Biodostopnost težkih kovin je različna v tleh z neenako granulometrično sestavo in s podobno vsebnostjo težkih kovin, vendar granulometrična sestava tal vpliva samo na vsebnost niklja, mangana in cinka v korenju (Szabo in sod., 2009).

V Romuniji so z namenom, da bi preverili stopnjo onesnaženosti tal treh področij, ki veljajo za zelo močno onesnažena s težkimi kovinami, analizirali različno zelenjavo. Tla na preiskovanih območjih so bila večinoma kislja, z manjšimi nevtralnimi ali alkalnimi površinami; z različno vsebnostjo humusa in skupnega dušika ter z nizko do srednjo vsebnostjo fosforja in kalija, kar lahko vpliva na različno stopnjo akumulacije kovin v rastline iz posameznih območij (Lacatusu, 2008). Analizirali so listnato zelenjavo (solata, peteršilj, koper, čebula), ki so jo pred določitvijo vsebnosti kovin posušili. Preučili so tudi paradižnik, kumare in korenovke (korenje, redkev, krompir) ter sadje, kjer pa so vsebnost elementov določili v svežih vzorcih.

Primerjava srednje vrednosti vsebnosti težkih kovin v užitnih delih petih vrst zelenjave z največjimi dovoljenimi mejnimi vrednostmi za kadmij in svinec je pokazala preseganje le-te pri večini vzorcev. Največje vrednosti omenjenih elementov so bile zabeležene v korenju in redkvi (Lacatusu, 2008).

V študiji, opravljeni v Savdski Arabiji, so preučevali vpliv petih težkih kovin (svinec, krom, nikelj, kadmij, cink) na rast in uspešnost navadnega fižola (*Phaseolus vulgaris* L.) pred in po sanaciji tal zaradi onesnaženja s težkimi kovinami v tleh – apnenje s ($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$). Težke kovine so bistveno znižale vsebnosti fotosintetičnih pigmentov (klorofil a, klorofil b, karotenoidi) v listih. Ugotovili so, da izpostavljenost težkim kovinam povzroča fototoksične simptome, kot je zmanjševanje števila cvetov, zmanjševanje sveže teže listov, kaže pa tudi, da težke kovine zavirajo rast korenin, višino poganjkov in velikost listne površine, kar bi naj bila posledica kromosomskih mutacij in nenormalne delitve celic zaradi izpostavljenosti težkim kovinam. Iz rezultatov je prav tako razvidno, da so z apnenjem uspešno zavrla negativen vpliv težkih kovin. Rezultati kažejo, da so se težke kovine iz talne raztopine absorbirale v tkivo fižola. V fižolih se je akumuliralo največ svinca in kroma, po vrstnem redu pa nato sledijo kadmij, cink in nikelj; medtem ko je stopnja akumulacije in absorpcije po apnenju prav tako najvišja pri svincu, sledijo pa po vrstnem redu nikelj, krom, cink in kadmij (Aldoobie, 2013).

5 PRAKTIČNI DEL

Praktični del magistrskega dela sem opravljala na Veterinarski fakulteti v Ljubljani, na Enoti za varno hrano.

V mesecu avgustu 2015 smo na 18 kmetijah (šest v Šaleški kotlini, šest v Celjski kotlini in šest v Spodnji Savinjski dolini) odvzeli vzorec mleka, dva korena korenja (odvisno od velikosti, tudi po štiri, če so bili majhni) in 10–15 strokov stročjega fižola. Zelenjavo smo dobro oprali, jo posušili in zamrznili do nadaljnje obdelave.



Slika 4: Sušenje fižola
(lasten vir)

5.1 Kemikalije

- Deionizirana voda Milli Q (sistem Milipore),
- Dušikova kislina 65 %, Suprapur,
- Vodikov peroksid 30 %, Suprapur,
- Multielementna osnovna raztopina As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V in Zn; koncentracija posameznega elementa 100 mg/L (ICP multi-element standard solution XVI, Merck),
- Osnovna raztopina internega standarda Var-IS-1 (^6Li , ^{115}In , ^{89}Y , ^{159}Tb in ^{209}Bi); koncentracija posameznega elementa 100 $\mu\text{g/L}$ (Inorganic Ventures).

5.2 Materiali

- Laboratorijska steklovina (merilne pipete, bučke),
Vsa steklovina mora biti po običajnem čiščenju namočena v razredčeni dušikovi kislini in nato ponovno sprana z deionizirano vodo.
- Analitska tehtnica Mettler Toledo PB303-S,
- Sistem za mikrovalovni razklop Milestone Start D,
- Instrument ICP-MS Varian 820-MS.

5.3 Postopek

Postopek je potekal v treh fazah:

1) *Predpriprava vzorca*

Vzorci smo oprali, posušili in zamrznili. V naslednjem koraku smo (delno) odtaljene vzorce homogenizirali in jih nazaj zamrznili do nadaljnje analize.

2) *Razklop*

V teflonske posodice smo na tehtnici Mettler Toledo PB303-S natehtali vzorce na tri decimalna mesta natančno (okoli 0,7 g). Vzorcju smo dodali 4,5 ml vode (H₂O), 3 ml koncentrirane dušikove kisline (HNO₃) in 0,5 ml vodikovega peroksida (H₂O₂). Posodice smo pokrili s prilegajočimi teflonskimi pokrovčki in jih zatesnili z momentnim ključem. Nato smo jih prenesli v mikrovalovni sistem Milestone Start D, namestili temperaturni senzor in izbrali program razklopa. Razklop je potekal pri 200 °C – prvih 30 minut je temperatura počasi naraščala do 200 °C, nato je eno uro ostala stalna pri tej temperaturi. Po končanem programu smo počakali, da so se vzorci ohladili, vsebino smo prenesli v plastične posodice in jih do oznake (20 ml) dopolnili z deionizirano vodo.

3) *Induktivno sklopljena plazma z masno spektrometrijo (ICP-MS)*

ICP-MS instrument je sestavljen iz:

- sistema za uvajanje vzorca,
- razpršilca,
- razpršilne komore,
- gorilnika,
- vmesnika,
- ionske optike,
- kvadropolnega masnega analizatorja,
- detektorja.

Pred vsako meritvijo smo instrument umerili in optimizirali (TUNE) s standardno raztopino (Inorganic Ventures, VAR-TS-MS), ki vsebuje In (indij), Be (berilij), Co (kobalt), Mg (magnezij), Th (torij), Ba (barij), Ce (cerij), Pb (svinec) in Tl (talij). Instrument se s pomočjo te raztopine nastavi tako, da je stopnja nastajanja oksidov in dvojnih ionov minimalna ter da je instrument maksimalno občutljiv.

Vse elemente smo v vzorcih merili hkrati, izjemi sta svinec in kadmij v mleku. Koncentracije svinca in kadmija v mleku so zelo majhne. Tudi maksimalna dovoljena vsebnosti svinca v mleku v skladu z Uredbo Komisije (ES) št. 1881/2006 je majhna, in sicer 0,020 mg/kg mokre teže. Za doseg tako nizke meje zaznave smo omenjena elementa izmerili v načinu visoke občutljivosti ICP-MS instrumenta.

Določevanje arzena v živilih z ICP-MS moti nastajanje poliatomskih ionov, ki imajo enako maso kot arzenov izotop. Da bi odstranili omenjene interference, smo pri določevanju arzena uporabili kolizijsko reakcijsko celico (CRI), v katero smo uvajali vodik s pretokom 70 ml/min.

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

Izotopi merjenih elementov (m/z):

Cu: 63
Zn: 66
Mn: 55
Cd: 111
Pb: 206+207+208
As: 75 (CRI plin)
Hg: 202
Co: 59
Mo: 95
Fe: 57

K raztopinam standardov in vzorcev smo po "T" cevki s peristaltično črpalko uvajali tudi raztopino internega standarda, s katerimi smo korigirali odstopanja zaradi spektrometra (t. i. drift). Interni standard smo pripravili z razredčitvijo osnovne raztopine (Inorganic Ventures), ki je vsebovala Bi, Sc, Y, In, Tb in ⁶Li.

Za določitev vsebnosti elementov v vzorcih mleka in zelenjave smo uporabili metodo eksterne standarda. Osnovno raztopino multielementnega standarda smo razredčili v razredčeni dušikovi kislini, tako da je bila koncentracija kisline v delovni standardni raztopini podobna koncentraciji kisline v vzorcih. Način priprave umeritvene krivulje je podan v Preglednici 6.

Preglednica 6: Umeritvena krivulja

Točka	Začetna koncentracija (mg/L)	Alikvot (mL)	Končni volumen (mL)	Končna koncentracija (µg/L)
10	100	0,5	50	1000
9	100	0,5	100	500
8	0,1	1	10	100
7	0,1	0,5	10	50
6	0,1	0,5	50	10
5	0,01	1	10	1
4	0,01	0,5	10	0,5
3	0,01	0,5	20	0,25
2	0,01	0,5	50	0,1
1	0,01	0,5	100	0,05

- Referenčni material

Skupaj z vzorci smo analizirali še certificiran referenčni material SRM 1570a, ki je iz liofilizirane špinače, in certificiran referenčni material ERM-CE278k, ki je iz školjk. Na podlagi rezultatov za certificiran referenčni material smo izračunali izkoristek metode. V primeru, da je bil za posamezen element izkoristek manjši od 90 % ali večji od 110 %, smo rezultate analize korigirali z izkoristkom.

6 REZULTATI IN RAZPRAVA

Rezultate bomo prikazali v treh delih. Najprej podajamo natančne meritve posameznih surovin: svežega mleka, fižola (suhi, mokri vzorec), korenja (suhi, mokri vzorec). Nato sledi primerjava vsebnosti težkih kovin v mleku, fižolu in korenju na treh obravnavanih območjih (Spodnja Savinjska dolina, Šaleška kotlina, Celjska kotlina) in tretji del – primerjava vsebnosti težkih kovin z obravnavanih treh območij z razmerami v Sloveniji in Evropi glede na podatke iz literature. Na koncu tega poglavja se nahaja komentar k hipotezam in tudi skupna razprava s sklepi.

6.1 Sistematični prikaz rezultatov vseh meritev v preglednicah

- Mleko

Preglednica 7: Vsebnosti kovin v vzorcih mleka na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD)

	Mangan (mg/kg)	Cink (mg/kg)	Baker (mg/kg)	Kadmij (mg/kg)	Svinec (mg/kg)	Arzen (mg/kg)	Kobalt (µg/kg)	Nikelj (µg/kg)
Celjska kotlina								
Kmetija 1	0,027	4,26	0,058	< 0,001	0,003	< 0,01	3,3	25,4
Kmetija 2	/	/	/	/	/	/	/	/
Kmetija 3	0,018	3,59	0,044	< 0,001	< 0,002	< 0,01	2,7	23,9
Kmetija 4	0,025	3,84	0,057	< 0,001	< 0,002	< 0,01	3,5	28,2
Kmetija 5	0,033	5,25	0,050	< 0,001	< 0,002	< 0,01	6,3	34,8
Kmetija 6	0,036	4,81	0,065	< 0,001	< 0,002	< 0,01	3,5	26,7
Šaleška kotlina								
Kmetija 1	0,021	3,51	0,056	< 0,001	< 0,002	< 0,01	3,6	23,9
Kmetija 2	0,023	5,12	0,051	< 0,001	< 0,002	< 0,01	3,6	24,1
Kmetija 3	0,024	4,12	0,030	< 0,001	< 0,002	< 0,01	3,9	30,4
Kmetija 4	0,019	5,16	0,030	< 0,001	< 0,002	< 0,01	3,3	25,5
Kmetija 5	0,021	4,00	0,027	< 0,001	< 0,002	< 0,01	3,9	28,9
Kmetija 6	0,020	3,25	0,020	< 0,001	0,007	< 0,01	3,0	24,8
Spodnja Savinjska dolina								
Kmetija 1	0,023	3,92	0,050	< 0,001	< 0,002	< 0,01	3,5	25,3
Kmetija 2	0,020	4,50	0,059	< 0,001	< 0,002	< 0,01	3,4	25,8
Kmetija 3	0,023	4,62	0,084	< 0,001	< 0,002	< 0,01	3,5	100,1
Kmetija 4	0,023	4,87	0,059	< 0,001	0,002	< 0,01	3,4	23,2
Kmetija 5	0,022	4,88	0,075	< 0,001	0,003	< 0,01	3,3	22,8
Kmetija 6	0,021	4,72	0,065	< 0,001	< 0,002	< 0,01	3,6	27,0

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

- *Korenje – sveži vzorec*

Preglednica 8: Vsebnosti kovin v svežih vzorcih korenja na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD)

	Mangan (mg/kg)	Železo (mg/kg)	Cink (mg/kg)	Baker (mg/kg)	Kadmij (mg/kg)	Svinec (mg/kg)	Arzen (mg/kg)	Kobalt (µg/kg)	Nikelj (µg/kg)
Celjska kotlina									
Kmetija 1	0,67	7,8	4,30	0,64	0,183	0,05	< 0,01	3,3	16,2
Kmetija 2	0,84	8,9	4,86	0,56	0,074	0,03	< 0,01	3,8	41,0
Kmetija 3	1,11	7,8	2,96	0,58	0,036	0,02	< 0,01	3,2	< 6
Kmetija 4	1,50	11,2	3,58	0,70	0,030	0,02	< 0,01	6,1	23,2
Kmetija 5	1,00	7,7	2,86	0,50	0,041	0,01	< 0,01	2,4	22,2
Kmetija 6	1,26	8,4	4,47	0,76	0,021	< 0,01	< 0,01	3,9	13,3
Šaleška kotlina									
Kmetija 1	1,13	6,8	2,71	0,41	0,019	< 0,01	< 0,01	2,3	< 6
Kmetija 2	0,42	4,4	1,60	0,16	0,025	< 0,01	< 0,01	1,3	< 6
Kmetija 3	1,57	8,7	2,41	0,53	0,030	0,01	< 0,01	4,6	22,6
Kmetija 4	0,79	6,2	2,50	0,51	0,019	< 0,01	< 0,01	2,6	24,6
Kmetija 5	1,59	8,8	4,12	0,77	0,068	0,04	< 0,01	4,3	36,5
Kmetija 6	1,23	7,1	2,65	0,53	0,032	< 0,01	< 0,01	2,1	< 6
Spodnja Savinjska dolina									
Kmetija 1	0,91	7,4	4,21	0,68	0,035	< 0,01	< 0,01	3,0	25,5
Kmetija 2	0,72	5,5	13,57	0,33	0,015	< 0,01	< 0,01	2,3	< 6
Kmetija 3	0,86	4,8	3,69	0,39	0,028	< 0,01	< 0,01	2,9	18,8
Kmetija 4	0,46	6,0	2,50	0,29	0,026	< 0,01	< 0,01	2,6	< 6
Kmetija 5	0,58	4,2	2,25	0,46	0,022	< 0,01	< 0,01	1,5	18,0
Kmetija 6	0,58	7,5	3,46	0,43	0,049	0,01	< 0,01	2,6	10,1

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

- Korenje – suhi vzorec

Preglednica 9: Vsebnosti kovin v suhih vzorcih korenja na treh obravnavanih območjih (ŠK, CK, SSD)

	% suhe snovi	Mangan (mg/kg)	Železo (mg/kg)	Cink (mg/kg)	Baker (mg/kg)	Kadmij (mg/kg)	Svinec (mg/kg)	Kobalt (µg/kg)	Nikelj (µg/kg)
Celjska kotlina									
Kmetija 1	10,9	6,1	71,4	39,3	5,9	1,67	0,46	30	148
Kmetija 2	13,2	6,4	67,5	36,9	4,2	0,56	0,23	29	311
Kmetija 3	10,1	11,0	77,6	29,4	5,8	0,36	0,30	32	< 60
Kmetija 4	11,8	12,7	95,0	30,4	5,9	0,25	0,17	52	197
Kmetija 5	10,3	9,7	74,5	27,7	4,8	0,40	0,10	23	215
Kmetija 6	12,4	10,1	67,5	35,9	6,1	0,17	< 0,10	31	107
Šaleška kotlina									
Kmetija 1	8,9	12,7	76,3	30,4	4,6	0,21	< 0,10	26	< 60
Kmetija 2	8,3	5,1	53,3	19,4	1,9	0,30	< 0,10	16	< 60
Kmetija 3	14,4	10,9	60,5	16,8	3,7	0,21	0,07	32	157
Kmetija 4	13,3	5,9	46,6	18,8	3,8	0,14	< 0,10	20	185
Kmetija 5	12,8	12,5	69,0	32,3	6,0	0,53	0,31	34	286
Kmetija 6	10,6	11,6	67,1	25,1	5,0	0,30	< 0,10	20	< 60
Spodnja Savinjska dolina									
Kmetija 1	10,8	8,4	68,3	38,9	6,3	0,32	< 0,10	28	235
Kmetija 2	8,4	8,5	65,1	160,7	3,9	0,18	< 0,10	27	< 60
Kmetija 3	11,8	7,3	40,7	31,3	3,3	0,24	< 0,10	25	159
Kmetija 4	7,6	6,0	78,9	32,9	3,8	0,34	< 0,10	34	< 60
Kmetija 5	10,9	5,3	38,4	20,5	4,2	0,20	< 0,10	14	164
Kmetija 6	8,8	6,6	85,0	39,2	4,9	0,56	0,11	30	114

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

- *Fižol – sveži vzorec*

Preglednica 10: Prikaz vsebnosti kovin v svežih vzorcih fižola na treh obravnavanih območjih (ŠK, CK, SSD)

	Mangan (mg/kg)	Železo (mg/kg)	Cink (mg/kg)	Baker (mg/kg)	Kadmij (mg/kg)	Svinec (mg/kg)	Arzen (mg/kg)	Kobalt (µg/kg)	Nikelj (µg/kg)
Celjska kotlina									
Kmetija 1	1,58	12,1	3,72	0,92	< 0,005	0,01	< 0,01	32,8	31,9
Kmetija 2	2,28	9,9	3,43	0,81	0,008	< 0,01	< 0,01	9,7	66,6
Kmetija 3	1,78	8,4	2,65	0,62	< 0,005	< 0,01	< 0,01	8,2	111,0
Kmetija 4	1,71	10,3	2,69	0,60	< 0,005	< 0,01	< 0,01	8,5	77,7
Kmetija 5	9,40	45,8	26,65	4,23	0,007	0,01	< 0,01	20,3	820,4
Kmetija 6	2,94	10,2	4,54	1,24	< 0,005	< 0,01	< 0,01	43,5	116,5
Šaleška kotlina									
Kmetija 1	4,18	16,6	10,33	2,40	< 0,005	< 0,01	< 0,01	11,3	455,7
Kmetija 2	6,08	16,3	6,22	0,92	0,008	< 0,01	< 0,01	11,2	38,8
Kmetija 3	1,74	7,8	3,32	0,86	< 0,005	< 0,01	< 0,01	15,6	116,5
Kmetija 4	1,57	8,2	4,55	0,71	< 0,005	< 0,01	< 0,01	11,1	60,4
Kmetija 5	3,68	10,7	4,61	1,02	< 0,005	< 0,01	< 0,01	15,3	179,6
Kmetija 6	3,24	18,3	7,97	1,37	< 0,005	< 0,01	< 0,01	14,6	84,6
Spodnja Savinjska dolina									
Kmetija 1	2,19	9,8	4,38	0,72	< 0,005	< 0,01	< 0,01	9,9	199,8
Kmetija 2	1,59	5,9	2,90	0,51	< 0,005	< 0,01	< 0,01	3,5	40,9
Kmetija 3	4,19	19,7	13,47	3,1	< 0,005	< 0,01	< 0,01	30	287,1
Kmetija 4	2,26	11,5	4,31	0,56	< 0,005	< 0,01	< 0,01	18,3	74,2
Kmetija 5	1,96	6,5	3,37	0,50	< 0,005	< 0,01	< 0,01	4,1	102,6
Kmetija 6	2,95	17,3	11,61	2,1	< 0,005	< 0,01	< 0,01	19,5	167,9

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

- *Fižol – suhi vzorec*

Preglednica 11: Prikaz vsebnosti kovin v suhih vzorcih fižola na treh obravnavanih območjih (ŠK, CK, SSD)

	% suhe snovi	Mangan (mg/kg)	Železo (mg/kg)	Cink (mg/kg)	Baker (mg/kg)	Kobalt (µg/kg)	Nikelj (µg/kg)
Celjska kotlina							
Kmetija 1	10,5	15,0	114,9	35,3	8,7	311	303
Kmetija 2	19,6	11,6	50,5	17,5	4,1	50	340
Kmetija 3	10,3	17,2	81,3	25,7	6,0	79	1075
Kmetija 4	7,9	21,8	131,2	34,3	7,6	108	990
Kmetija 5	69,0	13,6	66,3	38,6	6,1	29	1188
Kmetija 6	12,6	23,3	80,8	36,0	9,8	345	923
Šaleška kotlina							
Kmetija 1	30,9	13,5	53,8	33,5	7,8	37	1476
Kmetija 2	27,5	22,1	59,4	22,7	3,4	41	141
Kmetija 3	10,0	17,4	78,2	33,3	8,6	156	1168
Kmetija 4	11,0	14,3	74,4	41,3	6,4	101	548
Kmetija 5	14,6	25,2	73,3	31,6	7,0	105	1231
Kmetija 6	23,9	13,6	76,6	33,4	5,7	61	354
Spodnja Savinjska dolina							
Kmetija 1	16,8	13,0	58,1	26,0	4,3	59	1184
Kmetija 2	9,2	17,2	64,0	31,4	5,5	38	444
Kmetija 3	38,6	10,9	51,4	35,2	8,1	78	749
Kmetija 4	13,6	16,6	84,7	31,7	4,1	135	546
Kmetija 5	7,6	25,8	85,5	44,4	6,6	54	1350
Kmetija 6	21,8	13,5	79,3	53,2	9,6	89	770

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

6.2 Primerjava vsebnosti težkih kovin v mleku, fižolu in korenju na treh obravnavanih območjih

- **Vsebnost težkih kovin v mleku**

Preglednica 12: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v mleku – CK

Element	Skupno število vzorcev	Povprečje meritev (mg/kg svežega vzorca)	Razpon meritev (mg/kg svežega vzorca)	Število vzorcev, ki presegajo zgornjo mejno vrednost (mejna vrednost)
Mangan	5	0,028	0,018–0,036	-
Cink	5	4,3	3,84–5,25	-
Baker	5	0,055	0,044–0,065	-
Kadmij	5	Pod mejo zaznave	< 0,001	-
Svinec	5	Pod mejo zaznave	< 0,002–0,003	0 (0,020 mg/kg)
Arzen	5	Pod mejo zaznave	< 0,01	-
Kobalt	5	0,004	0,003–0,006	-
Nikelj	5	0,028	0,024–0,035	-

Legenda: oznaka - ni mejne vrednosti

V Celjski kotlini (Preglednica 12) so imeli vzorci mleka izmed vseh obravnavanih težkih kovin najvišje vsebnosti cinka (5,25 mg/kg), sledijo baker (0,065 mg/kg), mangan (0,036 mg/kg), nikelj (0,035 mg/kg) in kobalt (0,006 mg/kg), medtem ko so bile vsebnosti arzena, kadmija in svinca pod mejo zaznave. Slednja dva tako nista presešla zgornje mejne vrednosti, določene z evropsko zakonodajo.

Preglednica 13: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v mleku – ŠK

Element	Skupno število vzorcev	Povprečje meritev (mg/kg svežega vzorca)	Razpon meritev (mg/kg svežega vzorca)	Število vzorcev, ki presegajo zgornjo mejno vrednost (mejna vrednost)
Mangan	6	0,021	0,019–0,024	-
Cink	6	4,2	3,25–5,16	-
Baker	6	0,035	0,020–0,056	-
Kadmij	6	Pod mejo zaznave	< 0,001	-
Svinec	6	Pod mejo zaznave	< 0,002–0,007	0 (0,020 mg/kg)
Arzen	6	Pod mejo zaznave	< 0,01	-
Kobalt	6	0,004	0,003–0,004	-
Nikelj	6	0,026	0,024–0,031	-

Legenda: oznaka - ni mejne vrednosti

Vzorci mleka iz Šaleške doline (Preglednica 13) so vsebovali prav tako največ cinka (5,16 mg/kg), sledijo baker (5,16 mg/kg), nikelj (0,031 mg/kg), mangan (0,024 mg/kg) in kobalt (0,004 mg/kg). Vsebnosti svinca so bile večinoma pod mejo zaznave, a z maksimalno vrednostjo 0,007 mg/kg. Vsebnosti arzena in kadmija so bile v vseh vzorcih mleka pod mejo zaznave. Vsebnosti svinca in kadmija niso presegle zgornje mejne vrednosti.

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

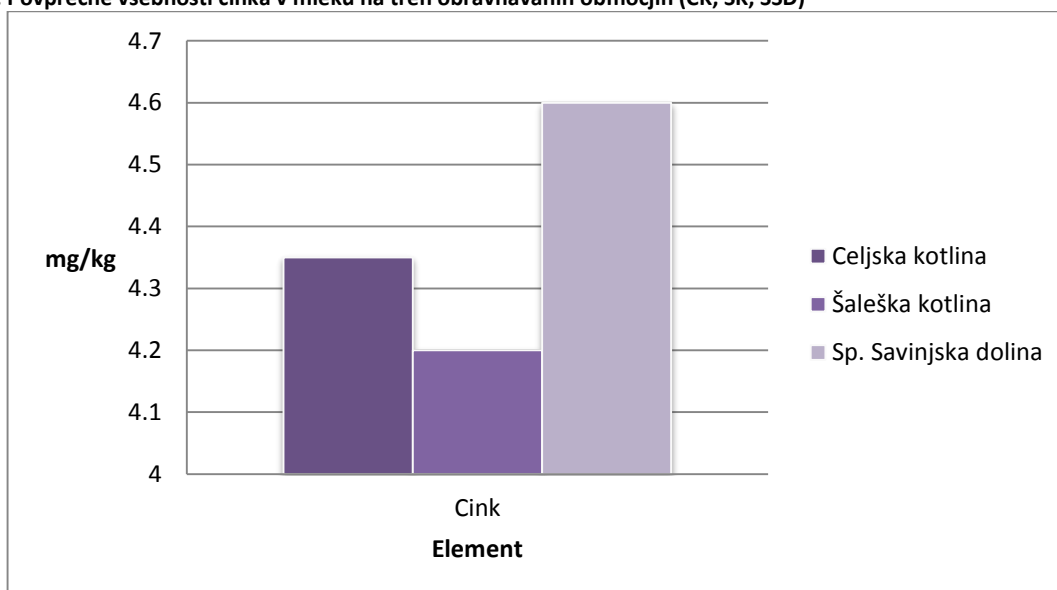
Preglednica 14: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v mleku - SSD

Element	Skupno število vzorcev	Povprečje meritev (mg/kg svežega vzorca)	Razpon meritev (mg/kg svežega vzorca)	Število vzorcev, ki presegajo zgornjo mejno vrednost (mejna vrednost)
Mangan	6	0,022	0,020–0,023	-
Cink	6	4,6	3,92–4,88	-
Baker	6	0,065	0,050–0,084	-
Kadmij	6	Pod mejo zaznave	< 0,001	-
Svinec	6	Pod mejo zaznave	< 0,002–0,003	0 (0,020 mg/kg)
Arzen	6	Pod mejo zaznave	< 0,01	-
Kobalt	6	0,003	0,003–0,004	-
Nikelj	6	0,037	0,023–0,100	-

Legenda: oznaka - ni mejne vrednosti

V Spodnji Savinjski dolini (Preglednica 14) so bile izmed vseh obravnavanih težkih kovin v vzorcih mleka najvišje vsebnosti cinka (4,88 mg/kg), sledijo nikelj (0,100 mg/kg), baker (0,084 mg/kg), mangan (0,023 mg/kg) in kobalt (0,004 mg/kg), najmanjše vsebnosti pa so pri svincu, saj ga v večini vzorcev nismo zaznali, a z maksimalno vrednostjo 0,003 mg/kg ter pri kadmiju in arzenu, ki ju v vzorcih nismo zaznali. Svinec in kadmij nista presegla zgornje mejne vrednosti.

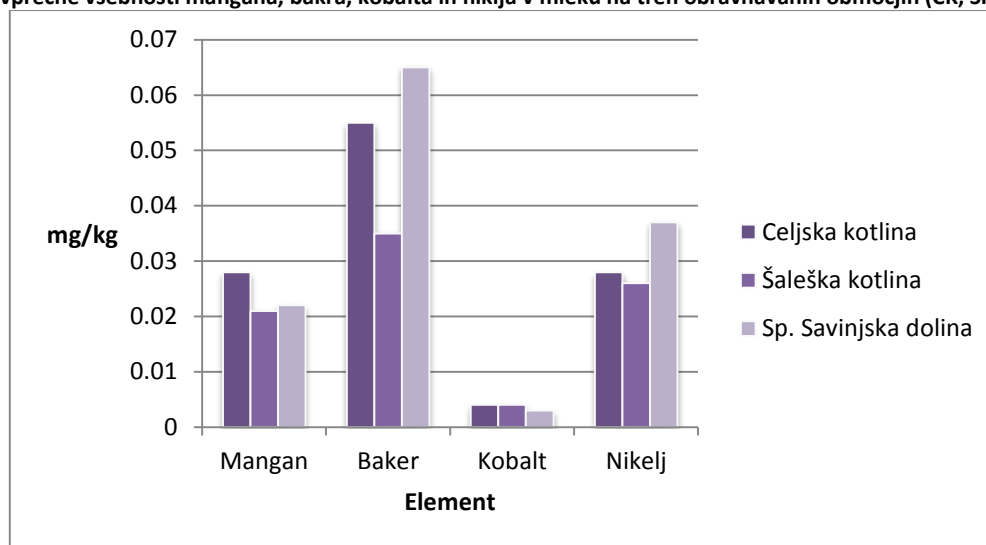
Graf 1: Povprečne vsebnosti cinka v mleku na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD)



Graf 1 prikazuje povprečne vsebnosti cinka na vseh treh obravnavanih območjih. Najvišje povprečne vrednosti cinka so v Spodnji Savinjski dolini (4,6 mg/kg), sledijo v Celjski kotlini (4,3 mg/kg), najmanjše pa so v Šaleški kotlini (4,2 mg/kg), vendar smo z analizo variance (ANOVA) ugotovili, da vsebnosti cinka v mleku iz Savinjske doline niso statistično značilno višje ($p < 0,05$) od vsebnosti v mleku z ostalih dveh območij.

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

Graf 2: Povprečne vsebnosti mangana, bakra, kobalta in niklja v mleku na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD)



Graf 2 prikazuje povprečne vrednosti mangana, bakra, kobalta in niklja na treh obravnavanih območjih. Opazimo, da mleko vsebuje največ bakra (Spodnja Savinjska dolina – 0,065 mg/kg, Celjska kotlina – 0,055 mg/kg, Šaleška kotlina – 0,035 mg/kg), sledi nikelj (Spodnja Savinjska dolina – 0,037 mg/kg, Celjska kotlina – 0,028 mg/kg, Šaleška kotlina – 0,026 mg/kg), mangan (Celjska kotlina – 0,028 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 0,022 mg/kg, Šaleška kotlina – 0,021 mg/kg) in kobalt (Celjska kotlina in Šaleška dolina – 0,004 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 0,003 mg/kg). V grafu nismo prikazali arzena, svinca in kadmija, saj so bile vrednosti pod mejo zaznave. Analiza variance (ANOVA) je pokazala, da ima mleko iz Spodnje Savinjske doline statistično značilno več bakra kot mleko z ostalih dveh območij in mleko iz Celjske kotline statistično značilno več mangana kot mleko z ostalih dveh območij.

• Vsebnost težkih kovin v korenju

Zaradi različne vsebnosti vode in posledično koncentracije težkih kovin v vzorcih korenja smo le-te najprej določili v svežih vzorcih, nato pa smo določili vsebnost suhe snovi v vzorcih korenja in rezultate podali še za suho snov (razen kadmija, svinca in arzena, ki je bil v vseh vzorcih pod mejo zaznave).

- Vrednosti težkih kovin - korenje (sveži vzorec)

Preglednica 15: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v korenju (sveži vzorec) – CK

Element	Skupno število vzorcev	Povprečje meritev (mg/kg svežega vzorca)	Razpon meritev (mg/kg svežega vzorca)	Število vzorcev, ki presegajo zgornjo mejno vrednost (mejna vrednost)
Mangan	6	1,06	0,67–1,50	-
Železo	6	8,6	7,7–11,2	-
Cink	6	3,8	2,86–4,86	-
Baker	6	0,6	0,50–0,76	-
Kadmij	6	0,064	0,021–0,183	1 (0,10 mg/kg)
Svinec	6	0,03	< 0,01–0,05	0 (0,10 mg/kg)
Arzen	6	Pod mejo zaznave	< 0,01	-
Kobalt	6	0,004	0,002–0,006	-
Nikelj	6	0,02	< 0,006–0,041	-

Legenda: oznaka - ni mejne vrednosti

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

V Celjski kotlini (Preglednica 15) so imeli vzorci korenja izmed vseh obravnavanih težkih kovin najvišje vsebnosti železa (11,2 mg/kg) in cinka (4,86 mg/kg), sledijo mangan (1,5 mg/kg), baker (0,76 mg/kg), kadmij (0,183 mg/kg), kobalt (0,006 mg/kg), svinec (0,05 mg/kg) in nikelj (0,041 mg/kg), arzen pa je bil v vseh vzorcih pod mejo zaznave. Povprečna vsebnost kadmija v korenju je znašala 0,06 mg/kg. V enem vzorcu je bila koncentracija višja od mejne vrednosti (Uredba Komisije št. 1881/2006), ki znaša 0,10 mg/kg.

Preglednica 16: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v korenju (sveži vzorec) – ŠK

Element	Skupno število vzorcev	Povprečje meritev (mg/kg svežega vzorca)	Razpon meritev (mg/kg svežega vzorca)	Število vzorcev, ki presegajo zgornjo mejno vrednost (mejna vrednost)
Mangan	6	1,12	0,42–1,59	-
Železo	6	7	4,4–8,8	-
Cink	6	2,7	1,60–4,12	-
Baker	6	0,48	0,16–0,77	-
Kadmij	6	0,032	0,019–0,068	0 (0,10 mg/kg)
Svinec	6	Pod mejo zaznave	< 0,01–0,04	0 (0,10 mg/kg)
Arzen	6	Pod mejo zaznave	< 0,01	-
Kobalt	6	0,003	0,001–0,005	-
Nikelj	6	0,015	< 0,006–0,037	-

Legenda: oznaka - ni mejne vrednosti

V Šaleški dolini (Preglednica 16) so bile prav tako najvišje vrednosti železa (8,8 mg/kg) in cinka (4,12 mg/kg), sledijo mangan (1,59 mg/kg), baker (0,77 mg/kg), kadmij (0,068 mg/kg) in nikelj (0,037 mg/kg), najnižje vrednosti pa opazimo pri svincu (0,04 mg/kg), kobaltu (0,005 mg/kg) in arzenu, kjer so bile vse vrednosti pod mejo zaznave. Vsebnosti svinca in kadmija niso presegle mejne vrednosti.

Preglednica 17: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v korenju (sveži vzorec) – SSD

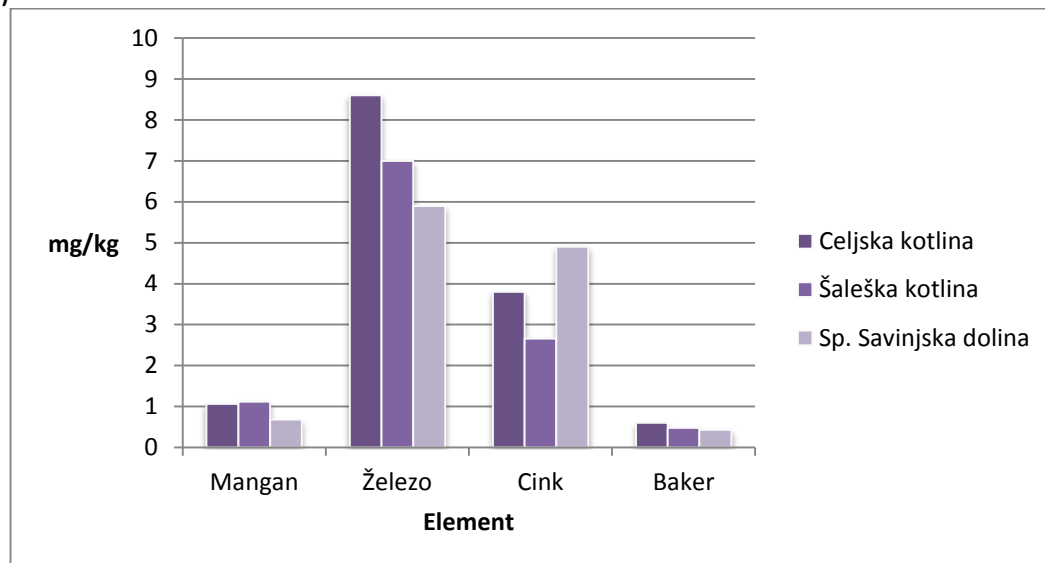
Element	Skupno število vzorcev	Povprečje meritev (mg/kg svežega vzorca)	Razpon meritev (mg/kg svežega vzorca)	Število vzorcev, ki presegajo zgornjo mejno vrednost (mejna vrednost)
Mangan	6	0,68	0,46–0,91	-
Železo	6	5,9	4,2–7,4	-
Cink	6	4,9	2,25–13,57	-
Baker	6	0,43	0,29–0,68	-
Kadmij	6	0,029	0,015–0,049	0 (0,10 mg/kg)
Svinec	6	Pod mejo zaznave	< 0,01–0,01	0 (0,10 mg/kg)
Arzen	6	Pod mejo zaznave	< 0,01	-
Kobalt	6	0,002	0,002–0,003	-
Nikelj	6	0,013	< 0,006–0,026	-

Legenda: oznaka - ni mejne vrednosti

V Spodnji Savinjski dolini (Preglednica 17) so bile najvišje vsebnosti cinka (13,57 mg/kg) in železa (7,4 mg/kg), sledijo mangan (0,91 mg/kg), baker (0,68 mg/kg), kadmij (0,048 mg/kg) in nikelj (0,026 mg/kg), najnižje vsebnosti pa smo ugotovili pri svincu (0,01 mg/kg), kobaltu (0,003 mg/kg) in arzenu, kjer so bile vse vrednosti pod mejo zaznave. Kadmij in svinec nista preseгла zgornje meje vrednosti.

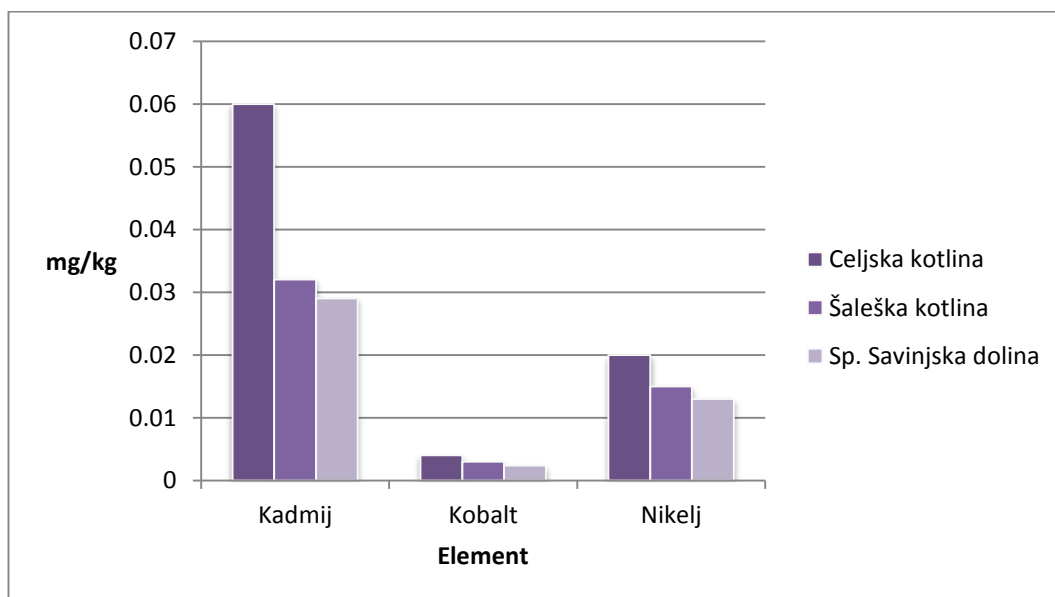
Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

Graf 3: Povprečne vsebnosti mangana, železa, cinka in bakra v korenju (sveži vzorec) na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD)



Na Grafu 3 smo prikazali povprečne vrednosti mangana, železa, cinka in bakra na treh obravnavanih območjih. Najvišje so povprečne vrednosti železa (Celjska kotlina – 8,6 mg/kg, Šaleška dolina – 7,0 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 5,9 mg/kg) in cinka (Spodnja Savinjska dolina– 4,9 mg/kg, Celjska kotlina – 3,8 mg/kg, Šaleška kotlina – 2,7 mg/kg). En vzorec korenja iz Spodnje Savinjske doline je vseboval precej več cinka kot ostalo korenje, zato je tudi povprečna vrednost cinka v tej regiji višja. Sledita mangan (Šaleška dolina – 1,12 mg/kg, Celjska kotlina – 1,06 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 0,68 mg/kg) in baker (Celjska kotlina – 0,60 mg/kg, Šaleška kotlina – 0,48 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 0,43 mg/kg). Analiza variance (ANOVA) je pokazala, da ima korenje iz Celjske kotline statistično značilno več železa kot korenje iz ostalih dveh regij. Pri ostalih elementih nismo opazili statistično značilnih razlik med območji.

Graf 4: Povprečne vsebnosti kadmija, svineca in kobalta v korenju (sveži vzorec) na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD)



Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

Na Grafu 4 prikazujemo povprečne vrednosti kadmija, svineca, kobalta in niklja na treh obravnavanih območjih.

Najvišje so vrednosti kadmija (Celjska kotlina – 0,06 mg/kg, Šaleška kotlina – 0,032 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 0,029 mg/kg), sledita mu nikelj (Šaleška kotlina – 0,20 mg/kg, Celjska kotlina – 0,15 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 0,13 mg/kg) in kobalt (Celjska kotlina – 0,004 mg/kg, Šaleška kotlina – 0,003 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 0,0024 mg/kg). Povprečne vrednosti svineca so bile v Spodnji Savinjski dolini in Šaleški kotlini pod mejo zaznave (v Celjski kotlini 0,03 mg/kg), zaradi česar v grafu nismo prikazovali povprečnih vrednosti. V Grafu 4 vidimo, da vzorci korenja iz Celjske kotline v povprečju vsebujejo nekoliko več kadmija kot korenje z drugih dveh območij. Analiza variance ni pokazala statistično značilnih razlik med območji, najverjetneje zato ker je bila vsebnost kadmija v korenju iz Celjske kotline zelo različna (širok razpon) od 0,021 do 0,183 mg/kg, medtem ko so bile razlike v vsebnosti kadmija v korenju z ostalih območjih manjše (od 0,015 do 0,068 mg/kg). To je prikazano v Preglednici 16 in 17.

- *Vrednosti težkih kovin - korenje (suhi vzorec)*

Preglednica 18: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v korenju (suhi vzorec) – CK

Element	Skupno število vzorcev	Povprečje meritev (mg/kg suhega vzorca)	Razpon meritev (mg/kg suhega vzorca)
Mangan	6	9,3	6,1–12,7
Železo	6	75,6	67,5–95,0
Cink	6	33,3	27,7–39,3
Baker	6	5,5	4,2–6,1
Kadmij	6	0,57	0,17–1,67
Svinec	6	0,22	< 0,10–0,46
Arzen	6	Pod mejo zaznave	< 0,10
Kobalt	6	0,033	0,023–0,051
Nikelj	6	0,17	< 0,06–0,31

V Celjski kotlini (Preglednica 18) smo opazili najvišje vsebnosti železa (95 mg/kg), sledijo cink (39,3 mg/kg), mangan (12,7 mg/kg), baker (6,1 mg/kg), kadmij (1,67 mg/kg), svinec (0,46 mg/kg), nikelj (0,31 mg/kg) in kobalt (0,051 mg/kg), arzen pa je bil v vseh vzorcih pod mejo zaznave.

Preglednica 19: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v korenju (suhi vzorec) – ŠK

Element	Skupno število vzorcev	Povprečje meritev (mg/kg suhega vzorca)	Razpon meritev (mg/kg suhega vzorca)
Mangan	6	9,8	5,1–12,7
Železo	6	62,1	46,6–76,3
Cink	6	23,8	16,8–32,3
Baker	6	4,2	1,9–6,0
Kadmij	6	0,28	0,14–0,53
Svinec	6	0,10	< 0,10–0,43
Arzen	6	Pod mejo zaznave	< 0,10
Kobalt	6	0,024	0,016–0,034
Nikelj	6	0,12	< 0,06–0,29

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

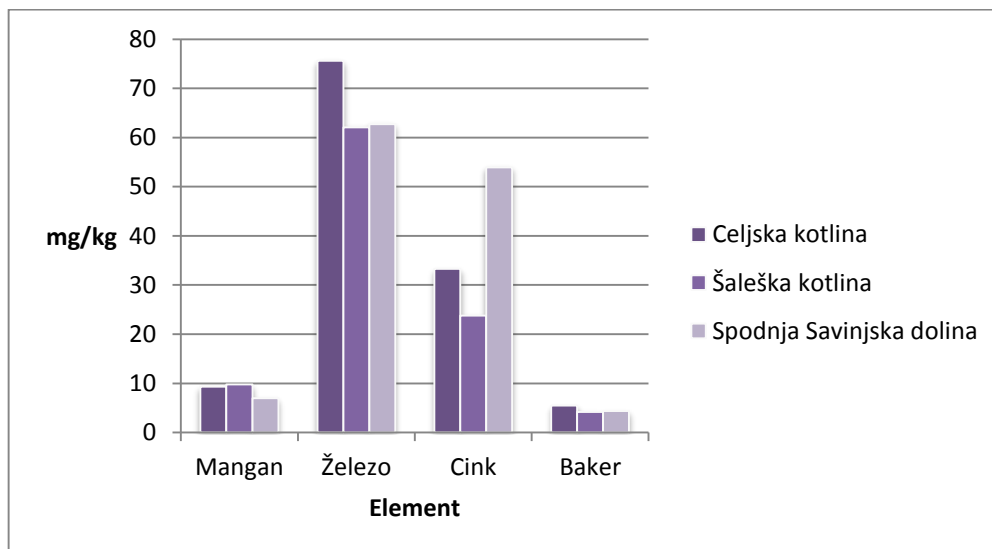
V Šaleški kotlini (Preglednica 19) so bile najvišje vsebnosti železa (76,3 mg/kg), sledijo cink (32,3 mg/kg), mangan (12,7 mg/kg), baker (6,0 mg/kg), kadmij (0,53 mg/kg), svinec (0,43 mg/kg), nikelj (0,29 mg/kg) in kobalt (0,034 mg/kg), arzen pa je bil v vseh vzorcih pod mejo zaznave.

Preglednica 20: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v korenju (suhi vzorec) - SSD

Element	Skupno število vzorcev	Povprečje meritev (mg/kg suhega vzorca)	Razpon meritev (mg/kg suhega vzorca)
Mangan	6	7,0	5,3–8,5
Železo	6	62,7	38,4–85,0
Cink	6	53,9	20,5–161
Baker	6	4,4	3,3–6,3
Kadmij	6	0,31	0,18–0,56
Svinec	6	< 0,10	< 0,10–0,11
Arzen	6	Pod mejo zaznave	< 0,10
Kobalt	6	0,026	0,014–0,034
Nikelj	6	0,12	< 0,06–0,24

V Spodnji Savinjski dolini (Preglednica 19) so bile najvišje vsebnosti cinka (161 mg/kg), sledijo železo (85,0 mg/kg), mangan (8,5 mg/kg), baker (6,3 mg/kg), kadmij (0,56 mg/kg), nikelj (0,24 mg/kg), svinec (0,11 mg/kg) in kobalt (0,034 mg/kg), vsebnosti arzena pa so bile tudi tu vse pod mejo zaznave.

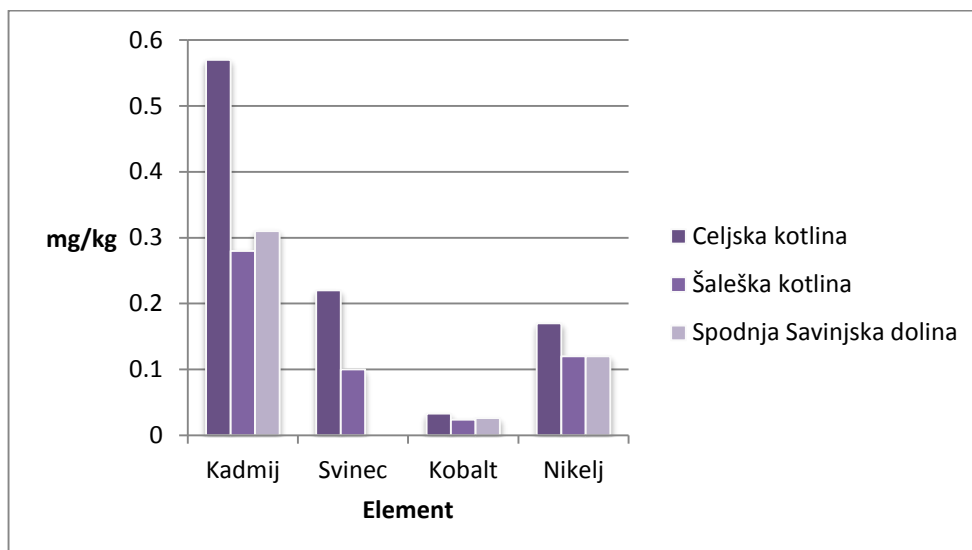
Graf 5: Povprečne vrednosti mangana, železa, cinka in bakra v korenju (suhi vzorec) na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD)



Na Grafu 5 prikazujemo povprečne vrednosti mangana, železa, cinka in bakra na treh obravnavanih območjih. Najvišje so vsebnosti železa (Celjska kotlina – 75,6 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 62,7 mg/kg, Šaleška kotlina – 62,1 mg/kg), sledi cink (Spodnja Savinjska dolina – 53,9 mg/kg, Celjska kotlina – 33,3 mg/kg, Šaleška kotlina – 23,8 mg/kg), mangan (Šaleška kotlina – 9,8 mg/kg, Celjska kotlina – 9,3 mg/kg, Spodnja Savinjska kotlina – 7,0 mg/kg), najnižje povprečne vrednosti pa ima baker (Celjska kotlina – 5,5 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 4,4 mg/kg, Šaleška kotlina – 4,2 mg/kg).

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

Graf 6: Povprečne vrednosti kadmija, svineca, kobalta in niklja v korenju (suhi vzorec) na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD)



Na Grafu 6 prikazujemo povprečne vrednosti kadmija, svineca, kobalta in niklja na treh obravnavanih območjih. Najvišje so vsebnosti kadmija (Celjska kotlina – 0,75 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 0,31 mg/kg, Šaleška kotlina – 0,28 mg/kg), sledi nikelj (Celjska kotlina – 0,17 mg/kg, Šaleška kotlina in Spodnja Savinjska dolina – 0,12 mg/kg), svinec (Celjska kotlina 0,22 mg/kg, Šaleška kotlina 0,1 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – pod mejo zaznave), najnižje pa so vrednosti kobalta (Celjska kotlina – 0,033 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 0,026 mg/kg, Šaleška kotlina - 0,024 mg/kg).

• Vsebnost težkih kovin v fižolu

Zaradi različne vsebnosti vode in posledično koncentracije težkih kovin v vzorcih fižola smo najprej določili vsebnost elementov v svežem vzorcu, nato smo določili vsebnost suhe snovi v vzorcih in rezultate podali še na suho snov (razen kadmija, svineca in arzena, ki so bili v vseh vzorcih pod mejo zaznave).

- Vrednosti težkih kovin – fižol (sveži vzorec)

Preglednica 21: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v fižolu (sveži vzorec) – CK

Element	Skupno število vzorcev	Povprečje meritev (mg/kg svežega vzorca)	Razpon meritev (mg/kg svežega vzorca)	Število vzorcev, ki presegajo mejno vrednost (mejna vrednost)
Mangan	6	3,3	1,58–9,40	-
Železo	6	16,1	8,4–45,8	-
Cink	6	7,3	2,65–26,7	-
Baker	6	1,4	0,60–4,23	-
Kadmij	6	Pod mejo zaznave	< 0,005–0,008	0 (0,05 mg/kg)
Svinec	6	Pod mejo zaznave	< 0,01–0,01	0 (0,20 mg/kg)
Arzen	6	Pod mejo zaznave	< 0,01	-
Kobalt	6	0,021	0,008–0,044	-
Nikelj	6	0,204	0,032–0,820	-

Legenda: oznaka - ni mejne vrednosti

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

V Celjski kotlini (Preglednica 21) so imeli vzorci fižola izmed vseh obravnavanih težkih kovin najvišje vsebnosti železa (45,8 mg/kg) in cinka (26,7 mg/kg), sledijo mangan (9,40 mg/kg) baker (4,23 mg/kg), nikelj (0,820 mg/kg), kobalt (0,044 mg/kg), svinec (0,01 mg/kg) in kadmij (0,008 mg/kg). Arzena v nobenem vzorcu nismo zaznali, kadmij in svinec pa v nobenem vzorcu nista presegla zgornje mejne vrednosti.

Preglednica 22: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v fižolu (sveži vzorec) – ŠK

Element	Skupno število vzorcev	Povprečje meritev (mg/kg svežega vzorca)	Razpon meritev (mg/kg svežega vzorca)	Število vzorcev, ki presegajo mejno vrednost (mejna vrednost)
Mangan	6	3,4	1,57–6,08	-
Železo	6	13	7,8–18,3	-
Cink	6	6,2	3,32–10,33	-
Baker	6	1,2	0,71–2,40	-
Kadmij	6	Pod mejo zaznave	< 0,005–0,008	0 (0,05 mg/kg)
Svinec	6	Pod mejo zaznave	< 0,01	0 (0,20 mg/kg)
Arzen	6	Pod mejo zaznave	< 0,01	-
Kobalt	6	0,013	0,011–0,016	-
Nikelj	6	0,156	0,039–0,456	-

Legenda: oznaka - ni mejne vrednosti

V Šaleški kotlini (Preglednica 22) so imeli vzorci fižola najvišje vsebnosti železa (18,3 mg/kg) in cinka (10,33 mg/kg), sledijo mangan (6,08 mg/kg) baker (2,4 mg/kg), nikelj (0,456 mg/kg), kobalt (0,016 mg/kg) in kadmij (0,008 mg/kg). Arzena in svinca v vzorcih nismo zaznali, kadmij in svinec pa v nobenem vzorcu nista presegla mejne vrednosti.

Preglednica 23: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v fižolu (sveži vzorec) – SSD

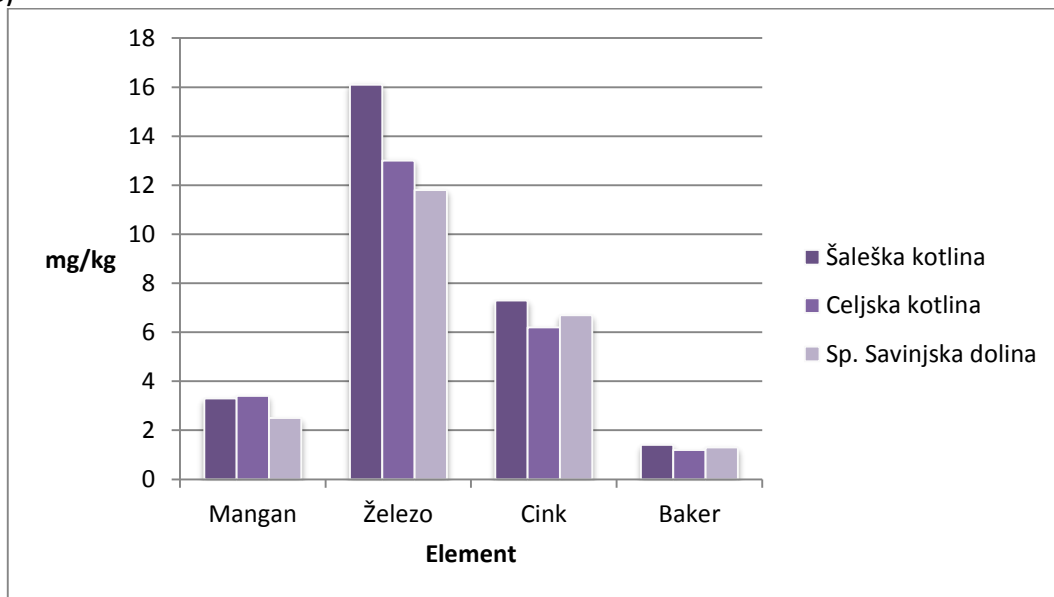
Element	Skupno število vzorcev	Povprečje meritev (mg/kg svežega vzorca)	Razpon meritev (mg/kg svežega vzorca)	Število vzorcev, ki presegajo zgornjo mejo vrednosti (mejna vrednost)
Mangan	6	2,5	1,59–4,19	-
Železo	6	11,8	5,9–19,7	-
Cink	6	6,7	2,9–13,47	-
Baker	6	1,3	0,50–3,10	-
Kadmij	6	Pod mejo zaznave	< 0,005	0 (0,05 mg/kg)
Svinec	6	Pod mejo zaznave	< 0,01	0 (0,20 mg/kg)
Arzen	6	Pod mejo zaznave	< 0,01	-
Kobalt	6	0,014	0,004–0,030	-
Nikelj	6	0,145	0,041–0,287	-

Legenda: oznaka - ni mejne vrednosti

V Spodnji Savinjski dolini (Preglednica 23) so imeli vzorci fižola najvišje vsebnosti železa (19,7 mg/kg) in cinka (13,47 mg/kg), sledijo mangan (4,19 mg/kg), baker (3,10 mg/kg), nikelj (0,287 mg/kg) in kobalt (0,030 mg/kg). Arzena, svinca in kadmija v vzorcih nismo zaznali, tako da tudi kadmij in svinec nista presegla mejne vrednosti.

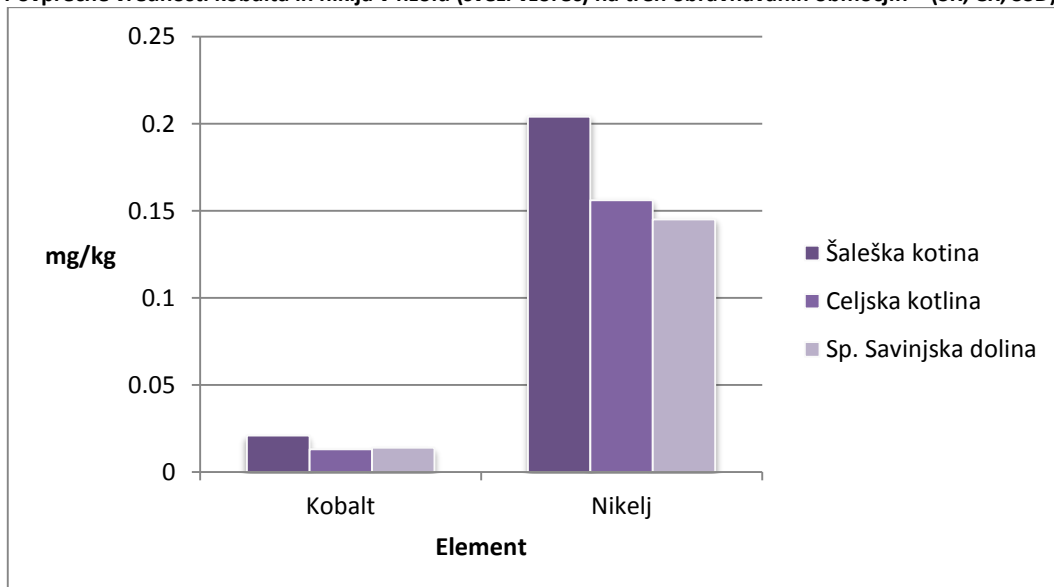
Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

Graf 7: Povprečne vrednosti mangana, železa, cinka in bakra v fižolu (sveži vzorec) na treh obravnavanih območjih (ŠK, CK, SSD)



Na Grafu 7 so prikazane povprečne vrednosti mangana, železa, cinka in bakra na treh obravnavanih območjih. Najvišje so vrednosti železa (Šaleška kotlina – 16,1 mg/kg, Celjska kotlina – 13 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 11,8 mg/kg) in cinka (Šaleška kotlina – 7,3 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 6,7 mg/kg, Celjska kotlina – 6,2 mg/kg), temu pa sledita mangan (Celjska kotlina – 3,4 mg/kg, Šaleška kotlina – 3,3 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 2,5 mg/kg) in baker (Šaleška kotlina – 1,4 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 1,3 mg/kg, Celjska kotlina – 1,2 mg/kg).

Graf 8: Povprečne vrednosti kobalta in niklja v fižolu (sveži vzorec) na treh obravnavanih območjih – (ŠK, CK, SSD)



Na Grafu 8 prikazujemo vsebnosti niklja na treh obravnavanih območjih. Višje so vrednosti niklja (Šaleška kotlina – 0,204 mg/kg, Celjska kotlina – 0,156 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 0,145 mg/kg) in nižje kobalta (Šaleška kotlina – 0,021 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 0,014 mg/kg, Celjska kotlina 0,013 mg/kg). Analiza variance ni pokazala statistično značilnih razlik med območji glede vsebnosti kovin v fižolu.

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

- *Vrednosti težkih kovin - fižol (suhi vzorec)*

Preglednica 24: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v fižolu (suhi vzorec) – CK

Element	Skupno število vzorcev	Povprečje meritev (mg/kg suhega vzorca)	Razpon meritev (mg/kg suhega vzorca)
Mangan	6	17,1	13,6–23,3
Železo	6	87,5	50,5–131,2
Cink	6	31,2	17,5–38,6
Baker	6	7,1	4,1–9,8
Kobalt	6	0,154	0,029–0,345
Nikelj	6	0,80	0,30–1,19

V Celjski kotlini (Preglednica 24) so bile najvišje vrednosti železa (131,2 mg/kg) in cinka (21,8 mg/kg), sledijo mangan (21,8 mg/kg), baker (9,8 mg/kg), nikelj (1,188 mg/kg) in kobalt (0,345 mg/kg).

Preglednica 25: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v fižolu (suhi vzorec) – ŠK

Element	Skupno število vzorcev	Povprečje meritev (mg/kg suhega vzorca)	Razpon meritev (mg/kg suhega vzorca)
Mangan	6	17,7	13,5–25,2
Železo	6	69,3	53,8–78,2
Cink	6	32,6	22,7–41,3
Baker	6	6,5	3,4–8,6
Kobalt	6	0,083	0,037–0,156
Nikelj	6	0,82	0,14–1,48

V Šaleški kotlini (Preglednica 25) so bile najvišje vrednosti železa (78,2 mg/kg) in cinka (41,3 mg/kg), sledijo mangan (25,2 mg/kg), baker (8,6 mg/kg), nikelj (1,476 mg/kg) in kobalt (0,156 mg/kg).

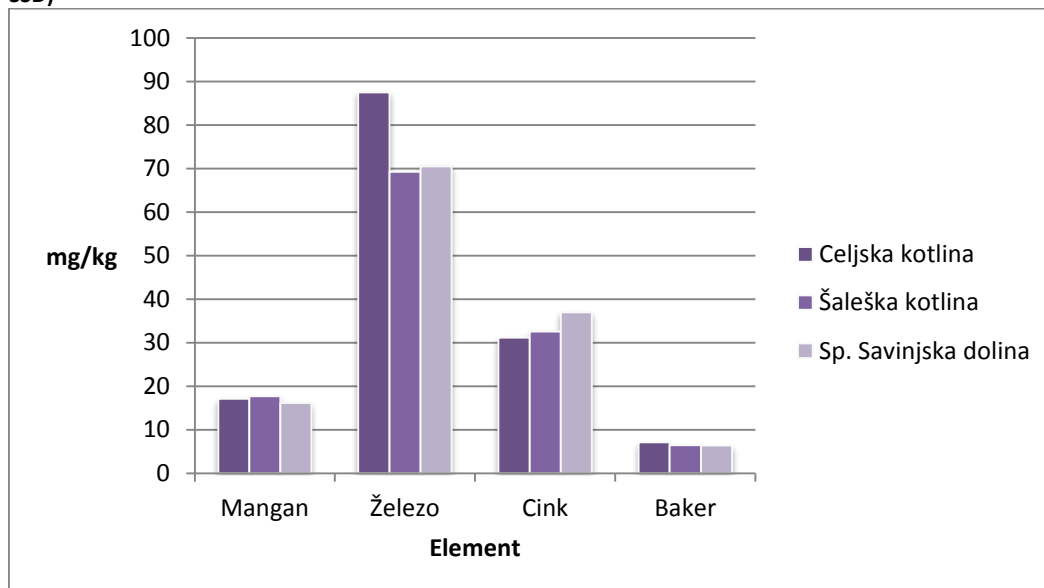
Preglednica 26: Prikaz povprečnih vrednosti z razponom meritev in prikazom vzorcev, ki presegajo zg. mejno vrednost težkih kovin v fižolu (suhi vzorec) – SSD

Element	Skupno število vzorcev	Povprečje meritev (mg/kg suhega vzorca)	Razpon meritev (mg/kg suhega vzorca)
Mangan	6	16,2	10,9–25,8
Železo	6	70,5	51,4–85,5
Cink	6	37,0	26,0–53,2
Baker	6	6,4	4,1–9,6
Kobalt	6	0,076	0,038–0,135
Nikelj	6	0,84	0,44–1,35

V Spodnji Savinjski dolini (Preglednica 26) so bile najvišje vrednosti železa (85,5 mg/kg) in cinka (53,2 mg/kg), sledijo mangan (25,8 mg/kg), baker (9,6 mg/kg), nikelj (1,350 mg/kg) in kobalt (0,135 mg/kg).

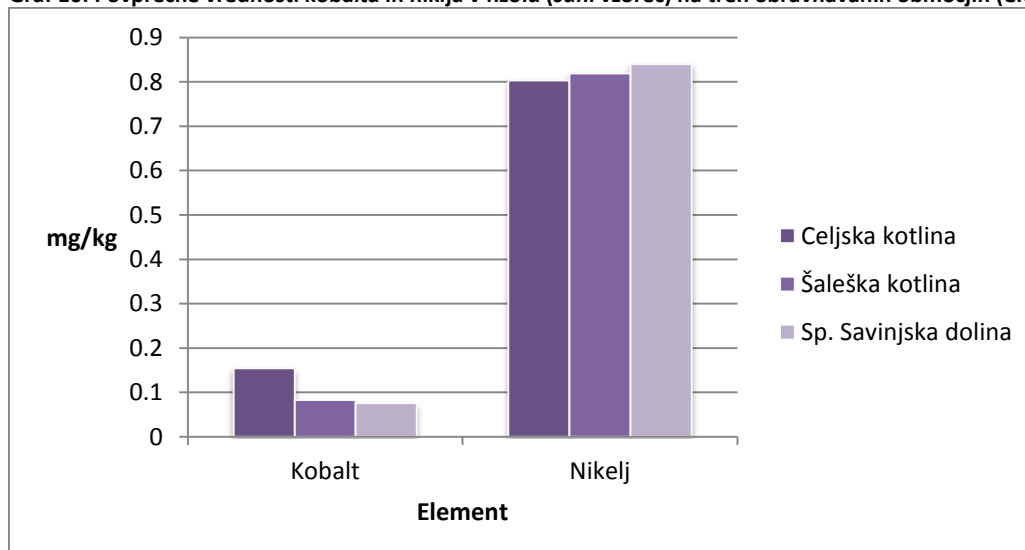
Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

Graf 9: Povprečne vrednosti mangana, železa, cinka in bakra v fižolu (suhi vzorec) na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD)



Na Grafu 9 prikazujemo povprečne vrednosti mangana, železa, cinka in bakra na treh obravnavanih območjih. Najvišje povprečne vrednosti so bile pri železu (Celjska kotlina – 87,5 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 70,5 mg/kg, Šaleška kotlina – 69,3 mg/kg) in cinku (Spodnja Savinjska dolina – 37 mg/kg, Šaleška kotlina – 32,6 mg/kg), Celjska kotlina – 31,2 mg/kg), čemur sledita mangan (Šaleška kotlina – 17,7 mg/kg, Celjska kotlina 17,1 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 16,2 mg/kg) in baker (Celjska kotlina – 7,1 mg/kg, Šaleška kotlina – 6,5 mg/kg, Spodnja Savinjska dolina – 6,4 mg/kg).

Graf 10: Povprečne vrednosti kobalta in niklja v fižolu (suhi vzorec) na treh obravnavanih območjih (CK, ŠK, SSD)



Na Grafu 10 prikazujemo povprečne vrednosti niklja in kobalta na treh obravnavanih območjih. Vrednosti niklja so najvišje v Spodnji Savinjski dolini (0,840 mg/kg), sledijo v Šaleški kotlini (0,819 mg/kg), najnižje pa so v Celjski kotlini (0,803 mg/kg). Vrednosti kobalta so najvišje v Celjski kotlini (0,154 mg/kg), sledijo v Šaleški kotlini (0,083 mg/kg), najnižje pa so v Spodnji Savinjski dolini (0,076 mg/kg). Z analizo variance nismo opazili statistično značilnih razlik med vsebnostjo elementov v fižolu z različnih območjih. Torej so bile vsebnosti elementov v fižolu iz vseh treh regij podobne.

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

6.3 Primerjava vsebnosti težkih kovin z obravnavanih treh območij z razmerami v Sloveniji in Evropi glede na podatke iz literature

- Mleko

Preglednica 27: Primerjava vsebnosti težkih kovin v mleku, izmerjenih v naši študiji z rezultati drugih študij izvedenih v Sloveniji in Evropi (glede na podatke iz literature)

Država	Posebnosti	Povprečna vsebnost elementa (mg/kg)									Vir
		Mn	Fe	Zn	Cu	Cd	Pb	As	Co	Ni	
Slovenija	CK ŠK SSD	0,028 0,021 0,022	-	4,3 4,2 4,6	0,055 0,035 0,065	< 0,001 < 0,001 < 0,001	< 0,002 < 0,002 < 0,002	< 0,01 < 0,01 < 0,01	0,004 0,004 0,003	0,028 0,026 0,037	Naša raziskava, 2016
	-	-	-	-	-	< 0,001	< 0,05	< 0,003	-	-	
Hrvaška	Sever Jug	- -	- -	- -	0,93 0,85	0,0018 0,0034	0,059 0,036	0,0019 0,0044	-	-	Bilandžić in sod., 2011
	-	-	-	-	-	0,005 – 0,006	0,028 – 0,036	-	-	-	
Poljska	-	-	-	-	-	0,001	0,008	0,008	-	-	Starska in sod., 2011
	Lisasta Črno- bela	0,022 0,020	0,26 0,20	3,02 3,28	0,038 0,045	0,0035 0,0040	0,037 0,041	- -	- -	- -	<u>Pilarczyk</u> in sod., 2013
Litva	Zima Poletje	- -	- -	- -	- -	0,00037 0,00018	0,00047 0,00054	- -	- -	- -	Valiukenaite in sod., 2006
Madžarska	Neones - naženo	0,026	0,78	2,3	0,14	pmz	0,012	0,02	-	0,024	Kodrik in sod., 2011
	Onesna -ženo	0,017	0,80	1,5	0,34	0,005	0,025	0,05	-	0,026	

pmz – pod mejo zaznave

CK – Celjska kotlina

ŠK – Šaleška kotlina

SSD – Spodnja Savinjska dolina

Preglednica 27 prikazuje raziskave, posvečene prisotnosti različnih elementov v mleku, izvedene v Evropi in objavljene od leta 2000 naprej. V Sloveniji so med letoma 1994 in 1998 analizirali vzorce mleka iz skupno 19 mlekarn, s celotnega področja Slovenije (ljubljske, notranjske, primorske, gorenjske, štajerske in prekmurske regije), ter v njih ugotavljali vsebnosti elementov v sledovih. Pregledali so 188 vzorcev za vsebnost svinca, 133 vzorcev za vsebnost kadmija in 67 vzorcev za vsebnost arzena. Tako kot v naši raziskavi (2016), tudi v tej niso v nobenem vzorcu zaznali arzena in kadmija, svinec pa le v 2 % vzorcev, in sicer je bila najvišja izmerjena koncentracija svinca 0,07 mg/kg (Cerkvenik in sod., 2000).

V študiji na Hrvaškem so zbrali skupno 157 vzorcev mleka iz tovornih cistern, ki pripeljejo mleko v predelovalne obrate s podeželja severnih in južnih regij Hrvaške.

V Preglednici 27 vidimo, da so vzorci vsebovali več kadmija, svınca in bakra kot vzorci iz naše raziskave. Povprečne koncentracije svınca so presegle maksimalne priporočljive vrednosti (severne regije - 0,059 mg/kg, južne regije - 0,036 mg/kg), povprečne koncentracije kadmija so bile na severu 0,0018 mg/kg in na jugu 0,0034 mg/kg ter bakra 0,93 mg/kg na severu in 0,85 mg/kg na jugu. Metoda, ki so jo uporabljali, je imela nižjo mejo zaznavnosti za arzen kot metoda, ki smo jo uporabili mi. Ugotovili so, da je povprečna vsebnost arzena v mleku na severu 0,0019 mg/kg in na jugu 0,0044 mg/kg (Bilandžić in sod., 2011), kar je pod našo mejo zaznavnosti (< 0,01 mg/kg).

V drugi hrvaški študiji so ugotavljali vsebnosti kadmija in svınca na 15 kmetijah v bližini Zagreba in tudi v tem primeru poročajo o višjih vsebnostih svınca in kadmija v mleku, kot smo jih določili v naši raziskavi. Poročajo, da je bila najvišja vsebnost svınca 0,058 mg/kg in najnižja 0,020 mg/kg, večina pa se je gibala med 0,028 in 0,036 mg/kg. Rezultate so primerjali s preteklo študijo, tudi narejeno na Hrvaškem, kjer so ugotovili, da so bile vsebnosti svınca v razponu od 0,002 do 0,083 mg/kg (povprečje 0,015 mg/kg) na onesnaženih območjih in med 0,001 do 0,008 mg/kg (povprečje 0,003 mg/kg) na neonesnaženih območjih. Najvišja vsebnost kadmija je bila 0,006 mg/kg in najnižja 0,003 mg/kg, večina pa se je gibala med 0,005 in 0,006 mg/kg (Pavlovic in sod., 2004).

Na Poljskem so med letoma 2006 in 2007 analizirali vzorce mleka in drugih mlečnih izdelkov. Skupno so odvzeli 483 vzorcev, 92 % iz domače produkcije in 8 % iz ostalih držav EU. Ugotovili so, da je povprečna vsebnost svınca 0,008 mg/kg, kadmija 0,001 mg/kg in arzena 0,008 mg/kg (Starska in sod., 2011), torej so bile vsebnosti omenjenih elementov zelo nizke. Pilarczyk in sod., 2013, pa so poročali o vsebnosti težkih kovin v mleku različnih pasem krav z ekološke kmetije. Vsebnosti mangana, cinka in bakra v mleku so bile podobne vsebnostim, ki smo jih v mleku določili mi (Preglednica 27). Pomembna razlika je ta, da so v raziskavi analizirali mleko z ekološke kmetije in določili v njem več svınca in kadmija, kot so ju vsebovali naši vzorci iz integrirane reje. V Litvi so na petnajstih območjih analizirali surovo mleko in primerjali vsebnosti težkih kovin pozimi in poleti. Ugotovili so, da so povprečne koncentracije kadmija pozimi 0,00037 mg/kg (med 0,00025 in 0,00049 mg/kg) in poleti 0,00018 mg/kg (med 0,00011 in 0,00023 mg/kg), povprečne koncentracije svınca pa so bile pozimi 0,00047 mg/kg (med 0,00017 in 0,001 mg/kg) in poleti 0,00054 mg/kg (med 0,00006 in 0,0018 mg/kg). Ugotovili so, da je kvaliteta mleka z vidika onesnaženja s kadmijem in svincem zelo visoka ter pogojena z letnim časom (Valiukenaite in sod., 2006).

V študiji na Madžarskem (Kodrik in sod., 2011) so primerjali vsebnosti težkih kovin v surovem mleku na mlečnih farmah na onesnaženih območjih avtoceste in med predvidoma neonesnaženimi podeželskimi farmami. Z vsakega območja so vzeli po 20 vzorcev. Ugotovili so, da so koncentracije svınca, bakra in arzena z onesnaženih območij dvakrat do trikrat višje kot tiste z neonesnaženih.

Vsebnost omenjenih kovin je bila tako na neonesnaženem kot na onesnaženem območju višja kot v naših vzorcih. V madžarski raziskavi niso ugotovili bistvenih razlik v koncentracijah niklja, hkrati pa so bile vsebnosti niklja v vzorcih podobne tistim iz naše raziskave. Med vsemi elementi so tako kot mi določili najvišje vrednosti cinka, le da so bile njegove vsebnosti nekoliko nižje kot v naši raziskavi. Ugotovili so, da so za visoke koncentracije cinka v mleku krivi predvsem pesticidi, ki vsebujejo kovine, možen pa je tudi prenos cinka iz molzne opreme in orodij. Koncentracije kadmija na neonesnaženih območjih so bile pod mejo zaznave, medtem ko so ob avtocestnih območjih zaznali povprečno koncentracijo 0,052 mg/kg (Kodrik in sod., 2011).

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

- **Korenje**

Preglednica 28: Primerjava vsebnosti težkih kovin v korenju, izmerjenih v naši študiji z rezultati drugih študij izvedenih v Sloveniji in Evropi (glede na podatke iz literature)

Država	Posebnosti	Povprečna vsebnost elementa (mg/kg)									Vir	
		Mn	Fe	Zn	Cu	Cd	Pb	As	Co	Ni		
Slovenija	mv	CK ŠK SSD	1,06 1,12 0,68	8,6 7,0 5,9	3,8 2,7 4,9	0,60 0,48 0,43	0,060 0,032 0,029	0,03 < 0,01 < 0,01	< 0,01 < 0,01 < 0,01	0,004 0,003 0,002	0,023 0,028 0,018	Naša raziskava, 2016
	sv	CK ŠK SSD	9,3 9,8 7,0	75,6 62,1 62,7	33,3 23,8 53,9	5,5 4,2 4,4	0,57 0,28 0,31	0,22 < 0,10 < 0,10	< 0,01 < 0,01 < 0,01	0,033 0,024 0,026	0,17 0,12 0,12	Naša raziskava, 2016
	sv		-	-	5,84		0,48	0,13	-	-	-	Kugonič in sod., 1999
	(sv)	Trgovina Vrt					0,018 0,139					Bešter, 2013
Avstrija	(mv)		1,35	-	1,5	0,53	0,02	0,08	-	-	0,03	Aryan, 2012
Poljska	(mv)		-	-	3,11	0,59	0,057	0,049	0,002	-	0,254	Bednarek in sod., 2006
Makedonija		Okolica talilnice cinka in svinca (posušeno na zraku)	-	-	13,9 – 23,8	-	1,19 – 2,16	5,04 – 7,14	-	-	-	Pančevski in sod., 2014
Romunija	(mv)	R M Ref	3,06 2,22 1,43	29,97 31,89 17,31	4,93 3,18 2,05	1,54 1,77 0,74	0,08 0,03 0,01	2,11 0,09 0,06	-	-	0,18 0,08 0,04	Harmanescu in sod., 2011
Anglija	(sv)	Control Low Medium High	19 46 144 215	18,5 13,1 19,7 24,5	20,8 40,6 83,6 68,5	2,1 2,7 6,8 9,6	0,06 1,61 3,52 3,83	0,06 0,08 0,06 0,20	-	-	0,6 1,2 2,4 4,9	Intawongse, 2007

mv – mokri vzorec, sv – suhi vzorec

CK – Celjska kotlina

ŠK – Šaleška kotlina

SSD – Spodnja Savinjska dolina

R – Ruschita

M - Moldova Noua

Ref – Referenčna skupina

Control – kontrolna sk.

Low – nizko onesnaženje

Medium – srednje on.

High – visoko on.

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

V Sloveniji so v Zasavju, v dolini, ki je že dolgo izpostavljena rudarstvu in proizvodnji električne energije, poleg tega pa je okoljsko onesnažena še z drugimi vrstami industrije, ugotavljali akumulacijo težkih kovin v najpogostejše vrste zelenjave, ena izmed teh je tudi korenje (Kugonič, 1999). Pri analizi so ugotovili, da sama zemlja niti ni tako onesnažena kot so pridelki, saj so akumulirali visoke koncentracije težkih kovin. V korenju je bila povprečna koncentracija cinka 5,84 mg/kg, kadmija 0,48 mg/kg in svinca 0,13 mg/kg. Ugotovili so tudi, da ni velike razlike med koncentracijami kadmija med oprano in neoprano zelenjavo, medtem ko so samo neoprani vzorci presegali mejne vrednosti za svinec (Kugonič, 1999). V Preglednici 28 vidimo, da je bila vsebnost svinca in kadmija v korenju iz Celjske kotline, Šaleške kotline in Spodnje Savinjske doline podobna tistim iz Zasavja, medtem ko je korenje iz naše raziskave vsebovalo precej več cinka (celo 53,9 mg/kg sv v enem od območij).

V doktorski disertaciji je Beštrova (2013) analizirala vsebnosti kadmija v več vrstah zelenjave z vrtov in trgovin ter ugotovila, da ima korenje povprečno vsebnost 0,018 mg/kg kadmija (iz trgovin), tisti z vrtov pa 0,139 mg/kg. Izmed vseh preučevanih vrst zelenjave so vrednosti kadmija v korenju z vrtov najvišje.

V študiji na Poljskem so ugotavljali kakovost korenja glede na vsebnost nekaterih težkih kovin in korelacijo teh težkih kovin z nekaterimi lastnostmi tal ter rastlin. Ugotovili so, da območje pridelave nima velikega vpliva na vsebnost težkih kovin, prav tako na to le malo vplivajo lastnosti tal – na te učinke sta bila najbolj občutljiva arzen in cink, najmanj pa nikelj, svinec in baker. Povprečna vsebnost svinca je bila 0,049 mg/kg, kadmija 0,057 mg/kg, niklja 0,254 mg/kg, cinka 3,107 mg/kg, bakra 0,591 mg/kg in arzena 0,002 mg/kg (Bednarek, 2006). Če primerjamo rezultate z našo raziskavo, vidimo, da so v korenju določili podobne vsebnosti bakra, kadmija in cinka ter višje vsebnosti niklja.

S študijo v Makedoniji so želeli preiskati stopnjo onesnaženosti s težkimi kovinami, saj so tla v okolici talilnice cinka in svinca ter odlagališča odpadkov močno onesnažena s svincem, kadmijem in cinkom.

Ugotovili so, da se v opranem korenju, posušenem na zraku, koncentracije kadmija gibljejo med 1,19 in 2,16 mg/kg, svinca med 5,04 in 7,14 mg/kg in cinka med 13,9 in 23,8 mg/kg (Pančevski in sod., 2014).

Ker je bila raziskava narejena na vzorcih, posušenih na zraku, njihove rezultate težko primerjamo z našimi. Poročajo pa o precej višjih vsebnostih svinca in kadmija v korenju, kot smo jih določili mi.

Cilj raziskave v Romuniji je bil analizirati vsebnosti težkih kovin v skupinah zelenjave, ki rastejo na onesnaženih rudarskih področjih v primerjavi s tistimi, ki rastejo na neonesnaženem rudarskem območju ter določiti njihove morebitne škodljive učinke. Njihova predvidevanja so bila, da bo vsebnost težkih kovin najvišja v po njihovo najbolj onesnaženem območju (R – Ruschita), manj v manj onesnaženem (M – Moldova Nuova) in najmanj na referenčnem območju (Ref). Njihova predvidevanja so se uresničila, saj so z izjemo železa in bakra (večja koncentracija v Moldovi Nuovi kot v Ruschiti) vse koncentracije največje v Ruschiti in najmanjše v referenčnem območju. Slednje so: mangan – 1,43 mg/kg, železo – 17,31 mg/kg, cink – 2,05 mg/kg, baker – 0,74 mg/kg, kadmij – 0,01 mg/kg, svinec – 0,06 mg/kg in nikelj – 0,04 mg/kg (Harmanescu in sod., 2011).

V doktorskem delu v Angliji so se usmerili v raziskovanje biodostopnosti devetih težkih kovin štirim vrstam zelenjave, ki so jo vzgojili v tleh z različnimi ravnmi onesnaženja s težkimi kovinami. Ugotovili so, da so z izjemo kroma vse koncentracije kovin odvisne od koncentracije kovin v tleh, v katerih so jih gojili in da je bila zelenjava na najbolj onesnaženih tleh že na videz nezdrava.

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

Korenovke so imele zelo nizek privzem in se ni povečeval niti z višanjem koncentracije, najlažje pa so se iz tal sprostili mangan, železo in cink, ki so se v vseh rastlinah kopičili v visokih koncentracijah (Intawongse, 2007).

Če primerjamo naše rezultate z rezultati iz Anglije in Romunije, vidimo, da smo ugotovili višje vsebnosti cinka, bakra in kadmija v korenju, kot jih poročajo z neonesnaženih področij Anglije in Romunije, medtem ko so vsebnosti mangana, železa in niklja podobne tistim z neonesnaženih področij. Vsebnosti cinka, bakra, kadmija in svinca v korenju iz naše raziskave se ujemajo z vsebnostmi, ki ji poročajo iz srednje onesnaženih področij (Intawongse, 2007; Harmanescu in sod., 2011). V avstrijski raziskavi so poskušali ugotoviti akumulacijo nekaterih težkih kovin v rastline, z namenom določitve oziroma ocene, kolikšen je prispevek tal pri akumulaciji težkih kovin. Želeli so ugotoviti, do kolikšne mere so tla varna za pridelavo zelenjave za produkcijo hrane za otroke, saj le-ta zahteva še višje standarde glede maksimalne mejne vrednosti. Med letoma 2010 in 2011 so analizirali sedem vrst korenja in ugotovili prisotnost težkih kovin – svinec 0,08 mg/kg, kadmij 0,02 mg/kg, cink 1,5 mg/kg, mangan 1,35 mg/kg, baker 0,53 mg/kg in nikelj 0,03 mg/kg. Rezultati kažejo, da so tla in zelenjava varni oziroma je koncentracija težkih kovin v njih pod sedanjimi avstrijskimi in evropskimi mejnimi vrednostmi. (Aryan, 2012).

- Fižol

Zaradi pomanjkanja slovenskih in evropskih raziskav smo rezultate primerjali z razmerami po svetu.

Preglednica 29: Primerjava vsebnosti težkih kovin v fižolu, izmerjenih v naši študiji z rezultati drugih študij izvedenih v Sloveniji in svetu (glede na podatke iz literature)

Država	Posebnosti	Povprečna vsebnost elementa (mg/kg)									Vir
		Mn	Fe	Zn	Cu	Cd	Pb	As	Co	Ni	
Slovenija	mv	3,3 3,4 2,5	16,1 13,0 11,8	7,3 7,2 6,7	1,4 1,2 1,3	< 0,005 < 0,005 < 0,005	<0,01 <0,01 <0,01	< 0,01 < 0,01 < 0,01	0,021 0,013 0,014	0,204 0,156 0,145	Naša raziskava, 2016
	sv	17,1 17,7 16,2	87,5 69,3 70,5	31,2 32,6 37	7,1 6,5 6,4	< 0,005 < 0,005 < 0,005	<0,01 <0,01 <0,01	< 0,01 < 0,01 < 0,01	0,154 0,083 0,076	0,80 0,82 0,084	Naša raziskava, 2016
	(mv)	Teharje Medlog Slovenija	- - -	- - -	- - -	- - -	0,015 0,016 0,007	0,028 0,018 0,070	- - -	- - -	- - -
Kitajska	(mv)	-	-	6,7	2	0,013	0,07	0,047	-	-	Hang Zhou in sod., 2016
Brazilijska	(mv)	-	-	-	-	0,07	0,75	-	0,3	0,19	Guerra in sod., 2011

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

V raziskavi na območju Celja so določili povprečno vsebnost kadmija in svinca v Krajevni skupnosti Teharje (kadmij - 0,0015 mg/kg, svinec – 0,028 mg/kg) ter v Krajevni skupnosti Medlog (kadmij - 0,0016 mg/kg, svinec – 0,018 mg/kg). Po primerjavi podatkov s povprečno vsebnostjo kadmija in svinca v Sloveniji (kadmij - 0,007 mg/kg, svinec – 0,070 mg/kg) so ugotovili, da je problematika povečanih vsebnosti kadmija v tleh še vedno prisotna, saj vsebnosti kadmija v preiskovanih živilih presegajo povprečne vsebnosti kadmija v Sloveniji (Eržen in sod., 2005).

V kitajski študiji so želeli raziskati kopičenje težkih kovin v 22 rastlinskih vrstah za oceno tveganja za zdravje ljudi. Nabrali so šest tipov rastlin (gomoljnice, stročnice, listnata zelenjava, plodovke, ...) in jih analizirali za vsebnost težkih kovin (svinec, kadmij, baker, cink, arzen). Povprečna vsebnost cinka v fižolu je bila 6,7 mg/kg, bakra 2 mg/kg, kadmija 0,013 mg/kg, svinca 0,07 mg/kg in arzena 0,047 mg/kg. Največ kovin je akumulirala listnata zelenjava, najmanj pa plodovke in stročnice (fižol) (Hang Zhou in sod., 2016).

Študija v Braziliji je bila namenjena preiskovanju vsebnosti kadmija, niklja, svinca, kobalta in kroma v najpogostejših živilih. Pri fižolu so ugotovili, da je povprečna vsebnost kadmija 0,07 mg/kg, svinca 0,75 mg/kg, kobalta 0,3 mg/kg in niklja 0,19 mg/kg.

Vsi vzorci niklja in kadmija so bili pod dovoljeno mejo, določeno z brazilsko zakonodajo, medtem ko sta svinec in krom presegla dovoljeno mejo v kar 44 % analiziranih vzorcev (Guerra in sod., 2011).

V Preglednici 29 vidimo, da so vrednosti kovin v fižolu v ostalih državah višje od naših, le vsebnost cinka je enaka vrednostim na Kitajskem (Hang Zhou in sod., 2016).

6.4 Sklepi

Med regijami zaznavamo manjše razlike. Ugotovili smo, da mleko iz Celjske kotline vsebuje več mangana kot iz ostalih dveh regij in da največ bakra vsebuje mleko iz Spodnje Savinjske doline, najmanj pa iz Šaleške kotline. Pri korenju ugotavljamo, da vsebnost cinka v enem vzorcu močno izstopa, vendar če ga ne upoštevamo, med regijami ni razlik. Opazimo tudi, da ima Celjska kotlina več železa kot drugi dve regiji in da smo najpogosteje zaznali svinec v vzorcih iz Celjske kotline. *S tem potrjujemo hipotezo, da se vsebnosti težkih kovin med seboj razlikujejo glede na lokacijo vzorčenja.*

Izmed vseh vzorcev je bila glede na evropsko zakonodajo, ki velja za kadmij in svinec, le v enem vzorcu presežena vrednost za kadmij (vzorec korenja iz Celjske kotline, vrednost kadmija 0,06 mg/kg), pri čemer lahko ovržemo našo hipotezo, da vsebnosti težkih kovin v preiskovanih vzorcih zelenjave in mleka ne bodo presegale mejnih vrednosti, lahko pa zaključimo, glede na to, da so bile v vseh ostalih vzorcih vsebnosti svinca in kadmija pod mejo zaznave in s tem pod zgornjo mejo vrednosti, da so mleko, fižol in korenje z obravnavanih območij varni za uživanje in tako potrdimo hipotezo, da vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi niso potencialno škodljive.

Vsebnosti kovin v mleku si sledijo v sledečem vrstnem redu: cink > baker > nikelj > mangan > kobalt. V mleku svinca, kadmija in arzena, tako kot v podobni raziskavi v Sloveniji (Cerkvenik in sod., 2000), nismo zaznali. Vsebnosti omenjenih elementov so bile v primerjavi z drugimi državami nižje.

S Poljske in z Madžarske poročajo o podobnih vsebnostih mangana in niklja v mleku (Pilarczyk in sod., 2013; Kodrik in sod., 2011), kot smo jih določili v naši raziskavi. V mleku smo določili več cinka kot v ostalih dveh podobnih raziskavah na Poljskem in Madžarskem.

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

Vsebnosti bakra so bile podobne vrednostim v mleku s Poljske, medtem ko s Hrvaške in z Madžarske poročajo o nekoliko višjih vsebnostih bakra v mleku.

V vzorcih korenja in fižola arzena nismo zaznali. Rezultati nam kažejo, da so v večini vzorcev fižola in korenja najvišje vsebnosti železa in cinka, sledita mangan in baker, najmanj pa je niklja, kobalta. V fižolu smo redko zaznali svinec in kadmij, in sicer svinec v dveh vzorcih fižola (maks. 0,01 mg/kg svežega vzorca) ter kadmij v treh vzorcih (maks. 0,008 mg/kg svežega vzorca). V korenju so bile vsebnosti svinca in kadmija višje kot v fižolu. Kadmij smo zaznali v vseh vzorcih korenja, svinec pa predvsem v vzorcih iz Celjske kotline.

Povprečne vsebnosti mikroelementov so bile višje v vzorcih fižola, medtem ko so povprečne vsebnosti kadmija in svinca višje v vzorcih korenja. Tako so bile vsebnosti mangana, železa, bakra, kobalta in niklja višje v vzorcih fižola v vseh treh območjih. Korenje z vseh treh območij pa je vsebovalo več kadmija in svinca kot fižol, z izjemo vzorcev zelenjave iz Spodnje Savinske doline, kjer svinca nismo zaznali. Cinka je bilo v Celjski kotlini in Spodnji Savinjski dolini več v vzorcih korenja, v Šaleški kotlini pa več v vzorcih fižola.

Podobno ugotavljajo Harmanescu in sodelavci (2011), ki so analizirali tri skupine zelenjav (sadna zelenjava, listnata zelenjava, okopavine) in opazili, da ima v skupini »sadnih zelenjav«, t. j. zelenjava, ki se botanično uvršča med sadje, fižol najvišje vsebnosti železa, čemur sledita cink in mangan; ter Intawongse (2007), ki se je v doktorskem delu ukvarjala z biodostopnostjo težkih kovin različnim vrstam zelenjave in ugotovila, da ima med vsemi vrstami rastlin korenje najnižji privzem za vse težke kovine, razen za železo, cink in mangan. Tudi v splošnem, glede na vsebnosti težkih kovin v različnih vrstah rastlin, je ugotovila, da je najvišji privzem mangana, temu pa sledijo cink, železo in baker, kar je zelo podobno našim rezultatom.

Vsebnosti mangana, železa in niklja v korenju so bile primerljive z rezultati raziskav drugod po Evropi, in sicer s tistimi, ki so bile opravljene na neonesnaženih področjih. Vsebnosti cinka, bakra, kadmija in svinca so bile višje, kot jih poročajo v korenju iz neonesnaženih področij Anglije in Romunije. Vsebnosti cinka, bakra, kadmija in svinca v korenju iz naše raziskave se bolj ujemajo z vsebnostmi s srednje onesnaženih področij (Intawongse, 2007; Harmanescu in sod., 2011). Pri fižolu smo ugotovili, da so vrednosti v ostalih državah višje od naših, le vrednost cinka je v Spodnji Savinjski dolini enaka vrednostim na Kitajskem (Hang Zhou in sod., 2016). *Na podlagi napisanega lahko ovržemo našo hipotezo, da bodo dobljene vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi v naši raziskavi podobne vsebnostim v drugih državah EU, saj se v nekaterih segmentih precej razlikujejo, pri čemer smo upoštevali tudi to, da so bile okoliščine eksperimentov drugačne oziroma so bili rezultati le-teh podani na suho ali mokro težo.* Preglednice 27, 28 in 29 na pregleden način prikazujejo zgoraj navedene trditve.

7 POVZETEK

Mleko je kompleksna, bioaktivna substanca, ki spodbuja rast in razvoj sesalcev, saj je idealen vir makroelementov (kalcij, fosfor, ...) in mikroelementov (cink, baker, ...). Šteje skoraj kot popolno živilo, saj je dober vir proteinov, maščob, sladkorjev, vitaminov in mineralov. Preko onesnaženih tal, vode in absorpcije skozi korenine rastlin obstaja velika verjetnost za prehod težkih kovin v telesa živali in posledično ljudi. Mleko in mlečni izdelki so pomembna sestavina človekove prehrane širom sveta, torej je to najboljši razlog za merjenje in analiziranje količine težkih kovin v surovem mleku.

Zelenjava je bogat vir vitaminov, mineralov in vlaken z vrsto antioksidativnih učinkov, vendar pa lahko vnos težkih kovin preko kontaminirane zelenjave predstavlja veliko tveganje za zdravje ljudi, saj je zaužitje zelenjave, ki vsebuje težke kovine, eden izmed glavnih načinov, na katere ti elementi vstopijo v človeško telo.

Ugotovljeno je bilo, da vnos hrane in pijače predstavlja tudi do 90 % privzema težkih kovin. Uživanje mleka in zelenjave je sicer le delen vnos težkih kovin v telo, vendar sigurno ne zanemarljiv.

V nalogi smo preučili težke kovine kot hormonske motilce oziroma njihove negativne lastnosti za zdravje ljudi, določili vsebnosti težkih kovin v surovem mleku, fižolu in korenju, preverili potencialno škodljivost teh pridelkov za prehrano ljudi, primerjali vsebnosti težkih kovin med tremi območji (Šaleška kotlina, Celjska kotlina, Spodnja Savinjska dolina) ter primerjali vsebnosti težkih kovin na omenjenih treh področjih z razmerami drugod po svetu.

Ugotovili smo, da so v večini vzorcev najvišje vsebnosti železa in cinka, sledita mangan in baker, najmanj pa je niklja, kobalta, kadmija, svinca in arzena. Slednji trije so bili v večini vzorcev pod mejo zaznave.

Izmed vseh vzorcev mleka, fižola in korenja je bila glede na evropsko zakonodajo, ki velja za kadmij in svinec, le v enem vzorcu presežena vrednost za kadmij (vzorec korenja iz Celjske kotline, vrednost kadmija 0,183 mg/kg). V ostalih vzorcih so bile vsebnosti svinca in kadmija pod zgornjo mejno vrednostjo, iz česar lahko zaključimo, da so mleko, fižol in korenje varni za uživanje.

SUMMARY

Milk is a complex, bioactive substance, which promotes the growth and development of mammals, as an ideal source of macroelements (calcium, phosphorus, ...) and trace elements (zinc, copper, ...). It is considered almost as a complete food, because it is a good source of proteins, fat, sugars, vitamins and minerals. From the contaminated soil, water, and absorption through the roots of plants, there is a high probability for the passage of heavy metals in the body of an animal and subsequent consumers. Milk and milk products are an important component of human diets around the world, so this is the best reason for measuring and analyzing the amounts of heavy metals in raw milk.

Vegetables are a rich source of vitamins, minerals and fiber with a lot of antioxidant effects, but the intake of heavy metals via contaminated vegetables pose a significant risk to human health, because the ingestion of vegetables containing heavy metals is one of the main ways in which these elements enter into human body.

It was found that the intake of food and drink is up to 90 % of the general uptake of heavy metals. Consuming milk and vegetables is otherwise only limited entry of heavy metals in the body, but certainly not negligible.

In this thesis we studied heavy metals as endocrine disruptors and their negative impacts to human health, determined the content of heavy metals in raw milk, beans and carrots, determined the potential harmfulness of these products for human consumption, compared the heavy metal content between three areas (Šalek basin, Celje basin, Lower Savinja valley) and compared the levels of heavy metals in these three areas with the situation elsewhere in the world.

We have found that in most of the samples there are the highest contents of iron and zinc, followed by manganese and copper, and the lowest contents are those of nickel, cobalt, cadmium, lead and arsenic. The latter three were in the majority of samples below the detection limit.

Among all of the samples of milk, beans and carrots, only one sample exceeded maximum value limit determined by Europe legislation. That was the value for cadmium (in the sample of carrot from Celje basin, cadmium value of 0.183 mg/kg). The other samples were under maximum value limit for lead and cadmium from which we can conclude that milk, beans and carrots are safe for human consumption.

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

8 LITERATURA

Abdalla M.O.M. in sod. 2013. Assessment of some heavy metals in waste water and milk of animals grazed around sugarcane plants in Sudan. Department of dairy production, Faculty of animal production, University of Khartoum, Shambat.

Medmrežje: <http://www.lrrd.org/lrrd25/12/abda25212.htm> (20. 5. 2016)

Aldoobie, N. F. 2013. Physiological, biochemical and molecular responses of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) plants to heavy metals stress. Biology department, Faculty of science, King Abdulaziz University, Jeddah, Kingdom of Saudi Arabia.

Medmrežje: <http://www.academicjournals.org/journal/AJB/article-full-text-pdf/F90471529284> (17. 6. 2016)

Amfim, A. in sod. 2015. Correlations between the degree of heavy metal contamination of fodder and their accumulation in organs and tissues. Spiru Haret University, Bucharest, faculty of veterinary medicine.

Medmrežje: <http://connection.ebscohost.com/c/articles/110967589/correlations-between-degree-heavy-metal-contamination-fodder-their-accumulation-organs-tissues> (6. 7. 2016)

Aryan, A. 2012. Influence of soil properties on the accumulation of heavy metals in crops used for baby food production. Master thesis.

Medmrežje: <http://epub.boku.ac.at/obvbokhs/content/titleinfo/1036414> (17. 6. 2016)

Batley, G. 2012. "Heavy metal" - A useful term. V: *Integrated environmental assesment and management*. 8, št. 2, str - 215.

Bechan in sod. 2014. Biomedical implications of heavy metals induced imbalances in redox systems. V: *BioMed Research International*. 2014, str. 2–16.

Medmrežje: <http://www.hindawi.com/journals/bmri/2014/640754/> (17. 8. 2016)

Bednarek, W. in sod. 2006. Heavy metal content as a criterion for assessment of carrot root. Department of agricultural and environmental chemistry, Regional agrochemical station in Lublin.

Medmrežje: http://www.old.acta-agrophysica.org/artykuly/acta_agrophysica/ActaAgr_142_2006_4_8_779.pdf (20. 5. 2016)

Bešter Karo, P. 2013. Ocena tveganja vnosa kadmija z vrtninami na lokalno prebivalstvo Mestne občine Celje. Doktorska disertacija.

Medmrežje: http://www.digitalna-knjiznica.bf.uni-lj.si/gozdarstvo/dd_karo_bester_petra.pdf (6. 7. 2016)

Breznik, T. 2015. Onesnaženost sedimenta s težkimi kovinami v Zlatem rogu. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje. Diplomsko delo.

Medmrežje: http://www.vsvo.si/images/pdf/2015100831_Diplomsko_delo_Tia_Breznik.pdf (13. 6. 2016)

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

Cerkvenik in sod., 2000. Evidence of some trace elements, organochlorine pesticides and PCBs in Slovenian cow's milk. Institute for food hygiene and bromatology, Veterinary faculty, Institute of public health of the Republic of Slovenia.

Medmrežje: <http://www.ftb.com.hr/images/pdfarticles/2000/April-June/38-155.pdf> (26.8.2016)

Chapman, P. 2012. "Heavy metal" - Cacophony, not symphony. V: *Integrated environmental assesment and management*. 8, št. 2, str - 216.

Chibuike, G. U. in sod. 2014. Heavy metal polluted soils: Effect on plants and bioremediation methods.

Medmrežje: <http://www.hindawi.com/journals/aess/2014/752708/> (17. 9. 2016)

Damodharan, U. in sod. 2013. Heavy metal bioaccumulation in edible fish species from an industrially polluted river and human health risk assessment.

Medmrežje: http://www.academia.edu/3458362/Heavy_metal_bioaccumulation_in_edible_fish_species_from_an_industrially_polluted_river_and_human_health_risk_assessment (22. 10. 2016)

Diamanti-Kandarakis, E. in sod. 2009. Endocrine-disrupting chemicals: An endocrine society scientific statement.

Medmrežje: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2726844/?report=classic> (6. 9. 2016)

EFSA. Endokrine active substances. 2014

Medmrežje: <http://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/eas> (20.10.2016)

Eržen in sod. 2005. Kadmij in svinec v živilih rastlinskega okolja, pridelanih na območju Teharij in Medloga (MO Celje) – kazalci onesnaženja okolja.

Medmrežje: <http://www.dlib.si/details/URN:NBN:SI:DOC-FWOAPYAZ/> (13. 8. 2016)

Frye, C. in sod. 2012. Endocrine disrupters: a review of some sources, effects and mechanisms of actions on behaviour and neuroendocrine systems. V: *Journal of neuroendocrinology*. 24, št. 1, str. 3–13.

Medmrežje: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3245362/pdf/nihms327178.pdf> (6. 7. 2016)

Gore, C. A. in sod. 2014. Introduction to endocrine disrupting chemicals: a guide for public interest organizations and policy – makers. Washington, Endocrine society.

Medmrežje:

<http://www.endocrine.org/~media/endosociety/Files/Advocacy%20and%20Outreach/Important%20Documents/Introduction%20to%20Endocrine%20Disrupting%20Chemicals.pdf> (20. 5. 2016)

Gosar, M., Šajn, R. 2004. Pregled nekaterih onesnaženih lokacij zaradi nekdanjega rudarjenja in metalurških dejavnosti v Sloveniji. Geološki zavod Slovenije.

Medmrežje: <http://www.dlib.si/preview/URN:NBN:SI:DOC-IR4T0Q4D/ea1e6d8a-9d47-4d28-a298-bb7a16b4af19> (22. 9. 2016)

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

Guerra, F. in sod., 2011. Heavy metals in vegetables and potential risk for human health. Programa de Pós-Graduação em Ciências, Brasil.

Medmrežje: <http://www.revistas.usp.br/sa/article/viewFile/22746/24770> (20. 6. 2016)

Hang, Z in sod., 2016. Accumulation of heavy metals in vegetable species planted in contaminated soils and the health risk assessment. V: *International journal of environmental research and public health*. 13, št. 3, str. 5–10.

Medmrežje: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4808952/> (17. 6. 2016)

Harmanescu, M. in sod. 2011. Heavy metals health risk assessment for population via consumption of vegetables grown in old mining area; a case study: Banat County, Romania. V: *Chemistry Central Journal*. 5, št. 64, str. 2–6.

Medmrežje: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3212802/> (6. 7. 2016)

Intawongse, M. 2007. Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soils, their bioavailability and speciation. Doctoral thesis, Northumbria University.

Medmrežje: <http://nrl.northumbria.ac.uk/385/> (22. 7. 2016)

Kodrik, L. in sod. 2011. The effect of highway traffic on heavy metal content of cow milk and cheese. University of Pannonia, Department of animal sciences and animal husbandry, Department of earth and environmental sciences.

Medmrežje: https://www.google.si/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwic34Krya_PAhUEkSwKHaYLCsSQFggcMAA&url=http%3A%2F%2Fmkweb.uni-pannon.hu%2Fhjjc%2Findex.php%2Fhjjc%2Farticle%2Fdownload%2F375%2F344&usq=AFQjCNE-i6GH8ySqSs0pZ8PR_yfPP_ESfg&sig2=cVt8erwvABEF3YgrnxlOnw (22. 7. 2016)

Korff, C. , 2015. Case study: elemental toxicity in animals.

Medmrežje: http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Inorganic_Chemistry/Case_Studies/Case_Study%3A_Elemental_Toxicity_in_Animals (17. 6. 2016)

Kugonič, N. in sod. 1999. The accumulation of cadmium, lead and zinc by different vegetables from Zasavje (Slovenia).

Medmrežje: http://www.zobodat.at/pdf/PHY_39_3_0161-0165.pdf (6. 7. 2016)

Lacatusu, R. 2008. Vegetable and fruits quality within heavy metals polluted area in Romania. National research&development institute for soil science, agrochemistry and environment protection Bucharest.

Medmrežje: http://www.ubm.ro/sites/CJEES/upload/2008_2/Lacatusu.pdf (17. 6. 2016)

Leonidis, A. in sod. 2010. The level of heavy metals in blood and milk from cattle farm near polluting industries in the province of Thessaloniki. Faculty of veterinary medicine Bucharest.

Medmrežje: http://www.usab-tm.ro/vol10bMV/26_vol10b.pdf (20. 5. 2016)

Lutfullah, G. in sod. 2014. Comparative study of heavy metals in dried and fluid milk in Peshawar by atomic absorption spectrophotometry. Centre of biotechnology & microbiology, University of Peshawar, Pakistan. V: *The scientific world journal*. 2014, str. 1–3.

Medmrežje: <http://www.hindawi.com/journals/tswj/2014/715845/> (17. 6. 2016)

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

Markelc, I. 2008. Vsebnost težkih kovin v vrtninah, pridelanih na vrtičkih občine Ljubljana. Diplomsko delo.

Medmrežje: http://www.digitalna-knjiznica.bf.uni-lj.si/dn_markelc_ines.pdf (6. 7. 2016)

Martin, S. in sod. 2009. Human health effects of heavy metals. Center for hazardous substance research. Kansas State University.

Medmrežje:

<http://www.engg.ksu.edu/CHSR/outreach/resources/docs/15HumanHealthEffectsofHeavyMetals.pdf> (17. 6. 2016)

Mavrič, I. 2014. Vsebnosti težkih kovin v izbranih zeliščih na območju Šoštanja in Zgornje Savinjske doline. Diplomsko delo.

Medmrežje: [http://pefprints.pef.uni-](http://pefprints.pef.uni-lj.si/2467/1/Diplomsko_delo_Mavri%C4%8D_Irma_Pef_Bi-go_2014.pdf)

[lj.si/2467/1/Diplomsko_delo_Mavri%C4%8D_Irma_Pef_Bi-go_2014.pdf](http://pefprints.pef.uni-lj.si/2467/1/Diplomsko_delo_Mavri%C4%8D_Irma_Pef_Bi-go_2014.pdf) (6. 7. 2016)

Pančevski, Z. in sod. 2014. Distribution of heavy metals in lettuce and carrot produced in the vicinity of lead and zinc smelter plant. V: *International journal of polymer analysis and characterization*. 9, št. 1–2, str. 21–26.

Medmrežje:

https://www.researchgate.net/publication/260261094_DISTRIBUTION_OF_HEAVY_METALS_IN_LETTUCE_AND_CARROT_PRODUCED_IN_THE_VICINITY_OF_LEAD_AND_ZINC_SMELTER_PLANT (17. 6. 2016)

Pavlovic in sod. 2004. Lead and cadmium levels in raw cow's milk from an industrialised Croatian region determined by electrothermal atomic absorption spectrometry. Faculty of agriculture, University of Zagreb, Ruđer Bošković institute, Zagreb.

Medmrežje:

https://www.google.si/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwj26rrAyaPAhVI2ywKHduRD4QFggcMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.agriculturejournals.cz%2FpublicFiles%2F53200.pdf&usq=AFQjCNEPtJWfXzUWRf3_chrNSwtYiFYoA&sig2=ue_piXn2kcNgnmH-z1RW4A (22. 7. 2016)

Pilarczyk R. in sod. 2013. Concentrations of toxic heavy metals and trace elements in raw milk of Simmental and Holstein-Friesian cows from organic farm. V: *Environmental Monitoring and Assessment*. 185, št. 10, str. 8383–8392.

Medmrežje: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10661-013-3180-9#page-1> (6. 7. 2016)

Publikacija Raziskave onesnaženosti tal Slovenije (1989–2007)

Medmrežje: [http://www.arso.gov.si/varstvo%20okolja/tla/poro%C4%8Dila%20in%20publikacije/Publikacija%20Raziskave%20onesna%C5%BEenosti%20tal%20Slovenije%20\(1989-2007\).pdf](http://www.arso.gov.si/varstvo%20okolja/tla/poro%C4%8Dila%20in%20publikacije/Publikacija%20Raziskave%20onesna%C5%BEenosti%20tal%20Slovenije%20(1989-2007).pdf) (17. 6. 2016)

Singh, J. in sod. 2014. Effects of heavy metals on soil, plants, human health and aquatic life.. Department of civil engineering, Indian institute of technology Guwahati, India.

Bizjak N.: Vsebnosti težkih kovin v mleku in zelenjavi (fižol in korenje) na treh območjih savinjsko-šaleške regije. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje 2017.

Medmrežje:

https://www.researchgate.net/publication/265849316_Effects_of_Heavy_Metals_on_Soil_Plants_Human_Health_and_Aquatic_Life (6. 7. 2016)

Spodnja Savinjska dolina. 18. Raziskovalni tabor. 2014.

Medmrežje: http://geo.ff.uni-lj.si/sites/default/files/ezbornik_savinjska.pdf (18. 10. 2016)

Starska K. in sod., 2011. Noxious elements in milk and milk products in Poland. Department of food and consumer articles research, National institute for human health – National institute of hygiene.

Medmrežje: <http://www.pjoes.com/pdf/20.4/Pol.J. Environ. Stud. Vol. 20. No. 4. 1043-1051.pdf> (22. 7. 2016)

Szabo, G. in sod., 2009. Examination of the heavy metal uptake of carrot (*Daucus carota*) in different soil types. University of Debrecen, Department of landscape, protection and environmental geography.

Medmrežje: http://landscape.geo.klte.hu/pdf/agd/2009/2009v3is2_1.pdf (6. 7. 2016)

Uredba komisije (ES) št. 1881/2006 o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih.

Medmrežje: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/SL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006R1881&from=EN> (17. 6. 2016)

Valiukenaite, R. in sod. 2006. Lead and cadmium levels in raw cows milk in Lithuania determined by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry. Department of infectious diseases, Lithuanian veterinary academy, Kaunas, Lithuania, Food institute of Kaunas university of technology, Kaunas, Lithuania, Chair of commodity and food research, University of Warmia and Mazury in Olsztyn, Poland.

Medmrežje: https://www.google.si/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjZ_rDUya_PAhVlkywKHQ1aBeYQFggdMAA&url=http%3A%2F%2Fjournal.pan.olsztyn.pl%2Ffd.php%3Ff%3D730&usq=AFQjCNEGrsZ0JOJV48mrQdITAsITEHB9pg&sig2=Oj_2Xq5C5OJffBn-sBpRlq (6. 7. 2016)

Žibret, G., Šajn, R. 2006. Razširjenost onesnaženja s cinkom in kadmijem v Celjski kotlini. Geološki zavod Slovenije.

Medmrežje: http://www.rmz-mg.com/letniki/rmz52/rmz52_0561-0569.pdf (17. 6. 2016)

Medmrežje 1

<http://zdravakura.si/wp-content/uploads/2015/10/endokrilni-sistem.jpg> (6. 7. 2016)

Medmrežje 2:

Vir: <http://www.talkorigins.org/faqs/information/spetner.html> (6. 7. 2016)

Medmrežje 3:

<http://cleanbeaches90245.weebly.com/blog/category/birth%20defects> (6. 7. 2016)