

kemijskih oblika Cu u otopini tla (CuCO_3 i Cu_{org} -Cu kompleksiran s humusnim kiselinama) i DHA u tlu (tablica 12).

DHA u tlu značajno je ($P < 0,01$) negativno korelirala s ukupnom koncentracijom Cu u tlu ($r = -0,576$), kao i koncentracijom Cu u $0,01 \text{ M}$ CaCl_2 ekstraktu tla ($r = -0,586$). Također je utvrđena i negativna korelacija ($P < 0,01$) između aktivnosti dehidrogenaza u tlu i izračunatih koncentracija CuCO_3 i Cu_{org} u otopini tla, s većim korelacijskim koeficijentom između DHA u tlu i koncentracije Cu_{org} ($r = -0,589$) (tablica 12).

Tablica 12. Korelacijska matrica (gornji trokut) za ukupnu koncentraciju Cu u tlu, koncentraciju Cu u $0,01 \text{ M}$ CaCl_2 ekstraktu tla, koncentraciju kemijskih oblika Cu u otopini tla izračunate na osnovi njihova udjela u otopini tla (%) procijenjenog programom Visual MINTEQ i DHA u tlu.

	$\text{Cu}_{\text{ukupni}}$	$\text{Cu}_{\text{CaCl}_2}$	Kemijski oblik Cu u otopini tla ¹		DHA
			CuCO_3	Cu_{org}	
$\text{Cu}_{\text{ukupni}}$	1	0,791*	0,438*	0,804*	-0,576*
$\text{Cu}_{\text{CaCl}_2}$		1	0,825*	0,998*	-0,586*
CuCO_3			1	0,798*	-0,412*
Cu_{org}				1	-0,589*
DHA					1

¹ Cu_{org} : Cu kompleksiran s humusnim kiselinama

*korelacija značajna pri $P < 0,01$

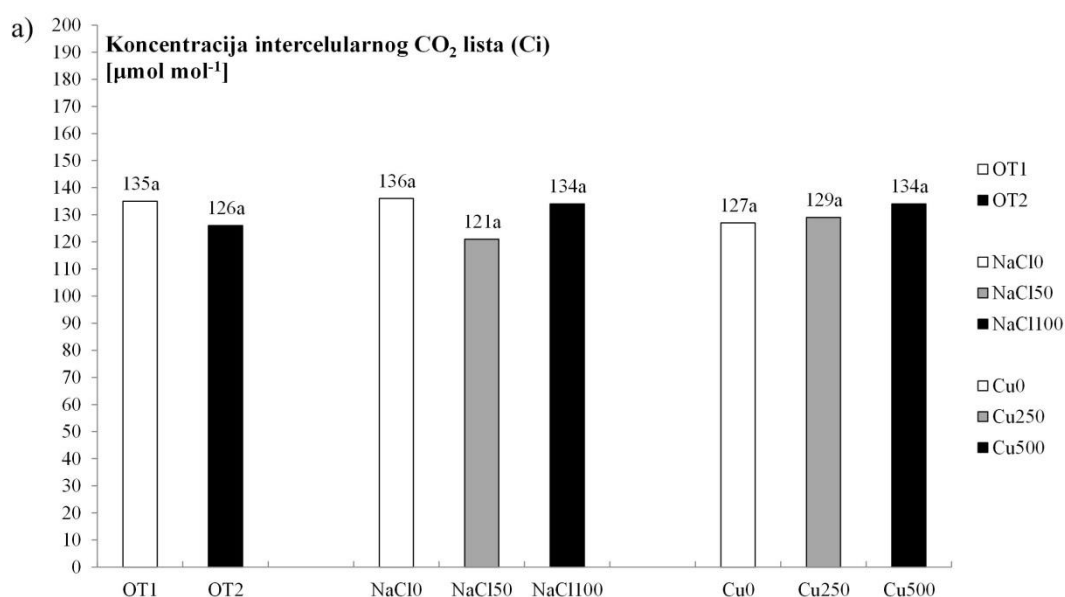
4.2.6. Fotosintetski pokazatelji lista boba

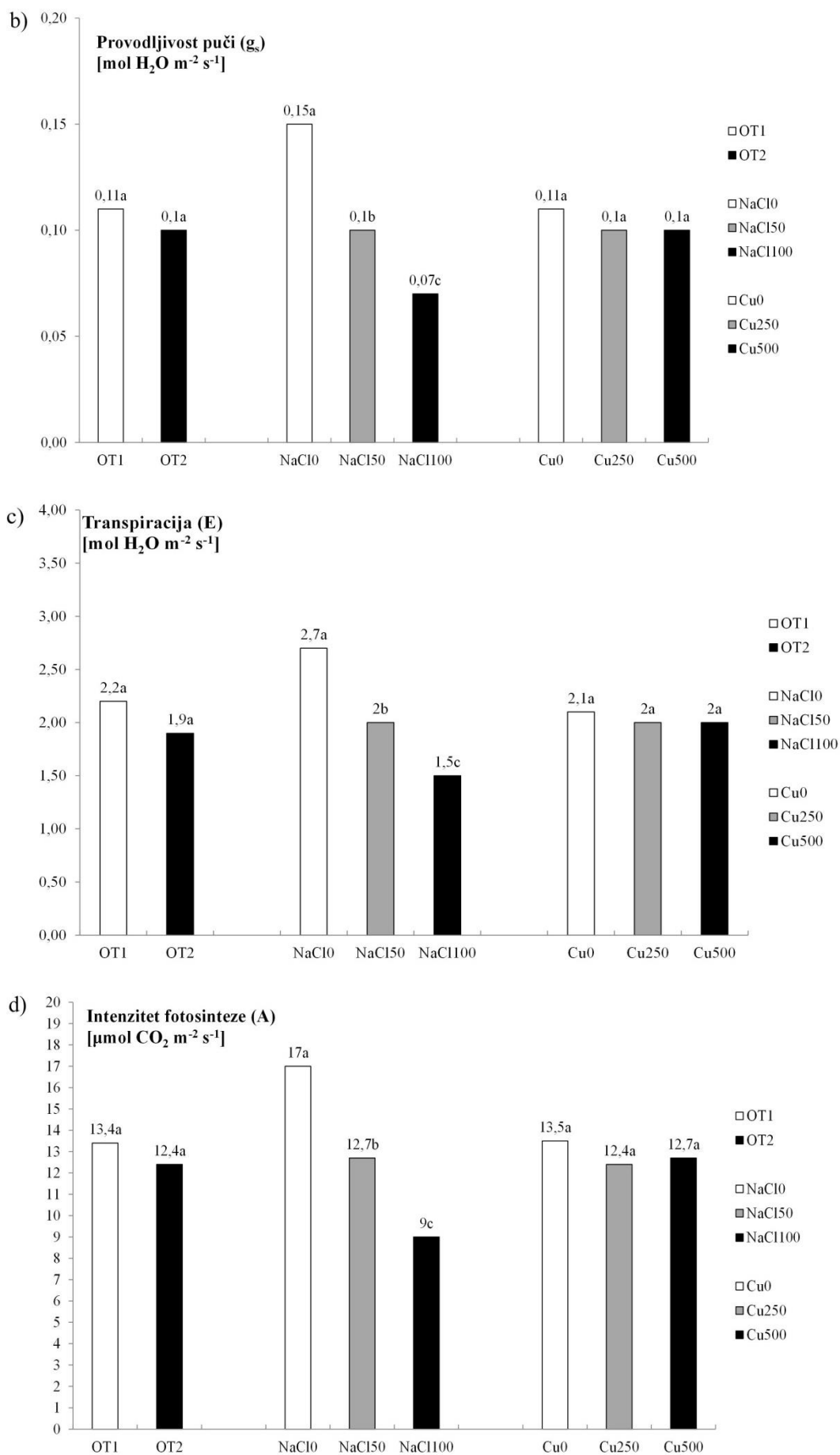
Povećanje udjela OT u tlu kod OT₂ tretmana nije značajno utjecalo ni na jedan od mjerenih fotosintetskih pokazatelja lista boba: koncentraciju intercelularnog CO₂ lista (Ci), provodljivost puči (g_s), transpiraciju (E), intenzitet fotosinteze (A), niti na indeks sadržaja klorofila (CCI) (slika 12 a, b, c, d, e).

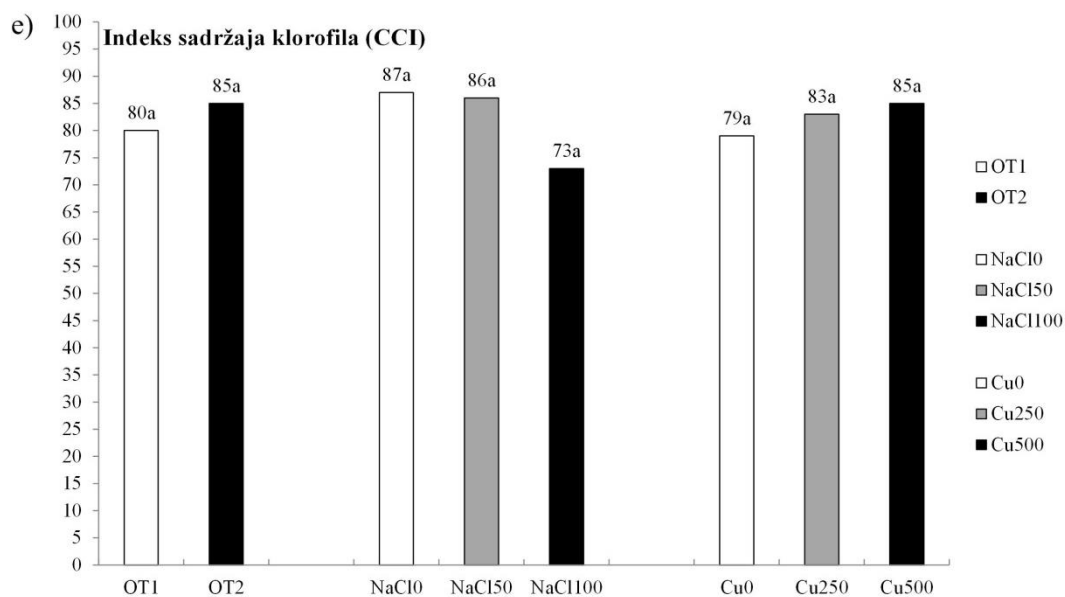
Međutim, povećanje stupnja NaCl zaslanjenosti uzrokovalo je značajno smanjenje provodljivosti puči lista boba (g_s), što se negativno odrazilo na transpiraciju (E) i intenzitet fotosinteze (A) (slika 12 b, c, d). NaCl nije značajno utjecao na koncentraciju intercelularnog CO₂ lista (Ci), niti na indeks sadržaja klorofila (CCI) (slika 12 a, e).

Kontaminacija tla Cu (Cu₂₅₀ i Cu₅₀₀) nije utjecala na mjerene fotosintetske pokazatelje lista boba (slika 12 a, b, c, d, e).

Ipak, interakcija OT*NaCl*Cu značajno je utjecala (P=0,05) na provodljivosti puči lista boba (slika 12).







Interakcije	Koncentracija				
	intercelularnog CO ₂ lista (Ci) μmol mol ⁻¹	Transpiracija (E) mol H ₂ O m ⁻² s ⁻¹	Provodljivost puči (g _s) mol H ₂ O m ⁻² s ⁻¹	Intenzitet fotosinteze (A) μmol CO ₂ m ⁻² s ⁻¹	Indeks sadržaja klorofila (CCI)
OT*NaCl*Cu	n.s.	n.s.	P=0,05	n.s.	n.s.
OT*NaCl	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
OT*Cu	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
NaCl*Cu	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite pri $P < 0,05$; n.s.: nije značajna („non-significant“) interakcija.

Slika 12. Utjecaj udjela organske tvari u tlu (OT_1 i OT_2), NaCl (0, 50 i 100 mM), kontaminacije tla bakrom (250 i 500 mg kg⁻¹) i njihovih interakcija na fotosintetske pokazatelje lista boba: a) koncentraciju intercelularnog CO₂ lista (Ci, μmol mol⁻¹), b) provodljivost puči (g_s , mol H₂O m⁻² s⁻¹), c) transpiraciju (E, mol H₂O m⁻² s⁻¹), d) intenzitet fotosinteze (A, μmol CO₂ m⁻² s⁻¹) i e) indeks sadržaja klorofila (CCI).

4.2.7. Elementarni sastav lista boba

Povećanje udjela OT (OT_2) statistički je značajno povećalo koncentracije Mg i Mo u listu boba (tablica 13).

Navodnjavanje NaCl zaslanjenom vodom uzrokovalo je značajno povećanje koncentracija Na i Cl u listu boba, čak na 64 g Na kg^{-1} i 96 g Cl kg^{-1} pri najvećem tretmanu zaslanjivanja ($NaCl_{100}$) (tablica 13). Također je, proporcionalno tretmanima zaslanjivanja, utvrđeno i značajno smanjenje suhe tvari i koncentracija K i P, ali i smanjenje koncentracija Ca, Mg, S i Mn, no bez značajne razlike između primijenjenih tretmana ($NaCl_{50}$ i $NaCl_{100}$).

Kontaminacija tla Cu (Cu_{250} i Cu_{500}) značajno je povećala koncentracije Cu i Na u listu boba (tablica 13). Koncentracija Mg u listu boba značajno je smanjena povećanjem ukupne koncentracije Cu u tlu, ali bez razlike između primijenjenih tretmana (Cu_{250} i Cu_{500}). Koncentracije Ca i Mn u listu boba također su smanjene, ali bez vidljivog trenda smanjenja u odnosu na tretmane kontaminacije tla Cu (Cu_{250} i Cu_{500}). Naime, iako su najviše koncentracije Ca i Mn utvrđene u listu kontrolnih biljaka, najniže koncentracije utvrđene su pri srednjem tretmanu kontaminacije tla Cu (Cu_{250}) (tablica 13).

Dodatno, interakcija NaCl*Cu bila je značajna ($P < 0,05$) za koncentraciju Mg u listu boba (tablica 13).

Tablica 13. Utjecaj udjela organske tvari u tlu (OT₁ i OT₂), NaCl (0, 50 i 100 mM NaCl), kontaminacije tla bakrom (250 i 500 mg kg⁻¹) i njihovih interakcija na akumulaciju elemenata u listu boba.

Tretman	Cu mg kg ⁻¹	Suha tvar %	Na	K	Ca	Mg g kg ⁻¹	Cl	P	S	Cd mg kg ⁻¹	Fe	Zn	Mn	Mo
OT ₁	13a	12a	39a	18a	31a	2,9b	59a	3a	3a	<0,15a*	759a	13a	79a	1b
OT ₂	11a	13a	36a	17a	30a	3,4a	54a	3a	3a	<0,15a*	885a	14a	78a	4a
NaCl ₀	12a	15a	3c	37a	38a	4a	10c	3,3a	2,8a	<0,15a*	416a	14a	91a	2a
NaCl ₅₀	13a	12b	45b	11b	26b	3b	62b	2,5b	2,4b	<0,15a*	1012a	13a	72b	2a
NaCl ₁₀₀	12a	11c	64a	6c	28b	3b	96a	2,1c	2,4b	<0,15a*	1040a	13a	72b	2a
Cu ₀	9c	13a	33c	19a	33a	4a	52a	3a	3a	<0,15a*	795a	14a	83a	3a
Cu ₂₅₀	12b	12a	38b	19a	28b	3b	56a	3a	3a	<0,15a*	763a	14a	73b	2a
Cu ₅₀₀	16a	12a	40a	16a	31ba	3b	60a	3a	3a	<0,15a*	909a	13a	79ba	2a
<i>Interakcije</i>														
OT*NaCl*Cu	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
OT*NaCl	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
OT*Cu	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
NaCl*Cu	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	P<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite pri P<0,05; n.s.: nije značajna (engl. non-significant) interakcija.

*granica detekcije instrumenta

4.2.8. Elementarni sastav mahune boba

Povećanje udjela OT (OT₂) statistički je značajno smanjilo koncentraciju Cu u mahuni boba (tablica 14). Također je s navedenim tretmanom (OT₂) utvrđeno i povećanje koncentracije Mo u tkivu mahune.

Primjena NaCl uzrokovala je značajno povećanje koncentracija Na i Cl te Mo u mahuni boba, proporcionalno tretmanima zaslanjivanja (tablica 14). Utvrđeno je i značajno, tretmanima zaslanjivanja proporcionalno, smanjenje koncentracije Mg u mahuni boba, kao i smanjenje koncentracija Ca i S, ali bez značajne razlike između primijenjenih tretmana zaslanjivanja (NaCl₅₀ i NaCl₁₀₀).

Kontaminacija tla Cu značajno je, proporcionalno tretmanima (Cu₂₅₀ i Cu₅₀₀), povećala koncentraciju Cu u mahuni boba (tablica 14). Utvrđeno je i povećanje koncentracije Mn, ali samo kod najvećeg tretmana kontaminacije tla Cu (Cu₅₀₀). Također, kontaminacija tla Cu značajno je smanjila koncentraciju Zn u mahuni boba, proporcionalno tretmanima (Cu₂₅₀ i Cu₅₀₀).

Interakcija OT*NaCl bila je značajna ($P < 0,05$) za koncentraciju Cu, a visoko značajna ($P < 0,01$) za koncentraciju Mo u mahuni boba (tablica 14). Interakcija OT*Cu značajno je ($P < 0,05$) utjecala na koncentraciju Mg, a interakcija NaCl*Cu ($P < 0,05$) na koncentraciju Cu u mahuni boba.

Tablica 14. Utjecaj udjela organske tvari u tlu (OT₁ i OT₂), NaCl (0, 50 i 100 mM NaCl), kontaminacije tla bakrom (250 i 500 mg kg⁻¹) i njihovih interakcija na akumulaciju elemenata u mahuni boba.

Tretman	Cu mg kg ⁻¹	Suha tvar %	Na	K	Ca	Mg g kg ⁻¹	Cl	P	S	Cd	Fe	Zn	Mn	Mo
OT ₁	8a	14a	5a	18a	2a	1a	6a	3a	1a	<0,15a*	34a	10a	12a	3b
OT ₂	7b	14a	5a	18a	2a	1a	7a	3a	1a	<0,15a*	41a	11a	13a	10a
NaCl ₀	8a	14a	0,3c	18a	2,4a	1,4a	1c	3a	0,9a	<0,15a*	40a	10a	13a	5c
NaCl ₅₀	7a	14a	6b	18a	1,7b	1,2b	7b	3a	0,8b	<0,15a*	42a	11a	12a	7b
NaCl ₁₀₀	7a	14a	10a	18a	1,8b	1,1c	12a	3a	0,8b	<0,15a*	32a	10a	12a	8a
Cu ₀	5c	14a	5a	18a	2a	1a	6a	3a	1a	<0,15a*	32a	12a	12b	7a
Cu ₂₅₀	8b	14a	5a	18a	2a	1a	7a	3a	1a	<0,15a*	48a	10b	12b	7a
Cu ₅₀₀	9a	14a	6a	18a	2a	1a	7a	3a	1a	<0,15a*	33a	9c	14a	6a
<i>Interakcije</i>														
OT*NaCl*Cu	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
OT*NaCl	P<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	P<0,01
OT*Cu	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	P<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
NaCl*Cu	P<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite pri P<0,05; n.s.: nije značajna (engl. non-significant) interakcija.

*granica detekcije instrumenta

4.2.9. Elementarni sastav sjemena boba

Povećanje udjela OT (OT₂) statistički je značajno povećalo koncentraciju Zn i Mo, a smanjilo koncentraciju Mn u sjemenu boba (tablica 15).

Povećanje stupnja zaslanjenosti tla primjenom NaCl značajno je povećalo koncentracije Na, Cl i Mo u sjemenu boba (tablica 15). Utvrđeno je i značajno smanjenje koncentracija Cu, Zn i P u sjemenu boba, proporcionalno tretmanima NaCl zaslanjivanja, ali i smanjenje koncentracija Ca i S, međutim bez značajne razlike između NaCl tretmana (NaCl₅₀ i NaCl₁₀₀).

Kontaminacija tla Cu (Cu₂₅₀ i Cu₅₀₀) značajno je povećala koncentracije Cu i Mn u sjemenu boba (tablica 15). Koncentracija Mg u listu boba značajno je smanjena povećanjem ukupne koncentracije Cu u tlu, ali bez razlike između primijenjenih tretmana (Cu₂₅₀ i Cu₅₀₀). Koncentracije Zn i Mo u sjemenu boba također su značajno smanjene, ali bez razlike između tretmana kontaminacije tla Cu (Cu₂₅₀ i Cu₅₀₀) za koncentraciju Mo (tablica 15).

Nadalje, interakcija OT*Cu bila je značajna ($P < 0,05$) za koncentraciju P i Mo u sjemenu boba (tablica 15).

Tablica 15. Utjecaj udjela organske tvari u tlu (OT₁ i OT₂), NaCl (0, 50 i 100 mM NaCl), kontaminacije tla bakrom (250 i 500 mg kg⁻¹) i njihovih interakcija na akumulaciju elemenata u sjemenu boba.

Tretman	Cu mg kg ⁻¹	Suha tvar %	Na	K	Ca	Mg	Cl	P	S	Cd	Fe	Zn	Mn	Mo
			g kg ⁻¹							mg kg ⁻¹				
OT ₁	14a	21a	0,3a	17a	1a	1a	1a	6a	1,5a	<0,15a**	46a	20b	11a	7b
OT ₂	14a	21a	0,4a	17a	1a	1a	1a	6a	1,5a	<0,15a**	52a	24a	10b	19a
NaCl ₀	15a*	20a	0,05c	18a	1a	1a	0,8c	6,4a	1,6a	<0,15a**	57a	24a	10a	11c
NaCl ₅₀	14b*	21a	0,4b	18a	0,7b	1a	1,2b	6b	1,4b	<0,15a**	45a	22b	10a	13b
NaCl ₁₀₀	12c*	22a	0,6a	17a	0,7b	1a	1,3a	5,7c	1,4b	<0,15a**	44a	21c	10a	14a
Cu ₀	11c	21a	0,3a	18a	1a	1a	1a	6a	1,5a	<0,15a**	53a	27a	9c	14a
Cu ₂₅₀	14b	20a	0,4a	17a	1a	1a	1a	6a	1,5a	<0,15a**	42a	21b	10b	12b
Cu ₅₀₀	16a	21a	0,3a	17a	1a	1a	1a	6a	1,5a	<0,15a**	52a	19c	11a	12b
<i>Interakcije</i>														
OT*NaCl*Cu	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
OT*NaCl	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
OT*Cu	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	P<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	P<0,05
NaCl*Cu	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite pri P<0,05; n.s.: nije značajna (engl. non-significant) interakcija.

*P=0,05; **granica detekcije instrumenta

4.2.10. Korelacije između ukupne koncentracije Cu u tlu, koncentracije Cu u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla i tkivu boba

Korelacije između ukupnih koncentracija Cu u tlu, zatim 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla te u tkivu boba (list, mahuna, sjeme) prikazane su u korelacijskoj matrici (gornji trokut) (tablica 16), iz koje je vidljivo da je svaka korelacija između navedenih parametara bila visoko značajna ($P < 0,01$). Korelacijski koeficijent bio je visok ($r = 0,800$) za korelaciju između ukupne koncentracije Cu u tlu i koncentracije Cu u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla. Također je utvrđen visok korelacijski koeficijent ($r = 0,803$) između koncentracije Cu u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla i koncentracije Cu u mahuni boba. Koncentracije Cu u tkivu boba (list, mahuna, sjeme) međusobno su značajno korelirale, s korelacijskim koeficijentima u rasponu od $r = 0,408$ - $0,469$ (tablica 16).

Tablica 16. Korelacijska matrica (gornji trokut) za ukupnu koncentraciju Cu u tlu, koncentraciju Cu u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla i koncentraciju Cu u listu, mahuni i sjemenu boba.

	Cu _{ukupni}	Cu _{CaCl₂}	Cu _{list}	Cu _{mahuna}	Cu _{sjeme}
Cu _{ukupni}	1	0,800*	0,491*	0,683*	0,514*
Cu _{CaCl₂}		1	0,529*	0,803*	0,589*
Cu _{list}			1	0,408*	0,417*
Cu _{mahuna}				1	0,469*
Cu _{sjeme}					1

*korelacija značajna pri $P < 0,01$

4.3. Kadmij

4.3.1. Elementarni sastav tla

Povećanje udjela OT u varijanti OT₂ uzrokovalo statistički je značajno smanjenje pH i ukupnih koncentracija Ca, Fe, Mn i Zn u tlu te povećanje ukupnih koncentracija S, Mo i Na (tablica 17).

Navodnjavanje NaCl zaslanjenom vodom statistički je značajno povećalo pH, E.C. i ukupne koncentracije Na i P u tlu, proporcionalno tretmanima zaslanjivanja (tablica 17). Utvrđen je i statistički značajan utjecaj na ukupnu koncentraciju Cd u tlu, ali bez očitog trenda u odnosu na NaCl tretmane jer je najniža koncentracija Cd utvrđena u kontrolnom tlu (bez zaslanjivanja), dok je najviša utvrđena pri NaCl₅₀ tretmanu. Primjena NaCl smanjila je ukupnu koncentraciju P u tlu, međutim bez značajne razlike između tretmana zaslanjivanja (NaCl₅₀ i NaCl₁₀₀) (tablica 17).

Kontaminacija tla Cd (Cd₅ i Cd₁₀) povećala je ukupnu koncentraciju Cd u tlu, proporcionalno tretmanima kontaminacije (tablica 17). S porastom ukupne koncentracije Cd u tlu utvrđeno je smanjenje E.C. i ukupnih koncentracija Na i Mn, ali bez značajne razlike između tretmana (Cd₅ i Cd₁₀).

Dodatno, interakcija OT*NaCl*Cu statistički je značajno ($P < 0,05$) utjecala na ukupnu koncentraciju Na u tlu, interakcija OT*Cd visoko značajno ($P < 0,01$) na ukupnu koncentraciju Na u tlu i značajno ($P < 0,05$) na ukupnu koncentraciju Mo u tlu, a interakcija NaCl*Cd visoko značajno ($P < 0,01$) na E.C. tla (tablica 17).

Tablica 17. Utjecaj organske tvari u tlu (OT₁ i OT₂), NaCl (0, 50 i 100 mM), kontaminacije tla kadmijem (5 i 10 mg kg⁻¹) i njihovih interakcija na pH, E.C. i ukupne koncentracije elemenata tla.

Tretman	pH	E.C.	Cd	Na	K	Ca	Mg	P	Fe	S	Cu	Mo	Mn	Zn
	H ₂ O	dS m ⁻¹	mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹						mg kg ⁻¹				
OT ₁	7,7a	2a	4,8a	1,5b	5a	77a	14a	1a	31a	708b	40a	0,9b	764a	83a
OT ₂	7,6b	2a	4,6a	1,8a	6a	73b	14a	1a	29b	837a	40a	1,2a	711b	79b
NaCl ₀	7,6c	1c	4,5c	0,4c	6a	74a	14a	1,15c	30a	792a	40a	1a	733a	82a
NaCl ₅₀	7,65b	2b	4,9a	1,6b	5a	75a	14a	1,2b	30a	765b	40a	1a	741a	81a
NaCl ₁₀₀	7,68a	2,6a	4,7b	3a	6a	75a	14a	1,24a	30a	761b	40a	1a	737a	81a
Cd ₀	7,6a	2a	0,6c	1,9a	6a	76a	14a	1a	31a	760a	40a	1a	752a	81a
Cd ₅	7,6a	1,7b	3,8b	1,5b	5a	74a	14a	1a	30a	771a	40a	1a	730b	81a
Cd ₁₀	7,6a	1,7b	9,7a	1,6b	6a	74a	14a	1a	30a	788a	40a	1a	730b	82a
<i>Interakcije</i>														
OT*NaCl*Cd	n.s.	n.s.	n.s.	P<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
OT*NaCl	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
OT*Cd	n.s.	n.s.	n.s.	P<0,01	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	P<0,05	n.s.	n.s.
NaCl*Cd	n.s.	P<0,01	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite pri P<0,05; n.s.: nije značajna (engl. non-significant) interakcija.

4.3.2. Ionski sastav saturacijskog vodnog ekstrakta tla

Povećanje udjela OT kod varijante OT₂ statistički je značajno povećalo koncentracije HCO₃⁻, NH₄⁺, SO₄²⁻ i ukupnog P u saturacijskom vodnom ekstraktu tla (tablica 18).

Primjena NaCl proporcionalno je tretmanima (NaCl₅₀ i NaCl₁₀₀) povećala koncentracije Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻, Cl⁻ i NH₄⁺, a smanjila koncentraciju NO₃⁻ u saturacijskom vodnom ekstraktu tla (tablica 18). Koncentracija SO₄²⁻ također je smanjena, ali bez razlike između primijenjenih tretmana.

Kontaminacija tla Cd smanjila je koncentracije Na⁺, K⁺, Cl⁻ i NO₃⁻ u saturacijskom vodnom ekstraktu tla, ali bez razlike između tretmana (Cd₅ i Cd₁₀) (tablica 18). Također, najniža ukupna koncentracija P u saturacijskom vodnom ekstraktu tla utvrđena je pri srednjem tretmanu kontaminacije tla Cd (Cd₅).

Interakcija NaCl*Cd značajno (P<0,05) je utjecala na koncentraciju Na⁺ u saturacijskom vodnom ekstraktu tla (tablica 18).

Tablica 18. Utjecaj udjela organske tvari u tlu (OT₁ i OT₂), NaCl (0, 50 i 100 mM), kontaminacije tla kadmijem (5 i 10 mg kg⁻¹) i njihovih interakcija na koncentracije elemenata u saturacijskom vodnom ekstraktu tla.

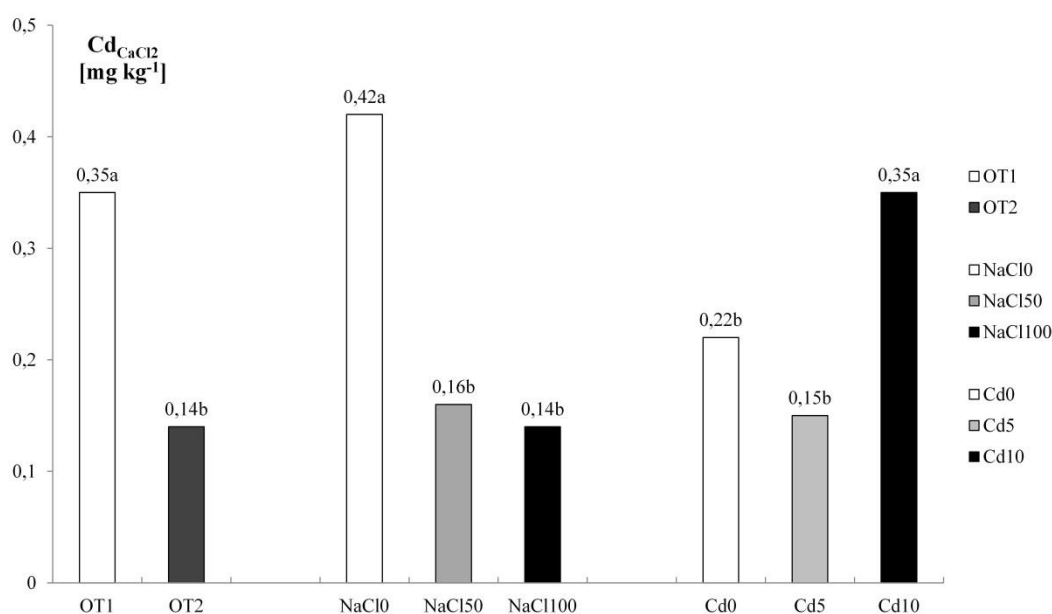
Tretman	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	P
	g L ⁻¹							mg L ⁻¹		
OT ₁	2a	0,17a	1,3a	0,3a	0,4b	4a	3a	7,5b	146b	0,8b
OT ₂	2a	0,17a	1,3a	0,3a	0,5a	4a	3a	8,2a	276a	1,1a
NaCl ₀	0,1c	0,14c	1c	0,2c	0,4c	0,3c	3,4a	7,2c	233a	0,9b
NaCl ₅₀	2b	0,18b	1,4b	0,3b	0,41b	4,4b	2,8b	7,8b	201b	0,9b
NaCl ₁₀₀	3a	0,2a	1,5a	0,32a	0,44a	7,3a	2,5c	8,5a	198b	1,1a
Cd ₀	2a	0,2a	1,4a	0,3a	0,4c	4,5a	3,4a	7,8a	201a	1a
Cd ₅	1,5b	0,16b	1,3a	0,3a	0,41b	3,7b	2,7b	7,5a	215a	0,9b
Cd ₁₀	1,6b	0,16b	1,3a	0,3a	0,44a	3,8b	2,7b	8,3a	216a	1a
<i>Interakcije</i>										
OT*NaCl*Cd	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
OT*NaCl	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
OT*Cd	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
NaCl*Cd	P<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite pri P<0,05; n.s.: nije značajna (engl. non-significant) interakcija.

4.3.3. Ekstrakcija kadmija iz tla s 0,01 M CaCl₂

Statistički značajne razlike utvrđene su za koncentracije Cd u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla s obzirom na sve tretmane primijenjene u pokusu (slika 13). Dodatak OT u varijanti OT₂ značajno je smanjio koncentraciju Cd u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla. Primjena NaCl također je smanjila koncentraciju Cd u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla, ali bez statistički opravdane razlike između primijenjenih tretmana (NaCl₅₀ i NaCl₁₀₀). Kontaminacija tla (Cd₅ i Cd₁₀) značajno je povećala koncentraciju Cd u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla.

Također, interakcije OT*NaCl, OT*Cd i NaCl*Cd su visoko značajno ($P < 0,01$) utjecale na koncentraciju Cd u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla (slika 13).



Interakcije	Cd _{CaCl2} [mg kg ⁻¹]
OT*NaCl*Cd	n.s.
OT*NaCl	P<0,01
OT*NaCd	P<0,01
NaCl*Cd	P<0,01

Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite pri $P < 0,01$;
n.s.: nije značajna („non-significant“) interakcija.

Slika 13. Utjecaj udjela organske tvari u tlu (OT₁ i OT₂), NaCl (0, 50 i 100 mM), kontaminacije tla kadmijem (5 i 10 mg kg⁻¹) i njihovih interakcija na koncentraciju Cd u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla.

4.3.4. Modeliranje kemijske specijacije kadmija u otopini tla

Modeliranje udjela različitih kemijskih oblika Cd u otopini tla (%) primjenom programa Visual MINTEQ i modela NICA-Donnan pokazuje da se Cd u otopini tla koje nije tretirano niti jednom varijantom pokusa (OT_1 , $NaCl_0$, Cd_0) većinom nalazi kao slobodni Cd^{2+} (42% od ukupne koncentracije), zatim kao Cd kompleksiran s huminskim kiselinama (30% od ukupne koncentracije) te u manjoj mjeri (1-12% od ukupne koncentracije) kompleksiran s anorganskim ligandima (pretežno kao $CdCl^+$ i $CdCO_3$) (tablica 19).

Kontaminacija tla srednjim tretmanom (Cd_5) rezultirala je manjim promjenama u udjelu različitih kemijskih oblika Cd u otopini tla (%), dok je pri Cd_{10} tretmanu tla utvrđen porast udjela slobodnog Cd^{2+} (do 47% od ukupne koncentracije), većinom na račun udjela Cd kompleksa s huminskim kiselinama (22% od ukupne koncentracije) (tablica 19).

Modeliranje udjela različitih kemijskih oblika Cd u otopini tla (%) u odnosu samo na povećan udio OT (Cd_0 - $NaCl_0$ - OT_1 i Cd_0 - $NaCl_0$ - OT_2) pokazuje porast Cd kompleksa s huminskim kiselinama (i do 60% od ukupne koncentracije), dok je u odnosu samo na povećan stupanj NaCl zaslanjenosti tla (Cd_0 - $NaCl_0$ - OT_1 , Cd_0 - $NaCl_5$ - OT_1 i Cd_0 - $NaCl_{10}$ - OT_1) povećan udio $CdCl_n^{2-n}$ kompleksa (62-72% od ukupne koncentracije) na račun svih ostalih kemijskih oblika Cd u otopini tla (tablica 19).

Tablica 19. Utjecaj udjela organske tvari u tlu (OT₁ i OT₂), NaCl (0, 50 i 100 mM) i kontaminacije tla kadmijem (5 i 10 mg kg⁻¹) na procjenu kemijske specijacije Cd u otopini tla (%) primjenom programa Visual MINTEQ i modela NICA-Donnan.

Tretman	Kemijski oblik ^{1,2}	OT ₁			OT ₂		
		Cd ₀	Cd ₅	Cd ₁₀	Cd ₀	Cd ₅	Cd ₁₀
		Udio u ukupnoj koncentraciji (%)			Udio u ukupnoj koncentraciji (%)		
NaCl ₀	Cd ²⁺	42	43	47	23	23	27
	CdCl ⁺	12	13	14	7	7	8
	CdCl ₂ (aq)	0	0	0	0	0	0
	CdSO ₄ (aq)	2	2	2	1	1	1
	CdNO ₃ ⁺	3	3	3	1	1	2
	CdHCO ₃ ⁺	3	3	3	1	1	2
	CdCO ₃ (aq)	7	7	8	4	4	4
	HA1-Cd (6) (aq)	1	1	1	2	2	2
	HA2-Cd (6) (aq)	30	27	22	60	60	53
NaCl ₅₀	Cd ²⁺	14	14	15	12	12	12
	CdCl ⁺	49	49	52	40	40	40
	CdCl ₂ (aq)	13	13	14	10	10	10
	CdSO ₄ (aq)	0	0	0	0	0	0
	CdNO ₃ ⁺	1	1	1	0	0	0
	CdHCO ₃ ⁺	1	1	1	1	1	1
	CdCO ₃ (aq)	2	2	2	1	1	1
	HA1-Cd (6) (aq)	1	1	1	1	1	1
	HA2-Cd (6) (aq)	19	19	14	34	34	34
NaCl ₁₀₀	Cd ²⁺	10	10	10	8	8	8
	CdCl ⁺	51	51	53	43	43	43
	CdCl ₂ (aq)	21	21	22	18	18	18
	CdSO ₄ (aq)	0	0	0	0	0	0
	CdNO ₃ ⁺	0	0	0	0	0	0
	CdHCO ₃ ⁺	1	1	1	0	0	0
	CdCO ₃ (aq)	1	1	1	1	1	1
	HA1-Cd (6) (aq)	1	1	0	1	1	1
	HA2-Cd (6) (aq)	15	15	13	28	28	28

¹Kemijski oblici čiji je udio u ukupnoj koncentraciji <0,5 % nisu prikazane.

²HA-Cd: Cd kompleksiran s humusnim kiselinama (engl. Humic Acids - HA) preko 1-karboksilnih i 2-fenolnih funkcionalnih skupina.

4.3.5. Dehidrogenazna aktivnost (DHA) u tlu

Veći udio OT kod varijante OT₂ značajno je povećao DHA u tlu (tablica 20).

Primjena NaCl značajno je smanjila aktivnost dehidrogenaza u tlu, dok kontaminacija tla Cd (Cd₅ i Cd₁₀) nije značajno utjecala na DHA u tlu. Ipak, interakcija NaCl*Cd bila je značajna (P<0,05) za DHA (tablica 20).

Tablica 20. Utjecaj udjela organske tvari u tlu (OT₁ i OT₂), NaCl (0, 50 i 100 mM), kontaminacije tla kadmijem (5 i 10 mg kg⁻¹) i njihovih interakcija na DHA u tlu i koncentraciju kemijskih oblika Cd u otopini tla izračunate na osnovi njihova udjela u otopini tla (%) procijenjenog programom Visual MINTEQ.

Tretman	TLO	KEMIJSKI OBLIK Cd U OTOPINI TLA ^{1,2}		
	DHA μg TPF g ⁻¹ suho tlo h ⁻¹	Cd ²⁺	CdCl _n ²⁻ⁿ mg L ⁻¹	Cd _{org}
OT ₁	3,3b	0,012b	0,013a	0,009a
OT ₂	4,3a	0,003b	0,007b	0,01a
NaCl ₀	4,5a	0,017a	0,003c	0,017a
NaCl ₅₀	3,7b	0,003b	0,012b	0,007b
NaCl ₁₀₀	3,2c	0,002c	0,014a	0,006c
Cd ₀	3,9a	0,005b	0,009b	0,008b
Cd ₅	3,6a	0,006b	0,008b	0,009b
Cd ₁₀	3,9a	0,011a	0,012a	0,013a
<i>Interakcije</i>				
OT*NaCl*Cd	n.s.	P<0,01	n.s.	n.s.
OT*NaCl	n.s.	P<0,01	n.s.	P<0,01
OT*Cd	n.s.	P<0,01	P<0,01	n.s.
NaCl*Cd	P<0,05	P<0,01	n.s.	P<0,05

¹Kemijski oblici čiji je udio u ukupnoj koncentraciji <0,5 % nisu prikazane.

²Cd kompleksiran s: CdCl_n²⁻ⁿ-kloridima (CdCl⁺, CdCl₂); Cd_{org}- humusnim kiselinama.

Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite pri P<0,05;

n.s.: nije značajna (engl. non-significant) interakcija.

Nadalje, na osnovi njihova udjela u otopini tla (%) procijenjenog programom Visual MINTEQ izračunate su realne koncentracije najznačajnijih kemijskih oblika Cd prisutnih u otopini tla kako bi se dobio utjecaj na DHA (tablica 20).

Korelacijskom matricom (gornji trokut) prikazane su korelacije između ukupne koncentracije Cd u tlu, koncentracije Cd u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla, koncentracija najznačajnijih

kemijskih oblika Cd u otopini tla (CdCl_n^{2-n} -Cd kompleksiran s kloridima (CdCl^+ , CdCl_2) i Cd_{org} -Cd kompleksiran s humusnim kiselinama) i DHA u tlu (tablica 21).

Iako nije utvrđen negativan utjecaj kontaminacije tla Cd (Cd_5 i Cd_{10}) na DHA u tlu (tablica 20), ipak je utvrđena značajna negativna korelacija ($P < 0,01$) između DHA u tlu i izračunate koncentracije Cd kompleksiranog s kloridima u otopini tla (CdCl_n^{2-n}), s korelacijskim koeficijentom $r = -0,514$ (tablica 21).

Tablica 21. Korelacijska matrica (gornji trokut) za ukupnu koncentraciju Cd u tlu, koncentraciju Cd u 0,01 M CaCl_2 ekstraktu tla, koncentraciju kemijskih oblika Cd u otopini tla izračunate na osnovi njihova udjela u otopini tla (%) procijenjenog programom Visual MINTEQ i DHA u tlu.

	$\text{Cd}_{\text{ukupni}}$	$\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$	Kemijski oblik Cd u otopini tla ¹			DHA
			Cd^{2+}	CdCl_n^{2-n}	Cd_{org}	
$\text{Cd}_{\text{ukupni}}$	1	0,238 ^{ns}	0,177 ^{ns}	0,245 ^{ns}	0,213 ^{ns}	-0,048 ^{ns}
$\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$		1	0,941*	-0,064 ^{ns}	0,670*	-0,032 ^{ns}
CdCO_3			1	-0,238 ^{ns}	0,738*	0,024 ^{ns}
CdCl_n^{2-n}				1	-0,470*	-0,514*
Cd_{org}					1	0,281 ^{ns}
DHA						1

¹Cd kompleksiran s: CdCl_n^{2-n} -kloridima (CdCl^+ , CdCl_2); Cd_{org} - humusnim kiselinama.

*korelacija značajna pri $P < 0,01$.

^{ns}korelacija nije značajna (engl. non-significant)

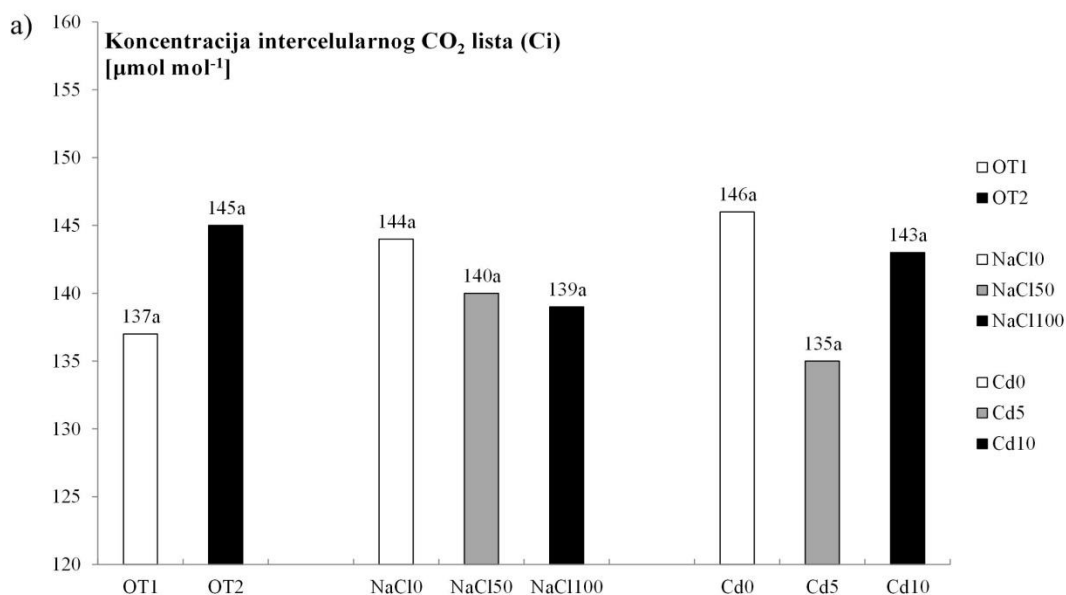
4.3.6. Fotosintetski pokazatelji lista boba

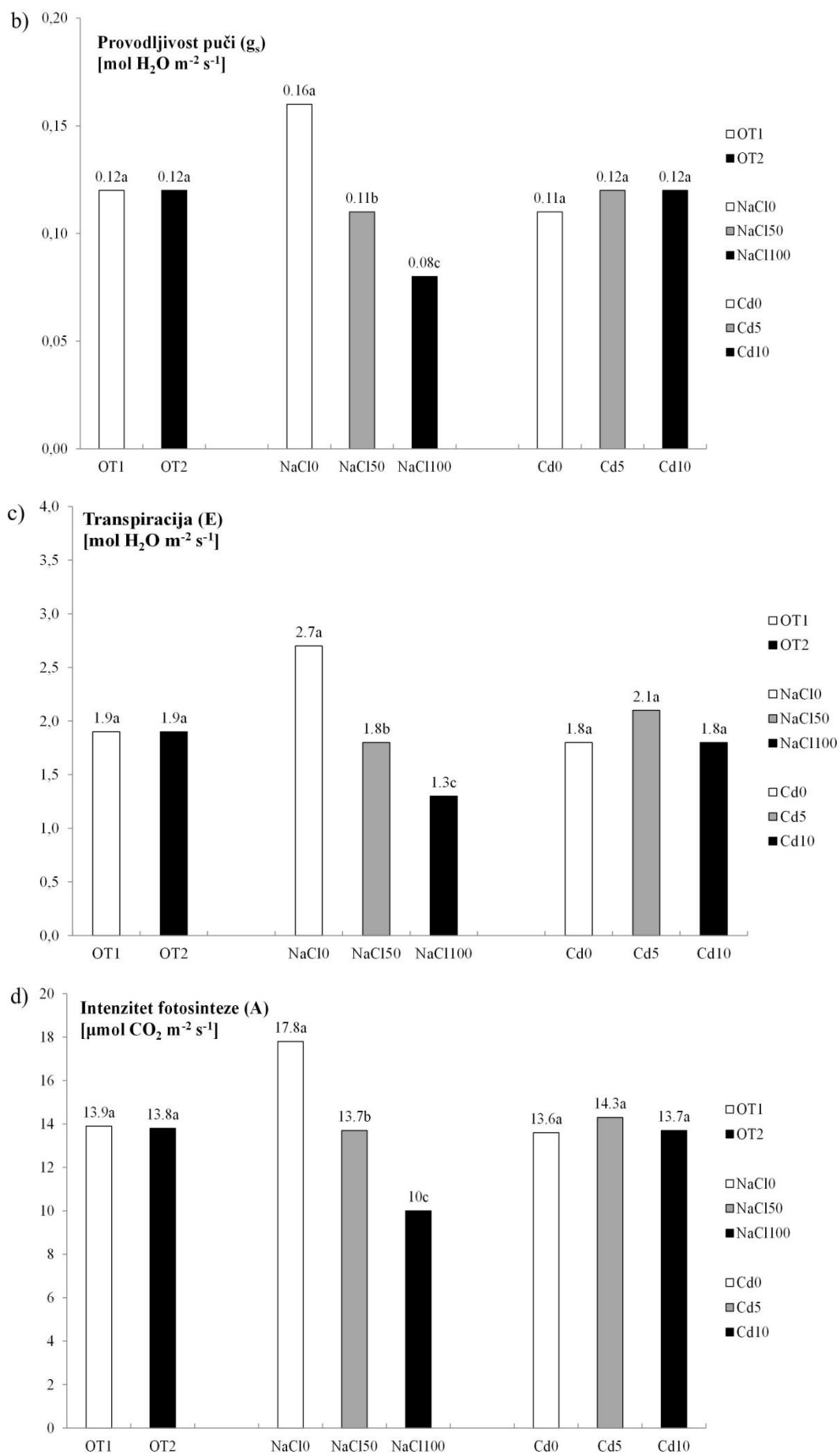
Povećan udio OT kod OT₂ tretmana nije značajno utjecao na mjerene fotosintetske pokazatelje lista boba (slika 14 a, b, c, d, e).

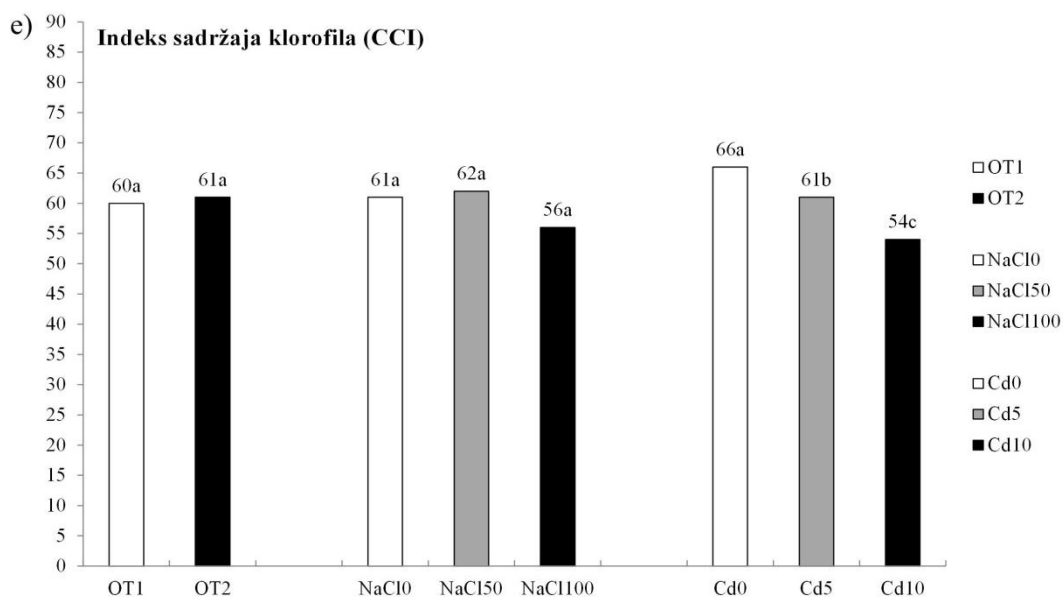
NaCl značajno je smanjio provodljivosti puči lista boba (g_s), transpiraciju (E) te intenzitet fotosinteze (A) (slika 14 b, c, d). Primjena NaCl nije značajno utjecala na koncentraciju intercelularnog CO₂ lista (C_i), niti na indeks sadržaja klorofila (CCI) (slika 14 a, e).

Kontaminacija tla Cd značajno je utjecala samo na indeks sadržaja klorofila (CCI), koji je smanjen proporcionalno tretmanima (Cd₅ i Cd₁₀) (slika 14 e).

Interakcija OT*NaCl*Cu značajno je utjecala ($P=0,05$) na provodljivosti puči lista boba (g_s) (slika 14).







Interakcije	Koncentracija				
	intercelularnog CO ₂ lista (Ci) μmol mol ⁻¹	Transpiracija (E) mol H ₂ O m ⁻² s ⁻¹	Provodljivost puči (g _s) mol H ₂ O m ⁻² s ⁻¹	Intenzitet fotosinteze (A) μmol CO ₂ m ⁻² s ⁻¹	Indeks sadržaja klorofila (CCI)
OT*NaCl*Cd	n.s.	n.s.	P=0,05	n.s.	n.s.
OT*NaCl	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
OT*Cd	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
NaCl*Cd	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite pri P<0,05; n.s.: nije značajna („non-significant“) interakcija.

Slika 14. Utjecaj udjela organske tvari u tlu (OT₁ i OT₂), NaCl (0, 50 i 100 mM), kontaminacije tla kadmijem (5 i 10 mg kg⁻¹) i njihovih interakcija na fotosintetske pokazatelje lista boba: a) koncentraciju intercelularnog CO₂ lista (Ci, μmol mol⁻¹), b) provodljivost puči (g_s, mol H₂O m⁻² s⁻¹), c) transpiraciju (E, mol H₂O m⁻² s⁻¹), d) intenzitet fotosinteze (A, μmol CO₂ m⁻² s⁻¹) i e) indeks sadržaja klorofila (CCI).

4.3.7. Elementarni sastav lista boba

Povećanje udjela OT kod varijante OT₂ statistički je značajno povećalo koncentraciju Mg i Mo, a smanjilo koncentraciju Cd u listu boba (tablica 22).

NaCl značajno je povećao koncentracije Na i Cl u listu boba (63 g Na kg⁻¹ i 86 g Cl kg⁻¹ pri NaCl₁₀₀ tretmanu zaslanjivanja) (tablica 22). Također, proporcionalno tretmanima NaCl (NaCl₅₀ i NaCl₁₀₀) značajno je smanjena suha tvar lista i koncentracije K i Ca u listu boba, ali i koncentracije Mg, P, Cd i Zn, no bez značajne razlike između tretmana.

Kontaminacija tla Cd povećala je koncentraciju Cd u listu boba, proporcionalno tretmanima (Cd₅ i Cd₁₀) (tablica 22). Također, kontaminacija tla Cd značajno je utjecala na koncentraciju Na u listu boba, pri čemu je najniža koncentracija Na utvrđena u listu kontrolnih biljaka (Cd₀), a najviša kod Cd₅ varijante. Koncentracija S u listu boba značajno je povećana s kontaminacijom tla Cd, no bez razlike između tretmana (Cd₅ i Cd₁₀). Nadalje, koncentracije Ca, Mg i Mn u listu boba značajno su smanjene, ali bez razlike između primijenjenih tretmana (Cd₅ i Cd₁₀) (tablica 22).

Interakcija OT*Cd bila je visoko značajna (P<0,01), a interakcija NaCl*Cd značajna (P=0,05) za koncentraciju Cd u listu boba (tablica 22).

Tablica 22. Utjecaj udjela organske tvari u tlu (OT₁ i OT₂), NaCl (0, 50 i 100 mM NaCl), kontaminacije tla kadmijem (5 i 10 mg kg⁻¹) i njihovih interakcija na akumulaciju elemenata u listu boba.

Tretman	Cd mg kg ⁻¹	Suha tvar %	Na	K	Ca	Mg	Cl	P	S	Cu	Fe	Zn	Mn	Mo
			g kg ⁻¹							mg kg ⁻¹				
OT ₁	1,8a	13a	38a	18a	35a	3,2b	53a	2a	3a	8a	762a	15a	80a	0,6b
OT ₂	1,3b	13a	37a	18a	37a	3,9a	52a	2a	3a	8a	801a	15a	80a	5a
NaCl ₀	1,8a	15a	3c	34a	42a	4,4a	12c	3a	3a	9a	847a	16a	83a	3a
NaCl ₅₀	1,3b	12b	44b	12b	34b	3b	57b	2b	3a	9a	775a	14b	83a	2a
NaCl ₁₀₀	1,4b	11c	63a	9c	31c	3b	88a	2b	3a	8a	724a	14b	74a	3a
Cd ₀	<0,15c*	13a	33c	18a	40a	4a	49a	2a	2,6b	8a	542a	14a	90a	3a
Cd ₅	1,6b	12a	40a	17a	33b	3b	56a	3a	3a	8a	696a	16a	74b	3a
Cd ₁₀	2,8a	12a	37b	18a	34b	3b	52a	2a	3a	9a	1107a	15a	76b	2a
<i>Interakcije</i>														
OT*NaCl*Cd	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
OT*NaCl	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
OT*Cd	P<0,01	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
NaCl*Cd	P=0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite pri P<0,05; n.s.: nije značajna (engl. non-significant) interakcija.

*granica detekcije instrumenta

4.3.8. Elementarni sastav mahune boba

Povećanje udjela OT kod OT₂ tretmana statistički je značajno smanjilo koncentraciju Cd u mahuni boba (tablica 23). Također je pri OT₂ tretmanu utvrđeno i povećanje koncentracije Mo te smanjenje koncentracije Cu.

Primjena NaCl značajno je povećala koncentracije Na, Cl i Mo te smanjila koncentracije Ca, Mg i S u mahuni boba, proporcionalno tretmanima zaslanjivanja (tablica 23). Suha tvar mahune

Kontaminacija tla Cd proporcionalno je tretmanima povećala koncentraciju Cd, a smanjila koncentracije Ca i Mo u mahuni boba (tablica 23). Utvrđeno je i smanjenje koncentracije Cu u mahuni boba, ali bez razlike u odnosu na tretmane (Cd₅ i Cd₁₀).

Interakcija OT*NaCl bila je visoko značajna ($P < 0,01$) za koncentraciju Mo u mahuni boba. Interakcija OT*Cd visoko je značajno ($P < 0,01$) utjecala na koncentraciju Cd, a značajno ($P < 0,05$) na koncentraciju K u mahuni boba (tablica 23).

Tablica 23. Utjecaj udjela organske tvari u tlu (OT₁ i OT₂), NaCl (0, 50 i 100 mM NaCl), kontaminacije tla kadmijem (5 i 10 mg kg⁻¹) i njihovih interakcija na akumulaciju elemenata u mahuni boba.

Tretman	Cd mg kg ⁻¹	Suha tvar %	Na	K	Ca	Mg	Cl	P	S	Cu	Fe	Zn	Mn	Mo
			g kg ⁻¹							mg kg ⁻¹				
OT ₁	0,5a	14a	5a	19a	2a	1a	7a	3a	1a	5a	145a	16a	13a	3b
OT ₂	0,3b	14a	5a	19a	2a	1a	6a	3a	1a	4b	65a	18a	13a	12a
NaCl ₀	0,4a	13a	0,5c	19a	2,3a	1,4a	2c	3a	1,2a	4a	53a	17a	13a	6c
NaCl ₅₀	0,3a	15a	6b	18a	1,9b	1,3b	7b	3a	1,1b	4a	193a	17a	13a	8b
NaCl ₁₀₀	0,5a	15a	8a	20a	1,8c	1,2c	11a	3a	1c	4a	69a	18a	13a	9a
Cd ₀	<0,15c*	14a	5a	19a	2,1a	1a	6a	3a	1a	5a	125a	18a	14a	9a
Cd ₅	0,4b	14a	5a	19a	2b	1a	6a	3a	1a	4b	41a	16a	13a	8b
Cd ₁₀	0,7a	14a	5a	19a	1,8c	1a	7a	3a	1a	4b	148a	17a	13a	7c
<i>Interakcije</i>														
OT*NaCl*Cd	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
OT*NaCl	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	P<0,01
OT*Cd	P<0,01	n.s.	n.s.	P<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
NaCl*Cd	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite pri P<0,05; n.s.: nije značajna (engl. non-significant) interakcija.

*granica detekcije instrumenta

4.3.9. Elementarni sastav sjemena boba

Povećanje udjela OT kod varijante OT₂ značajno je smanjilo koncentraciju Cd, a povećalo koncentraciju P i Mo u sjemenu boba (tablica 24).

Primjena NaCl proporcionalno je tretmanima (NaCl₅₀ i NaCl₁₀₀) značajno povećala koncentracije Na, Cl i Mo, a smanjila koncentracije P, S i Fe u sjemenu boba (tablica 24). Koncentracija Ca u sjemenu boba također je smanjena primjenom NaCl, međutim bez značajne razlike između tretmana (NaCl₅₀ i NaCl₁₀₀).

Kontaminacija tla Cd proporcionalno je tretmanima (Cd₅ i Cd₁₀) značajno povećala koncentraciju Cd, a smanjila koncentraciju Zn u sjemenu boba (tablica 24). Utvrđeno je i smanjenje koncentracija Fe i Mo u sjemenu boba s kontaminacijom tla Cd, međutim bez značajne razlike između tretmana (Cd₅ i Cd₁₀).

Interakcija OT*NaCl bila je visoko značajna ($P < 0,01$) za koncentraciju Cd u sjemenu boba. Također je i interakcija OT*Cd bila visoko značajna ($P = 0,01$) za koncentraciju Cd u sjemenu boba (tablica 24).

Tablica 24. Utjecaj udjela organske tvari u tlu (OT₁ i OT₂), NaCl (0, 50 i 100 mM NaCl), kontaminacije tla kadmijem (5 i 10 mg kg⁻¹) i njihovih interakcija na akumulaciju elemenata u sjemenu boba.

Tretman	Cd mg kg ⁻¹	Suha tvar %	Na	K	Ca	Mg	Cl	P	S	Cu	Fe	Zn	Mn	Mo
			g kg ⁻¹							mg kg ⁻¹				
OT ₁	0,5a	21a	0,3a	18a	1a	1a	1a	6,2b	2a	11a	46a	27a	9a	8b
OT ₂	0,4b	20a	0,4a	18a	1a	1a	1a	6,5a	2a	9a	44a	29a	9a	20a
NaCl ₀	0,4a	20a	0,06c	18a	1,1a	1a	0,9c	6,8a	1,8a	11a	56a	30a	9a	12c
NaCl ₅₀	0,4a	20a	0,4b	18a	0,8b	1a	1,3b	6,2b	1,6b	11a	41b	28a	9a	14b
NaCl ₁₀₀	0,5a	21a	0,6a	18a	0,8b	1a	1,6a	6c	1,5c	9a	38c	27a	9a	15a
Cd ₀	<0,15c*	21a	0,4a	18a	1a	1a	1a	6a	2a	11a	50a	31a	9a	15a
Cd ₅	0,5b	20a	0,3a	18a	1a	1a	1a	6a	2a	9a	43b	28b	9a	13b
Cd ₁₀	0,7a	21a	0,4a	18a	1a	1a	1a	6a	2a	11a	42b	26c	9a	13b
<i>Interakcije</i>														
OT*NaCl*Cd	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
OT*NaCl	P<0,01	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
OT*Cd	P=0,01	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
NaCl*Cd	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite pri P<0,05; n.s.: nije značajna (engl. non-significant) interakcija.

*granica detekcije instrumenta

4.3.10. Korelacije između ukupne koncentracije Cd u tlu, koncentracije Cd u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla i tkivu boba

Korelacije između ukupne koncentracije Cd u tlu, koncentracije Cd u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla te koncentracije Cd u tkivu boba (list, mahuna, sjeme), prikazane su korelacijskom matricom (gornji trokut) (tablica 25). Koncentracija Cd u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla značajno je korelirala samo s koncentracijom Cd u listu boba, iako korelacijski koeficijent nije bio visok ($r=0,404$). Utvrđena je bolja korelacija između ukupne koncentracije Cd u tlu i koncentracije Cd u tkivu boba (list, mahuna, sjeme), s najvišim korelacijskim koeficijentom ($r=0,824$) između ukupne koncentracije Cd u tlu i koncentracije Cd u listu boba. Koncentracije Cd u tkivu boba (list, mahuna, sjeme) međusobno su značajno korelirale, s visokim korelacijskim koeficijentima ($r=0,831$ - $0,897$) (tablica 25).

Tablica 25. Korelacijska matrica (gornji trokut) za ukupnu koncentraciju Cd u tlu, koncentraciju Cd u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla i koncentraciju Cd u listu, mahuni i sjemenu boba.

	Cd _{ukupni}	Cd _{CaCl₂}	Cd _{list}	Cd _{mahuna}	Cd _{sjeme}
Cd _{ukupni}	1	0,255 ^{ns}	0,824*	0,672*	0,748*
Cd _{CaCl₂}		1	0,404*	0,319 ^{ns}	0,213 ^{ns}
Cd _{list}			1	0,831*	0,842*
Cd _{mahuna}				1	0,897*
Cd _{sjeme}					1

*korelacija značajna pri $P<0,01$

^{ns}korelacija nije značajna (engl. non-significant)

5. RASPRAVA

5.1. Modifikacija biopristupačnosti bakra biljci boba (*Vicia faba* L.) pod utjecajem organske tvari i saliniteta tla

5.1.1. Biopristupačnost bakra biljci boba (*Vicia faba* L.) u tlu kontaminiranom bakrom

Kontaminacija tla Cu (Cu_{250} i Cu_{500}) značajno je povećala koncentracije Cu u tkivu boba (list, mahuna, sjeme) (tablica 13, 14 i 15), što upućuje na povećanu biopristupačnost Cu i njegovo povećano primanje u biljku s povećanjem ukupne koncentracije Cu u tlu. Najviša koncentracija Cu utvrđena je u sjemenu boba (tablica 15), što je u suglasnosti s prethodnim istraživanjima translokacije i akumulacije Cu u tkivu boba (Rashed i Awadallah, 1998). Koncentracije metala u biljnom tkivu općenito su u funkciji ukupne koncentracije metala u okolnom mediju, ali je također poznato da taj odnos varira s obzirom na ispitivanu biljnu vrstu, ali i biljni organ (Mohamed i sur., 2003), što je ovim istraživanjem potvrđeno i za biljku boba. Prosječne koncentracije Cu u nadzemnim organima leguminoznih usjeva iznose oko $8,7 \text{ mg kg}^{-1}$ suhe tvari (Liao, 2000), a kritičnim se koncentracijama Cu u biljnom tkivu prema Marschner (1995) smatraju koncentracije više od 20 mg kg^{-1} suhe tvari. S obzirom na to da su koncentracije Cu u svim ispitivanim nadzemnim biljnim organima (list, mahuna, sjeme) bile niže od navedene kritične vrijednosti (tablica 13, 14, 15), rezultati upućuju na mogućnost da su biljke boba u uvjetima kontaminacije tla Cu (Cu_{250} i Cu_{500}) bile u mogućnosti ograničiti translokaciju Cu u nadzemne dijelove biljke, ponašajući se kao biljke isključivači metala (engl. metal excluder plants; Baker, 1981). Naime, različite strategije tolerantnosti koje se javljaju kao odgovor biljke na povećanu koncentraciju Cu u okolnom mediju definirali su Akbar Boojar i Goodarzi (2007): isključivanje Cu u stanicama korijena, stabilizacija suvišnog Cu u tlu i povećanje aktivnosti antioksidativnih enzima. Međutim, različite biljne vrste, ali i različiti biljni organi, mogu imati različite mehanizme tolerantnosti na povećane koncentracije metala u tlu te postoji i mogućnost da više od jednog mehanizma unutar jedne biljne vrste/organa može istovremeno biti uključeno u odgovor biljke na toksične koncentracije metala u tlu (Reichman, 2002). Primjerice, Pedersen i sur. (2000) u istraživanjima toksičnosti Cu na biljke zaključili su da *Fallopia convolvulus* imobilizira suvišni Cu izvan ili unutar korijenovih dlačica te na taj način sprječava njegovu translokaciju u nadzemne dijelove biljke. Također su utvrdili i limit navedenog biljnog regulatornog mehanizma za zaštitu biljke od

toksičnosti suvišnog Cu u tlu, koji je za istraživanu biljnu vrstu iznosio oko 200 mg Cu kg⁻¹ tla, odnosno oko 20 mg Cu kg⁻¹ biljne biomase, nakon kojega se primanje Cu iz tla brzo povećavalo. S obzirom na to da u ovom istraživanju nije utvrđeno brzo povećanje akumulacije Cu u biljnom tkivu (tablica 13, 14, 15) koje bi prešlo kritične koncentracije Cu u biljnom tkivu (Marschner, 1995), možemo zaključiti da postoji vjerojatnost da pri istraživanim ukupnim koncentracijama Cu u tlu (250 i 500 mg kg⁻¹), nismo dosegli limit regulatornog mehanizma za zaštitu biljke boba od toksičnosti suvišnog Cu u tlu. Na mogućnost postojanja mehanizama prilagodbe boba na povećane koncentracije Cu u tlu ukazali su i Probst i sur. (2009) kada su povezali zadebljanja stanične stijenke u stanicama korijena s izlaganjem biljaka povećanim koncentracijama Cu u tlu. Također, kontaminacija tla Cu (Cu₂₅₀ i Cu₅₀₀) nije utjecala na mjerene fotosintetske pokazatelje lista boba (slika 12 a, b, c, d, e), upućujući na zaključak da povećana ukupna koncentracija Cu u tlu nije utjecala na produktivnost biljaka boba.

Smatra se da slaba ekstrakcijska sredstva kao što je 0,01 M CaCl₂ daju najbolje rezultate za procjenu primanja metala iz tla u biljke (Brun i sur., 1998; Romić i sur., 2004). Međutim, ekstrakcija s 0,01 M CaCl₂ nam daje informaciju o koncentraciji Cu koja je dostupna biljkama, dok se ukupna koncentracija Cu u biljnom tkivu može definirati kao funkcija primanja Cu iz otopine tla u korijen, ali i njegove akumulacije u određenom biljnom organu tijekom određenog vremenskog perioda. Iz navedenog proizlazi da bi se točnije moglo procijeniti biopristupačnost Cu u tlu ako umjesto izravne komparacije ukupne koncentracije Cu u tlu, koncentracije Cu u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla i koncentracija Cu u biljnom tkivu, dobivene podatke interpretiramo na temelju njihovih korelacija. Iz Slike 11 vidljivo je da je kontaminacija tla Cu (Cu₂₅₀ i Cu₅₀₀) značajno povećala koncentraciju Cu u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla. Utvrđena je visoko značajna pozitivna korelacija ($P < 0,01$) između ukupne koncentracije Cu u tlu, koncentracije Cu u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla i koncentracije Cu u tkivu boba (tablica 16). Ipak, korelacijski koeficijenti bili su veći između koncentracije Cu u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla i koncentracije Cu u listu, mahuni i listu boba, u odnosu na korelaciju s ukupnom koncentracijom Cu u tlu, s najvišim korelacijskim koeficijentom ($r = 0,803$) između koncentracije Cu u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla i koncentracije Cu u mahuni boba. Navedeni rezultati upućuju na zaključak da za procjenu pristupačnosti Cu u tlu biljkama, ekstrakcija s 0,01 M CaCl₂ daje bolje rezultate u odnosu na ukupnu koncentraciju Cu u tlu. Isto tako, iz navedenih rezultata proizlazi da tkivo mahune boba najbolje odražava pristupačnu frakciju Cu u tlu (tablica 14). Dodatno, rezultati upućuju na mogućnost da je akumulacija Cu u listu i sjemenu boba modificirana (drugačijim) biljnim mehanizmima u odnosu na mahunu boba. Brun i sur. (1998) također su pronašli visoko značajnu korelaciju između koncentracije Cu u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla i koncentracije Cu u biljnom tkivu

nadzemnih biljnih organa kod biljaka uzgojenih u kiselim do neutralnim tlima, kao i varijacije u dobivenim rezultatima u odnosu na ispitivanu biljnu vrstu. Iz dobivenih rezultata istraživanja (tablica 10, slika 11, tablica 16), možemo zaključiti da biopristupačnost Cu u tlu ovisi o njegovu otpuštanju s krute faze tla u otopinu tla te da će na fitopristupačnost utjecati isti procesi (tablica 13, 14, 15 i 16), ali da navedeni utjecaj može biti modificiran biljnim regulatornim mehanizmima.

Povećana ukupna koncentracija Cu u tlu utjecala je na koncentracije drugih elemenata u tkivu boba (tablica 13, 14, 15), što upućuje na zaključak da povećano primanje, akumulacija i/ili translokacija Cu može interferirati u primanju, akumulaciji i/ili translokaciji drugih elemenata, a time i u odvijanju fizioloških procesa. Primanje Cu iz tla u biljku regulirano je specifičnim proteinskim transporterima koji se nalaze u plazmatskoj membrani korijena. Xiong i sur. (2002) u svojim istraživanjima zaključuju da povećane koncentracije Zn i Mn mogu smanjiti koncentraciju Cu u nadzemnim organima *Brassica pekinensis*, upućujući pri tome na antagonizam u primanju Cu i navedenih hraniva. U ovom istraživanju također postoji mogućnost antagonizma između Cu i Zn jer je povećanje ukupne koncentracije Cu u tlu uzrokovalo značajno smanjenje koncentracije Zn u mahuni i sjemenu boba, proporcionalno tretmanima kontaminacije tla Cu (Cu_{250} i Cu_{500}) (tablica 14 i 15), što je u suglasnosti s istraživanjima koje je proveo Bowen (1969) gdje je navedeni antagonizam objašnjen istim membranskim transporterima za Cu^{2+} i Zn^{2+} na plazmatskoj membrani korijena. Nadalje, koncentracija Mn u listu boba također statistički je značajno smanjena, ali samo pri Cu_{250} tretmanu kontaminacije tla Cu (tablica 13). Ait Ali i sur. (2002) u svojim su istraživanjima dobili smanjenje koncentracije Mn u nadzemnim organima *Phragmites australis* i *Zea mays*. Međutim, u ovom istraživanju je povećanje ukupne koncentracije Cu u tlu kontaminacijom uzrokovalo povećanje koncentracije Mn u mahuni i sjemenu boba (tablica 14 i 15), što ukazuje na mogućnost različitog mehanizma primanja i/ili translokacije Mn u biljci ovisno o biljnoj vrsti ili čak organu. Također, kontaminacija tla Cu imala je značajan utjecaj na koncentraciju Ca u listu boba (tablica 13) te su sličan učinak povećane koncentracije Cu na koncentraciju Ca u listu *Cucumis sativus* pronašli i Alaoui-Sossé i sur. (2004). Narušavanje homeostaze Ca^{2+} unutar biljnih stanica može biti jedan od prvih znakova negativnog djelovanja različitih okolišnih stresora na rast i razvoj biljke, uključujući i povećane koncentracije metala u tlu, jer ionske interakcije u prostoru apoplasta stanice te na samoj plazmatskoj membrani stanica korijena biljke, mogu biti odgovorne za promjene u koncentraciji Ca u biljnom tkivu (Rengel, 1992). Međutim, navedene promjene u koncentraciji drugih elemenata u biljnom tkivu s povećanjem koncentracije Cu mogu biti i rezultat transporta Cu unutar biljke prilikom kojeg Cu može interferirati s transportom drugih elemenata u biljci. Cu se prvenstveno transportira ksilemom, kompleksiran s ligandima jer

slobodni Cu^{2+} može imati toksičan učinak na stanice. Poznato je da povećane koncentracije Cu u okolnom mediju induciraju sintezu određenih aminokiselina unutar biljke (histidin i nikotianamin imaju najznačajniju ulogu), a koje stvaraju visoko stabilne komplekse s Cu u ksilemu biljke (pH ksilemskog fluida je 5,5-6,5), što se može odraziti i na koncentracije drugih elemenata u nadzemnim organima biljke (Liao, 2000).

S obzirom na to da su dehidrogenaze unutarstanični enzimi koji se nalaze u svim živućim mikrobnim stanicama te se ne akumuliraju u tlu izvanstanično (Alrumman i sur., 2015), često se koriste kao indikator ukupne mikrobiološke aktivnosti u tlu, odnosno kao mjera opće plodnosti tla. Iz navedenog razloga, kao dodatni pokazatelj učinka povećane koncentracije Cu u tlu na organizme u tlu, osim utjecaja na samu biljku, procijenjen je i učinak kontaminacije tla Cu na DHA u tlu (tablica 11). Utvrđeno je značajno smanjenje DHA u tlu s porastom ukupne koncentracije Cu u tlu te je pri najvećem tretmanu kontaminacije tla Cu (Cu_{500}) DHA bila reducirana čak za 50 % (tablica 11). Poznato je da povećana koncentracija Cu u tlu može štetno djelovati na aktivnost mikrobnih enzima uzrokujući promjene u metaboličkim putevima u stanicama, često rezultirajući staničnom apoptozom, kao i posljedičnim smanjenjem brojnosti i raznolikosti mikroorganizama u tlu, a time i smanjenjem njihove aktivnosti u tlu (Wyszkowska i Wyszkowski, 2003). Iako je Cu kao esencijalno mikrohranivo sastavni dio fizioloških procesa svih organizama, u uvjetima njegove povećane koncentracije može imati toksičan učinak na organizme. Cu može smanjiti DHA neizravno - smanjenjem mikrobne biomase, ili izravno - stvarajući smetnje u procesu sinteze enzima u mikrobnim stanicama, utječući na enzim-supstrat kompleks, denaturirajući protein enzima ili interferirajući s funkcionalnim skupinama na proteinu enzima (Pan i Yu, 2011). Wyszkowska i sur. (2009) također su u svojim istraživanjima potvrdili da koncentracije Cu u rasponu od 150-450 mg kg^{-1} značajno inhibiraju DHA te su u isto vrijeme, u odnosu na ostale ispitivane enzime u navedenom istraživanju (dehidrogenaze, ureaze, katalaze), dehidrogenaze bile najosjetljiviji enzim na kontaminaciju tla Cu. Nadalje, utvrđena je i značajna ($P < 0,01$) negativna korelacija između DHA i ukupne koncentracije Cu u tlu ($r = -0,576$) te DHA i koncentracije Cu u 0,01 M CaCl_2 ekstraktu tla ($r = -0,586$). Također je utvrđena i značajna ($P < 0,01$) negativna korelacija između DHA u tlu i (na osnovi njihova udjela u otopini tla (%)) procijenjenog programom Visual MINTEQ) izračunatih koncentracija CuCO_3 i Cu_{org} kemijskih oblika Cu u otopini tla (tablica 12). Navedene korelacije upućuju na sličan inhibitorni učinak na DHA u tlu svih promatranih kemijskih oblika Cu u otopini tla, povezujući negativan učinak povećanih koncentracija Cu u tlu na DHA više sa biopristupačnošću Cu u tlu općenito, nego sa većim ili manjim negativnim učinkom određenih kemijskih oblika Cu u otopini tla. Iako korelacija ne implicira i uzročno-posljedičnu vezu, ipak postoji mogućnost i povratnog učinka između parametara koji koreliraju, odnosno da DHA može utjecati na biopristupačnost Cu u

tlu. Ovakva mogućnost osobito se odnosi na Cu zbog velikog afiniteta Cu za organske komponente u tlu te zbog činjenice da enzimi dehidrogenaze sudjeluju u procesima oksidacije OT u tlu. Otopljena OT (engl. Dissolved Organic Matter - DOM) sastoji se od organskih komponenti koje se nalaze u otopini tla te predstavljaju izvor supstrata za mikrobiološku aktivnost u tlu (Haynes, 2005). Oksidacijom OT u otopini tla djelovanjem enzima dehidrogenaza moglo bi se stvoriti više pozitivnog naboja na DOM-u, smanjujući na taj način sposobnost DOM-a da kompleksira kationske metale. Drugim riječima, rezultati upućuju na mogućnost da DHA može utjecati na biopristupačnost Cu u tlu tako da utječe na stvaranje metal-DOM kompleksa u otopini tla.

5.1.2. Modifikacija biopristupačnosti bakra biljci boba (*Vicia faba* L.) pod utjecajem organske tvari u tlu

Dodatak OT u varijanti OT₂ uzrokovao je povećanje ukupne koncentracije Cu u tlu (za 5 %; tablica 8). Iako sama ukupna koncentracija Cu nije dovoljan podatak za procjenu njegove biopristupačnosti u tlu (Allen i Janssen, 2006; Reichman, 2002; Maderova i sur., 2011), česta je pozitivna korelacija između ukupne koncentracije nekog elementa i njegove biopristupačne frakcije. Ova korelacija obično je visoko značajna osobito u jako kontaminiranim tlima ili u tlima postupno kontaminiranim (engl. spiked) metalima (Romić i sur., 2004), što je potvrđeno i ovim istraživanjem jer je utvrđena visoko značajna korelacija ($P < 0,01$) između ukupne koncentracije Cu u tlu i koncentracije Cu u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla ($r = 0,800$) (tablica 16).

Cu je u tlima obično prisutan u dvovalentnom obliku jer se jednovalentni oblik smatra izrazito nestabilnim (Reichman, 2002) te povećanje ukupne koncentracije Cu u tlu s povećanjem udjela OT (tablica 8) upućuje na zaključak da je Cu²⁺ u prisutnosti povećanog udjela OT u tlu većinom adsorbiran na OT. Iz navedenog možemo zaključiti da je mobilnost Cu u tlu, a time i njegova pristupačnost organizmima, bila kontrolirana procesima sorpcije i kompleksacije s OT. Naime, Cu stvara vrlo stabilne organske komplekse (Liao, 2000; Romić, 2012) te je stoga OT korištena u pokusu kompleksirala više Cu, zadržavajući ga na taj način u krutoj fazi tla i uzrokujući povećanje njegove ukupne koncentracije u tlu (tablica 8), a time i smanjenje njegove mobilnosti u tlu (Romić i sur., 2012). Dodatno, da je Cu jako vezan na čvrstu OT u tlu u uvjetima gdje dolazi do isušivanja i ponovnog vlaženja tla potvrdili su i Degryse i sur. (2009). Isušivanje i ponovno vlaženje tla u pokusima u loncima s biljkama neizbježno je te je takav bio slučaj i u ovom pokusu. Također, OT*Cu interakcija bila je visoko značajna ($P < 0,01$) za ukupnu koncentraciju Cu u tlu (tablica 8), što također naglašava važnost navedene interakcije za konačnu sudbinu Cu u okolišu.

CaCl₂ kao ekstraktant daje mjeru trenutačno biopristupačnog Cu (uključujući topljive i lako zamjenjive oblike Cu) u prirodnim uvjetima (Yobouet i sur., 2010). Koncentracija Cu u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla smanjila se s dodatkom OT u varijanti OT₂ te je također utvrđena i visoko značajna interakcija OT*Cu ($P < 0,01$) za koncentraciju Cu u CaCl₂ ekstraktu tla (slika 11). Navedeni rezultati dodatno potvrđuju važnost uloge OT u biopristupačnosti Cu u tlu, odnosno da povećanje OT može smanjiti pristupačnost Cu organizmima u tlu.

Nadalje, modeliranje udjela različitih kemijskih oblika Cu u otopini tla (%) primjenom programa Visual MINTEQ i modela NICA-Donnan jasno upućuje na dominaciju Cu-kompleksa s huminskim kiselinama u otopini tla, neovisno o tretmanima pokusa (tablica 10). Već je poznato da će pri pH tla > 5 , Cu u većini otopina tla biti prisutan kao Cu-DOC kompleks (Degryse i sur., 2009; Liao, 2000) te da biopristupačnost metala u tlima može varirati s obzirom na koncentraciju humusnih kiselina (Shahid i sur., 2012). Iz navedenog proizlazi da će u uvjetima povećanog udjela OT, (pri pH tla > 5) Cu u otopini tla biti pretežno vezan s organskim ligandima, neovisno o varijacijama drugih okolišnih faktora kao što je primjerice povećan salinitet tla. Ipak, utvrđeno je i manje povećanje udjela kemijskog oblika CuCO₃ u otopini tla (%) s porastom kontaminacije tla Cu (Cu₂₅₀ i Cu₅₀₀), ali samo ako nije povećan i udio OT (OT₁) (tablica 10). Kompleksiranje Cu s anorganskim ligandima (većinom CO₃²⁻) raste pri neutralnom pH tla (Ondrašek i Rengel, 2012). Dakle, rezultati također upućuju na zaključak da je moguće povećanje anorganski kompleksiranog Cu u otopini tla (prvenstveno CuCO₃) u odnosu na Cu kompleksiran s organskim ligandima, ali samo u uvjetima povećane ukupne koncentracije Cu u tlima s manjim udjelom OT, pri neutralnom do slabo bazičnom pH tla. Također, primijenjeni program za određivanje kemijske ravnoteže pokazuje da je većina Cu bila kompleksirana s humusnim kiselinama preko fenolnih funkcionalnih skupina (tablica 10), što je u suglasnosti s pretpostavkom da fenolne funkcionalne skupine imaju veći značaj za kompleksiranje metala na humusne kiseline u otopini tla pri višem pH tla (pH = 7,5-7,7; tablica 10), u odnosu na karboksilne funkcionalne skupine (Ondrašek i Rengel, 2012).

Dodatak OT u varijanti OT₂ uzrokovao je i smanjenje ukupnih koncentracija drugih metalnih kationa u tlu (Ca, Mg, Fe, Mn i Zn) (tablica 8). Međutim, iako drugi metalni kationi mogu konkurirati Cu za sorpcijska mjesta na površini čvrste tvari u tlu (Degryse i sur., 2009), Cu stvara jače organske komplekse od drugih dvovalentnih prijelaznih metala (Romić, 2012) kao što su primjerice Fe, Mn ili Zn te bi navedena kompeticija mogla uzrokovati njihovo otpuštanje s čvrste OT u otopinu tla. Dodatno, kod varijante OT₂ je utvrđeno povećanje ukupne koncentracije Mo i S (tablica 8). Molibden se u tlima većinom nalazi kao anion MoO₄²⁻ koji može biti kompleksiran s OT zamjenom s OH⁻ anionima (Mengel i Kirkby, 1979),

što omogućava njegovo zadržavanje u krutoj fazi tla i sprječavanje ispiranja. S druge strane, većina sumpora u tlu organskog je porijekla te je pretpostavka da je treset korišten u pokusu mogao predstavljati dodatni izvor sumpora i povećati njegovu ukupnu koncentraciju kod varijante OT₂ (tablica 8).

Dodatak OT u varijanti OT₂ nije značajno smanjio koncentraciju Cu u listu (tablica 13) niti sjemenu (tablica 15) boba, ali je uzrokovalo statistički značajno smanjenje koncentracije Cu u mahuni boba za 14 % (tablica 14), što potvrđuje zaključak iz prethodnog poglavlja (Poglavlje 5.1.1.) da tkivo mahune boba (s obzirom na ostale analizirane nadzemne organe boba) najbolje odražava pristupačnu frakciju Cu u tlu (tablica 14).

Dodatak OT u varijanti OT₂ statistički je značajno povećao DHA u tlu za 65 % (tablica 11). Enzimatska aktivnost u tlu često je usko povezana s udjelom OT u tlu (Das i Varma, 2011) te su mnoga istraživanja, uključujući i ovo istraživanje, dokazala da povećanje udjela OT u tlu može povećati DHA u tlu (Kalembasa i Symanowicz, i navedene reference, 2012). Poznato je da povećanje udjela OT u tlu može poboljšati fizikalne, kemijske i biološke značajke tla (Cha-um i Kirdmanee, 2011) te da različiti agrotehnički zahvati mogu utjecati na biogenost tla kao i na mikrobiološke procese (Sikora i sur., 2010). OT u tlu zadržava hraniva u tlu tako da sprječava njihovo ispiranje u dublje horizonte tla, ali i dalje dostupne (mikro)organizmima za primanje (Bohn i sur., 2001) te na taj način osigurava povoljnije uvjete za rast mikrobnih populacija u tlu. Često je potvrđena pozitivna linearna veza između mikrobne biomase i udjela OT u tlu (Kaurin i sur., 2015). S obzirom na to da dehidrogenaze imaju ulogu u oksidaciji OT, povećanje udjela OT predstavlja dodatni izvor supstrata za rad enzima, što se može odraziti i na povećanje njihove aktivnosti u tlu (tablica 11).

5.1.3. Modifikacija biopristupačnosti bakra biljci boba (*Vicia faba* L.) pod utjecajem saliniteta tla

pH tla jedan je od najznačajnijih faktora koji utječe na mobilnost, a time i biopristupačnost, elemenata u tlu, uključujući i metale. U ovom istraživanju, pH tla malo je, ali statistički značajno povećan primjenom NaCl (tablica 8). Poznato je da povećanje pH može rezultirati smanjenjem mobilnosti metala u tlu zbog povećanja njihove adsorpcije na krutu fazu tla, ali i povećanjem mobilnosti metala zbog povećanja koncentracije DOC-a u otopini tla (Kim i sur., 2010). Međutim, (kruta) OT jedan je od najznačajnijih faktora koji utječu na mobilnost Cu u tlu (Matijević i sur., 2014) te se povećanjem pH tla zbog procesa kompleksacije Cu s OT u tlu smanjuje koncentracija Cu u otopini tla, kao i aktivnost slobodnog iona Cu u otopini tla (Liao,

2000). Ipak, prema istraživanju Tao i sur. (2004), promjene pH tla koje su manje od pola jedinice malo će vjerojatno inducirati značajne promjene u frakcioniranju Cu u tlu. S obzirom na to da je povećanje pH tla s povećanjem stupnja zaslanjenosti tla u ovom istraživanju bilo minimalno, navedeni neizravan utjecaj povećanog saliniteta tla na pristupačnost Cu u tlu ne možemo sa sigurnošću potvrditi.

Iako ukupna koncentracija Cu u tlu nije otkrila značajan utjecaj primjene NaCl na biopristupačnost Cu u tlu (tablica 8), koncentracija Cu u 0,01 M CaCl_2 ekstraktu tla smanjila se s povećanjem stupnja zaslanjenosti tla, proporcionalno primijenjenim tretmanima zaslanjivanja (NaCl_{50} i NaCl_{100}) (slika 11). Također, primjena NaCl značajno je smanjila koncentraciju Cu u sjemenu boba (tablica 15), dok su OT*NaCl i NaCl*Cu interakcije bile značajne ($P < 0,05$) za koncentraciju Cu u mahuni boba (tablica 14). Dobiveni podaci upućuju na zaključak da je koncentracija Cu u biljnom tkivu biljaka uzgojenim u uvjetima povećanog stupnja zaslanjenosti tla rezultat više faktora, jedan od kojih je i salinitet tla, kao i njihovih interakcija. Poznato je da neki metali, kao što je primjerice Cd, mogu biti kompleksirani s anorganskim ligandima (kloridi) (Ondrašek i sur., 2009; Ondrašek i Rengel, 2012). Međutim, u ovom istraživanju Cu je gotovo u cijelosti bio kompleksiran s organskim ligandima (tablica 10). Ipak, smanjenje koncentracije Cu u CaCl_2 ekstraktu tla (slika 11) te u sjemenu boba (tablica 15) s povećanjem stupnja zaslanjenosti tla, ukazuje na mogućnost smanjenja mobilnosti Cu u zaslanjenim tlima i/ili njegovo smanjeno primanje u biljku iz zaslanjene rizosfere. Suvišak Na^+ u otopini tla mogao bi inducirati kationsku zamjenu s primjerice Ca i Mg na adsorpcijskom kompleksu tla (Matijević i sur., 2012), dok je manje vjerojatno da bi mogao inducirati otpuštanje Cu kompleksiranog s OT. Naime, Cu stvara unutarstjerne komplekse s OT (BouDESCQUE i sur., 2007) koji predstavljaju mnogo čvršću vezu s OT od vanjskosfernih kompleksa kakve stvaraju zemnoalkalijski metali kao što su Ca i Mg (Tessier i sur., 1996). Tako bi primjena NaCl i posljedično povećanje koncentracije Na^+ u otopini tla mogli omogućiti Cu da se veže na oslobođena mjesta na OT te bi navedeni učinak mogao uzrokovati smanjenje koncentracije pristupačnog Cu u tlu (slika 11). Rezultati dakle upućuju na zaključak da povećan stupanj zaslanjenosti tla može izravno i/ili neizravno utjecati i na biopristupačnost Cu u tlu: izravno smanjenjem mobilnosti Cu u tlu zbog povećanja njegove adsorpcije na OT te neizravno smanjenjem njegova primanja iz zaslanjene rizosfere u korijen.

Također, mogućnost ameliorativnog učinka visoke koncentracije Na u otopini tla (tablica 9) na toksični učinak povećanih koncentracija Cu u tlu na biljke je također istražen. Biljni kapacitet zamjene kationa (engl. Plant Cation Exchange Capacity - biljni CEC) određen je zamjenjivim mjestima na staničnoj stijenci stanica korijena biljke (Reichman, 2002), što

dopušta pretpostavku da saturacija zamjenjivih mjesta na staničnoj stijenci suviškom Na^+ može utjecati na primanje ostalih kationa (Cu^{2+}) iz otopine tla. Ipak, s obzirom na to da Cu može izmjestiti većinu drugih iona sa stanične stijenke stanica korijena (Mengel i Kirkby, 1979), čini se malom vjerojatnost da suvišak iona Na^+ može u tolikoj mjeri smanjiti primanje Cu u biljku da bi se to odrazilo i na značajno smanjenje toksičnog učinka povećanih koncentracija Cu u tlu na biljku. Ipak, takvu mogućnost ostavljaju otvorenom istraživanja koja su primjerice proveli Chiu i sur. (1995), a koji su sugerirali da NaCl reducira toksični učinak Cu (i Zn) kod halofitne biljne vrste *Kandelia candel*. Bob se ne može smatrati halofitnom kulturom, međutim njegova sposobnost preživljavanja u zaslanjenim uvjetima već je potvrđena, kao i mogućnost postojanja biljnih mehanizama adaptacije na povećan stupanj zaslanjenosti tla (Matijević i sur., 2012).

Isto tako, utvrđena je i mogućnost suprotnog učinka, odnosno zabilježeno je povećanje koncentracije Na u listu boba (tablica 13), praćeno smanjenjem koncentracije Na^+ u otopini tla (tablica 9), s povećanjem ukupne koncentracije Cu u tlu. Dodatno, NaCl*Cu interakcija bila je značajna ($P < 0,05$) za koncentraciju Na^+ u otopini tla (tablica 9). Rezultati stoga upućuju na povećano primanje Na u korijen boba iz tla kontaminiranog Cu. Već je poznato da visoke koncentracije Cu u tlu mogu imati štetan utjecaj na strukturu plazmatske membrane korijena, ometajući tako primanje drugih hraniva (de Vos i sur., 1991; Arduini i sur., 1995). Iz navedenog proizlazi da bi povećana koncentracija Cu u tlu mogla doprinijeti povećanom influksu Na u stanice korijena boba u uvjetima povećane zaslanjenosti tla. S obzirom na to da se suvišak Na obično akumulira u listu biljaka (Ondrašek i sur., 2009), za očekivati je da bi se takav učinak u mogao odraziti na elementarni sastav lista biljke, kakav je i bio slučaj u ovom istraživanju (tablica 13). Također, rezultati upućuju na mogućnost da u uvjetima povećane koncentracije Cu u tlu može doći do narušavanja strukture plazmatske membrane korijena boba.

Dodatno, primjena NaCl značajno je smanjila DHA u tlu (za 28 % pri NaCl_{100} tretmanu; tablica 11). Povećana zaslanjenost tla smanjuje enzimatsku aktivnost u tlu zbog osmotskog i ionskog stresa kojemu su izložene mikrobne populacije u prisutnosti visokih koncentracija soli u tlu (Rao i Pathak, 1996). Visoke koncentracije soli u tlu mogu uzrokovati značajne promjene u vodnom potencijalu tla, što se može negativno odraziti na normalnu staničnu aktivnost mikrobnih populacija. Isto tako, povećane koncentracije soli u tlu zbog interferencije s primanjem hraniva, mogu uzrokovati smetnje u kompetitivnom primanju hraniva iz tla i/ili njihovoj raspodjeli unutar mikrobnih stanica, uzrokujući u konačnici usporavanje rasta mikrobnih stanica i/ili staničnu smrt. Osim navedenog, većina abiotičkih i biotičkih stresova može inducirati oksidativni stres u stanicama, koji je karakteriziran povećanim stvaranjem slobodnih radikala (engl. Reactive Oxygen Species - ROS) koji mogu dovesti do nespecifične

oksidacije proteina i membranskih lipida u stanicama te uzrokovati oštećenja nukleinskih kiselina (Schützendübel i Polle, 2002). Smanjenje DHA s porastom stupnja zaslanjenosti tla potvrđeno je i u drugim istraživanjima (Malik i sur., 1995; Batra i Manna, 1997) te također objašnjeno smanjenjem mikrobne biomase zbog osmotskog stresa nastalog zbog povećane koncentracije soli u tlu, kao i specifičnom (Na^+ , Cl^-) toksičnosti koja može uzrokovati smetnje u ishrani mikrobnih stanica i posljedičnom smanjenju mikrobne biomase, a time i njihove (dehidrogenazne) aktivnosti (tablica 11).

5.2. Modifikacija biopristupačnosti kadmija biljci boba (*Vicia faba* L.) pod utjecajem organske tvari i saliniteta tla

5.2.1. Biopristupačnost kadmija biljci boba (*Vicia faba* L.) u tlu kontaminiranom kadmijem

Iako je kontaminacija tla Cd (Cd_5 i Cd_{10}) rezultirala tretmanima proporcionalnim povećanjem ukupne koncentracije Cd u tlu (tablica 17), koncentracija Cd u $CaCl_2$ ekstraktu tla statistički je značajno povećana samo pri najvećem tretmanu kontaminacije tla Cd (Cd_{10}) te nije pronađena razlika između koncentracije Cd u $CaCl_2$ ekstraktu kontrolnog tla (Cd_0) i tla kontaminiranog srednjim tretmanom Cd (Cd_5) (slika 13). Navedeni rezultati jasno pokazuju da pristupačnost Cd u tlu nije linearno slijedila ukupnu koncentraciju Cd u tlu, upućujući na zaključak da na pristupačnost Cd u tlu, osim njegove ukupne koncentracije u tlu, također utječu i drugi faktori. Poznato je da se samo mali udio u ukupnoj koncentraciji metala obično nalazi u njegovom pristupačnom obliku u tlu (Leštan i Grčman, 2001). Isto tako, veliki sorpcijski kapacitet tla upotrijebljenog u pokusu (dosta humozno tlo koje je po granulometrijskom sastavu praškasto glinasta ilovača - PrGI; tablica 7) mogao je utjecati na pristupačnost Cd u tlu tako da je Cd u kontrolnom tlu (Cd_0) i tlu kontaminiranom srednjim tretmanom Cd (Cd_5) većina Cd zadržana na adsorpcijskom kompleksu tla. Navedeni učinak bi smanjio pristupačnost Cd u tlu, odnosno utjecao na koncentraciju Cd u $CaCl_2$ ekstraktu tla. Stoga možemo pretpostaviti da je pri Cd_5 tretmanu kontaminacije tla Cd, tlo upotrijebljeno u pokusu bilo u mogućnosti zadržati većinu Cd na svom adsorpcijskom kompleksu, umanjujući na taj način učinak Cd_5 kontaminacije na koncentraciju Cd u $CaCl_2$ ekstraktu tla, odnosno njegovu pristupačnost u tlu (slika 13).

Međutim, povećana ukupna koncentracija Cd u tlu značajno je, ali i tretmanima kontaminacije tla Cd (Cd_5 i Cd_{10}) proporcionalno, povećala koncentraciju Cd u listu (tablica 22), mahuni (tablica 23) i sjemenu (tablica 24) boba. Navedeni rezultati ipak upućuju na zaključak da povećanje ukupne koncentracije Cd u tlu uzrokuje njegovu povećanu biopristupačnost u tlu. Iako ukupna koncentracija Cd u tlu nije dovoljan podatak za procjenu njegove fitopristupačnosti, često je u istraživanjima potvrđeno povećano primanje Cd u biljku s povećanjem njegove ukupne koncentracije u tlu (Smolders, 1998). U skladu s navedenim su i podaci dobiveni korelacijama između ukupne koncentracije Cd u tlu, koncentracije Cd u 0,01 M $CaCl_2$ ekstraktu tla te koncentracije Cd u tkivu boba (list, mahuna, sjeme) (tablica 25). Naime, utvrđena je bolja korelacija između ukupne koncentracije Cd u tlu i koncentracije Cd

u tkivu boba (list, mahuna, sjeme), nego između koncentracije Cd u 0,01 M CaCl₂ ekstraktu tla te koncentracije Cd u tkivu boba. Nadalje, najviši korelacijski koeficijent ($r=0,824$) pronađen je između ukupne koncentracije Cd u tlu i koncentracije Cd u listu boba (tablica 25).

Kada procjenjujemo biopristupačnosti Cd u tlu kontaminiranom Cd, moramo uzeti u obzir da je kontaminacija tla Cd praćena cijelim nizom kaskadnih reakcija u tlu te da je koncentracija Cd u otopini tla rezultat mnogobrojnih, međusobno povezanih, procesa kao što su: oksidacija-redukcija, precipitacija-otapanje, adsorpcija-desorpcija te formiranje različitih anorganskih i organskih kompleksa u tlu (Romić, 2012). Cd adsorbiran na mineralne površine u tlu vezan je reverzibilnom adsorpcijom (Cullen i Maldonado, 2013), što ga čini vrlo mobilnim između različitih frakcija u tlu (Kos i sur., 2003). Iako navedeno upućuje na zaključak da se Cd relativno lako može mobilizirati u tlu i manjim promjenama okolišnih uvjeta, s obzirom na sve rezultate dobivene u ovom istraživanju, možemo pretpostaviti da veza između mobilnosti Cd u tlu i njegove biopristupačnosti, nije nužno linearna. Odnosno, rezultati upućuju na zaključak da fizikalno-kemijske značajke tla kontaminiranog Cd mogu utjecati na vrijeme zadržavanja Cd u otopini tla, koje može biti manje ili veće od brzine njegova primanja u korijen. Iz navedenog proizlazi da ukoliko tlo ima veliki sorpcijski kapacitet za Cd, vrijeme zadržavanja Cd u otopini tla pri prelasku s jedne na drugu krutu fazu tla (ukoliko je došlo do njegove mobilizacije u tlu) može biti kraće od brzine njegova primanja u korijen, što bi rezultiralo manjom koncentracijom Cd u biljnom tkivu, odnosno obrnuto. Međutim, i vrijeme zadržavanja Cd u otopini tla s velikim sorpcijskim kapacitetom, ali i brzina njegova primanja iz otopine tla u korijen, ponajviše će ovisiti o kemijskom obliku Cd u otopini tla. Naime, poznato je da se nekompleksirani (slobodni) ion metala u otopini tla smatra najpristupačnijim kemijskim oblikom metala za njegovo primanje u biljku (Ghallab i Usman, 2007). Stoga, povećano primanje Cd u biljku s rastućom ukupnom koncentracijom Cd u tlu (tablica 22, 23 i 24), upućuje na povećanje udjela kemijskog oblika Cd²⁺ u otopini tla.

Međutim, modeliranje udjela različitih kemijskih oblika Cd u otopini tla (%) primjenom programa Visual MINTEQ i modela NICA-Donnan pokazala je da je kontaminacija tla Cd₅ tretmanom rezultirala samo manjim promjenama u udjelu različitih kemijskih oblika Cd u otopini tla (%) u odnosu na otopinu kontrolnog tla (OT₁, NaCl₀, Cd₀) (tablica 19). Naime, Cd u otopini kontrolnog tla većinom se nalazio kao slobodni Cd²⁺ (42% od ukupne koncentracije), što je u suglasnosti s drugim istraživanjima (Bataillard i sur., 2003) te je tek pri Cd₁₀ tretmanu tla utvrđen porast udjela slobodnog Cd²⁺ (do 47% od ukupne koncentracije) (tablica 19). Kako slaba ekstrakcijska sredstva kao što je 0,01 M CaCl₂ ekstrahiraju frakciju metala u tlu koja se smatra dostupnom biljkama za primanje (Ivezić i sur., i navedene reference, 2013),

podaci dobiveni navedenom ekstrakcijom korišteni su za modeliranje udjela različitih kemijskih oblika Cd u otopini tla (%) primjenom programa Visual MINTEQ (tablica 19). Iz navedenog proizlazi da ukoliko je i došlo do trenutalnog povećanja koncentracije Cd^{2+} pri Cd_5 tretmanu kontaminacije tla Cd, to ne bi bilo vidljivo iz rezultata dobivenih navedenim modeliranjem. No, uzevši u obzir oba tretmana kontaminacije tla Cd (Cd_5 i Cd_{10}), modeliranje udjela različitih kemijskih oblika Cd u otopini tla (%) ipak upućuje na zaključak da, ukoliko ostali okolišni parametri nisu promijenjeni, povećanje ukupne koncentracije Cd u tlu će rezultirati povećanjem udjela (%) slobodnog Cd^{2+} u otopini tla (tablica 19).

Kada uzmemo u obzir sve navedene rezultate, možemo ustvrditi da je kontaminacija tla Cd rezultirala povećanjem njegove ukupne koncentracije u tlu (tablica 17), ali i njegove pristupačnosti biljkama boba (tablica 22, 23 i 24). Iako postoji mogućnost da je tlo upotrijebljeno u pokusu bilo u mogućnosti zadržati većinu Cd na svom adsorpcijskom kompleksu, umanjujući na taj način učinak Cd_5 kontaminacije na koncentraciju Cd u CaCl_2 ekstraktu tla (slika 13), to se ipak nije u dovoljnoj mjeri odrazilo i na njegovu biopristupačnost u tlu (tablica 22, 23 i 24). Iz navedenog proizlazi da je vrijeme zadržavanja Cd^{2+} u otopini tla pri prelasku s jedne na drugu krutu fazu tla, bilo dovoljno da bi bio primljen u korijen boba, odnosno da je brzina primanja Cd^{2+} iz otopine tla u korijen biljke bila veća od brzine njegove ponovne adsorpcije na krutu fazu tla, što je rezultiralo povećanom koncentracijom Cd u biljnom tkivu proporcionalno tretmanima kontaminacije tla Cd (tablica 22, 23 i 24).

Dodatno, kontaminacija tla Cd (Cd_5 i Cd_{10}) uzrokovala je smanjenje koncentracije Zn u sjemenu boba (tablica 24). Nespecifična propusnost stanica korijena obično je objašnjenje inhibicije primanja Zn u prisutnosti povećanih koncentracija Cd u tlu, vjerojatno zbog njihove kompeticije za proteinske transportere na plazmatskoj membrani korijena, ili zbog interferencije Cd s ekspresijom gena koji su zaduženi za regulaciju proteinskih transportera (Andersen i Küpper, 2013). S obzirom na to da je Cd^{2+} kemijski sličan Zn^{2+} , rezultati upućuju na zaključak da Cd može konkurirati Zn za mjesto na proteinskim transporterima plazmatske membrane korijena boba. Također, povećana ukupna koncentracija Cd u tlu je uzrokovala smanjenje koncentracije Ca u listu (tablica 22) i mahuni (tablica 23) boba. Ca-Cd kompeticija za transportne kanale kod ulaska hraniva u ksilem biljke već je sugerirana u prijašnjim (Vondráčková i sur., 2014), a potvrđena i ovim istraživanjem. Nadalje, s povećanjem ukupne koncentracije Cd u tlu utvrđeno je i povećanje koncentracije S u listu boba (tablica 22). Poznato je da Cd ima veliki afinitet prema tiolnim skupinama (SH) u biljnim enzimima i drugim proteinima te postoji mogućnost da obrambeni mehanizam biljke protiv toksičnog učinka povećane koncentracije Cd u okolnom mediju uključuje i povećano primanje S iz otopine tla (Gill i Tuteja, 2011; Andersen i Küpper, 2013). Iako je u ovom istraživanju

potvrđena povećana koncentracija S u listu boba s kontaminacijom tla Cd (Cd_5 i Cd_{10}) (tablica 22), samo iz elementarnog sastava lista ne možemo sa sigurnošću potvrditi prethodno navedena istraživanja, kao niti da je učinjena kontaminacija tla Cd izazvala aktivaciju adaptacijskih mehanizama biljaka boba. Ipak, s obzirom na prethodno navedene rezultate, kao i činjenicu da su sve biljke boba korištene u pokusu bile sposobne završiti svoj životni ciklus, odnosno producirati mahune i sjeme, navedena mogućnost ipak postoji i trebala bi se dalje istražiti u budućim istraživanjima.

Na sličan zaključak upućuju i rezultati mjerenja fotosintetskih pokazatelja lista boba koji iako su pokazali mogući toksični učinak kontaminacije tla Cd na molekule klorofila jer je indeks sadržaja klorofila (CCI) smanjen za 4% pri Cd_{10} kontaminaciji tla (slika 14 e), navedeni se učinak nije odrazio na intenzitet fotosinteze (A) (slika 14 d). Poznato je da povećane koncentracije Cd u biljnom tkivu mogu smanjiti aktivnost fotosintetskih enzima te smetnje u fotosintetskom transportnom lancu elektrona, rezultirajući smanjenom sintezom (a time i smanjenim CCI) molekula klorofila u listu te da Cd može zamijeniti dva esencijalna iona - Ca^{2+} i Mn^{2+} , prisutna u reakcijskom centru fotosustava II (*Photosystem* - PS II) (Hossain i sur., 2014). U ovom istraživanju je uz smanjenje CCI u listu boba s kontaminacijom tla Cd (slika 14 e) utvrđeno i smanjenje koncentracije Ca u listu boba (tablica 22), što ukazuje na mogućnost da je povećana koncentracija Cd mogla uzrokovati smetnje u funkcioniranju fotosustava II. Ipak, navedeni učinak se nije odrazio na intenzitet fotosinteze (A) u listu boba (slika 14 d), upućujući na mogućnost da su biljke boba mogle aktivirati određene strukturalne i/ili funkcionalne modifikacije potrebne za održanje intenziteta fotosinteze unatoč smanjenju CCI uzrokovanim kontaminacijom tla Cd.

Kako se enzimatska aktivnost u tlu često koristi kao biološki pokazatelj negativnog utjecaja onečišćenja na kvalitetu tala (Das i Varma, 2011), kao dodatni pokazatelj učinka kontaminacije tla Cd (Cd_5 i Cd_{10}) na organizme u tlu, procijenjeno je i djelovanje kontaminacije tla Cd na DHA u tlu (tablica 20). Iako je poznato da povećane koncentracije metala u tlu mogu negativno utjecati na DHA (Wyszkowska i Wyszkowski, 2003), nije pronađen značajan utjecaj povećane ukupne koncentracije Cd u tlu na DHA u tlu (tablica 20). Wolińska i Stępniewska (2012) su u svojim istraživanjima utjecaja koncentracija Cd u tlu na DHA pronašle da je koncentracija Cd od 2 mg kg^{-1} zapravo imala stimulativan učinak na DHA u tlu, dok je koncentracija Cd od 20 mg kg^{-1} imala jak inhibitoran učinak na DHA. U ovom istraživanju nije utvrđen ni stimulativni, niti inhibitorni učinak ispitivanih koncentracija Cd u tlu (Cd_5 i Cd_{10}) na DHA u tlu, odnosno ispitivane koncentracije Cd nisu predstavljale ni pozitivnu niti negativnu granicu koncentracije Cd u tlu na DHA. Međutim, iako nije potvrđen učinak ukupne koncentracije Cd na DHA u tlu (tablica 20), pronađena je značajna ($P < 0,01$)

negativna korelacija između DHA u tlu i (na osnovi njihova udjela u otopini tla (%)) procijenjenog programom Visual MINTEQ) izračunate koncentracije Cd kompleksiranog s kloridima u otopini tla (CdCl_n^{2-n}), s korelacijskim koeficijentom $r=-0,514$ (tablica 21). Postojanje navedene negativne korelacije upućuje na mogućnost da CdCl_n^{2-n} kemijski oblici Cd u otopini tla imaju jači inhibitorski učinak od drugih kemijskih oblika Cd u otopini tla na DHA u tlu. Ovakav zaključak potvrđuje i činjenica da iako povećana ukupna koncentracija Cd u tlu nije imala učinka na DHA, interakcija između $\text{NaCl} \cdot \text{Cd}$ ipak je bila značajna ($P<0,05$) za DHA u tlu (tablica 20).

5.2.2. Modifikacija biopristupačnosti kadmija biljci boba (*Vicia faba* L.) pod utjecajem organske tvari u tlu

Dodatak OT u varijanti OT₂ rezultirao je malim, ali statistički značajnim smanjenjem pH tla (tablica 17), upućujući na zaključak da su H^+ razgradnjom OT otpušteni u otopinu tla. Iako dodatak OT u varijanti OT₂ nije utjecao na ukupnu koncentraciju Cd u tlu (tablica 17), uzrokovao je smanjenje koncentracije Cd u CaCl_2 ekstraktu tla (slika 13). Poznato je da ukupna koncentracija nije dobar pokazatelj biopristupačnosti metala u tlu (Reichman, 2002) te stoga rezultati CaCl_2 ekstrakcije tla upućuju na zaključak da je biopristupačnost Cd u tlu smanjena dodatkom OT, što je u suglasnosti s prethodnim istraživanjima (Ciadamidaro i sur., 2015).

Modeliranje udjela različitih kemijskih oblika Cd u otopini tla (%) u odnosu samo na povećan udio OT (usporedba $\text{Cd}_0\text{-NaCl}_0\text{-OT}_1$ i $\text{Cd}_0\text{-NaCl}_0\text{-OT}_2$ varijanti pokusa) pokazuje da je povećani DOC, koji je u modelu dodijeljen povećanom udjelu OT (OT₂), uzrokovao porast u udjelu Cd kompleksa s huminskim kiselinama (i do 60% od ukupne koncentracije), i to pretežno na račun udjela Cd^{2+} u otopini tla (tablica 19). Također, treba uzeti u obzir da se pH tla u ovom istraživanju kretao u rasponu od 7,6-7,7 (tablica 17) te je poznato da kako pH tla raste iznad neutralnog pH, sorpcija DOC-a u tlu postaje slabija, a time raste mogućnost stvaranja DOC-kation kompleksa u otopini tla (Römkens i sur., 1996). Dakle, rezultati upućuju na zaključak da povećan udio OT, posljedičnim povećanjem koncentracije DOC-a u otopini tla, smanjuje aktivnost slobodnog Cd^{2+} u otopini tla, a time i njegovo primanje u korijen.

Prethodno navedeni zaključak potvrđuje i činjenica da je koncentracija Cd u tkivu boba smanjena dodatkom OT u varijanti OT₂ (koncentracija Cd u listu boba smanjena je za 28 %, u mahuni za 40 % te u sjemenu za 20 %; tablica 22, 23 i 24). Smanjeno primanje Cd u biljku iz tla koje sadrži veliki udio OT također je potvrđeno i za druge poljoprivredne kulture te

objašnjeno redistribucijom Cd s pristupačnih frakcija u tlu (vodotopljiva frakcija i lako zamjenjiva frakcija) na manje pristupačnu organsku frakciju Cd u tlu (Ondrašek i sur., 2009; Pinto i sur., 2004; Shuman i sur., 2002).

Dodatak OT u varijanti OT₂ je, kao i u pokusu s kontaminacijom tla Cu, statistički značajno povećalo DHA (za 30 %) (tablica 20), što je objašnjeno u Poglavlju 5.1.2.

5.2.3. Modifikacija biopristupačnosti kadmija biljci boba (*Vicia faba* L.) pod utjecajem saliniteta tla

Primjena NaCl statistički je značajno utjecala na ukupnu koncentraciju Cd u tlu, ali bez očitog trenda u odnosu na tretmane (NaCl₅₀ i NaCl₁₀₀) (tablica 17). U isto vrijeme, utvrđen je i značajan utjecaj primjene NaCl na koncentraciju Cd u CaCl₂ ekstraktu tla, s najvišom koncentracijom Cd utvrđenom u CaCl₂ ekstraktu kontrolnog tla (NaCl₀ - bez zaslanjivanja) (slika 13). S obzirom na to da je najniža ukupna koncentracija Cd u tlu utvrđena u kontrolnom tlu (NaCl₀) (tablica 17), rezultati dobiveni CaCl₂ ekstrakcijom (slika 13) zapravo potvrđuju da je najveća pristupačnost Cd bila u tlu kojemu nije povećan stupanj zaslanjenosti (NaCl₀). Isto tako, nije utvrđena značajna razlika između koncentracija Cd u CaCl₂ ekstraktu tla između primijenjenih tretmana zaslanjivanja (NaCl₅₀ i NaCl₁₀₀) (slika 13).

Modeliranje udjela različitih kemijskih oblika Cd u otopini tla (%) u odnosu samo na povećan stupanj zaslanjenosti tla (usporedba Cd₀-NaCl₀-OT₁, Cd₀-NaCl₅-OT₁ i Cd₀-NaCl₁₀-OT₁ varijanti pokusa) pokazalo je da se Cd u otopini zaslanjenih tala većinom nalazi kao CdCl_n²⁻ⁿ kompleks (CdCl⁺ i CdCl₂: 62-72% od ukupne koncentracije) te da je, u odnosu na tla koja nisu zaslanjena, smanjen udio (%) svih ostalih kemijskih oblika Cd u otopini tla (tablica 19). Poznato je da će u otopinama tala koje sadrže velike koncentracije Cl⁻, Cd primarno biti kompleksiran s kloridima (Adriano, 2001), pri čemu je dominantni kemijski oblik CdCl⁺, dok udio CdCl₂ raste s porastom stupnja zaslanjenosti tla, odnosno s porastom koncentracije klorida u otopini tla (tablica 18). Iz rezultata proizlazi da će povećanje stupnja zaslanjenosti tla i posljedično povećanje koncentracije klorida u otopini tla, formiranjem CdCl_n²⁻ⁿ kompleksa, smanjiti koncentraciju slobodnog Cd²⁺, kao i organski kompleksiranog Cd u otopini tla. Smanjenje koncentracije Cd kompleksiranog s huminskim kiselinama s porastom koncentracije drugih iona u otopini tla u suglasnosti je s istraživanjem koje su proveli Abasiyan i Tofighi (2013) te je poznato da povećane koncentracije Na⁺ u otopini tla mogu konkurirati metalnim kationima za negativno nabijene funkcionalne skupine na huminskim kiselinama (Ondrašek i sur., 2012). Dakle, ovo istraživanje potvrđuje da povećana (NaCl)

zaslanjenost tla utječe na specijaciju Cd u otopini tla povećanjem udjela (%) CdCl_n^{2-n} kompleksa, a prvenstveno kemijskog oblika CdCl^+ . U CdCl^+ obliku Cd je slabije vezan za čestice tla (nego Cd^{2+}) te uz činjenicu da su kloridi izrazito mobilni u tlu, povećanjem stupnja (NaCl) zaslanjenosti tla očekuje se i povećana mobilnost Cd u tlu, a time i njegova povećana biopristupačnost. Međutim, rezultati dobiveni CaCl_2 ekstrakcijom (slika 13) pokazuju da je najveća pristupačnost Cd zapravo bila u tlu kojemu nije povećan stupanj zaslanjenosti (NaCl_0). Iz navedenih rezultata proizlazi da povećana mobilnost Cd u tlu ne mora uvijek rezultirati i njegovom povećanom biopristupačnošću. Naime, ako uzmemo u obzir da je tlo upotrijebljeno u pokusu imalo veliki adsorpcijski kapacitet za Cd (tablica 7), moguće je da su kloridi pri istraživanim koncentracijama NaCl (NaCl_{50} i NaCl_{100}) služili samo kao nosač za Cd pri njegovu prelasku s jedne krute faze tla na drugu. Također, koncentracija Cl^- u saturacijskom vodnom ekstraktu tla smanjena je s kontaminacijom tla Cd u odnosu na kontrolno tlo, bez razlike između tretmana (Cd_5 i Cd_{10}) (tablica 18), upućujući da je kontaminacija tla Cd mogla povećati adsorpciju Cl^- u tlu. Spomenuti rezultati zajedno s rezultatima modeliranja udjela različitih kemijskih oblika Cd u otopini tla koje je pokazalo da se Cd u otopini zaslanjenih tala većinom nalazi kao CdCl_n^{2-n} kompleks (tablica 19), upućuju na mogućnost da je Cd i u obliku klorokompleksa mogao biti zadržan na adsorpcijskom kompleksu tla. Iz navedenog proizlazi da iako bi povećani stupanj (NaCl) zaslanjenosti tla inicijalno uzrokovao povećanu mobilnost Cd u tlu, ukoliko to tlo ima veliki adsorpcijski kapacitet, može rezultirati samo redistribucijom Cd unutar krute faze tla, a ne nužno i njegovom povećanom biopristupačnošću u tlu. Ipak, iz navedenog također proizlazi da bi daljnje povećanje stupnja (NaCl) zaslanjenosti tla ($>100 \text{ mM NaCl}$) moglo dovesti i do povećane biopristupačnosti Cd u tlu, nakon što bi adsorpcijski kapacitet tla za Cd bio premašen. Drugim riječima, djelovanje povećane NaCl zaslanjenosti na biopristupačnost Cd u tlu ovisit će o stupnju zaslanjenosti tla, a koliki stupanj zaslanjenosti tla će uzrokovati povećanu biopristupačnost Cd u tlu bit će uvjetovano fizikalno-kemijskim značajkama tla.

Prethodno navedenu mogućnost potvrđuju i koncentracije Cd u listu boba jer je najviša koncentracija Cd utvrđena u listu biljaka uzgojenim u tlu navodnjavanim kontrolnom otopinom (NaCl_0), dok je primjena NaCl značajno smanjila koncentraciju Cd u listu boba, no bez razlike između tretmana zaslanjivanja (NaCl_{50} i NaCl_{100}) (tablica 22). Međutim, primjenom NaCl smanjena je i suha tvar lista boba (tablica 22) što upućuje na moguću inhibiciju translokacije elemenata u listove biljke zbog smanjenog transpiracijskog toka (slika 14c). Ipak, suha tvar lista i transpiracija smanjene su proporcionalno NaCl tretmanima (tablica 22, slika 14c), dok je koncentracija Cd u listu boba primjenom NaCl smanjena samo u odnosu na kontrolne biljke, bez razlike između tretmana (tablica 22), pokazujući isti trend kao i podaci dobiveni CaCl_2 ekstrakcijom (slika 13). Stoga rezultati ipak upućuju na zaključak da je

primjena NaCl mogla smanjiti biopristupačnost Cd u tlu. Ako povežemo ove rezultate s prethodnom pretpostavkom da su kloridi pri istraživanim koncentracijama NaCl (NaCl_{50} i NaCl_{100}) služili samo kao nosač za Cd pri njegovu prelasku s jedne krute faze tla na drugu, isti mehanizam čini se kao najvjerojatnije objašnjenje. Naime, iako se CdCl_n^{2-n} kompleksi smatraju fitopristupačnim oblicima Cd u tlu, njihovo je primanje u korijena sporije od primanja Cd^{2+} jer Cd koji potječe iz CdCl_n^{2-n} kompleksa može ući u stanice korijena ili izravno kao CdCl_n^{2-n} kompleks, i/ili disocirajući iz CdCl_n^{2-n} kompleksa pri kontaktu s korijenom, ulazeći u stanice korijena kao Cd^{2+} (Crea i sur., 2013). Iz navedenog proizlazi da je vrijeme zadržavanja Cd u otopini tla u CdCl_n^{2-n} obliku pri prelasku s jedne na drugu krutu fazu tla bilo kraće od vremena potrebnog da bi ga korijen boba primio kao CdCl_n^{2-n} , odnosno da je brzina primanja CdCl_n^{2-n} iz otopine tla u korijen biljaka bila manja od brzine njegove ponovne adsorpcije na krutu fazu tla, što je moglo rezultirati smanjenom koncentracijom Cd u listu boba (tablica 22) primjenom NaCl. Slične rezultate dobili su i Lefèvre i sur. (2008), koji su pronašli da je povećana NaCl i KCl zaslanjenost tala smanjila akumulaciju Cd u korijenu i nadzemnim organima halofitne biljne vrste *Atriplex halimus*. Slično, Mühling i Läuchli (2003) su s povećanjem stupnja zaslanjenosti tla pronašli značajno povećanje koncentracije Cd u nadzemnim biljnim organima samo kod genotipa pšenice koji je osjetljiv na povećane koncentracije soli u rizosferi, dok su Mei i sur. (2014) u svojim istraživanjima sugerirali da kompeticija između Na i Cd za proteinske transportere na plazmatskoj membrani korijena biljke može smanjiti primanje Cd u biljku. Dodatno, primjena NaCl nije imala statistički značajan utjecaj na koncentraciju Cd u mahuni (tablica 23) niti sjemenu (tablica 24) boba, upućujući na mogućnost da povećana koncentracija NaCl u tlu nema utjecaja na transport Cd floemom unutar biljaka boba, odnosno da nije utjecala na mobilnost Cd od listova prema plodovima biljke.

Također, primjena NaCl značajno je smanjila DHA u tlu (za 29 % pri NaCl_{100} tretmanu; tablica 20), što je potvrdilo rezultate navedenog utjecaja koji su dobiveni u pokusu s kontaminacijom tla Cu (tablica 11), gdje je navedeni utjecaj i detaljnije objašnjen (Poglavlje 5.1.3.).

6. ZAKLJUČCI

1. Udio OT je uz pH tla najznačajniji je faktor koji utječe na mobilnost i biopristupačnost Cu u tlu. Dodatak OT u varijanti OT₂ smanjio je biopristupačnost Cu procesima sorpcije i kompleksacije s OT (ukupna koncentracija Cu u tlu povećana je za 5 %). Cu je u otopini tla (čiji je pH približno neutralan do slabo lužnat) pretežno prisutan kao Cu-DOC kompleks, dok udio drugih kemijskih oblika Cu u otopini tla raste samo u slučaju povećane ukupne koncentracije Cu u tlu s manjim udjelom OT. Fitopristupačnost Cu također može biti smanjena povećanjem udjela OT u tlu (koncentracija Cu u mahuni boba smanjena je za 14 %), međutim navedeni utjecaj može biti modificiran biljnim regulatornim mehanizmima.
2. Utvrđena je mogućnost smanjene mobilnosti Cu u zaslanjenim tlima i/ili njegovo smanjeno primanje u biljku iz zaslanjene rizosfere. Rezultati upućuju na zaključak da povećan stupanj zaslanjenosti tala može izravno i/ili neizravno utjecati i na biopristupačnost Cu u tlu: izravno smanjenjem mobilnosti Cu u tlu zbog povećanja njegove adsorpcije na OT u tlu te neizravno smanjenjem njegova primanja iz zaslanjene rizosfere u korijen.
3. Iako i manje promjene okolišnih uvjeta mogu rezultirati mobilizacijom Cd u tlu, rezultati upućuju na zaključak da veza između mobilnosti Cd u tlu i njegove biopristupačnosti, nije nužno linearna: fizikalno-kemijske značajke tla mogu utjecati na vrijeme zadržavanja Cd u otopini tla, koje može biti manje ili veće od brzine njegova primanja u korijen. Ukoliko tlo ima veliki sorpcijski kapacitet za Cd, vrijeme zadržavanja Cd u otopini tla pri prelasku s jedne na drugu krutu fazu tla može biti kraće ili duže od brzine njegova primanja u korijen, ovisno o kemijskom obliku Cd u otopini tla. Kontaminacija Cd tla s velikim adsorpcijskim kapacitetom za Cd ipak dovodi do periodičkog povećanja udjela Cd²⁺ u otopini tla, čija je brzina primanja u korijen biljke veća od brzine njegove ponovne adsorpcije na krutu fazu tla, što može rezultirati povećanom koncentracijom Cd u biljnom tkivu.
4. Dodatak OT u varijanti OT₂ i posljedično povećanje koncentracije DOC-a u otopini tla smanjuje aktivnost slobodnog Cd²⁺, a time i njegovo primanje u korijen. Ovaj zaključak potvrđuje i činjenica da je koncentracija Cd u tkivu boba smanjena povećanjem udjela OT u tlu (koncentracija Cd u listu boba smanjena je za 28 %, u mahuni za 40 % te u sjemenu za 20 %).

5. Primjena NaCl značajno je utjecala na ukupnu koncentraciju Cd u tlu, ali rezultati upućuju na zaključak da je najveća pristupačnost Cd zapravo bila u tlu kojemu nije povećan stupanj zaslanjenosti. Naime, iako povećana (NaCl) zaslanjenost tla povećava mobilnost Cd u tlu stvaranjem CdCl_n^{2-n} kompleksa u otopini tla, povećana mobilnost Cd u tlu nije rezultirala i njegovom povećanom pristupačnošću biljkama boba. Iz navedenog proizlazi da su kloridi pri istraživanim koncentracijama NaCl (50 i 100 mM) služili samo kao nosač za Cd pri njegovu prelasku s jedne krute faze tla na drugu, upućujući na zaključak da, ukoliko tlo ima veliki adsorpcijski kapacitet za Cd, povećana (NaCl) zaslanjenost tla može rezultirati samo njegovom redistribucijom unutar krute faze tla, ali ne nužno i povećanom biopristupačnošću. Dakle, rezultati upućuju na zaključak da će djelovanje povećane NaCl zaslanjenosti na biopristupačnost Cd u tlu ovisiti o stupnju zaslanjenosti tla, a koliki stupanj zaslanjenosti tla će uzrokovati povećanu biopristupačnost Cd bit će uvjetovano fizikalno-kemijskim značajkama tla. Nadalje, iako se CdCl_n^{2-n} kompleksi smatraju fitopristupačnim oblicima Cd u tlu, njihovo je primanje u korijen sporije od primanja Cd^{2+} što je moglo rezultirati smanjenom koncentracijom Cd u listu boba primjenom NaCl.
6. Kontaminacija tla Cu i Cd nije utjecala na mjerene fotosintetske pokazatelje lista boba, osim na CCI koji je smanjen za 4 % pri Cd_{10} tretmanu, upućujući na zaključak da nije došlo do smanjenja produktivnost biljaka boba. Ipak, rezultati upućuju i na mogući toksični učinak kontaminacije tla Cd na molekule klorofila, ali i da su biljke boba mogle aktivirati određene strukturalne i/ili funkcionalne modifikacije u uvjetima kontaminacije tla Cd, potrebne za održanje intenziteta fotosinteze unatoč smanjenju CCI.
7. Dodatak OT u varijanti OT_2 je povećao (za 30-65 %), a NaCl salinitet smanjio (za 28-29 % pri NaCl_{100} tretmanu) dehidrogenaznu aktivnost (DHA) u tlu. Kontaminacija tla Cu smanjila je DHA za 50 % pri Cu_{500} tretmanu. Rezultati upućuju na sličan inhibitorni učinak najznačajnijih kemijskih oblika Cu u otopini tla na DHA u tlu, povezujući negativan učinak kontaminacije tla Cu na DHA s biopristupačnošću Cu u tlu općenito. Rezultati upućuju i na mogućnost da DHA može utjecati na biopristupačnost Cu u tlu tako da utječe na stvaranje metal-DOM kompleksa u otopini tla. Kontaminacija tla Cd nije utjecala na DHA, ali je pronađena značajna negativna korelacija između DHA i kompleksa Cd i klorida u otopini tla, upućujući na mogućnost da CdCl_n^{2-n} kemijski oblici Cd imaju izraženiji inhibitorni učinak na DHA u tlu.

8. Daljnja istraživanja trebala bi biti usmjerena na stehiometrijsko/matematičko definiranje najvažnijih mehanizama koji kontroliraju mobilnost i biopristupačnost Cu i Cd u tlu (sorpcija na čvrstu tvar u tlu, kompleksacija i transformacije u otopini tla), u svrhu unapređenja i korištenja računalnih modela za predviđanje biopristupačnosti Cu i Cd u tlima. Navedena bi se istraživanja mogla pokazati korisnim alatom u održivom gospodarenju tlima kontaminiranim Cu i Cd, procjeni i predviđanju njihove potencijalne toksičnosti u okolišu i donošenju preporuka za provođenje popravnih mjera kako bi se smanjila fitopristupačnost Cu i Cd u poljoprivrednim tlima.

7. LITERATURA

Abasiyan S. M. A., Tofighi H. (2013). Cadmium adsorption by a humic acid. In: Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment (J Xu et al., eds), Zhejiang University Press and Springer Science Business Media Dordrecht.

Abdelhamid M. T., Shokr M. M. B., Bekheta M. A. (2010). Growth, root characteristics, and leaf nutrients accumulation of four faba bean (*Vicia faba* L.) cultivars differing in their broomrape tolerance and the soil properties in relation to salinity. *Commun Soil Sci Plant Anal* 41(22): 2713-2728.

Abdul Qados A. M. S. (2011). Effect of salt stress on plant and metabolism of bean plant *Vicia faba* (L.). *J Saudi Soc Agric Sci* 10: 7-15.

Acosta J., Faz A., Martinez-Martinez S., Zornoza R., Carmona D., Kabas S. (2011). Multivariate statistical and GIS-based approach to evaluate heavy metals behaviour in mine sites for future reclamation. *J Geochem Explor* 109(1-3): 8-17.

Adriano D. C. (2001). Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2nd Edition. Springer-Verlag, New York.

Adriano D. C., Wenzel W., Vangronsveld J., Bolan N. S. (2004). Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122(2-4): 121-142.

Ait Ali N., Pilar Bernal M., Ater M. (2002). Tolerance and bioaccumulation of copper in *Phragmites australis* and *Zea mays*. *Plant Soil* 239: 103-111.

Akbar Boojar M. M., Goodarzi F. (2007). The copper tolerance strategies and the role of antioxidative enzymes in three plant species grown on copper mine. *Chemosphere* 67: 2138-2147.

Alaoui-Sossé B., Genet P., Vinit-Dunand F., Toussaint M.-L., Epron D., Badot P.-M. (2004). Effect of copper on growth in cucumber plants (*Cucumis sativus*) and its relationships with carbohydrate accumulation and changes in ion contents. *Plant Sci* 166: 1213-1218.

Allen H. E., Janssen C. R. (2006). Incorporating bioavailability into criteria for metals. In: *Nato Science Series IV: Earth and Environmental Sciences: Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation* (I Twardowska, H E Allen, M M Häggblom, S Stefaniak, eds), Springer, Netherlands, 3-23.

- Alloway B. J. (1990). Soil processes and the behaviour of metals. In: Heavy metals in soils (B J Alloway, ed), John Wiley and Sons, Inc. New York, 7-27.
- Alrumman S. A., Standing D. B., Paton G. I. (2015). Effects of hydrocarbon contamination on soil microbial community and enzyme activity. J King Saud Univ - Sci 27: 31-41.
- Andersen E., Küpper H. (2013). Cadmium Toxicity in Plants. In: Cadmium: From Toxicity to Essentiality, Metal Ions in Life Sciences (A Sigel, H Sigel, R K O. Sigel, eds), Springer Science Business Media Dordrecht, 11: 31-62.
- Arduini I., Godbold D. L., Onnis A. (1995). Influence of copper on root growth and morphology of *Pinus pinea* L. and *Pinus pinaster* Ait. Seedlings. Tree Physiol 15: 411-415.
- Ashraf M., Bashir A. (2003). Salt stress induced changes in some organic metabolites and ionic relations in nodules and other plant parts of two crop legumes differing in salt tolerance. Flora 198: 486-498.
- Azooz M. M., Alzahrani A. M., Youssef M. M. (2013). The potential role of seed priming with ascorbic acid and nicotinamide and their interactions to enhance salt tolerance in broad bean (*Vicia faba* L.). Aust J of Crop Sci 7(13): 2091-2100.
- Baker A. J. M. (1981). Accumulators and excluders - strategies in the response of plants to heavy metals. J Plant Nutr 3: 643-654.
- Bakić H. (2014). Stabiliziranje organskog ugljika i retencija metala organo-mineralnim kompleksiranjem u tlima krških polja. Doktorska disertacija, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
- Baldock J. A., Nelson P. N. (2000). Soil organic matter. In: Handbook of soil science (M E Sumner, ed), Boca Raton, FL: CRC.
- Bataillard P., Cambier P., Picot C. (2003). Short-term transformations of lead and cadmium compounds in soil after contamination. Eur J Soil Sci 54: 365-376.
- Batra L., Manna M. C. (1997). Dehydrogenase activity and microbial biomass carbon in salt-affected soils of semiarid and arid regions. Arid Soil Res Rehab 11(3): 295-303.
- Bi R., Lu Q., Yu W., Yuan Y., Zhou S. (2013). Electron transfer capacity of soil dissolved organic matter and its potential impact on soil respiration. J Soil Sediment 13: 1553-1560.
- Bohn H. L., McNeal B. L., O'Connor G. A. (2001). Soil chemistry, 3rd Edition, John Wiley & Sons Inc., New York.

Boudescque S., Guillon E., Aplincourt M., Marceau E., Stievano L. (2007). Sorption of Cu(II) onto vineyard soils: macroscopic and spectroscopic investigations. *J Colloid Interf Sci* 307: 40-49.

Bowen J. E. (1969). Absorption of copper, zinc, and manganese by sugarcane leaf tissue. *Plant Physiol* 44: 255-261.

Brady N. C. (1990). *The Nature and Properties of Soils*. 10th Edition, MacMillan Publishing Company, New York.

Brun L. A., Maillet J., Richarte J., Herrmann P., Remy J. C. (1998). Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environ Pollut* 102(2-3): 151-161.

Cao X., Liang Y., Zhao L., Le H. (2013). Mobility of Pb, Cu, and Zn in the phosphorus-amended contaminated soils under simulated landfill and rainfall conditions. *Environ Sci Pollut Res* 20(9): 5913-5921.

Carillo P., Annunziata M. G., Pontecorvo G., Fuggi A., Woodrow P. (2011). Salinity stress and salt tolerance. In: *Abiotic stress in plants - Mechanisms and adaptations* (A Shanker, ed), InTech, 21-38.

Cattani I., Fragoulis G., Boccelli R., Capri E. (2006). Copper bioavailability in the rhizosphere of maize (*Zea mays* L.) grown in two Italian soils. *Chemosphere* 64: 1972-1979.

Chantigny M. H. (2003). Dissolved and water-extractable organic matter in soils: A review on the influence of land use and management practices. *Geoderma* 113: 357-380.

Chaperon S., Sauvé S. (2008). Toxicity interactions of cadmium, copper, and lead on soil urease and dehydrogenase activity in relation to chemical speciation. *Ecotox Environ Safe* 70: 1-9.

Cha-um S., Kirdmanee C. (2011). Remediation of salt-affected soil by the addition of organic matter - an investigation into improving glutinous rice productivity. *Sci Agric* 68(4): 406-410.

Chen L.-M., Lin C. C., Kao C. H. (2000). Copper toxicity in rice seedlings: changes in antioxidative enzyme activities, H₂O₂ level, and cell wall peroxidase activity in roots. *Bot Bull Acad Sinica* 41(2): 99-10.

- Chinnusamy V., Zhu J., Zhu J.-K. (2006). Salt stress signaling and mechanisms of plant salt tolerance. In: Genetic engineering, Principles and methods (J K Setlow, ed), Springer Science Business Media Inc., USA, 27: 141-177.
- Chiu C.-Y., Hsiu F.-S., Chen S.-S., Chou C.-H. (1995). Reduced toxicity of Cu and Zn to mangrove seedlings (*Kandelia candel* (L.) Druce) in saline environments. Bot Bull Acad Sinica 36: 19-24.
- Ciadamidaro L., Puschenreiter M., Santner J., Wenzel W., Madejón P., Madejón E. (2015). Assessment of trace element phytoavailability in compost amended soils using different methodologies. J Soil Sediment, DOI 10.1007/s11368-015-1283-3.
- Clemens S. (2006). Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. Biochimie 88(11): 1707-1719.
- Crea F., Foti C., Milea D., Sammartano S. (2013). Speciation of cadmium in the environment. In: Cadmium: From Toxicity to Essentiality, Metal Ions in Life Sciences (A Sigel, H Sigel, R K O Sigel, eds), Springer Science Business Media Dordrecht, 11: 63-83.
- Cullen J. T., Maldonado M. T. (2013). Biogeochemistry of cadmium and its release to the environment. In: Cadmium: From Toxicity to Essentiality, Metal Ions in Life Sciences (A Sigel, H Sigel, R K O Sigel, eds), Springer Science Business Media Dordrecht, 11: 31-62.
- Das S. K., Varma A. (2011). Role of enzymes in maintaining soil health. In: Soil Enzymology, Soil Biology (G Shukla, A Varma, eds), Springer-Verlag, 22: 25-42.
- De Pascale S., Martino A., Raimondi G., Maggio A. (2007). Comparative analysis of water and salt stress-induced modifications of quality parameters in cherry tomato. J Hortic Sci Biotech 82: 283-289.
- de Vos C. H., Vonk M. J., Vooijs R., Schat H. (1991). Glutathione depletion due to copper-induced phytochelatin synthesis causes oxidative stress in *Silene cucubalus*. Plant Physiol 98: 853-858.
- Debez A., Taamalli W., Saadaoui D., Ouerghi Z., Zarrouk M., Huchzermeyer B., Abdelly C. (2006). Salt effect on growth, photosynthesis, seed yield and oil composition of the potential crop halophyte *Cakile maritime*. In: Biosaline agriculture and salinity tolerance in plants (M Öztürk, Y Waisel, M A Khan, G Görk, eds), Birkhäuser Verlag, Switzerland, 55-63.

Degryse F., Smolders E., Parker D. R. (2009). Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications - a review. J Soil Sci 60: 590-612.

Doncheva S., Stoyanova Z. (2007). Plant response to copper and zinc hydroxidesulphate and hydroxidecarbonate used as an alternative copper and zinc sources in mineral nutrition, Rom Agric Res 7-8: 15-23.

Dong J., Wu F., Zhang G. (2005). Effect of cadmium on growth and photosynthesis of tomato seedlings. J Zhejiang Univ Sci 6B (10): 974-980.

Dudley L. M. (1994). Salinity in the soil environment. In: Handbook of Plant and Crop Stress (M Pessarakli, ed), Marcel Dekker Inc., New York, 13-30.

Ehlken S., Kirchner G. (2002). Environmental processes affecting plant root uptake of radioactive trace elements and variability of transfer factor data: a review. J Environ Radioactiv 58: 97-112.

Emamverdian A., Ding Y., Mokhberdoran F., Xie Y. (2015). Heavy metal stress and some mechanisms of plant defense response. Sci World J, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/756120>.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations (1988). Salt affected soils and their management. FAO, Rome, Soils Bulletin 39.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations (2006). Guidelines for soil description, FAO, Rome, 25-29.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations (2002). Crops and Drops: Making the Best Use of Water for Agriculture. FAO, Rome.

Fargašová A. (2004). Toxicity comparison of some possible toxic metals (Cd, Cu, Pb, Se, Zn) on young seedlings of *Sinapis alba* L. Plant Soil Environ 50(1): 33-38.

Florence T. M. (1982). The speciation of trace elements in waters. Talanta 29(5): 345-364.

Foltête A.-S., Masfaraud J.-F., Féraud J.-F., Cotel S. (2012). Is there a relationship between early genotoxicity and life-history traits in *Vicia faba* exposed to cadmium-spiked soils? Mutat Res - Gen Tox En 747(2): 159-163.

- Gama P. B. S., Inanaga S., Tanaka K., Nakazawa R. (2007). Physiological response of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) seedlings to salinity stress. *Afr J Biotechnol* 6: 79-88.
- Ghallab A., Usman A. R. A. (2007). Effect of sodium chloride-induced salinity on phyto-availability and speciation of Cd in soil solution. *Water Air Soil Poll* 185: 43-51.
- Gill S. S., Tuteja N. (2011). Cadmium stress tolerance in crop plants: Probing the role of sulfur. *Plant Signal Behav* 6 (2): 215-222.
- Glatzel S., Kalbitz K., Dalvac M., Moore T. (2003). Dissolved organic matter properties and their relationship to carbon dioxide efflux from restored peat bogs. *Geoderma* 113: 397-411.
- Gračanin M. (1951). *Sistematika tala. Školska knjiga, Zagreb.*
- Grattan S. R., Grieve C. M. (1999). Salinity-mineral nutrient relations in horticultural crops. *Sci Hortic* 78: 127-157.
- Grčman H., Velikonja-Bolta Š., Vodnik D., Kos B., Leštan D. (2001). EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: metal accumulation, leaching and toxicity. *Plant Soil* 235: 105-114.
- Gustafsson J. P. (2006). Arsenate adsorption to soils: Modelling the competition from humic substances. *Geoderma* 136(1-2): 320-330.
- Haynes R. J. (2005). Labile organic matter fractions as central components of the quality of agricultural soils: An overview. *Adv Agron* 85: 221-268.
- Hochmuth G., Maynard D., Vavrina C., Hanlon E. (1991). Plant tissue analysis and interpretation for vegetable crops in Florida. Special Publication, SS-VEC-42, Gainesville, University Florida.
- Hossain M. A., Hoque M. A., Burrit D. J., Fujita M. (2014). Proline protects plants against abiotic oxidative stress: Biochemical and molecular mechanisms. In: *Oxidative damage to plants - Antioxidant networks and signaling* (P Ahmad, ed), 477-522.
- Houba V. J. G., Temminghoff E. J. M., Gaikhorst G. A., van Vark W. (1999). Soil analysis procedures extraction with 0,01 M CaCl₂. The Netherlands: Wageningen Agricultural University.

Houba V. J. G., Uittenbogaard J., Pellen P. (1996). Wageningen evaluating programmes for analytical laboratories (WEPAL) organization and purpose. *Commun Soil Sci Plan* 27(3-4): 421-431.

HRN ISO 10390:2005 (2005). Kakvoća tla - Određivanje pH-vrijednosti. Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.

HRN ISO 10693:2004 (2004). Kakvoća tla - Određivanje sadržaja karbonata - Volumetrijska metoda. Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.

HRN ISO 11265:2004 (2004). Kakvoća tla - Određivanje specifične električne vodljivosti. Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.

HRN ISO 11277:2004 (2004). Kvaliteta tla - Određivanje raspodjele veličine čestica (mehaničkog sastava) u mineralnom dijelu tla - Metoda prosijavanja i sedimentacije. Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.

HRN ISO 11464:2004 (2004). Kakvoća tla - Priprema uzorka za fizikalno-kemijske analize. Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.

HRN ISO 11466:2004 (2004). Kakvoća tla - Ekstrakcija elemenata topljivih u zlatotopci. Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.

HRN ISO 14235:1998 (1998). Kakvoća tla - Određivanje organskog ugljika sulfokromnom oksidacijom. Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.

ISO 23753-1:2005(E) (2005). Soil quality - Determination of dehydrogenase activity in soils - Part 1: Method using triphenyltetrazolium chloride (TTC). Internacionalni standard, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, Hrvatska.

Ivezić V., Lončarić Z., Engler M., Kerovec D., Singh B. R. (2013). Comparison of different extraction methods representing available and total concentrations of Cd, Cu, Fe, Mn and Zn in soil. *Agric* 19(1): 53-58.

Izzo R., Navari-Izzo F., Quartacci M. F. (1991). Growth and mineral absorption in maize seedlings as affected by increasing NaCl concentrations. *J Plant Nutrit* 14, 687-699.

Jamil M., Deog Bae L., Kwang Yong J., Ashraf M., Sheong Chun L., Eui Shik R. (2006). Effect of salt (NaCl) stress on germination and early seedling growth of four vegetable species. *J Cent Eur Agric* 7: 273-282.

Kabata-Pendias A. (2011). Elements of Group 11 (Previously Group Ib). In: Trace elements in soil, Taylor and Francis Group, LLC, 253-272.

Kalbitz K., Schmerwitz J., Schwesig D., Matzner E. (2003). Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma* 113: 273-291.

Kalembasa S., Symanowicz B. (2012). Enzymatic activity of soil after applying various waste organic materials, ash and mineral fertilizers. *Pol J Environ Stud* 21(6): 1635-1641.

Kaurin A., Mihelic R., Kastelec D., Schlöter M., Suhadolc M., Grčman H. (2015). Consequences of minimum soil tillage on abiotic soil properties and composition of microbial communities in a shallow Cambisol originated from fluvioglacial deposits. *Biol Fertil Soils* 51(8), DOI: 10.1007/s00374-015-1037-9.

Khan H. R., Paull J. G., Siddique K. H. M., Stoddard F. L. (2010). Faba bean breeding for drought-affected environments: A physiological and agronomic perspective. *Field Crop Res* 115: 279-286.

Kim K.-R., Owens G., Naidu R., Kwon S. (2010). Influence of plant roots on rhizosphere soil solution composition of long-term contaminated soils. *Geoderma* 155: 86-92.

Kinniburgh D. G., Milne C. J., Benedetti M. F., Pinheiro J. P., Filius J., Koopal L. K. (1996). Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan model. *Environ Sci Technol* 30: 1687-1698.

Kirchmann H., Eriksson J. (2011). Trace elements in crops: Effects of soil physical and chemical properties. In: *Encyclopedia of Agrophysics* (J Gliński, J Horabik, J Lipiec, eds), Springer Science Business Media, 910-912.

Kos B., Grčman H., Leštan D. (2003). Phytoextraction of lead, zinc and cadmium from soil by selected plants. *Plant Soil Environ* 49 (12): 548-553.

Koyro H.-W., Geissler N., Seenivasan R., Huchzermeyer B. (2010). Plant stress physiology: Physiological and biochemical strategies allowing plants/crops to thrive under ionic stress. In: *Handbook of plant and crop stress* (M Pessarakli, ed), 3rd Edition, CRC Press, Taylor and Francis Group, West Palm Beach, 1051-1093.

Langmuir D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*, Prentice-Hall, p. 600.

Lefèvre I., Marchal G., Meerts P., Corréal E., Lutts S. (2008). Chloride salinity reduces cadmium accumulation by the Mediterranean halophyte species *Atriplex halimus* L. *Environ Exp Bot* 65 (1): 142-152.

Leštan D., Grčman H. (2001). Speciation of lead, zinc and cadmium in contaminated soils from Mežica vally. Zbor Bioteh fakultete Univ Ljublj 77, 205-214.

Liao M. (2000). Mechanisms of copper uptake and transport in plants. PhD Thesis. Massey University, New Zealand.

Lombardi L., Sebastiani L. (2005). Copper toxicity in *Prunus cerasifera*: growth and antioxidant enzymes responses of in vitro grown plants. Plant Sci 168(3): 797-802.

Luo Z-B., Wu C., Zhang C., Li H., Lipka U., Polle A. (2014). The role of ectomycorrhizas in heavy metal stress tolerance of host plants. Environ Exp Bot 108: 47-62.

Maas E. V. (1993). Plant Growth Response to Salt Stress. In: Towards the Rational Use of High Salinity Tolerant Plants (H Lieth, A Al Masoom, eds), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 279-291.

Maderova L., Watson M., Paton G. I. (2011). Bioavailability and toxicity of copper in soils: integrating chemical approaches with response of microbial biosensors. Soil Biol Biochem 43: 1162-1168.

Maksymiec W. (1997). Effect of copper on cellular processes in higher plants, Photosynthetica 34(3): 321-342.

Malik A., Kaushik A., Kaushik C. P. (1995). Salinization effects on dehydrogenase activity and CO₂ evolution from soils following phytomass amendments. Proc Ind Nat Sci Acad B61(3): 181-186.

Marschner H. (1995). Mineral nutrition of higher plants, 2nd Edition. London: Academic Press.

Matijević L., Romić D., Maurović N., Romić M. (2012). Saline irrigation water affects element uptake by bean plant (*Vicia faba* L). Eur Chem Bull 1(12): 498-502.

Matijević L., Romić D., Romić M. (2014). Soil organic matter and salinity affect copper bioavailability in root zone and uptake by *Vicia faba* L. plants. Environ Geochem Hlth 36: 883-896.

McBride M. B. (1994). Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press, p. 406.

McLaughlin M. J., Palmer L. T., Tiller K. G., Beech T. A., Smart M. K. (1994). Increased soil salinity causes elevated cadmium concentrations in field grown potato tubers. J Environ Qual 23:1013-1018.

McLaughlin M. J., Singh B. R. (1999). Cadmium in Soils and Plants. In: Cadmium in Soils and Plants (M J McLaughlin, B R Singh, eds), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.

McLaughlin M. J., Tiller K. G., Smart M. K. (1997). Speciation of cadmium in soil solutions of saline/sodic soils and relationships with cadmium concentrations in potato tubers (*Solanum tuberosum* L.). Aust J Soil Res 35: 183-198.

Mei X., Li S., Li Q., Yang Y.-F., Luo X., He B., Li H., Xu Z. (2014). Sodium chloride salinity reduces Cd uptake by edible amaranth (*Amaranthus mangostanus* L.) via competition for Ca channels. Ecotox Environ Safe 105C: 59-64.

Mengel K., Kirkby E. A. (1979). Principles of plant nutrition, 2nd Edition. Bern, Switzerland: International Potash Institute.

Mitchell J. P., Shennan C., Grattan S. R., May D. M. (1991). Tomato fruit yields and quality under water deficit and salinity. J Am Soc Hortic Sci 116: 215-221.

Mohamed A. E., Rashed M. N., Mofty A. (2003). Assessment of essential and toxic elements in some kinds of vegetables. Ecotox Environ Safe 55: 251-260.

Moya J.L., Ros R., Picazo I. (1993). Influence of cadmium and nickel on growth, net photosynthesis and carbohydrate distribution in rice plants. Photosynth Res 36: 75-80.

Mühling K. H., Läuchli A. (2003). Interaction of NaCl and Cd stress on compartmentation pattern of cations, antioxidant enzymes and proteins in leaves of two wheat genotypes differing in salt tolerance. Plant Soil 253: 219-231.

Munns R., Tester M. (2008). Mechanisms of salinity tolerance. Ann Rev Plant Biol 59: 651-681.

Neff J. C., Asner G. P. (2001). Dissolved organic carbon in terrestrial ecosystems: synthesis and a model. Ecosystems 4: 29-48.

Nicholls A. M., Mal T. K. (2003). Effects of lead and copper exposure on growth of an invasive weed *Lythrum salicaria* L. (Purple Loosestrife), Ohio J Sci 103(5): 129-133.

Nieder R., Benbi D. K. (2008). Soil organic matter characterization. In: Carbon and Nitrogen in the Terrestrial Environment, Springer Science Business Media, 81 - 111.

Norvell W. A., Wu J., Hopkins D. G., Welch R. M. (2000). Association of cadmium in durum wheat grain with soil chloride and chelate-extractable soil cadmium. *Soil Sci Soc Am J* 64: 2162-2168.

Ondrašek G. (2015). Modeliranje biogeokemijskih procesa: primjer specijacije kadmija u saliniziranim vodnim resursima. U: *Voda u agroekosustavima* (G Ondrašek, ed), Sveučilišni udžbenik, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 320-329.

Ondrašek G., Rengel Z. (2012). The role of soil organic matter in trace element bioavailability and toxicity. In: *Abiotic stress responses in plants: Metabolism, productivity and sustainability* (P Ahmad, M N V Prasad, eds), Springer, New York.

Ondrašek G., Rengel Z., Romić D., Savic R. (2012). Salinity decreases dissolved organic carbon in the rhizosphere and increases trace element phyto-accumulation. *Eur J Soil Sci* 63(5): 685-693.

Ondrašek G., Romić D., Rengel Z., Romić M., Zovko M. (2009). Cadmium accumulation by muskmelon under salt stress in contaminated organic soil. *Sci Tot Environ* 407: 2175-2182.

Ondrašek G., Romić D., Romić M., Duralija B., Mustač I. (2006). Strawberry growth and fruit yield in a saline environment. *Agric Conspec Sci* 71(4): 155-158.

Paalman M. A. A., van der Weijden C. H., Loch J. P. G. (1994). Sorption of cadmium on suspended matter under estuarine conditions: competition and complexation with major sea-water ions. *Water Air Soil Poll* 73: 49-60.

Pan J., Yu L. (2011). Effects of Cd or/and Pb on soil enzyme activities and microbial community structure. *Ecol Eng* 37: 1889-1894.

Parida A. K., Das A. B. (2005). Salt tolerance and salinity effects on plants: a review. *Ecotox Environ Safe* 60: 324-349.

Pedersen M. B., Kjær C., Elmegaard N. (2000). Toxicity and bioaccumulation of copper to Black bindweed (*Fallopia convolvulus*) in relation to bioavailability and the age of soil contamination. *Arch Environ Contam Toxicol* 39: 431-439.

Pinto A. P., Mota A. M., de Varennes A., Pinto F. C. (2004). Influence of organic matter on the uptake of cadmium, zinc, copper and iron by sorghum plants. *Sci Tot Environ* 326: 239-247.

- Pitman M. G., Laüchli A. (2002). Global impact of salinity and agricultural ecosystems. In: Salinity: Environment-Plants-Molecules (A Laüchli, U Lüttge, eds), Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 3-20.
- Probst A., Liu H., Fanjul M., Liao B., Hollande E. (2009). Response of *Vicia faba* L. to metal toxicity on mine tailing substrate: Geochemical and morphological changes in leaf and root. *Environ Exp Bot* 66: 297-308.
- Rahman S., Vance G. F., Munn L. C. (1993). Salinity induced effects on the nutrient status of soil, corn leaves and kernels. *Commun Soil Sci Plant Anal* 24: 2251-2269.
- Rao D. L. N., Pathak H. (1996). Ameliorative influence of organic matter on biological activity of salt-affected soils. *Arid Soil Res Rehab* 10(4): 311-319.
- Rashed M. N., Awadallah R. M. (1998). Trace elements in faba bean (*Vicia faba* L.) plant and soil as determined by atomic absorption spectroscopy and ion selective electrode. *J Sci Food Agric* 77: 18-24.
- Redžepović S., Blažinkov M., Sikora S., Husnjak S., Čolo J., Bogunović M. (2012). enzymatic activity and microbiological characteristics of luvic and pseudogley soils in western Slavonia. *Period Biol* 114(1): 111-116.
- Reichman S. M. (2002). The responses of plants to metal toxicity: A review focusing on copper, manganese and zinc. Melbourne: The Australian Minerals & Energy Environment Foundation.
- Rengasamy P. (2006). World salinization with emphasis on Australia. *J Exp Bot* 57(5): 1017-1023.
- Rengel Z. (1992). The role of calcium in salt toxicity. *Plant Cell Environ* 15, 625-632.
- Richards L. A. (1954). Diagnosis and Improvement of Saline and Alkaline Soils. USDA Agriculture Handbook 60, Washington D.C.
- Romić D. (2003). Zaštita tla i voda. Pisana predavanja, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
- Romić D., Ondrašek G., Romić M., Borošić J., Vranješ M., Petošić D. (2008). Salinity and irrigation method affect crop yield and soil quality in watermelon (*Citrullus lanatus* L.) growing. *Irrig Drain* 57: 463-469.

Romić D., Romić M., Husnjak S., Ondrašek G., Stričević I., Zovko M., Bakić H., Maurović N., Kondres N., Filipović V. (2010): Stupanj zaslanjenosti i održivo korištenje tala Donje Neretve. Elaborat, Zagreb.

Romić D., Romić M., Zovko M., Bakić H., Ondrašek G. (2012). Trace metals in the coastal soils developed from estuarine floodplain sediments in the Croatian Mediterranean region. *Environ Geochem Hlth* 34(4): 399-416.

Romić D., Romić M., Zovko M., Juračak J., Ondrašek G., Bakić H. (2010). Harmonization of agricultural intensification with long-term ecological integrity in Croatia. In: *Innovations in European Rural Landscapes* (H Wiggering, H P Ende, A Knierim, M Pintar, eds), Springer, Berlin Heidelberg, 97-114.

Romić M. (2012). Bioavailability of trace metals in terrestrial environment: Methodological issues. *Eur Chem Bull* 1(11): 489-493.

Romić M., Romić D., Ondrašek G. (2004). Heavy metals accumulation in topsoils from the wine-growing regions. Part 2. Relationships between soil properties and extractable copper contents. *Agric Conspec Sci* 69(2-3): 35-41.

Römkens P. F., Bril J., Salomons W. (1996). Interaction between Ca^{2+} and dissolved organic carbon: implications for metal mobilization. *Appl Geochem* 11: 109-115.

Schnitzer M. (2000). A lifetime perspective on the chemistry of soil organic matter. *Advan Agron* 68: 1-58.

Schützendübel A., Polle A. (2002). Plant responses to abiotic stresses: heavy metal-induced oxidative stress and protection by mycorrhization. *J Exp Bot* (53)372: 1351-1356.

Semple K. T., Doick K. J., Burauel P., Craven A., Harms H., Jones K. C. (2004). Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated. *Environ Sci Technol* 38: 228A-231A.

Shahid M., Dumat C., Silvestre J., Pinelli E. (2012). Effect of fulvic acids on lead-induced oxidative stress to metal sensitive *Vicia faba* L. plant. *Biol Fertil Soils* 48: 689-697.

Shahid M., Pinelli E., Pourrut B., Silvestre J., Dumat C. (2011). Lead-induced genotoxicity to *Vicia faba* L. roots in relation with metal cell uptake and initial speciation. *Ecotox Environ Safe* 74: 78-84.

Shainberg I. (1992). Chemical and mineralogical components of crusting. In: Soil crusting: Chemical and physical processes, Advances in Soil Science (M E Sumner, B A Stewart, eds), Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

Shitza A., Swennen R., Tashko A. (2008). Chromium speciation and existing natural attenuation conditions in lagoonal and pond sediments in the former chemical plant of Porto-Romano (Albania). *Environ Geol* 53: 1107-1128.

Shuman L. M., Dudka S., Das K. (2002). Cadmium forms and plant availability in compost-amended soil. *Commun Soil Sci Plant Anal* 33 (5-6): 737-748.

Sikora S., Huić Babić K., Blažinkov M., Sraka M., Redžepović S., Žderić J. (2010). Utjecaj pokrivanja tla i različitih razina gnojidbe dušikom na mikrobiološka svojstva tla. *Radovi Polj fakulteta Univ Sarajevu* 1: 387-395.

Smolders E., Lambregts R. M., McLaughlin M. J., Tiller K. G. (1998). Effect of soil solution chloride on cadmium availability to Swiss chard. *J Environ Qual* 27: 426-431.

Sposito G., Page A. L. (1984). Cycling of metal ions in the soil environment. In: Metal Ions in Biological Systems, Circulation of Metals in the Environment (H Sigel, ed), Marcel Dekker Inc., New York, USA, 287-332.

SSSA - Soil Science Society of America (1997). Glossary of soil science terms. Available at: <https://www.soils.org/publications/soils-glossary>.

Stoddard F. L., Balko C., Erskine W., Khan H. R., Link W., Sarker A. (2006). Screening techniques and sources of resistance to abiotic stresses in cool-season food legumes. *Euphytica* 147: 167-186.

Strobel B. W., Hansen H. C. B., Borggaard O. K., Andersen M. K., Raulund-Rasmussen K. (2001). Composition and reactivity of DOC in forest floor soil solutions in relation to tree species and soil type. *Biogeochemistry* 56: 1-26.

Sumner M. E. (1992). The electrical double layer and clay dispersion. In: Soil crusting: Chemical and physical processes, Advances in Soil Science (M E Sumner, B A Stewart, eds), Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 38-53.

Tao S., Liu W. X., Chen Y. J., Xu F. L., Dawson R. W., Li B. G., Cao J., Wang X. J., Hu J. Y., Fang J. Y. (2004). Evaluation of factors influencing root-induced changes of copper fractionation in rhizosphere of a calcareous soil. *Environ Poll* 129: 5-12.

- Tejera N. A., Soussi M., Lluch C. (2006). Physiological and nutritional indicators of tolerance to salinity in chickpea plants growing under symbiotic conditions. *Environ Exp Bot* 58: 17-24.
- Tessier A., Fortin D., Belize N., DeVitre R. R., Leppard G. G. (1996). Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochim Cosmochim Acta* 60: 387-404.
- Turhan A., Seniz V. (2012). Salt tolerance during vegetative growth in cross of tomato and effect of cytoplasm in response to salt tolerance. *Bulg J Agric Sci* 18: 207-218.
- Tyerman S. D., Skerrett I. M. (1999). Root ion channels and salinity. *Sci Hortic* 78: 175-235.
- van Assche F., Clijsters H. (1990). Effects of metals on enzyme activity in plants. *Plant Cell Environ* 13: 195-206.
- Vondráčková S., Hejzman M., Száková J., Müllerová V., Tlustoš P. (2014). Soil chemical properties affect the concentration of elements (N, P, K, Ca, Mg, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn) and their distribution between organs of *Rumex obtusifolius*. *Plant Soil* 379: 231-245.
- Wagner G. J. (1993). Accumulation of cadmium in crop plants and its consequences to human health. *Adv Agron* 51: 173-212.
- Wegglar K., McLaughlin M. J., Graham R. D. (2004). Effect of chloride in soil solution on the plant availability of biosolid-borne cadmium. *J Environ Qual* 33(2): 496-504.
- Welch R. M. (1995). Micronutrient nutrition of plant. *Crit Rev Plant Sci* 14(11): 49-82.
- Weng L. P., Temminghoff E. J. M., Loft S., Tipping E., Van Riemsdijk W. H. (2002). Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil. *Environ Sci Technol* 36(22): 4804-4810.
- Wicke B., Smeets E., Dornburg V., Vashev B., Gaiser T., Turkenburg W., Faaij A. (2011). The global technical and economic potential of bioenergy from salt-affected soils. *Energy Environ Sci* 4: 2669-2681.
- Wolińska A., Stępniewska Z. (2012). Dehydrogenase activity in the soil environment. In: *Dehydrogenases* (R A Canuto, ed), InTech, Rijeka. Available at <http://dx.doi.org/10.5772/48294>.

- Wyszkowska J., Kucharski M., Kucharski J., Borowik A. (2009). Activity of dehydrogenases, catalase and urease in copper polluted soil. *J Elem* 14(3): 605-617.
- Wyszkowska J., Wyszkowski M. (2003). Effect of cadmium and magnesium on enzymatic activity in soil. *Pol J Environ Stud* 12(4): 473-479.
- Xiong Z.-T., Li Y.-H., Xu B. (2002). Nutrition influence on copper accumulation by *Brassica pekinensis* Rupr. *Ecotox Environ Safe* 53: 200-205.
- Yadav S., Irfan M., Ahmad A., Hayat S. (2011). Causes of salinity and plant manifestations to salt stress: A review. *J Environ Biol* 32: 667-685.
- Yobouet Y. A., Adouby K., Trokourey A., Yao B. (2010). Cadmium, copper, lead and zinc speciation in contaminated soils. *Int J Eng Sci Technol* 2(5): 802-812.
- You S.-J., Yin Y., Allen H. E. (1999). Partitioning of organic matter in soils: Effects of pH and water/soil ratio. *Sci Tot Environ* 227: 155-160.
- Yruela I. (2009). Copper in plants: acquisition, transport and interactions. *Funct Plant Biol* 36(5): 409-430.
- Zhang G., Wu F., Wei K., Dong Q., Dai F., Chen F., Yang J. (2006). Cadmium stress in higher plants. In: *Cadmium toxicity and tolerance in plants* (N A Khan, Samiullah, eds), Narosa Publishing House, New Delhi, India.
- Zhao J., Ren W., Zhi D., Wang L., Xia G. (2007). Arabidopsis DREB1A/CBF3 bestowed transgenic tall rescue increased tolerance to drought stress. *Plant Cell Rep* 26: 1521-1528.
- Zhu J. K. (2002). Salt and drought stress signal transduction in plants. *Annu Rev Plant Biol* 53: 247-273.
- Zhu J. K. (2007). Plant Salt Stress. In: *Encyclopedia of Life Sciences* (A O'Daly, ed), John Wiley and Sons Ltd, Chichester, UK, 1-3.
- Zovko M. (2015). Procjena rizika zasljanjivanja i mobilnosti metala u poljoprivrednim tlima priobalnih riječnih dolina. Doktorska disertacija, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
- Zsolnay A. (2003). Dissolved organic matter: artefacts, definitions and functions. *Geoderma* 113: 187-209.

ŽIVOTOPIS

Lana Filipović, mag. ing. agr. rođena je 18.10.1983. godine u Derventi. Na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu diplomirala je 2008. na preddiplomskom studiju Agroekologija i stekla akademski naziv univ. bacc. ing. agr. te 2010. na diplomskom studiju Agroekologija - Mikrobna biotehnologija u poljoprivredi i stekla akademski naziv mag. ing. agr. Na Zavodu za melioracije Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu zaposlena je od 15.02.2011. u statusu znanstvenog novaka. Suradnik je na sljedećim predmetima na preddiplomskom studiju: Poljoprivredne melioracije, Navodnjavanje; te na diplomskom studiju: Laboratorijske metode i upravljanje podacima, Programiranje i projektiranje sustava navodnjavanja, Korištenje i zaštita voda; kao i na diplomskom studiju na engleskom jeziku - InterEnAgro: Analytical chemistry and laboratory methods te na diplomskom studiju Geologija zaštite okoliša na Prirodoslovno matematičkom fakultetu u izvođenju vježbi iz modula Biogeokemija. Sudjelovala je na znanstvenim i stručnim usavršavanjima, a najznačajnija su: International Summer School "Climate change and natural resource management", University of Zagreb Faculty of Agriculture, Zagreb, Croatia (2012), "Monitoring the reduction of soil carbon and nutrient losses in Croatia: quality assessment/quality control of soil sampling procedures and soil analysis", ILVO, Merelbeke, Belgija (2011). Koautorica je 2 znanstvena rada indeksirana u a1 bazi podataka i 5 radova u a2 bazi podataka te 2 poglavlja u knjizi. Rezultate istraživanja prezentirala je na 5 međunarodnih skupova. Članica je Hrvatskog tloznanstvenog društva.

Lista radova iz CROSBI bibliografije: <https://bib.irb.hr/lista-radova?autor=327233>