

UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET



Vesna D. Stanković

ZASTUPLJENOST LANTANOIDA I
AKTINOIDA U RAZLIČITIM TIPOVIMA
ZEMLJIŠTA SRBIJE I POTENCIJAL GLJIVE
MACROLEPIOTA PROCERA (SCOP.) SINGER
ZA NJIHOVU AKUMULACIJU

doktorska disertacija

Beograd, 2021.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY



Vesna D. Stanković

ABUNDANCE OF LANTHANOIDS AND
ACTINOIDS IN DIFFERENT SOIL TYPES IN
SERBIA AND POTENTIAL OF FUNGI
MACROLEPIOTA PROCERA (SCOP.) SINGER
FOR THEIR ACCUMULATION

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021.

Mentor:

Dr Jelena Mutić, vanredni profesor
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

Dr Dragan Manojlović, redovni profesor
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Jelena Trifković, vanredni profesor,
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Violeta Mitić, redovni profesor
Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu

Dr Mirjana Stajić, redovni profesor
Biološki fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Dragan Čakmak, naučni savetnik
Institut za biološka istraživanja "Siniša Stanković" Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane:.....

Zahvalnica

Neizmernu zahvalnost želim da izrazim svom mentoru, dr Jeleni Mutić, vanrednom profesoru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu na predloženoj temi, nesebičnoj pomoći i korisnim savetima pruženim tokom izrade ove doktorske disertacije. Veliko hvala joj dugujem i za ogromnu podršku pruženu tokom trajanja master i doktorskih studija, bez koje ne bih bila tu gde jesam sada.

Dr Draganu Manojloviću, redovnom profesoru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu bez čije podrške ova disertacije ne bi bila moguća, zahvaljujem se pre svega na prilici da radim u njegovoj laboratoriji. Takođe, zahvaljujem mu se i na prenesenom ogromnom znanju i neprocenjivom iskustvu koje sam stekla radeći u njegovoj laboratoriji.

Veliku zahvalnost dugujem i dr Jeleni Trifković, vanrednom profesoru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, koja je pratila moj rad od samog početka i davala mi korisne savete prilikom izrade i pisanja disertacije.

Posebnu zahvalnost želim da iskažem dr Violeti Mitić, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu i dr Mirjani Stajić, redovnom profesoru Biološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu za pomoć prilikom pisanja doktorske disertacije i savetima koji su doprineli da disertacija dobije finalan oblik.

Dr Draganu Čakmaku, naučnom savetniku Instituta za biološka istraživanja "Siniša Stanković", Univerziteta u Beogradu se zahvaljujem na korisnim savetima, podršci i pomoći u radu.

Veliki zahvalnost dugujem kolegici i prijatelju Slađani Đurđić, asistentu Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, koja je bila uz mene na svakom koraku tokom trajanja doktorskih studija, i koja je svojom bezrezervnom podrškom, nesebičnom pomoći i svojim prijateljstvom, meni dragocenom, ulepšala i olakšala izradu i završetak ove disertacije.

Želela bih takođe da se zahvalim dr Goranu Rogliću, dr Biljani Dojčinović i dr Mariji Pergal na korisnim savetima i pomoći, kao i svim prijateljima i kolegama sa fakulteta – Filipu, Igoru, Slađi, Aci, Jovani, Branku, Slavki, Simketu i Vojinu na svim trenucima predaha, opuštanja i divnih druženja tokom svih ovih godina.

Na kraju, ogromnu zahvalnost želim da izrazim mojoj porodici, roditeljima i sestri, na ljubavi, razumevanju i podršci koji su mi pružali tokom celog mog života. Hvala i mom suprugu i mom sinu, koji ceo svet čine lepšim i dragocenijim.

Zastupljenost lantanoida i aktinoida u različitim tipovima zemljišta Srbije i potencijal gljive *Macrolepiota procera* (Scop.) Singer za njihovu akumulaciju

IZVOD

U okviru ove doktorske disertacije određena je zastupljenost lantanoida, skandijuma i itrijuma (elementi retkih zemalja), urana i torijuma (prirodno najzastupljenijih aktinoida) kao i određenih mikroelemenata (olova, vanadijuma, rubidijuma i srebra) u uzorcima zemljišta različitog tipa sa područja Srbije, ispitana je njihova distribucija u zemljištu i procenjena je sposobnost gljive *Macrolepiota procera* da ih apsorbuje i akumulira u svom plodonosnom telu.

Uzorci zemljišta uzeti su sa više lokaliteta na planini Goč i iz šuma u okolini Trstenika. Ukupan sadržaj ispitivanih elemenata u zemljištu određen je nakon digestije uzoraka carskom vodom. U cilju definisanja raspodele elemenata po zemljišnim frakcijama (lako izmenjiva, reducibilna, oksidabilna i rezidualna) i procene njihove biodostupnosti primenjena je BCR (*Commission of the European Communities Bureau of Reference*) sekvencijalna ekstrakciona procedura. Sadržaj ispitivanih elemenata određen je i u šeširu i dršci plodonosnog tela *M. procera* nakon mikrotalasne digestije. Za kvantifikaciju elemenata u pripremljenim uzorcima korišćena je metoda indukovano spregnuta plazma - masena spektrometrija (ICP-MS). Primenjena metoda je verifikovana korišćenjem standardnih referentnih materijala.

U ispitivanim uzorcima zemljišta, od lantanoida u najvećoj koncentraciji bio je zastupljen cerijum a zatim neodijum i lantan, dok su u najmanjoj koncentraciji bili zastupljeni lutecijum i tulijum. Sadržaji skandijuma, itrijuma, urana i torijuma u zemljištu centralne Srbije odgovaraju vrednostima za nekontaminirana zemljišta, bez izrazitog antropogenog uticaja. Elementi retkih zemalja i aktinoidi dominantno su povezani sa rezidualnom frakcijom zemljišta što ukazuje na njihovu malu mobilnost i nisku biodostupnost pri uobičajenim uslovima životne sredine. Različita zastupljenost elemenata retkih zemalja u zemljištu u zavisnosti od njegovog tipa i geografskog porekla, omogućava diferencijaciju zemljišta prema lokaciji, što je potvrđeno metodom multivarijantne analize.

U cilju utvrđivanja mehanizama usvajanja ispitivanih elemenata u plodonosno telo *M. procera*, izračunate su vrednosti biokoncentracionih i translokacionih faktora. *M. procera* ne poseduje potencijal akumulacije elemenata retkih zemalja i aktinoida. Sa druge strane, u zavisnosti od lokaliteta uzorkovanja, uočena je razlika u koncentracijama ovih elemenata u plodonosnim telima gljive, što ukazuje na uticaj karakteristika zemljišta na potencijal apsorpcije i akumulacije.

Ključne reči: elementi retkih zemalja, lantanoidi, aktinoidi, sekvencijalna ekstrakcija, *Macrolepiota procera*

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Analitička hemija

Abundance of lanthanoids and actinoids in different soil types in Serbia and potential of fungi *Macrolepiota Procera* (Scop.) Singer for their accumulation

ABSTRACT

Within this doctoral dissertation, the content of lanthanoids, scandium and yttrium (rare earth elements), uranium and thorium (the most abundant naturally occurring actinoids) as well as certain microelements (lead, vanadium, rubidium and silver) was determined in different types of soil from Serbia, together with the examination of their distribution in the soil and the ability of the fungus *Macrolepiota procera* to absorb and accumulate these elements in its fruiting body has been assessed.

Soil samples were collected at multiple locations on Mount Goč and from forests around Trstenik. The total content of the examined elements in the soil was determined after aqua regia digestion of soil samples. In order to define the distribution of elements in soil fractions (easily exchangeable, reducible, oxidizable and residual) and to assess their bioavailability the BCR (*Commission of the European Communities Bureau of Reference*) sequential extraction procedure was applied. The content of the examined elements was determined in the parts of the fruiting body of *M. procera* (in the stipe and cap), after microwave digestion. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was used to quantify the elements in the prepared samples. The applied method was verified using standard reference materials.

In the examined soil samples, from lanthanoids, cerium was present in the highest concentration, followed by neodymium and lanthanum, while lutetium and thulium were present in the lowest concentration. The contents of scandium, yttrium, uranium and thorium in the soil of central Serbia correspond to the values for uncontaminated soils, without a pronounced anthropogenic impact. Rare earth elements and actinoids are predominantly associated with the residual soil fraction indicating their low mobility as well as bioavailability under normal environmental conditions. The different content of rare earth elements in the soil, depending on its type and geographical origin, enables the differentiation of soil according to location, which is confirmed by the method of multivariate analysis.

In order to examine the assimilation mechanisms of the examined elements into the fruiting body of the *M. procera*, the values of bioconcentration and translocation factors were calculated. *M. procera* does not have the potential for the accumulation of rare earth elements and actinoids. On the other hand, depending on the sampling location, a difference in the concentrations of these elements in the fruiting bodies of the fungus was observed, which indicates the influence of the soil characteristics on the absorption and accumulation potential.

Keywords: rare earths elements, lanthanoids, actinoids, sequential extraction, *Macrolepiota procera*

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Analytical Chemistry

SADRŽAJ

1.	UVOD.....	1
2.	OPŠTI DEO.....	3
2.1.	Elementi retkih zemalja.....	3
2.1.1.	Lantanoidi	3
	<i>Hemijske i fizičke karakteristike</i>	3
	<i>Izvori i primena.....</i>	4
	<i>Zastupljenost u Zemljinoj kori i zemljištu</i>	6
2.1.2.	Skandijum i itrijum	8
	<i>Hemijske i fizičke karakteristike</i>	8
	<i>Izvori i primena.....</i>	9
	<i>Zastupljenost u Zemljinoj kori i zemljištu</i>	9
2.1.3.	Biodostupnost elemenata retkih zemalja i uticaj na životnu sredinu i zdravlje ljudi	10
2.2.	Aktinoidi	11
2.2.1.	Uran.....	12
	<i>Hemijske i fizičke karakteristike</i>	12
	<i>Izvori i primena.....</i>	12
	<i>Zastupljenost u Zemljinoj kori i zemljištu</i>	13
2.2.2.	Torijum	13
	<i>Hemijske i fizičke karakteristike</i>	13
	<i>Izvori i primena.....</i>	13
	<i>Zastupljenost u Zemljinoj kori i zemljištu</i>	14
2.2.3.	Biodostupnost urana i torijuma i uticaj na životnu sredinu i zdravlje ljudi	14
2.3.	Zemljište kao izvor mikroelemenata	16
2.3.1.	Ekstrakcione procedure za određivanje elemenata u zemljištu.....	18
2.4.	Uloga gljiva u životnoj sredini	19
2.4.1.	Potencijal makromiceta da akumuliraju metale i radionuklide	21
2.4.2.	Mikoremedijacija	23
2.5.	Indukovano - spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom	25
2.6.	Hemometrijske metode.....	26
2.6.1.	Testovi statističke značajnosti.....	26
2.6.2.	Korelacija i linearna regresija	26
2.6.3.	Multivarijantna analiza	27
3.	EKSPERIMENTALNI DEO	29
3.1.	Uzorkovanja plodonosnih tela <i>Macrolepiota procera</i> i zemljišta	29
3.2.	Reagensi i rastvori.....	29
3.3.	Instrumentacija	30
3.4.	Priprema uzoraka zemljišta.....	30
3.4.1.	Određivanje pseudo-totalne koncentracije elemenata.....	31
3.4.2.	BCR sekvencijalna ekstrakcija.....	31
3.5.	Priprema uzoraka <i>Macrolepiota procera</i>.....	32
3.6.	Metoda kvantifikacije elemenata u uzorcima	32
3.7.	Hemometrijske metode.....	33
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	34
4.1.	Kontrola kvaliteta metode kvantifikacije elemenata.....	34
4.2.	Fizičko - hemijske karakteristike zemljišta	36
4.3.	Sadržaj i distribucija ispitivanih elemenata u zemljištu	36
4.3.1.	Sadržaj skandijuma, itrijuma i lantanoida	36
	<i>Normalizacija koncentracija elemenata retkih zemalja.....</i>	40
	<i>PCA analiza</i>	41
4.3.2.	Distribucija skandijuma, itrijuma i lantanoida	42
4.3.3.	Sadržaj urana, torijuma i nekih mikroelemenata.....	47
	<i>Korelaciona analiza.....</i>	50
	<i>PCA analiza</i>	51

4.3.4.	Distribucija urana, torijuma i određenih mikroelemenata.....	51
4.4.	Sadržaj ispitivanih elemenata u plodnosnim telima <i>Macrolepiota procera</i>	55
4.4.1.	Sadržaj skandijuma, itrijuma i lantanoida	55
	<i>Normalizacija koncentracija elemenata retkih zemalja</i>	59
	<i>Korelaciona analiza</i>	60
4.4.2.	Sadržaj urana, torijuma i određenih mikroelemenata.....	61
	<i>Korelaciona analiza</i>	64
4.5.	Potencijal <i>Macrolepiota procera</i> da akumulira elemente retkih zemalja, aktinoide i određene mikroelemenata u plodnosnim telima	66
4.5.1.	Potencijal akumulacije proučavanih elemenata	66
4.5.2.	Potencijal translokacije proučavanih elemenata unutar plodnosnog tela	68
4.5.3.	Ispitivanje potencijala akumulacije multivarijantnom analizom	69
5.	ZAKLJUČCI.....	73
	LITERATURA	75

1. UVOD

Hemijski elementi koji se javljaju u zemljištu, distribuirani su u česticama zemljišta u različitim formama i koncentracijama, zavisno od litologije matičnog supstrata, od procesa pedogeneze kao i od antropogenog uticaja. U proteklim godinama ispitivanje hemijskih osobina zemljišta najčešće je obuhvatalo kvantifikaciju esencijanih makro (kalcijum (Ca), magnezijum (Mg), kalijum (K)) i mikroelemenata (gvožđe (Fe), mangan (Mn), cink (Zn)) i toksičnih mikroelemenata (olovo (Pb), arsen (As), kadmijum (Cd)) dok je malo pažnje bilo posvećeno lantanoidima i aktinoidima.

Lantanoidi, zajedno sa skandijumom (Sc) i itrijumom (Y) čine grupu elemenata retkih zemalja (REE). Suprotno njihovom imenu, ovi elementi su zastupljeni u Zemljinoj kori u značajnim koncentracijama, 10 puta većoj količini od Pb, 50 puta od molibdena (Mo), i čak 1600 odnosno 3200 puta od srebra (Ag) odnosno zlata (Au). Od elemenata retkih zemalja, u prirodi se u najvećoj koncentraciji javljaju lantan (La) i cerijum (Ce), dok su najmanje zastupljeni tulijum (Tm) i lutecijum (Lu) (Atwood, 2012; Panichev, 2015; Voncken, 2016). Ove elemente odlikuje uniformnost u pogledu hemijskih i fizičkih karakteristika. U mineralima se često javljaju zajedno, usled sličnih geohemijskih osobina, što je otežalo prvobitno izolovanje i karakterizaciju pojedinačnih elemenata (Cotton, 1991; Tyler, 2004).

Tokom poslednjih decenija, primena lantanoida, Sc i Y, u medicini, poljoprivredi kao i u različitim visokotehnološkim industrijskim procesima doživela je ubrzani porast. Zajedno sa naglim porastom primene i proizvodnje lantanoida, ubrzan je i antropogeni doprinos zastupljenosti ovih elemenata, što utiče na sve prirodne procese u zemljištu i generalno životnoj sredini. Za razliku od organskih polutanata, hemijski elementi ne podležu degradaciji, zadržavaju se u zemljištu tokom dužeg vremenskog perioda, akumuliraju se u značajnim količinama u biljkama i posebno gljivama i tako ulaze u lanac ishrane (Hooda, 2010).

Posledice povećanih koncentracija REE kao i mehanizmi njihovog delovanja u životnoj sredini se poslednjih godina intenzivno ispituju. Usled nedostatka podataka o zastupljenosti REE, posebno u evropskim zemljama, ne postoji mogućnost određivanja njihovih prirodnih (eng. *background*) koncentracija. Pored kvalitativnih i kvantitativnih istraživanja REE, neophodna je i procena njihove ekotoksičnosti i toksičnosti za čoveka i životinje (Squadrone i dr., 2019). Do danas, REE nisu klasifikovani ni kao esencijalni za život, ni kao toksični, što može biti razlog malog interesovanja za njihov sadržaj i distribuciju u životnoj sredini, u poređenju sa teškim, prelaznim, metalima kao što su Cd i Pb. Dodatni problem u istraživanjima ovih elemenata u realnim uzorcima predstavljao je i nedostatak precizne i tačne analitičke metode kvantifikacije. Ova prepreka je savladana 90-ih godina prošlog veka kada se počela rutinski koristiti masena spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom (ICP - MS) (Tyler, 2004).

U savremenim istraživanjima značajno mesto zauzimaju ispitivanja vezana za određivanje sadržaja i distribucije aktinoida u stenama, zemljištu i površinskim vodama, kao i njihovog efekta na životnu sredinu i zdravlje ljudi (Santos-Francés i dr., 2018; Selvakumar i dr., 2018). Konstantna pretnja od zagađenja životne sredine ovim elementima, pre svega uranom (U) zbog njegovog oslobađanja i širenja u biosferi, prisutna je svuda u svetu, a pogotovo u zemlji kao što je Srbija, imajući u vidu ratne aktivnosti na ovim prostorima 1995. i 1999. godine. Određivanjem ukupnog sadržaja i distribucije U i torijuma (Th) u zemljištu mogu se dobiti korisne informacije o stanju životne sredine i stepenu zagađenosti zemljišta, kao i o postojanju antropogenih izvora zagađenja.

Mobilnost U i Th u velikoj meri zavisi od njihovih hemijskih osobina. Generalno, ovi elementi nisu mobilni, ali pri odgovarajućim uslovima mogu reagovati sa drugim komponentama zemljišta (organskim i neorganskim) pri čemu se formiraju rastvorljivi kompleksi, koji se lako transportuju

(Sheppard i dr., 2005). Podaci o mobilnosti, distribuciji ali i o sadržajima U i Th u prirodnim, nezagađenim zemljištima su i danas oskudni.

Gljive imaju značajnu biogeochemijsku ulogu u životnoj sredini koja se naročito ogleda u njihovom aktivnom učestvovanju u prirodnom kruženju elemenata, pre svega ugljenika i azota. Gljive učestvuju u promenama geohemijskih karakteristika zemljišta, a odgovorne su i za mobilnost prisutnih hemijskih elemenata i organskih jedinjenja (Borovička i dr., 2011; Gadd, 2017). Određivanje mineralnog sastava brojnih vrsta makromiceta, pre svega količine esencijalnih i potencijalno toksičnih elemenata u plodonosnim telima jestivih vrsta, bio je cilj velikog broja istraživanja (Kalač i Svoboda, 2000; Isildak i dr., 2004; Cocchi i dr., 2006; Svoboda i Chrastný, 2008; Kalač, 2010; Aloupi i dr., 2012; Szubstarska i dr., 2012; Falandysz i Borovička, 2013; Brzezicha - Cirocka i dr., 2016; Dimitrijević i dr., 2016; Stefanović i dr., 2016a, b; Mleczek i dr., 2016; Chatterjee i dr., 2017; Lipka i dr., 2018; Vukojević i dr., 2019a, b). Danas se intenzivno istražuje i potencijal makromiceta da vrše remedijaciju zagađenih zemljišta i voda. Naime, gljive imaju sposobnost da apsorbuju, transportuju, akumuliraju i čak hiperakumuliraju određene elemente u svojim plodonosnim telima (Kalač, 2010; Falandysz i Borovička, 2013).

Macrolepiota procera (Scop.) Singer, u narodu poznata kao visoka sunčanica, je samonikla saprobna jestiva vrsta, široko rasprostranjena u šumama i na livadama u Srbiji (Stefanović i dr., 2016a). Njeno plodonosno telo, posebno šešir, je relativno bogato esencijalnim elementima (K, P, Mg, Na, Cu, Zn, Se i Ca), a ima sposobnost i da u značajnoj količini akumulira i neke toksične elemente kao što su Cd i živa (Hg) (Falandysz i dr., 2001; Falandysz i Gucia, 2008; Kuřdo i dr., 2014; Stefanović i dr., 2016a, b; Širić i dr., 2016). Podataka o sadržaju lantanoida i aktinoida u plodonosnim telima *M. procera*, sa naših prostora, još uvek nema. Polazeći od ovoga definisana su četiri glavna cilja istraživanja:

(i) određivanje koncentracije Sc, Y i lantanoida, kao i prirodno najzastupljenijih aktinoida (U i Th) u zemljištu sa dve geografske lokacije u Srbiji;

(ii) određivanje distribucije pomenutih elemenata u zemljištu na osnovu BCR (*Commission of the European Communities Bureau of Reference*) skevencijalne ekstrakcione šeme;

(iii) proučavanje potencijala *Macrolepiota procera* da apsorbuje i akumulira odabrane elemente;

(iv) utvrđivanje veze između nivoa proučavanih elemenata u zemljištu i plodonosnim telima *M. procera* koja se razvijaju na studiranim područjima.

2. OPŠTI DEO

2.1. Elementi retkih zemalja

U grupu elemenata retkih zemalja (REE, *rare earth elements*) ubrajamo 17 elemenata: dva prelazna metala, skandijum (Sc) i itrijum (Y), i unutrašnje prelazne metale – lantanoide. Serija lantanoida nosi naziv po svom prvom članu (lantanu) sa kojim svi elementi ove grupe imaju izrazitu sličnost. Ovoj grupi pripadaju elementi f - bloka, od rednog broja 57 do rednog broja 71 (lantan (La), cerijum (Ce), prazeodijum (Pr), neodijum (Nd), prometijum (Pm), samarijum (Sm), europijum (Eu), gadolinijum (Gd), terbijum (Tb), disprozijum (Dy), holmijum (Ho), erbijum (Er), tulijum (Tm), iterbijum (Yb) i lutecijum (Lu)). Skandijum i itrijum se ubrajaju u grupu REE zbog izrazite sličnosti sa elementima f - bloka u pogledu hemijskih i fizičkih osobina, a i zajedno se javljaju sa lantanoidima u njihovim mineralima (Atwood, 2012).

Prema hemijskim i geohemijskim osobinama izvršena je podela elemenata retkih zemalja, na dve podgrupe: (i) laki elementi retkih zemalja (LREE, *light rare earth elements*) sa atomskim masama manjim od 153, većim jonskim radijusom i većom rastvorljivošću i alkalnošću; ovoj grupi pripadaju La, Ce, Pr, Nd, Sm i Eu; (ii) teški elementi retkih zemalja (HREE, *heavy rare earth elements*) sa većim atomskim masama, manjim jonskim radijusom, umerenom rastvorljivošću i manjom alkalnošću; Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu su članovi ove grupe (Tyler, 2004; Atwood, 2012; Voncken, 2016; Tang i dr., 2020). U određenoj geohemijskoj literaturi izdvaja se i grupa srednjih retkih zemalja (MREE, *middle rare earths elements*) kojoj pripadaju elementi od Nd do Tb (Tyler, 2004; Atwood, 2012). Itrijum se svrstava u grupu HREE, dok se Sc ne može klasifikovati ni u jednu grupu, usled različitih hemijskih karakteristika, iako se često izučava i diskutuje zajedno sa REE (Voncken, 2016).

2.1.1. Lantanoidi

Hemijske i fizičke karakteristike

Lantanoidi predstavljaju grupu elemenata Periodnog sistema, koja je prepoznatljiva po izrazitoj međusobnoj sličnosti u pogledu fizičkih, hemijskih i geohemijskih osobina (Tyler, 2004; Panichev, 2015; Voncken, 2016). Zajednička karakteristika ovih elemenata je stabilno oksidaciono stanje +3 u kristalnim strukturama njihovih jedinjenja. Izuzetak od ovog pravila su Eu, Yb i Sm koji se javljaju i u oksidacionom stanju +2, dok Ce u svojim jedinjenjima može imati i oksidacioni broj +4. Koordinacioni brojevi lantanoida su uglavnom veći od šest i imaju tendenciju da rastu duž serije (Voncken, 2016).

Fizičke karakteristike lantanoida se duž serije pravilno menjaju. Boja ovih metala je srebrna, srebrno-bela ili siva; to su metali visokog sjaja sa velikom električnom provodljivošću. Sa porastom atomskog broja gustina, tvrdoća i atomska masa lantanoida (uz izuzetak Eu i Yb) rastu dok rastegljivost opada. Tačka topljenja ovih elemenata pravilno raste duž serije uz izuzetak Ce, Eu i Yb. Ovi elementi su jako elektropozitivni i formiraju pre svega jonska jedinjenja. Svi lantanoidi grade stabilna jedinjenja sa vodonikom, ugljenikom, azotom, kiseonikom, sumprom, fosforom i halogenim elementima (Cl, F, Br i I). Lako se rastvaraju u razblaženim mineralnim kiselinama (Subbarao i Wallace, 1980). U vodenim sistemima lantanoidi se javljaju u obliku trovalentnih katjona, sa izraženim jonskim karakterom. Formiraju veliki broj soli, različite rastvorljivosti. Ukoliko u vodenim rastvorima reaguju sa OH^- , CO_3^{2-} ili $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ uz zagrevanje konvertuju se u bazne derivate i na kraju u nerastvorljive okside. Hloridi, bromidi, nitrati, bromati i perhlorati ovih elemenata su rastvorljivi u vodi (Atwood, 2012; Voncken, 2016).

Zajedničke karakteristike lantanoida, njihova hemijska sličnost kao i anomalije među njima, uglavnom se objašnjavaju njihovom elektronskom strukturom. Za većinu neutralnih atoma lantanoida, opšta elektronska konfiguracija bi mogla da se predstavi kao $4f^{m+1}, 5s^2, 5p^6, 6s^2$. Međusobno se razlikuju po broju elektrona u 4f orbitalama, čiji se broj progresivno povećava u nizu lantanoida. Gubitak 2 elektrona iz 6s orbitale kao i jednog elektrona iz 4f orbitale vodi do stvaranja katjona karakterističnog oksidacionog stanja + 3. U slučaju nekih elemenata, kao što je Ce, razlika u energiji između 4f i 5d orbitala je mala, pa može doći do prelaska elektrona u 5d orbitalu što dovodi do stvaranja katjona sa oksidacionim brojem +4. Suprotno tome, u slučaju Sm, Eu ili Yb, može doći do transfera elektrona iz 5d u 4f orbitalu, što dovodi do nastajanja katjona oksidacionog broja +2 (Atwood, 2012; Voncken, 2016).

Fenomen koji se vezuje za elemente retkih zemalja je i tzv. kontrakcija lantanoida. Ovaj fenomen podrazumeva značajno i progresivno smanjenje atomskog i jonskog radijusa od lakših ka težim elementima. Dakle, La ima najveći atomski radijus a Lu najmanji (Cotton, 1991). Generalno, u Periodnom sistemu elemenata, u periodu broj valentnih elektrona raste. Ovi elektroni osećaju privlačno dejstvo jezgra atoma. Naelektrisanje jezgra postaje sve veće sa porastom atomskog broja (duž periode), samim tim privlačenje elektrona od strane jezgra je sve izraženije što dovodi do smanjenja radijusa atoma u periodu. U slučaju lantanoida, kojih ima 14 u seriji, ovaj efekat je još izraženiji. Što se tiče jonskih radijusa, njihove vrednosti opadaju mnogo brže nego što je to očekivano imajući u vidu porast naelektrisanja jezgra i prodora orbitala. Razlog ovog trenda je činjenica da je vezivna energija elektrona i jezgra proporcionalna masi, pa su elektroni lantanoida mnogo snažnije vezani. Zahvaljujući kontrakciji lantanoida, Y ima slični radijus kao i teži elementi retkih zemalja i nalazi se u regiji Ho i Er (Voncken, 2016).

Luminiscencija je još jedna pojava karakteristična za elemente retkih zemalja (Voncken, 2016). Ona predstavlja emisiju svetlosti od strane substance koja nije rezultat zagrevanja. Lantanoidi pokazuju luminiscenciju od UV (talasne dužine 400 - 800 nm) do bliske IC (talasne dužine 800 – 1400 nm) oblasti spektra. Određen broj lantanoida ima jedinstvene spektralne karakteristike u vidljivom delu elektromagnetnog spektra što rezultuje različitim bojama luminiscencije. Najjaču luminiscenciju imaju Eu (crvena emisija) i Tb (zeleno emisija), a prate ih Dy (žuta emisija) i Sm (narandžasta emisija). Ova njihova svojstva su iskorišćena i u industriji, za proizvodnju boja, osvetljenja itd. (Voncken, 2016).

Izvori i primena

Lantanoidi su litofilni elementi koji se u prirodi najčešće javljaju zajedno s obzirom da su svi, izuzev Eu i Ce, isključivo trovalentni i imaju sličan jonski radijus. Najveći procenat minerala REE čine silikati (43%), karbonati (23%), oksidi (14%), fosfati i odgovarajuće oksihidrosoli (14%) (Migaszewski i Gałuszka, 2015). Generalno, LREE su pre svega prisutni u formi karbonata i fosfata, dok se HREE javljaju u oksidima i delom fosfatima (Dushyantha i dr., 2020). Takođe, česta je pojava da u strukturama minerala, katjoni retkih zemalja zamene originalno prisutne katjone sličnih radijusa i naelektrisanja (npr. Ca^{2+}) (Migaszewski i Gałuszka, 2015).

Danas je poznato preko 200 minerala u čijem se sastavu mogu naći REE, pri čemu su najzastupljeniji elementi Ce, La, Nd i Y. Ipak, od svih ovih minerala samo nekolicina njih ima ekonomski značaj (Jordens i dr., 2013; Migaszewski i Gałuszka, 2015; Ramos i dr., 2016; Dushyantha i dr., 2020). Najbogatiji minerali lantanoida su bastnazit, monozait i ksenotim (Cotton, 1991). Zastupljenost odgovarajućih lantanoida u ovim mineralima varira u zavisnosti od samog minerala, kao i nalazišta. Tako se u monozaitu u većoj meri javljaju lakši elementi, teži elementi su zastupljeniji u ksenotimu, dok je skoro jednaka distribucija teških i lakih retkih zemalja zabeležena u euksenitu (Cotton, 1991; Dushyantha i dr., 2020). Laki elementi retkih zemalja, pre svega Ce, La, Nd i Pr, kao i Y, se uglavnom nalaze i u bastnazitu, mineralu koji pripada grupi karbonatno-fluoridnih minerala opšte formule $Ce(CO_3)F$ i koji se danas koristi za eksploataciju REE (Cotton, 1991; Voncken, 2016;

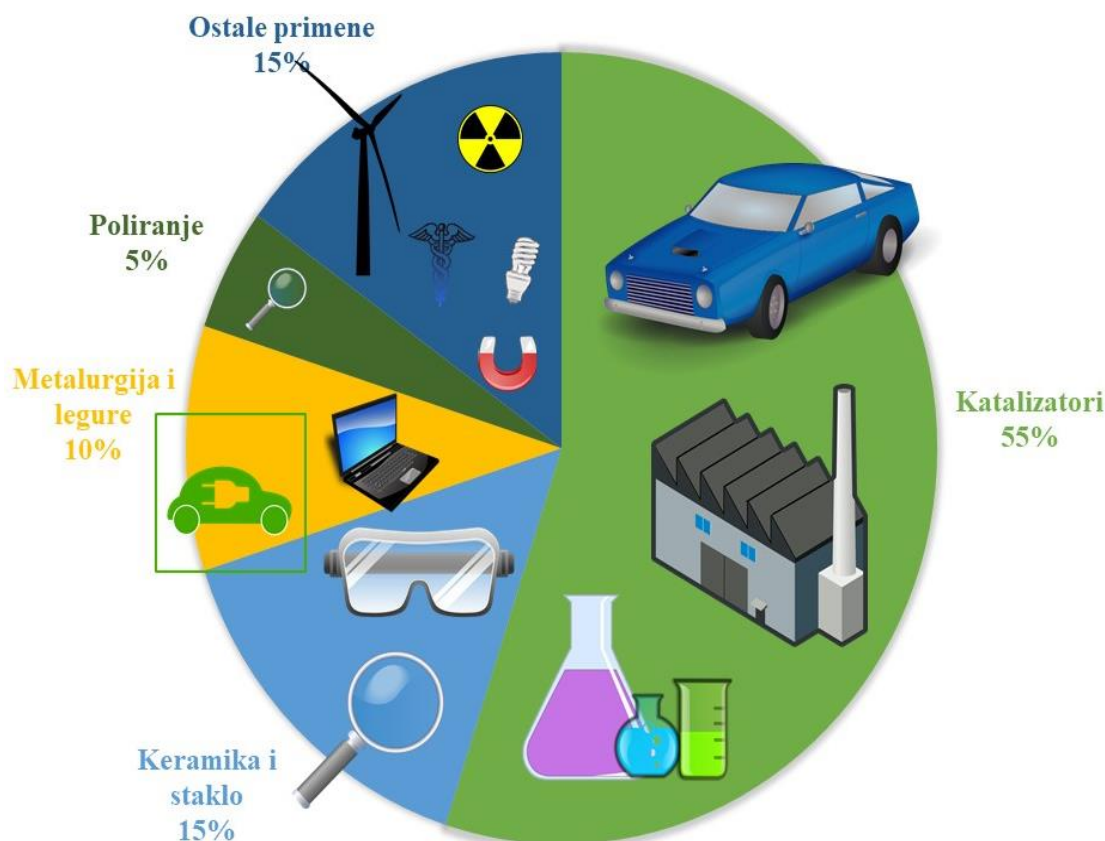
Dushyantha i dr., 2020). Međutim, količina LREE u ovom mineralu može značajno da varira, a mogu se naći i u kombinaciji sa HREE. Monozait je fosfatni mineral elemenata retkih zemalja opšte formule $CePO_4$ koji pored Ce sadrži i La, Pr, Nd i Sm, kao i aktinoidne U i Th u manjim količinama (Voncken, 2016; Dushyantha i dr., 2020). Veoma je otporan na atmosferske prilike i čest je pratilac drugih rezistentnih minerala (magnetit, cirkon) (Dushyantha i dr., 2020). Za razliku od bastanazita i monozaita, ksenotim, itrijumov fosfatni mineral formule YPO_4 sadrži značajne količine HREE, pre svega Dy, Eb i Er, a ponekad i Tb, Ho, Tm, Yb i Lu zbog čega predstavlja njihov glavni izvor. Ovaj mineral može da sadrži i Th i/ili U u značajnoj količini (Voncken, 2016).

Pored navedena tri glavna minerala REE, u kojima se oni javljaju u najvećoj količini, postoji veliki broj minerala u čiji sastav ovi elementi ulaze. Gadolinit je silikatni mineral opšte formule $(Ce,La,Nd,Y)_2FeBe_2Si_2O_{10}$ u čiji sastav ulaze silikati Ce, La, Nd, Y, Be, i Fe. Cerit je složeni silikatni mineral formule $(Ce;La;Ca)_9(Mg;Fe^{3+})(SiO_4)_6(SiO_3OH)(OH)_3$ koji u svojoj strukturi sadrži Ce ili La. Alanit je silikatni mineral opšte formule $(Ce,Ca,Y,La)_2(Al,Fe^{+3})_3(SiO_4)_3(OH)$ koji pored Ce, Y i La, u značajnim količinama sadrži i veliki broj drugih elemenata, uključujući i Th i U. Elementi retkih zemalja javljaju se u različitim količinama i u mineralima kalcijuma: apatitu ($Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$) i fluoritu (CaF_2) u čijim kristalnim rešetkama zamenjuju katjone Ca^{2+} , kao i u cirkonu ($ZrSiO_4$) (Aide i Aide, 2012; Voncken, 2016).

Poznate rudne rezerve elemenata retkih zemalja, procenjene su na 130 miliona tona i distribuirane su širom sveta. Javljaju se u 6 evropskih, 14 azijskih, 10 afričkih zemalja kao i u Sjedinjenim Američkim državama, Kanadi, Australiji i Brazilu (Chen, 2011). Kina ima najveće svetske rezerve (80%) i glavni je proizvođač ovih elemenata, slede Australija (15%), Rusija (2,2%) i Brazil (1,5%) (Chen, 2011; Charalampides i dr., 2015; Balaram, 2019).

Moderno društvo je našlo veliku tehnološku i industrijsku primenu REE zahvaljujući njihovim jedinstvenim elektronskim, katalitičkim, optičkim, luminiscentnim i magnetnim svojstvima. Tokom poslednjih 30 godina došlo je do ekspanzivnog rasta upotrebe ovih elemenata u razvoju modernih uređaja kao što su memorije kompjutera, baterije koje se mogu puniti, autokatalitički konvertori, mobilni telefoni, solarni paneli, LED osvetljenje, fluorescentni materijali itd. Od ukupne svetske potrošnje, 60% REE se koristi za izradu katalitičkih konvertora u metalurgiji, u proizvodnji stakla, keramike i osvetljenja (Slika 1). Najčešće korišćeni elementi u ove svrhe su La i Ce. Ostalih 40% se koristi u razvoju modernih tehnologija (oblast razvoja čiste energije (*clean energy*) – hibridni motori i dopunjive baterije za električne automobile, vetro turbine; trajni magneti) (Stegen, 2015; Balaram, 2019).

U razvoju novih tehnologija najveću primenu imaju Dy, Nd i Pm, koji čine čak 85% ukupne količine REE koja se koristi u ove svrhe. Od svih lantanoida, jedino se Pm, radioaktivan i u prirodi nezastupljen metal, koristi isključivo u svrhe naučnog istraživanja i za visoko specijalizovane potrebe (npr. nuklearne baterije) (Charalampides i dr., 2015). Pored industrijske primene, poslednjih godina došlo je do ekspanzivne upotrebe ovih elemenata u poljoprivredi, usled njihovog blagotvornog dejstva na biljke. U Kini se ovi elementi već duži niz godina upotrebljavaju kao dodaci đubrivima obzirom da kao suplementi, u odgovarajućim koncentracijama, utiču na porast prinosa poljoprivrednih kultura i pospešuju klijanje i rast biljaka (Pang i dr., 2001; Wen i dr., 2001).



Slika 1. Primena elemenata retkih zemalja

Što se tiče pojedinačne upotrebe elemenata ove grupe, sam La nema komercijalnu primenu. Najšira upotreba ovog elementa zasniva se na dobijanju legura sa drugim metalima koje se dalje koriste u različite svrhe (lantan - nikl hidrid se koristi u proizvodnji baterija). Cerijum se koristi za proizvodnju katalizatora, kondenzatora i poluprovodnika. Takođe, sulfid ovog elementa se koristi kao crveni pigment umesto ranije primenjivanog jedinjenja Cd. Kao pigment koristi se i Pr (žute ili zelene boje). Ovaj metal je našao primenu i u proizvodnji katalizatora i optičkih vlakana. Najpoznatija upotreba Nd je u izradi snažnih, trajnih magneta koji se prave od njegovih legura. U dobijanju snažnih magneta koriste se još i Sm, Dy i Nd. Holmijum ima najjače magnetno polje od svih elemenata pa se koristi da koncentruje magnetni fluks na polovima jakih magneta. Ovaj element se koristi i za kontrolu nuklearnih reaktora jer ima sposobnost apsorpcije neutrona. Europijum se koristi za identifikaciju legitimnih novčanica valute evro. Gd ima veliki broj specijalizovanih primena ali nijedna od njih nije komercijalna (koristi se za izradu omotača za nuklearne reaktore, u neutronske radiografiji). Tulijum je jedan od najskupljih a Yb jedan od najređih REE zbog čega se malo koriste. Svetska proizvodnja Yb iznosi oko 50 tona godišnje i koristi se za jačanje čelika, izradu elektronskih uređaja i u industrijskog katalizi. Lutecijum je takođe veoma redak element (godišnja proizvodnja njegovog oksida je oko 10 tona) koji se koristi za rafinisanje ulja i u proizvodnji modernih tehnologija (Van Gosen i dr., 2014; Voncken, 2016; Balaram, 2019; Dushyantha i dr., 2020).

Zastupljenost u Zemljinoj kori i zemljištu

Lantanoidi se usled sličnih geohemijskih karakteristika često javljaju zajedno u rudama što je u ranim istraživanjima ovih elemenata predstavljalo smetnju u izolovanju i karakterizaciji pojedinačnih metala. Početna faza u otkrivanju lantanoida vezuje se za naselje u Švedskoj, Iterbi, u kome je 1787. godine pronađen crni mineral koji je sadržao više elemenata retkih zemalja od koji je Ce bio prvi izolovan, 1803. godine. Iz ovog minerala takođe su izolovani i okarakterisani i Er, Yb i

Y. Tokom 19. veka nastavljeno je otkrivanje REE koje je završeno 1907. godine sa otkrićem Lu kao poslednjeg prirodno zastupljenog metala ove grupe. Do otkrića Pm proteklo je još 40 godina kada je on veštački stvoren fisijom urana (Cotton, 1991; Tyler, 2004).

Zastupljenost lantanoida u Zemljinoj kori je značajna, iako njihovo ime (retke zemlje) upućuje na suprotno. Najzastupljeniji od svih REE su La i Ce (Tabela 1), njihov sadržaj u Zemljinoj kori uporediv je sa sadržajem bakra (Cu) ili nikla (Ni), dok je količina najmanje zastupljenih elemenata veća od ukupne količine selena (Se) ili Cd (Tyler, 2004; Panichev, 2015). Količina Tm i Lu u Zemljinoj kori je najmanja ali je ipak veća od sadržaja plemenitih metala Ag, Au i Pt. Pm kao radioaktivni element ne poseduje stabilne izotope i ne može se prirodno naći na Zemlji, bilo kao metal ili u obliku svojih jedinjenja (Subbarao i Wallace, 1980).

Tabela 1. Zastupljenost lantanoida u prirodi

Lantanoid	Prirodno zastupljeni izotopi	Zastupljenost (mg/kg)	
		Zemljina kora*	Zemljište**
La	¹³⁹ La, ¹³⁸ La	30	0,9 - 36
Ce	¹³⁶ Ce, ¹³⁸ Ce, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴² Ce	60	2,0 - 56
Pr	¹⁴¹ Pr	8,2	1,4 - 15
Nd	¹⁴² Nd, ¹⁴³ Nd, ¹⁴⁴ Nd, ¹⁴⁵ Nd, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁸ Nd, ¹⁵⁰ Nd	28	1,0 - 31
Sm	¹⁴⁴ Sm, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁴⁸ Sm, ¹⁴⁹ Sm, ¹⁵⁰ Sm, ¹⁵² Sm, ¹⁵⁴ Sm	4,7	0,3 - 6,3
Eu	¹⁵¹ Eu, ¹⁵³ Eu	1,2	0,03 - 1,9
Gd	¹⁵² Gd, ¹⁵⁴ Gd, ¹⁵⁵ Gd, ¹⁵⁶ Gd, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁸ Gd i ¹⁶⁰ Gd	5,4	0,7 - 1,4
Tb	¹⁵⁹ Tb	0,6	0,2 - 1,4
Dy	¹⁵⁶ Dy, ¹⁵⁶ Dy, ¹⁵⁶ Dy, ¹⁵⁶ Dy, ¹⁵⁶ Dy, ¹⁵⁶ Dy, ¹⁵⁶ Dy	3,7	0,8 - 11
Ho	¹⁶⁵ Ho	0,8	0,1 - 2
Er	¹⁶² Er, ¹⁶⁴ Er, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁷ Er, ¹⁶⁸ Er, ¹⁷⁰ Er	2,8	0,3 - 4,8
Tm	¹⁶⁹ Tm	0,5	0,4 - 0,8
Yb	¹⁶⁸ Yb, ¹⁷⁰ Yb, ¹⁷¹ Yb, ¹⁷² Yb, ¹⁷³ Yb, ¹⁷⁴ Yb, ¹⁷⁶ Yb	2,2	0,4 - 3,3
Lu	¹⁷⁵ Lu, ¹⁷⁶ Lu	0,3	0,05 - 0,5

*Prosečna vrednost (Kabata-Pendias, 2010)

**Opseg za različite vrste zemljišta (Kabata-Pendias, 2010)

Prirodna zastupljenost lantanoida prati dva obrasca. Prvi podrazumeva povećanje prirodnog sadržaja elemenata sa smanjenjem atomske mase. Drugi obrazac, poznatiji kao Odo - Harkinsovo pravilo (eng. *Oddo - Harkins rule*) odnosi se na veću prirodnu zastupljenost lantanoida sa parnim u odnosu na one sa neparnim atomskim brojem. Ovo pravilo generalno važi za sve elemente, ali je posebno izraženo kod lantanoida. Zavisnost zastupljenosti od parnosti/neparnosti rednog broja ukazuje na činjenicu da elementi sa neparnim masenim brojem imaju veća jezgra pa će verovatno radije da "uhvate" još jedan neutron, tako da su elementi sa neparnim atomskim brojem (samim tim i neparnim masenim brojem) manje zastupljeni. Jezgra sa istim brojem protona i neutrona generalno su stabilnija i zastupljenija (Subbarao i Wallace, 1980).

Sadržaj i distribucija lantanoida u različitim tipovima zemljišta je usko povezana sa poreklom geološkog supstrata i mineralnim sastavom. Sadržaj REE koji se prirodno nalazi u zemljištu u osnovi zavisi od geološkog supstrata, pri čemu se najveće količine ovih elemenata mogu očekivati u granitnim, potom bazaltnim stenama dok ih je najmanje u peščarima (Kabata-Pendias, 2010). Usled toga, i zemljišta koja potiču od ovih stena obično sadrže više REE u poređenju sa zemljištima nastalim na drugim matičnim stenama (Kabata-Pendias, 2010; Ramos i dr., 2016). Literaturni podaci ukazuju da je sadržaj REE manji u peskovitom zemljištu, dok je najveći u zemljištima bogatim glinom. LREE su generalno zastupljeniji u zemljištu u odnosu na HREE i uglavnom se javljaju u glinovitim zemljištima, dok je veći sadržaj HREE karakterističan za peskovita zemljišta. Takođe kisela zemljišta uobičajeno sadrže manji procenat lantanoida u poređenju sa alkalnim (Hu i dr., 2006; Kabata-Pendias, 2010).

Koncentracije REE kao i njihova zastupljenost veoma variraju u različitim stenama, mineralima i zemljištima usled čega je veoma teško porediti njihove apsolutne zastupljenosti. Prilikom određivanja sadržaja REE u različitim uzorcima, neophodno je eliminisati karakterističan cik-cak obrazac njihove distribucije kako bi se podaci lakše interpretirali i poredili. Ova eliminacija se uglavnom postiže normalizacijom koncentracije REE u uzorcima nasuprot one koncentracije koja je određena u prirodnim referentnim sistemima (Bau i dr., 2018). Na ovaj način eliminiše se varijacija u zastupljenosti između lantanoida sa parnim odnosno neparnim rednim brojem. Setovi podataka koji se koriste kao referentne vrednosti određeni su u prirodnim referentnim uzorcima: (1) hondritu, (2) hondrit meteoritu (CI), (3) kompozitu evropskog škriljca (*European Shale (EUS) composite*), (4) post - arhajskom australijskom škriljcu (*Post - Archean Australian Shales (PAAS)*) i (5) kompozitu severno - američkog škriljca (*North American Shale Composite (NACS)*) (Nance i Taylor, 1976; Anders i Grevesse, 1989; Bau i dr., 2018). Referentni set podataka koji se koristi zavisi pre svega od vrste istraživanja. Tako u slučaju geohemijskih proučavanja razvoja zemljišta koristi se meteorit hondrit, dok se u istraživanjima vezanim za uzorke iz životne sredine koriste različiti škriljci (Migaszewski i Gałuszka, 2015).

2.1.2. Skandijum i itrijum

Mada nema elektrone u f-orbitalama za razliku od lantanoida, Sc poseduje niz osobina karakterističnih za ovu grupu elemenata. Pripada istoj grupi Periodnog sistema kao i lantanoidi, sadrži tri valentna elektrona i karakteristično oksidaciono stanje +3. Sc je po svojim geohemijskim osobinama bliži prelaznim metalima (Fe, Cr, V), dok po svojim hemijskim svojstvima, posebno u vodenim sistemima, nalikuje lantanoidima. Ovaj element je u Zemljinoj kori zastupljen u količinama koje su porediva sa količinama kobalta (Co) (Subbarao i Wallace, 1980).

U geohemijskom pogledu, ponašanje Y ima izrazite sličnosti sa ponašanjem lantanoida. Fizičke karakteristike ovog elementa (atomske i jonske radijusi) su veoma bliske lantanoidima, pogotovo Ho, što je pored karakterističnog trovalentnog oksidacionog stanja u jedinjenjima i elektronske konfiguracije glavni razlog njegovog svrstavanja u grupu REE (Horovitz, 1999).

Hemijske i fizičke karakteristike

Pozicija Sc u Periodnom sistemu, a samim tim i njegova elektronska struktura odgovorne su za veliki broj jedinstvenih karakteristika koje odgovaraju ovom metalu. Iako je prvi prelazni metal, Sc ima jako malo sličnih karkatersitka sa drugim prelaznim metalima (V, Cr, W). Glavno oksidaciono stanje u kome se ovaj element javlja u svojim jedinjenjima je +3, dok se samo u nekoliko jedinjenja javlja sa nižim oksidacionim stanjem za razliku od ostalih d-metala za koje je karakteristično postojanje velikog broja stabilnih oksidacionih stanja. Generalno govoreći, hemijsko, fizičko i metalurško ponašanje ovog elementa je sličnije lantanoidima, mada se i u ovom slučaju javljaju neke značajne razlike, uglavnom usled manjeg radijusa i veće vrednosti elektronegativnosti (Horovitz i dr., 1975). Za razliku od katjona lantanoida (La^{3+}) čiji jonski radijus varira od 1,00 do 1,17 Å, katjon Sc^{3+}

ima mnogo manji radijus (0,68 Å). Ova razlika doprinosi da katjon Sc ima veću gustinu naelektrisanja i veći afinitet ka formiranju različitih kompleksa u odnosu na lantanoide. Pored toga, Sc^{3+} je podložniji hidrolizi i većina njegovih soli hidrolizuje u vodenim rastvorima pri čemu dolazi do disocijacije i dimerizacije jona pa su pored monomernih vrsta u rastvorima često prisutni i polimerni joni čija je struktura zavisna od pH vrednosti rastvora (Horovitz i dr., 1975; Horovitz, 1999). Poznato je 23 izotopa Sc, atomskih masa od 36 do 58, pri čemu se u prirodi javlja isključivo izotop ^{45}Sc . Čist Sc je srebrno-beli, relativno mek metal koji kada je izložen vazduhu menja boju u svetlo žutu do svetlo ružičaste usled formiranja sloja oksida na površini. Ovaj element odlikuje mala masa kao i visoka tačka topljenja što je iskorišćeno za njegovu primenu u izradi svemirskih raketa (Lide, 2003).

Itrijum je sjajan, srebrni metal relativno stabilan na vazduhu. Prirodni Y sadrži samo jedan stabilan izotop, ^{89}Y , a poznato je i 43 nestabilna izotopa (Lide, 2003). Ovaj element se odlikuje umerenom reaktivnošću. Na sobnoj temperaturi reguje sa halogenim elementima dajući odgovarajuće trihalogenide. Sa jakim kiselinama reaguje gradeći rastvorljive soli, dok sa slabim kiselinama, kao što su fluorovodonična, fosforna ili oksalna, gradi nerastvorljive soli. Itrijum ima dominantno oksidaciono stanje +3, koje je posledica otpuštanja sva tri valentna elektrona, što mu obezbeđuje karakteristično katjonsko ponašanje u vodenim rastvorima. Jonski radijus Y, odnosno njegovog tri puta pozitivnog jona je blizak jonskom radijusu Ho. Itrijum, kao i lantanoidi, pre svega gradi jonske veze (Horovitz, 1999).

Izvori i primena

Švedski hemičar Lars Fredrik Nilson je otkrio Sc 1878. godine iz minerala euksenita i gadolinita, koji su u to vreme bili otkriveni samo u Skandinaviji po čemu je ovaj element i dobio ime. Široko je rasprostranjen i javlja se u preko 800 minerala, u različitim količinama (Horovitz i dr., 1975; Lide, 2003). Primarni izvor Sc je njegov mineral tortveitit $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ koji pored Sc u značajnoj meri može sadržati i Hf, Ln, Re, Y i Zr. Takođe, u značajnoj količini javlja se i u mineralima kao što su gadolinit i euksenit, iz kojih je prvobitno i izolovan (Horovitz i dr., 1975). Određena količina Sc se dobija iz minerala tortveitita (35 - 40%), ali se uglavnom dobija kao nusproizvod ekstrakcije drugih metala, pre svega U i volframa (W).

Primena Sc je u velikoj meri visoko specijalizovana i količina koja se koristi godišnje je mala, mada stalno raste (Greenwood i Earnshaw, 1997). Prvo se koristio u proizvodnji intenzivnih svetala a kasnije i za dobijanje boja za televizijske setove. Danas se koristi za dobijanje legura sa Al s obzirom da je lak metal sa visokom tačkom topljenja, a nešto manje se upotrebljava i u proizvodnji metalnih halogenih sijalica. Njegov radioizotop (^{46}Sc) se koristi u rafinerijama nafte (Lide, 2003).

Itrijum se javlja zajedno sa lantanoidima u njihovim mineralima – oksidima, karbonatima, silikatima (npr. ksenotin YPO_4 , fergusonit YNbO_4). Njegova asocijacija sa lantanoidima je refleksija njihovog sličnog jonskog radijusa (Greenwood i Earnshaw, 1997). Komercijalno se dobija iz monoazita u kome je zastupljen sa oko 3% i bastnazita u kome ga ima sa udelom od 0,2%.

Oksid Y je jedno od njegovih najznačajnijih jedinjenja koje se i najviše koristi, za proizvodnju crvene boje za televizore, filtera za mikrotalase i laserskih sistema. Koristi se i kao katalizator prilikom polimerizacije etilena, a ima i potencijalnu upotrebu u keramičkim i staklenim formulama kao oksid koji ima visoku tačku topljenja i veliku otpornost na udarce (Greenwood i Earnshaw, 1997; Lide, 2003).

Zastupljenost u Zemljinoj kori i zemljištu

Po zastupljenosti u Zemljinoj kori, Sc se nalazi na pedesetom mestu pri čemu njegov sadržaj varira između 16 i 30 mg/kg. Sadržaj Sc u različitim tipovima stena prilično je ujednačen, ali se u nešto većoj količini javlja u magmatskim u poređenju sa sedimentnim stenama. Količina ovog elementa u zemljištu zavisi pre svega od geološkog supstrata. Najmanje Sc se može očekivati u

lakom, peskovitom zemljištu, dok se u najvećim količinama javlja u teškom, glinovitom zemljištu posebno ukoliko ono potiče od granitnih ili vulkanskih stena. U svetu, količina Sc u zemljištu varira između 0,8 i 28 mg/kg (Kabata-Pendias, 2010).

Količina Y u zemljištu u velikoj meri zavisi od geološkog supstrata. Kao i u slučaju Sc, najmanje ovog elementa ima u lakom, peskovitom zemljištu, dok se u najvećim količinama javlja u teškom, glinovitom zemljištu granitnog ili vulkanskog porekla. Prosečni sadržaj Y u zemljištima širom sveta iznosi 12 mg/kg, pri čemu njegov sadržaj varira između 7 i 60 mg/kg (Kabata-Pendias, 2010).

2.1.3. Biodostupnost elemenata retkih zemalja i uticaj na životnu sredinu i zdravlje ljudi

Poznavanje prirodnih sadržaja elemenata u zemljištu (*background* koncentracije) je veoma značajno u cilju procene antropogenog doprinosa sadržaju metala u životnoj sredini. O prirodnoj zastupljenosti REE u zemljištu širom sveta, a pogotovo u Evropi, još uvek nema dovoljno podataka. Iako je upotreba ovih elemenata u konstantnom porastu, još uvek ne postoji dovoljno adekvatnih informacija o njihovom efektu na funkcionisanje ekosistema, o biološkoj ulozi kao i o njihovom uticaju na zdravlje ljudi (Ramos i dr., 2016; Gwenzi i dr., 2018; Squadrone i dr., 2019).

Biodostupnost, potencijalna toksičnost ali i nedostatak određenog elementa u prirodi zavisi od njegovih karakteristika kao i od potencijala zemljišta da ga oslobodi iz mineralne faze odnosno koloidne frakcije (Ramos i dr., 2016). Oblici u kojima se elementi javljaju u zemljištu, a koji zavise od mnogobrojnih faktora (pH i/ili redoks uslovi), u najvećoj meri određuju njihovu mobilnost. Na mobilnost elementa utiču i kapacitet izmene katjona (eng. CEC – *cation exchange capacity*), količina i vrsta prisutne organske materije, prisutni oksidi i hidrokoksidi, pre svega gvožđa, mangana i aluminijuma, kao i mikroorganizmi. Ovi faktori životne sredine kontrolišu i utiču na remobilizaciju (oslobađanje) i otpuštanje potencijalno opasnih elemenata u zemljište i vodu, i ulazak u lanac ishrane (Kabata-Pendias, 2010).

Apsorpcija La, Y, Pr i Gd zavisi od pH vrednosti zemljišta kao i od kapaciteta katjonske izmene. Dostupnost La, Ce, Gd i Y raste sa smanjenjem pH vrednosti i redoks potencijala. Apsorpcija REE u zemljištu uslovljena je i sadržajem i tipom gline, koncentracijom silikata, aluminijuma kao i oksida gvožđa i magnezijuma, koji ujedno imaju najveći apsorpcioni kapacitet. Sorpcija lantanoida na površini oksida mangana i titanijuma kao i na površini gvožđe oksihidroksida varira sa promenom pH vrednosti kao i sa tipom adsorbenta, a dešava se pre svega kao površinska precipitacija u slučaju Mn oksida, ili u obliku malih kompleksa na površini oksida Ti i Fe (Kabata-Pendias 2010; Ramos i dr., 2016).

Značajnu ulogu u frakcionisanju lantanoida imaju i organske materije prisutne u zemljištu. Organska materija doprinosi apsorpciji REE s obzirom da pruža negativno naelektrisanje zemljištu. Jačina vezivanja lantanoida i huminskih supstanci (fulvokiseline, huminske kiseline, humin) i/ili organske supstance rastvorljive u vodi je zavisna od pH vrednosti samog zemljišta (Kabata-Pendias, 2010; Ramos i dr., 2016). Veliki broj huminskih supstanci ima afinitet prema građenju kompleksa sa elementima retkih zemalja i utiču na njihovu mobilnost i ponašanje u zemljištu. Stabilnost vezivanja REE sa huminskim supstancama varira u zavisnosti od molarnog odnosa REE i količine rastvorljivog ugljenika. Neke vrste rastvorljivih organskih materija potpomažu desorpciju ovih elemenata. Takva jedinjenja su npr. etilendiamintetra sirćetna kiselina (EDTA), koja olakšava desorpciju snižavanjem pH zemljišta. Naime, kisela zemljišta obično sadrže manje REE u poređenju sa alkalnim, najverovatnije zbog formiranja mobilnih rastvorljivih hidroksidnih kompleksa (Ramos i dr., 2016).

Brza eksploatacija mineralnih resursa REE zajedno sa njihovom stalnom primenom u modernim tehnologijama i svakodnevnom životu doprinosi povećanju njihovih koncentracija i promeni njihove prirodne distribucije u životnoj sredini. Glavne oblasti u kojima se mogu javiti

povećane količine REE su poljoprivredni regioni, urbane sredine i oblasti u kojima je geološki supstrat prirodno obogaćen ovim elementima.

U poljoprivrednim oblastima, glavni izvori REE su fosfatna đubriva koja se incijalno dobijaju iz fosfatnih stena koje su bogate elementima retkih zemalja. U Kini se, još od 1980. godine, pored fosfatnih đubriva koriste se i REE kao njihovi aditivi. Ova obogaćena đubriva se koriste za poboljšanje klijanja sadnica, rasta korena, povećanje sadržaja hlorofila, otpornosti biljaka i prinosa (Ramos i dr., 2016; Balaram, 2019). Međutim, u Kini se javljaju ozbiljna kontaminacija površinskih voda i biljaka elementima retkih zemalja i čitav niz negativnih efekata na životnu sredinu (Khan i dr., 2017; Mihajlovic i Rinklebe, 2018).

Industrijske aktivnosti mogu da dovedu do povećanja sadržaja REE uglavnom na lokacijama blizu samih industrijskih centara. Rudarske aktivnosti doprinose oslobađanju prašine (koja može sadržati i REE) u vazduh i okolnu vodu što ima uticaja na lokalna zemljišta, vegetaciju, životinjski svet i na kraju čoveka. Značajno je da i neki minerali REE u znatnoj meri sadrže i radioaktivne metale U i/ili Th koji takođe kontaminiraju vazduh, zemljište, nadzemne i podzemne vode ukoliko nisu ispoštovane odgovarajuće mere bezbednosti (Ramos i dr., 2016; Balaram, 2019).

Visoke koncentracije La, Ce, Sm, Eu i Tb su nađene u vazduhu u industrijskim i urbanim regijama što potvrđuje da se ovi elementi emituju u životnu sredinu tokom sagorevanja uglja i obrade nuklearnog materijala. Takođe, rafinerije i petrohemijska industrija značajno doprinose povećanju koncentracije lantanoida u ekosistemima. Pri normalnim, prirodnim uslovima količina REE koja se može naći u površinskim vodama ili atmosferi je mala, ali zbog povećane upotrebe povećava se i njihova zastupljenost u životnoj sredini što vodi promeni postojećih i/ili stvaranju novih puteva bioapsorpcije i bioakumulacije (Ramos i dr., 2016; Balaram, 2019). Posledice povećanja koncentracije lantanoida u zemljištu usled antropogenog dejstva se još uvek ispituju.

Trenutna baza podataka o profesionalnoj izloženosti čoveka REE je ograničena na nekoliko ranijih izveštaja. Ovi podaci ukazuju na pojavu pneumonije i drugih bolesti pluća usled dugotrajne izloženosti ljudi ovim elementima. Podaci dobijeni na osnovu studija na životinjama kao i ograničeni podaci o izloženosti ljudi elementima retkih zemalja na radnom mestu ukazuju na njihovu bioakumulaciju u specifičnim tkivima, na oštećenja nekoliko organa (pluća, jetra) i negativni uticaj na imuni odgovor organizma (Pagano, 2016). Prema Darrah i dr. (2009), La i Gd koji se koriste u medicinske svrhe mogu i da se inkorporiraju u kosti pacijenata. Akumulacija Gd u tkivima čoveka može dovesti do nefrogene sistemske fibrioze (Marckmann i dr., 2007) i do otkazivanja rada bubrega (Ergün i dr., 2006). Drugi potencijalni efekti REE na zdravlje čoveka uključuju (1) disfunkcionalne neurološke poremećaje (smanjen koeficijent inteligencije kod dece) povezane sa La (2) pneumokoniozu izazvanu prisustvom Ce u većim količinama (Porru i dr., 2001) (3) izmene koštanog sistema, genotoksičnost i fibrotična oštećenja tkiva (povezano sa nekoliko REE) (Jenkins i dr., 2011) i (4) sterilitet kod muškaraca (Chen i dr., 2015).

Do danas, elementi retkih zemalja nisu klasifikovani ni kao elementi esencijalni za život ni kao elementi toksični za ekosistem (Tyler, 2004; Mihajlovic i dr., 2019). Uticaj REE na zdravlje ljudi još uvek nije u dovoljnoj meri istražen i predstavlja jednu od oblasti kojoj se pridaje sve više pažnje, imajući u vidu porast koncentracije ovih elementa u životnoj sredini. Povećano oslobađanje ovih elemenata može imati negativan efekat na zdravlje ljudi i životinja.

2.2. Aktinoidi

Termin aktinoidi se odnosi na grupu hemijskih elemenata koji se nalaze između aktinijuma (redni broj 89) i lorencijuma (redni broj 103). Ovoj grupi pripada 15 elemenata: aktinijum (Ac), torijum (Th), protaktinijum (Pa), uran (U), neptunijum (Np), plutonijum (Pu), americijum (Am), kirijum (Cm), berkljum (Bk), kalifornijum (Cf), ajnštajnijum (Es), fermijum (Fm), mendeljevijum

(Md), nobelijum (No) i lorencijum (Lr). U prirodi se mogu naći samo prva četiri elementa, dok se ostali elementi, od Np do Lr, dobijaju sintetičkim putem – “bombardovanjem” teških atoma neutronima (u nuklearnim reaktorima) ili drugim česticama (u akceleratorima) ili nuklearnom detonacijom. Uran i torijum su otkriveni 1789. odnosno 1828. godine. Nakon toga protekao je značajan vremenski period dok nisu otkriveni ostali aktinoidi (Ac 1899; Pa 1913) (Cotton, 1991; Greenwood i Earnshaw, 1997).

Aktinoidi su prelazni elementi kod kojih dolazi do sukcesivnog popunjavanja 5f orbitale. Za razliku od lantanoida, ova serija elemenata se odlikuje kompleksnijom hemijom i izraženijim razlikama između članova (Cotton, 1991). Zajedničke karakteristike aktinoida podrazumevaju radioaktivnost svih poznatih izotopa ovih elemenata, kao i veliki metalni i jonski radijus. Ovi elementi poseduju neuobičajena fizička svojstva i javljaju se u velikom broju oksidacionih stanja. Tako Pu ima čak 6 alotropskih modifikacija i u vodenom rastvoru može istovremeno postojati u 4 različita oksidaciona stanja. Aktinoidi sa početka grupe više liče na metale d-bloka nego na metale f-bloka, za njih je karakterističan veliki broj oksidacionih stanja, dok elementi iz sredine serije (oko Bq) svojim ponašanjem više nalikuju lantanoidima i uglavnom se javljaju sa oksidacionim brojem +3 (Cotton, 1991; Morss i dr., 2006).

Svi aktinoidi se u rastvorima javljaju kao katjoni oksidacionog stanja +3, izuzev Th i Pa koji ovo oksidaciono stanje imaju u čvrstom stanju. Takođe, veliki broj elemenata ove grupe se u svojim jedinjenjima javlja sa oksidacionim brojem +4, dok neki imaju i više oksidacione brojeve (+6, +7) (Cotton, 1991; Morss i dr., 2006).

2.2.1. Uran

Hemijske i fizičke karakteristike

Uran predstavlja najteži poznati prirodno zastupljeni element. U prirodi se javlja u obliku smeše tri izotopa ^{238}U , ^{235}U i ^{234}U , od kojih je najzastupljeniji ^{238}U (99,2745%). Metalni uran je veoma reaktivan i rado reaguje sa skoro svim elementima, izuzev plemenitih gasova. Na vazduhu reaguje sa kiseonikom uz građenje oksida UO_2 i/ili U_3O_8 (Ware, 1996).

Uran se u svojim jedinjenjima javlja u 4 oksidaciona stanja, s obzirom da ima 6 valentnih elektrona koje relativno lako otpušta. U prirodno zastupljenim jedinjenjima se u najvećoj meri javlja sa oksidacionim stanjima +4 (U^{4+}) i +6 (kao uranil jon, UO_2^{2+}) a ređe u oksidacionim stanjima +3 (U^{3+}) i +5 (UO^{2+}). Jedinjenja koja sadrže četvorovalentan U su nerastvorljiva u blago kiselim i alkalnim sredinama, dok su jedinjenja šestovalentnog U dobro rastvorljiva i samim tim mobilna. U rastvorima uranil jon formira rastvorljive komplekse sa karbonatima, oksalatima i hidroksidima dok je sa druge strane podložan apsorpciji bilo na organskoj materiji ili oksihidroksidima gvožđa kao i precipitaciji sa različitim anjonima kao što su hidroksidi, silikati, vanadati, arsenati ili fosfati (Morss i dr., 2006).

Izvori i primena

Minerali urana poseduju širok varijabilitet strukturnih i hemijskih osobina kao posledicu različitih hemijskih uslova pri kojima se formiraju. Poznato je blizu 200 minerala koji sadrže U kao esencijalnu komponentu, pri čemu se u njima U dominantno javlja u šestovalentnom obliku (Morss i dr., 2006). Neki od ovih minerala su uranit (UO_2), davidit ($(\text{Fe,U})\text{TiO}_3$), uranofan ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2[\text{HSiO}_4]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), autunit ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 - 12 \text{H}_2\text{O}$) i tornbernit ($\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) (Ware, 1996; Selvakumar i dr., 2018).

Uran se primarno upotrebljava kao gorivo u nuklearnim reaktorima, za proizvodnju električne energije. Pored generisanja elektriciteta, nuklearni reaktori se koriste i za generisanje radioaktivnih materijala koji su neophodni za dobijanje radiofarmaceutika koji se koriste u medicini za dijagnozu i

tretman različitih bolesti. Uran koji se koristi u nuklearnim reaktorima je tipično obogaćen što podrazumeva njegovu preradu u cilju povećanja količine izotopa ^{235}U , sa prirodnog udela od ispod 1% do 4%. Izotopi koji preostanu kada se najveća količina ^{235}U ekstrahuje čine osiromašeni uran (eng. *depleted uranium, DU*). Osiromašeni uran se koristi za dobijanje vojnih oklopa i naoružanja, s obzirom da je ekstremno čvrst i težak metal relativno savitljiv zbog čega se koristi i za izgradnju brodova i aviona (Santos-Francés i dr., 2018).

Zastupljenost u Zemljinoj kori i zemljištu

Uran je široko zastupljen u životnoj sredini. Koncentracija urana u Zemljinoj kori je procenjena na oko 2 mg/kg, što čini ovaj element zastupljenijim u odnosu na mnoge druge kao što je recimo Ag (Cotton, 1991). U metamorfnim stenama U se nalazi u koncentracijama od 0,11 mg/kg (mermer) do čak 57 mg/kg. Sadržaj U u magmatskim stenama iznosi 3 - 4 mg/kg sa tendencijom porasta sa povećanjem kiselosti ili sadržaja silikata (Sheppard i Evenden, 1988). Koncentracije U u sedimentnim stenama zavise od oksidacionih stanja koja su preovladala tokom njihovog formiranja i variraju od 6 do 1000 mg/kg, a najveće su u stenama koje su nastale taloženjem organske frakcije u anoksičnoj sredini i u fosfatnim stenama (50 - 300 mg/kg) (Santos-Francés i dr., 2018).

Sadržaj U u zemljištu širom sveta varira između 0,79 i 11 mg/kg (Kabata-Pendias, 2010). U Evropi su zabeležena velika variranja koncentracije urana između različitih tipova zemljišta (od <0,1 do 50 mg/kg), a prosečna vrednost je 2 mg/kg (Gadd i Fomina, 2011).

2.2.2. Torijum

Hemijske i fizičke karakteristike

Torijum je pored U prirodno najzastupljeniji aktinoid koji se u prirodi javlja kao smeša dva radioaktivna izotopa ^{232}Th i ^{228}Th . Pored ova dva izotopa poznato je još 28 izotopa Th (atomskih masa od 210 do 237) koji su nestabilni, sa kratkim vremenom poluživota (Lide, 2003; Morss i dr., 2006).

Hemijske i fizičke karakteristike ovog metala u velikoj meri zavise od prisutnih nečistoća. Čist metal Th je svetle, srebrne boje, mek i veoma rastegljiv, stabilan na vazduhu. Ukoliko sadrži tragove oksida, brzo tamni na vazduhu. Među aktinoidima ovaj element ima najvišu tačku topljenja i najmanju gustinu, uz izuzetak Ac. Rastvorljivost ovog elementa je niska i ima afinitet prema sorpciji u formi hidroksi kompleksa, što za posledicu ima jako malu zastupljenost u prirodnim vodama, uobičajeno ispod 0,1 $\mu\text{g/L}$ (Morss i dr., 2006). Sporog reaguje sa vodom, a u vodenim rastvorima se javlja u obliku Th^{4+} . Teško se rastvara u kiselinama, uz izuzetak hlorovodonične kiseline. Oksid torijuma ima tačku topljenja od 3300 °C, najveću među svim metalnim oksidima. Generalno, mali je broj elemenata (volfram) i jedinjenja (tantal karbid) koji imaju veću tačku topljenja od oksida torijuma (Lide, 2003).

Izvori i primena

Iako je Th prelazni metal i poseduje više od jednog valentnog stabilnog stanja, u prirodi se dominantno javlja u tetravalentnom obliku. Pokazuje veliki afinitet prema drugim tetravalentnim elementima (U (IV), Zr (IV), Hf (IV) i Ce (IV)) i obično se javlja u njihovim mineralima. Javlja se i kao pratilac trovalentnih REE sa kojima ima bliske vrednosti jonskog radijusa (Sc, Y) (Morss i dr., 2006; Kabata-Pendias, 2010). Minerali sa najvećim sadržajem Th su torianit (čvrsti rastvor koji sadrži ThO_2 i UO_2 , sa oko 75 - 100% molskog udela ThO_2) i torit (ThSiO_4), mineral u kome je Th originalno i otkriven. Th je zastupljen u manjim količinama i u mineralima: monazit, alanit, cirkon, titanit, epidot, apatit, magnetit i ksenotim, koji su šire rasprostranjeni. Od ovih minerala, monazit ima najveći komercijalni značaj s obzirom da je zastupljen širom sveta, a neka od nalazišta ovog minerala su

površinski velika i obogaćena Th. U monoazitu udeo Th se kreće od 3 do 9% (Lide, 2003; Morss i dr., 2006).

Usled svoje radioaktivnosti, Th se komercijalno ne koristi mnogo. Koristi se za dobijanje legura sa Mg kojima daje visoku čvrstoću i za oblaganje volframove žice u proizvodnji elektronske opreme. Oksid Th se koristi za dobijanje laboratorijskih posuda otpornih na visoke temperature, za izradu visokokvalitetnih sočiva za kamere i naučne instrumente, kao i katalizator pri krekovanju nafte i u proizvodnji sumporne kiseline (Lide, 2003).

Zastupljenost u Zemljinoj kori i zemljištu

Torijum je mnogo zastupljeniji u prirodi nego što se to uobičajeno misli. U Zemljinoj kori njegov sadržaj varira između 3,6 i 9,6 mg/kg (Kabata-Pendias, 2010) i može se meriti sa zastupljenošću Pb ili Mo, dok je dvostruko više zastupljen od As i čak tri puta više od Sn. Generalno sadržaj Th je veći u granitnim stenama gde njegove koncentracije variraju od 10 do 40 mg/kg, nego u magmatskim stenama. U sedimentnim stenama Th se javlja u koncentracijama od 2 do 12 mg/kg, pri čemu je najveći deo Th rezistentan i nemobilan usled inkorporacije u minerale kao što su cirkon i monazit koji su vrlo otporni prema fizičkim i hemijskim faktorima (Harmsen i Haan, 1980; Morss i dr., 2006; Kabata-Pendias, 2010).

Sadržaj Th u različitim tipovima zemljišta širom sveta jako varira i nalazi se u opsegu od 0,21 do 53,2 mg/kg (Kabata-Pendias, 2010). Koncentracije ovog elementa u nezagađenim zemljištima mogu biti relativno visoke (iznad 50 mg/kg) što je direktna posledica nastanka zemljišta na matičnim stenama bogatih ovim elementom. U suprotnom slučaju, glavni antropogeni izvor kontaminacije zemljišta ovim metalom, kao i U, je iskopavanje i obrada minerala ovih elemenata i/ili minerala u kojima se Th i U javljaju kao pratioci (Sasmaz i Yaman, 2008).

Torijum je litofilni element, male geohemijske mobilnosti pri uobičajenim uslovima životne sredine (Sheppard i Evenden, 1988). Imobilnost ovog elementa prevashodno se javlja kao rezultat formiranja nerastvorljivog oksida ThO_2 , ali i rezistentne prirode minerala u kojima se Th najčešće javlja (monazit, cirkon). Za razliku od U, Th ne može da se oksiduje do stabilnog katjona ekvivalentnog visoko mobilnom uranil jonu UO_2^{2+} . S obzirom na afinitet ovog elementa prema apsorpciji na glinenim česticama, u zemljištu koje je bogato glinom samo je njegova mala količina biodostupna. Takođe, Th reaguje sa karbonatima, gradeći nerastvorljive komplekse, što takođe smanjuje njegovu biodostupnost i mobilnost u zemljištu bogatom krečnjakom (Kabata-Pendias, 2010).

2.2.3. Biodostupnost urana i torijuma i uticaj na životnu sredinu i zdravlje ljudi

Uran i torijum su najrasprostranjeniji aktinoidi u životnoj sredini zbog čega se njihovo geohemijsko ponašanje, distribucija i biodostupnost najviše proučavaju. Geohemijski, U i Th su koherentni. Mobilnost ovih aktinoida tokom eluvijalnih procesa u velikoj meri zavisi od geološkog supstrata.

Ponašanje ovih elemenata u životnoj sredini i njihova biodostupnost su uslovljeni formiranjem hidratiziranih katjona U^{2+} i Th^{4+} koji su rastvorljivi u širom opsegu pH vrednosti. Takođe, rastvorljive organske kiseline i druga organska jedinjenja mogu da povećaju mobilnost ovih elemenata u zemljištu. Na osnovu navedenog može se zaključiti da je distribucija U i Th u litosferi u velikoj meri kontrolisana redoks i pH uslovima samog zemljišta. Kada ovi elementi postanu mobilni (slobodni) verovatno je da će doći do njihove brze precipitacije u hidrolizovanoj formi ili do apsorpcije i formiranja organskih kompleksa i različitih stabilnih neorganskih jedinjenja kao što su oksidi, karbonati, fosfati, vanadati i arsenati. Za sve aktinoide, uključujući i U i Th, karakteristično je formiranje jakih, stabilnih kompleksa sa neorganskim, kiseoničnim ligandima (OH^- , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-}). Formiranje slabo rastvorljivih precipitata (fosfata, oksida) U i Th, kao i apsorpcija na glini i nekim

mineralima limitira njihova mobilnost (Kabata-Pendias, 2010). Uran ima veliki afinitet ka apsorpciji na organskoj materiji zbog čega je njegov sadržaj u uglju i tresetu povećan. Prosečan sadržaj U u uglju je procenjen na 5,6 - 6,1 mg/kg, što je glavni razlog intenzivnog istraživanja rizika od zagađenja životne sredine u rudarskim oblastima, usled atmosfertske depozicije i spiranja U iz oslobođenih čestica (Kabata-Pendias, 2010).

Aktivnost mikroorganizama i gljiva u zemljištu je još jedan faktor koji utiče na rastvorljivost i sorpcioni potencijal U i Th a time i na njihovu koncentraciju, mobilnost, biodostupnost i potencijalnu toksičnost (Gadd i Fomina, 2011). Jaki organski ligandi povezani sa sideroforima mikroorganizama imaju veliki apsorpcioni kapacitet prema UO_2 pri redukcionim uslovima. Neki mikroorganizmi imaju sposobnost da akumuliraju U u svojim tkivima, pri čemu biokoncentracioni faktori dostižu vrednost 300 puta veću u poređenju sa količinom U u samom zemljištu (Kabata-Pendias, 2010). Gljive, tokom svojih metaboličkih aktivnosti kao što su razgradnja organskih jedinjenja i rastvaranje stena i minerala, stvaraju produkte koji indirektno reaguju sa ovim elementima. Ekstracelularne organske kiseline brojnih vrsta gljiva stvaraju rastvorljive organske komplekse metala i/ili rastvaraju njihove minerale što vodi povećanju njihove mobilnosti (Gadd i Fomina, 2011). Tetravalentni Th formira komplekse sa rastvorljivim organskim molekulima koje proizvode korenski sistemi biljaka i mikrorizne gljive. Ovi kompleksi su rastvorljiviji i mobilniji u poređenju sa slobodnim Th^{4+} (Shtangeeva i Ayrault, 2004).

Kontaminacija životne sredine radionuklidima je povezana sa ljudskim aktivnostima kao što su testiranja nuklearnog oružja, upotreba nuklearnih goriva, rudarstvo i primena fosfatnih đubriva. Radionuklidi prirodno postoje u zemljištu i stenama širom sveta i najčešće ne predstavljaju opasnost po ekosisteme i zdravlje ljudi. Međutim, u nekim oblasti koncentracija U je izuzetno visoka zbog geoloških uslova i potencijalno može predstavljati opasnost po živi svet. Kvantifikacija prirodnih nivoa radionuklida je neophodna za procenu potencijalnog rizika, određivanje granica kontaminirane zone i za definisanje tipa i nivoa remedijacije. Poslednjih godina sadržaj i distribucija radionuklida, uključujući i U i Th, je sve češći predmet istraživanja iako su podaci o sadržaju ovih elemenata u prirodnim nezagađenim zemljištima oskudni (Aubert i dr., 2004; Gavrilesco i dr., 2009; Santos-Francés i dr., 2018).

Čovek je svakodnevno izložen dejstvu U s obzirom da se u prirodi on nalazi u gotovo svim stenama i zemljištima. Uran ne predstavlja veliku opasnost po zdravlje ljudi i životinja sve dok se ne apsorbuje i akumulira u organizmu. Ovaj element u organizam može ući putem vazduha, vode ili hrane, kao i preko kože. Akumulacija U u biljkama i životinjama dovodi do različitih toksičnih efekata i ekološkog disbalansa usled narušavanja normalnog lanca ishrane (Selvakumar i dr., 2018). Količina U u povrću i voću direktno zavisi od njegove količine u zemljištu. Krompir, repa i sladak krompir najviše doprinose količini U u ishrani ljudi.

Ljudi koji rade sa materijalima i proizvodima koji sadrže U, kao i oni koji žive u blizini postrojenja za njegovu eksploataciju ili u područjima u kojima se koristi oružje sa osiromašenim U su više izloženi ovom metalu (*Health Physics Society*, 2018). Veliki deo inhaliranog ili digestivno unetog U se ne apsorbuje u organizmu, već se urinom izbacuje. Količina apsorbovanog U se deponuje pre svega u kostima gde on može da se zadrži i do 200 dana. Kada dospe u organizam, vodom ili hranom, U prvo deluje na bubrege. Prema Agenciji za registraciju toksičnih supstanci i bolesti (ATSDR) (2013), respiratorne iritacije i akumuliranje tečnosti u plućima su česti poremećaji kod radnika izloženih dejstvu jedinjenja urana.

Torijum je generalno prisutan u životnoj sredini u malim koncentracijama i organizmi su izloženi njegovom dejstvu preko vazduha, vode i hrane. Koncentracije Th u vazduhu su uglavnom male i ne predstavljaju zdravstveni rizik. U većoj meri osoba može biti izložena ovom elementu ukoliko živi u blizini postrojenja koja se bave njegovim iskopavanjem i preradom. U većini slučajeva, Th brzo napušta organizam a samo se male količine mogu akumulirati u kostima ili plućima. Prema Agenciji za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Država (US EPA) dugotrajna izloženost ljudi ovom

elementu dovodi do razvoja bolesti pluća uključujući kancer pluća, kao i kancer kostiju i pankreasa i razna oboljenja jetre.

2.3. Zemljište kao izvor mikroelemenata

Zemljište predstavlja površinski rastersit sloj Zemljine kore. Nastaje procesom pedogeneze, raspadanjem matičnih stena usled dejstva fizičkih, hemijskih, bioloških i naposljetku antropogenih procesa. Predstavlja složenu mešavinu organske materije (oko 5%), minerala (45%), gasova (25%) i tečnosti (25%) i jednu od glavnih komponenti ekosistema Zemlje. Sastav zemljišta zavisi pre svega od sastava matičnih stena i klimatskih uslova, ali i od brojnih drugih faktora (Kabata-Pendias, 2010). Tokom vremena, stene različitog porekla (magnetske, sedimentne ili metamorfne) podležu hemijskim i fizičkim promenama usled različitih klimatskih uslova što dovodi do transporta, depozicije i precipitacije minerala i nastanka zemljišta različitih sastava. Iako metali uglavnom vode poreklo od matičnih stena, njihova distribucija unutar zemljišnog profila kao i njihovo frakcionisanje u komponentama zemljišta reflektuje različite pedološke procese i uticaj spoljašnjih faktora (uključujući između ostalih i antropogene faktore) (Kabata-Pendias, 2010).

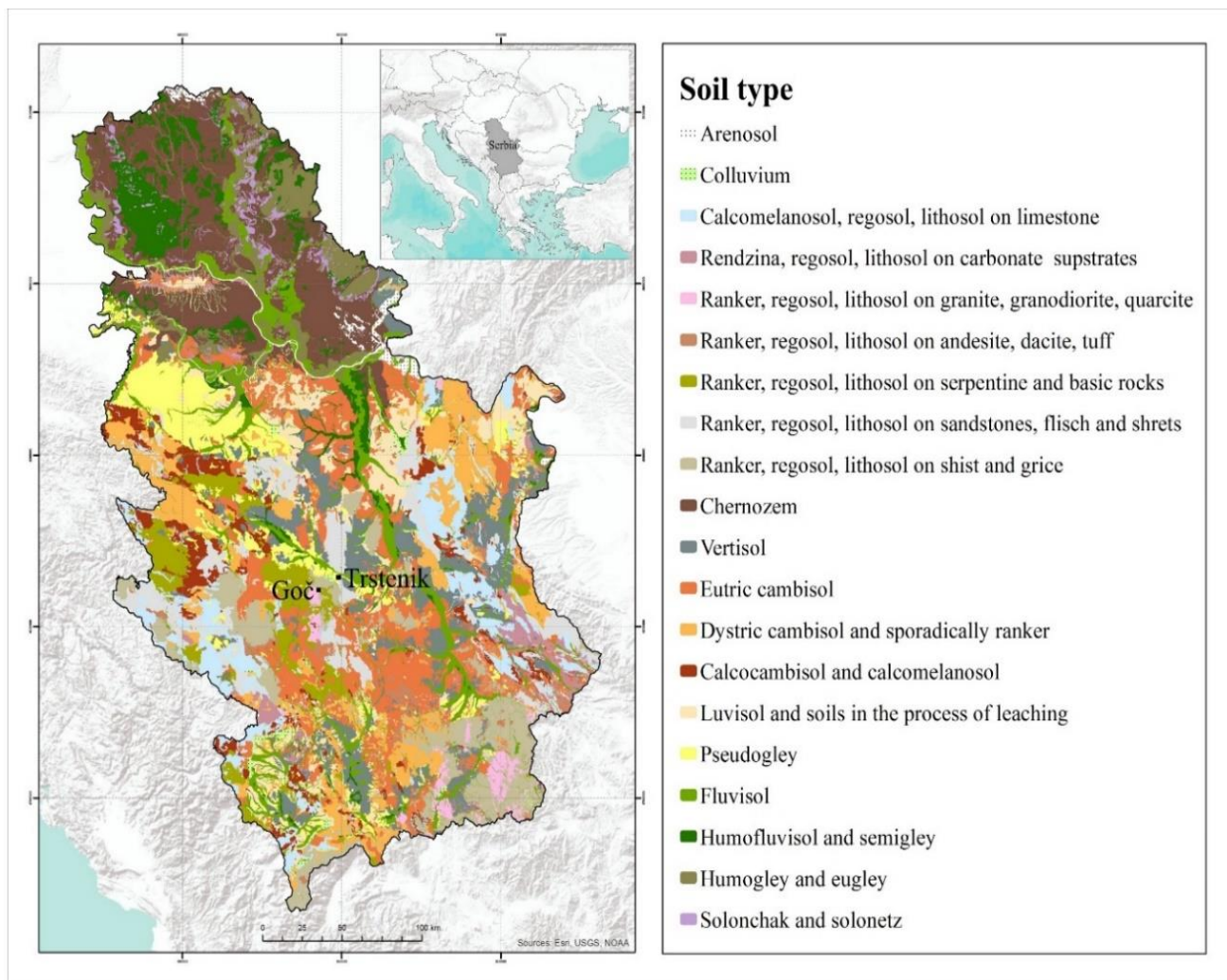
Hemijski elementi koji su u zemljištu zastupljeni u najvećim koncentracijama su O, Si, Al, Fe, C, Ca, K, Na i Mg, dok su drugi prisutni u manjim količinama ili u tragovima (Hooda, 2010). Hemijski elementi (metali, metaloidi, nemetali) koji su prisutni u zemljištu u koncentracijama manjim od 100 mg/kg se nazivaju mikroelementi. Najveći broj ovih elemenata koji su važni za životnu sredinu i zdravlje ljudi i životinja su metali (Cd, Cr, Cu, Co, Ag, Au, Pb, Mn, Hg, Mo, Ni, Pd, Pt, Sn, V i Zn), a nešto manji broj pripada metaloidima (npr. B, As, Sb), nemetalima (Se), aktinoidima (U) i halogenim elementima (npr. I, F). Danas količina mikroelemenata u zemljištu stalno raste zbog intenzivne industrijske proizvodnje, rudarstva i odlaganja industrijskog i komercijalnog otpada (Hooda, 2010).

Generalno govoreći, prema njihovom poreklu u zemljištu, hemijski elementi se mogu podeliti u tri grupe: (i) elementi litogenog porekla, tj. iz litosfere (matičnih stena), (ii) elementi pedogenog porekla, tj. iz litosfere ali u formama nastalim tokom formiranja zemljišta, i (iii) elementi antropogenog porekla, tj. elementi deponovani na i/ili unutar zemljišta kao rezultat aktivnosti ljudi (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007). Antropogeni izvori koji doprinose povećanju koncentracije ovih elemenata u zemljištu su kanalizacioni mulj, različiti poljoprivredni i organski otpad iz prehrambene industrije; deponije industrijskog otpada, mineralna đubriva i pesticidi i dr. (Hooda, 2010).

Ponašanje elemenata u zemljištu i njihova mobilnost uslovljeni su fizičko-hemijskim parametrima: pH i Eh vrednostima, kapacitetom izmene katjona, prisustvom finih granulometrijskih frakcija, sadržajem organske materije, prisustvom oksida i hidrokksida (Fe, Mn i Al) i mikroorganizmima (Kabata-Pendias, 2010). Metali se u zemljištu i sedimentima javljaju u nekoliko različitih formi i mogu biti vezani sa različitim komponentama zemljišta. Iako je određivanje ukupne količine elemenata u zemljištu od velikog značaja, pogotovo za geohemijska istraživanja, jako je bitno procenti i udeo tih elemenata koji je biodostupan i mobilan. Naime ovaj podatak je od velikog značaja za procenu stanja i zagađenosti životne sredine, uticaja tih elemenata na rast i razvoj biljaka, kao i njihove akumulacije u biljkama i gljivama.

Sadržaj elemenata značajno varira između različitih tipova zemljišta kao i različitih geografskih regiona. U Srbiji se javlja veliki broj različitih tipova zemljišta i njihovih podtipova, od kojih svako zemljište poseduje jedinstven set morfoloških, hemijskih i fizičkih osobina kao i različite faze razvoja pedogenetskih procesa (Slika 2). Prema pedološkoj karti (Mrvić i dr., 2013; Čakmak i dr., 2018) zemljišni pokrivač Srbije podeljen je u 20 pedoloških jedinica, određenih prema najznačajnijim tipovima zemljišta, ili više sličnih tipova zemljišta grupisanih u jednu pedološku jedinicu dok su grupe ranker, regosol i litosol klasifikovani prema geološkom supstratu. Najzastupljeniji tip zemljišta jesu ranker (sa regosolom i litosolom), eutrični kambisol i černozem (12

- 16%). Takođe, značajne površine (6 - 10%) su zemljišta formirana na tvrdim krečnjacima, distrični kambisol, fluvisol i vertisol dok je oko 5% pokriveno zemljištem tipa pseudoglej, luvisol, humofluvisol i semiglej, humoglej i euglej. Ostali tipovi zemljišta pokrivaju manje od 1% površine.



Slika 2. Pedološka karta Srbije (Modifikovano iz rada Mrvić i dr., 2013)

Zemljište predstavlja glavni izvor nutrijenata ali i toksičnih metala za biljke, a preko lanca ishrane i direktnog kontakta (inhalacija prašine, apsorpcija preko kože) i za životinje i čoveka. Esencijalni elementi za rast i normalni životni ciklus biljaka su Cl, Mn, Fe, Zn, B, Cu i Mo su važni i za zdravlje ljudi i životinja. S druge strane, Co, Cr, F, I, Ni i Se nisu esencijalni za biljke, ali su neophodni za odvijanje osnovnih metaboličkih procesa kod ljudi i životinja. Nasuprot esencijalnim elementima, As, Cd, Pb i Hg su toksični elementi za koje do danas nije utvrđeno postojanje fiziološke ulogu kod biljaka, životinja i čoveka (Hooda, 2010). Povećane koncentracije kako esencijalnih tako i toksičnih elemenata, utiču na procese u životnoj sredini i mogu imati negativan efekat na biljke, životinje i čoveka. Glavni problemi kontaminacije zemljišta mikroelementima su njihova nedegradabilnost i činjenica da se mogu zadržati u zemljištu duži vremenski period i tako dugoročno štetno delovati na ekosistem (Hooda, 2010). U proteklim godinama, ispitivanje hemijskih osobina zemljišta najčešće je obuhvatalo određivanja sadržaja makro- i mikroelemenata, tj. Ca, K i Fe odnosno As, Hg, Cd, Cu i Ag, dok o sadržaju i distribuciji lantanoida i aktinoida ima malo podataka.

2.3.1. Ekstrakcione procedure za određivanje elemenata u zemljištu

Mobilnost i biodostupnost elemenata u životnoj sredini kao i sa tim povezana ekotoksičnost, zavise od fizičko-hemijskih osobina samog elementa, kao i od karakteristika zemljišta. Specifične hemijske forme elemenata i način njihovog vezivanja u samom zemljištu određuju njihovo oslobađanje i potencijalnu opasnost u životnoj okolini. Određivanje ukupne koncentracije ovih elemenata (pseudo-totalne koncentracije) nije dovoljno za procenu potencijalnog rizika, s obzirom da su pri normalnim uslovima životne sredine samo određene a ne ukupne količine ovih elemenata dostupne. Utvrđivanje hemijskih formi (frakcija) u kojima su elementi prisutni u zemljištu najčešće se postiže korišćenjem različitih jednostepenih i sekvencijalnih ekstrakcionih procedura (Tack i Verloo, 1995; Blanco i dr., 2004; Abollino i dr., 2006; Johannesson i dr., 2006; Zimmerman i Weindorf, 2010).

Razvoj ekstrakcionih metoda počeo je ranih 80-tih godina 20. veka sa ciljem procene količine metala dostupne biljkama i mobilnosti elementa, pre svega toksičnih, u životnoj sredini. Za procenu biodostupnosti elemenata u zemljištu, tj. za određivanje biodostupne, u vodi i slabim kiselinama rastvorljive i za karbonate vezane frakcije metala u zemljištu koriste se brojne jednostepene ekstrakcione metode zasnovane na upotrebi specifičnih reagensa pre svega (i) mineralnih kiselina (npr. razblažena HCl), (ii) helirajućih agenasa (npr. etilendiamin - tetrasirćerna kiselina (EDTA) i dietilentriamin - pentasirćetna kiselina (DTPA)), (iii) puferovanih i neutralnih soli (amonijum acetat, NH₄OAc odnosno kalcijum hlorid, CaCl₂ i amonijum nitrat, NH₄NO₃) (Ure, 1996; Gupta i Sinha, 2007; Kubová i dr., 2008; Zhang i dr., 2010). Pogodnost i preciznost predviđanja biodostupnosti metala upotrebom ovih ekstrakcionih sredstava nije univerzalna i varira.

Metode sekvencijalne ekstrakcije se zasnivaju na korišćenju serije više ili manje selektivnih reagensa, izabranih tako da omogućavaju sukcesivno rastvaranje mineralnih frakcija zemljišta u kojima se javljaju određivani elementi (Gleyzes i dr., 2002). Jedna od prvih i široko korišćena metoda sekvencijalne ekstrakcije je Tesijerova (*Tessier*) ekstrakcija kojom se određivani elementi ekstrahuju u pet frakcija: (i) izmenjiva, (ii) vezana za karbonate, (iii) vezana za okside Fe ili Mn, (iv) vezana za organsku materiju i (v) rezidualna (Tessier i dr., 1979). Danas se sve više koristi BCR (*Bureau Communautaire de Reference*) sekvencijalna ekstrakcija koja se od Tesijerove metode razlikuje po tome što kombinuje izmenjivu i vodo - rastvornu u jedinstvenu frakciju (Rauret i dr., 2000).

BCR sekvencijalna ekstrakciona metoda je razvijena programom Evropske unije i SM&T (*Standards Measurement and Testing Programme EU*) sa ciljem standardizacije do tada poznatih procedura sekvencijalnih ekstrakcija, korišćenjem sertifikovanog referentnog materijala (eng. *certified reference material*, CRM). BCR procedurom element se izoluje iz analita u tri frakcije: (i) izmenljiva (rastvorljiva u vodi i kiselinama i vezana za karbonate), (ii) reducibilna (vezana za okside Fe i Mn) i (iii) oksidabilna (vezana za organsku materiju i sulfide) (Davidson i dr., 1998). Grupa Evropskih eksperata je izvršila modifikaciju originalne BCR procedure sa ciljem da se razvije protokol koji će omogućiti dobijanje konzistentnih i lako ponovljivih rezultata, a nakon primećene velike varijabilnosti u rezultatima dobijenim prilikom međulaboratorijskih istraživanja. Uticaj nekoliko faktora, kao što su pH vrednost ekstrakcionog sredstva, ekstrakciono vreme, tip reagensa i temperatura je ispitan i korigovan u cilju uklanjanja nesigurnosti procedure (Gleyzes i dr., 2002). Modifikovana verzija takođe sadrži i dodatni četvrti korak koji podrazumeva digestiju carskom vodom kako reziduala zaostalog nakon ekstrakcije tako i nezavisnog dela uzorka (pseudo-totalna koncentracija), što čini svojevrstu internu kontrolu metode (Gleyzes i dr., 2002; Zimmerman i Weindorf, 2010).

Metali koji se ekstrahuju u prvoj frakciji (izmenljivoj, vodo- i kiselo- rastvorna frakcija, vezana za karbonate) su u zemljištu slabo sorbovane vrste, pogotovo one koje se zadržavaju na površini čestica zemljišta slabim elektrostatičkim interakcijama i koje mogu da se oslobode u procesu jonske izmene. Metali vezani za karbonate su jako osetljivi na promene pH vrednosti, i oslobađanje metala se postiže rastvaranjem čvrste frakcije zemljišta u rastvoru čiji je pH 5. U reducibilnoj frakciji

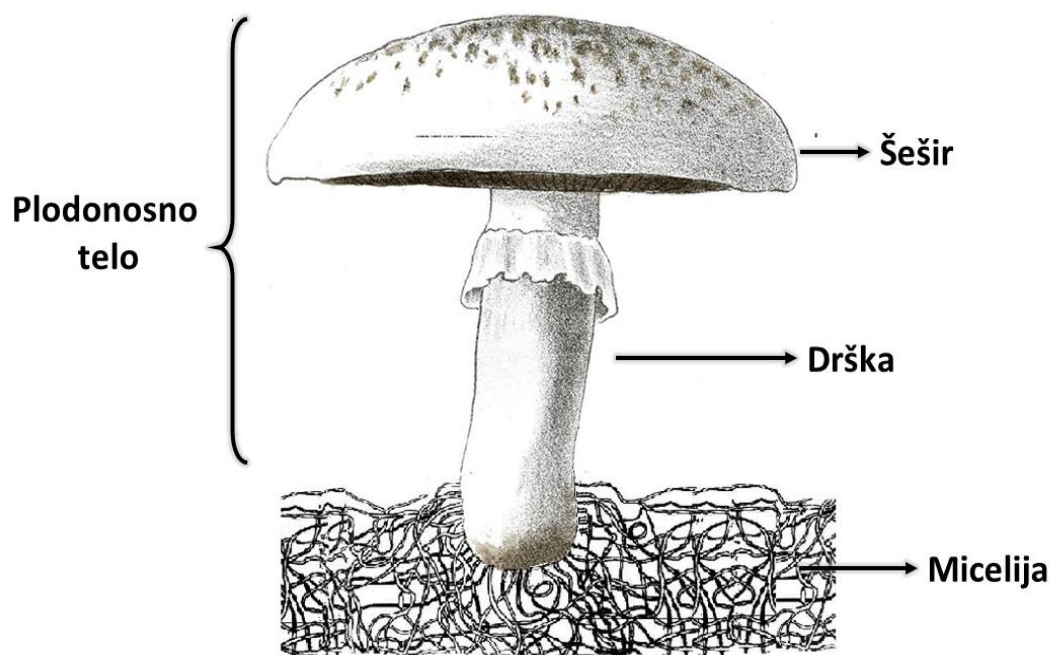
ekstrahuju se metali koji su u zemljištu vezani za okside Fe i/ili Mn. Promenom redoks potencijala zemljišta (Eh) i pH vrednosti ekstrakcionog sredstva postiže se rastvaranje ovih metalnih oksida. Najuspešniji reagens za procenu ukupnog sadržaja metala povezanih sa mineralima Fe i Mn, sadrži i redukujući agens kao i ligand sposoban da zadrži oslobođene jone u rastvornom obliku (npr. hidoksilamin). Metali u zemljištu mogu biti inkorporirani unutar prisutne organske materije (živi organizmi, biološki otpad). U zemljištu i sedimentima organsku materiju uglavnom čine kompleksni polimeri (huminske supstance) i u manjoj meri proteini, peptidi, ugljeni - hidrati itd. Ova organska materija se pri oksidujućim uslovima razlaže, usled čega dolazi do oslobađanja metala koji se u njoj nalaze. Primarni i sekundarni minerali koji sadrže metale u svojim kristalnim rešetkama čine najveći deo rezidualne frakcije. Metali u ovoj frakciji su najteži za uklanjanje i zahtevaju upotrebu jakih kiselina koje će razoriti silikatnu strukturu (Gleyzes i dr., 2002; Zimmerman i Weindorf, 2010).

Upotrebom metoda sekvencijalne ekstrakcije, mogu se dobiti opširne informacije o poreklu, obliku pojavljivanja, biološkoj i fizičko-hemijskoj dostupnosti, mobilnosti i mogućnosti transporta elemenata u zemljištu. Oblik pojavljivanja metala u zemljištu odnosno njegova hemijska forma i načini vezivanja sa drugim komponentama u velikoj meri određuje mobilnost posmatranog metala. Najvažniji aspekt primene hemijske specijacije i/ili frakcionisanja elemenata u zemljištu jeste određivanje njihove biodostupnosti. Sa stanovišta zaštite životne sredine, mnogo je značajnije odrediti obrazce specijacije elemenata u zemljištu, pre nego odrediti njihovu ukupnu koncentraciju (Bakircioglu i dr., 2011).

2.4. Uloga gljiva u životnoj sredini

Gljive su eukariotski heterotrofni organizmi koji pripadaju carstvu Fungi. Opšte je prihvaćena pretpostavka da na planeti živi 1 500 000 vrsta gljiva od kojih su 140 000 makromicete, tj. vrste sa plodonosnim telom koje je vidljivo golim okom. Međutim, danas je opisano svega 14 000 vrsta makromiceta koje su uglavnom jestive i/ili lekovite, a samo 500 vrsta je otrovno od čega 30 smrtonosno (Wasser, 2011; Stajić, 2015). Makromicete uglavnom pripadaju podrazdelima Asco- i Basidiomycotina. Njihovo somatsko telo je micelija sagrađena od gusto isprepletanih granatih hifa. Hrane se apsorpcijom, tj. ekstracelularnim enzimima razlažu složena organska jedinjenja na prostija koja usvajaju osmotskim putem ili različitim transportnim mehanizmima. Prema načinu ishrane gljive mogu biti: (i) saprobi – koriste mrtvu organsku materiju; (ii) paraziti – obligatni (biotrofi) ili fakultativni (nekrotrofi) i (iii) simbionti (mutualistički simbionti ili mikorizni partneri viših biljaka). Na miceliji se nakon polnog procesa formiraju plodonosna tela koja nose seksualne spore. Kod predstavnika podrazdela Ascomycotina postoje tri tipa plodonosnih tela: kleistotecija, peritecija i apotecija, a kod predstavnika podrazdela Basidiomycotina četiri tipa: resupinantno, konzolasto, trbušasto i plodonosno telo tipa pečurke. Plodonosno telo tipa pečurke sastoji se od šešira i drške (Slika 3).

Zahvaljujući sposobnosti produkcije velikog broja primarnih i sekundarnih metabolita gljive se koriste pre svega kao hrana. Generalno, makromicete se odlikuju visokim sadržajem ugljenih hidrata (37 - 48% suve mase; pre svega dijetetskih vlakana), proteina (4 - 35% suve mase), vitamina i minerala (pre svega esencijalnih elemenata: K, Mg, Ca, P, Cu, Fe i Zn), a niskim sadržajem masti (1 - 4% suve mase) koje su uglavnom izgrađene od nezasićenih masnih kiselina (Stajić, 2015; Chatterjee i dr., 2017; Niedzielski i dr., 2017). Međutim, hranljiva vrednost gljiva je genski definisana i varira od vrste do vrste, čak od soja do soja, a zavisi i od supstrata i starosti plodonosnog tela.



Slika 3. Grafički prikaz plodonosnog tela tipa pečurke

Gljive se mogu koristiti i u brojnim biotehnološkim procesima: (i) u prehrambenoj industriji za proizvodnju hleba, mlečnih proizvoda i alkoholnih napitaka, (ii) u farmaceutskoj industriji za proizvodnju pomoćnih lekovitih sredstava na bazi njihovih biološki aktivnih metabolita (raznih ugljenih hidrata, enzima, terpenoida, fenolnih jedinjenja, karotenoida, askorbinske i drugih organskih kiselina, steroida, vitamina (B1, B12, C, E, D), hinolina, derivata benzojeve kiseline i dr.) koji imaju imunomodulatornu, antioksidativnu, citotoksičnu, antimikrobnu i mnoge druge aktivnosti (Kalač, 2009, 2013; Niedzielski i dr., 2017), (iii) u papirnoj industriji za proizvodnju papirne pulpe iz lignoceluloznog otpada, (iv) u proizvodnji biogoriva kao i (v) u remedijaciji zemljišta i industrijskih otpadnih voda kontaminiranih brojnim fenolnim jedinjenjima kao i teškim metalima i radionuklidima. Treba pomenuti i činjenicu da gljive izazivaju brojne mikoze i mikotoksikoze biljaka, životinja i čoveka i tako utiču na količinu dostupne hrane i zdravlje ljudi.

Glavna uloga gljiva u životnoj sredini je učešće u kruženju ugljenika i azota u prirodi kao i u transformacijama stena i minerala, formiranju mikogenih minerala i na taj način izmenama geohemijskih karakteristika područja (Tabela 2) (Gadd, 2007, 2017; Falandysz i Borovička, 2013). Sintezom ekstracelularnih, pre svega neselektivnih lignocelulolitičkih enzima, kao i organskih kiselina, gljive utiču na transformaciju, rastvorljivost i mobilizaciju organskih jedinjenja i metala vezanih za njih kao i na promenu pH i redoks svojstava sredine čime posredno deluju na procese razgradnje (Falandysz i Borovička, 2013; Gadd, 2017).

Tabela 2. Uloge i aktivnosti gljiva u životnoj sredini i odgovarajuće biogehemijske posledice

<i>Uloga i/ili aktivnost gljiva</i>	<i>Biogehemijske posledice</i>
Rast (rast i razvoj micelija)	Stabilizacija strukture zemljišta; agregacija čestica tla; prodiranje u pore i pukotine stena i minerala; skladištenje azota i/ili drugih elemenata u miceliji; translokacija organskih i neorganskih nutrijenata (Gadd, 2007)
Metabolizam (metabolizam ugljenika)	Razgradnja organske materije; transformacija organskih jedinjenja i biomase i posledično kruženje gradivnih elemenata (C, N, P, S, O, metala, metaloida, radionuklida); razgradnja polimera, goriva, ksenobiotika; izmena geohemije lokalnog okruženja izmenom fizičkih parametara (pH, redoks uslovi); stvaranje organskih i neorganskih metabolita (protoni, ugljen - dioksid, organske kiseline, enzimi) (Gadd, 2007)
Neorganska ishrana	Promena distribucije i ciklusa neorganskih hranljivih vrsta (N, S, P, metali); transport neorganskih činioca i akumulacija; transformacija i ugradnja elemenata u makromolekule; alternacija oksidacionih stanja metala (Gadd, 2007)
Razlaganje minerala	Degradacija stena i minerala (karbonati, silikati, fosfati); bioizlučivanje metala; redistribucija elemenata; izmena biodostupnosti organskih i neorganskih komponenti okoline (Gadd, 2007)

2.4.1. Potencijal makromiceta da akumuliraju metale i radionuklide

Glavni izvori kako esencijalnih (C, H, O, N, P, S,) tako i neesencijalnih (K, Ca, Mg, B, Cl, Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, Ni, Co, Se, Na i Si) i toksičnih (Hg, Pb, As i U) elemenata za organizme su stene i minerali. Neophodno je da se ovi elementi oslobode iz stena i minerala i to u takvoj formi da postanu dostupni biljkama i na taj način uđu u lanac ishrane.

Gljive imaju značajnu ulogu u mobilizaciji elemenata u zemljištu (Gadd, 2017). Naime, metali iz stena, minerala, zemljišta, kao i drugih supstrata na kojima gljive žive, se mogu translocirati putem protonolize, formiranjem karbonskih kiselina koje deluju kao donori protona, kao i obrazovanjem kompleksa sa Fe(III)-sideroforama i drugim metabolitima gljiva (amino kiseline, fenolna jedinjenja, helati i dr.). Helatni agensi (npr. citrat) kao jedni od metabolita gljiva, reaguju sa metalima stvarajući komplekse različite rastvorljivosti. U toku procesa mineralizacije u zemljištu metali se bisorbuju na ćelijskom zidu hifa gljiva, transportuju u ćeliju, ugrađuju u odgovarajuće metabolite i precipitiraju u okolini hifa. Gljive mogu da apsorbuju i akumuliraju metale i u miceliji i u plodonosnim telima i tako učestvuju u njihovom daljem transportu (Gadd, 2017).

Mehanizmi usvajanja i akumulacije metala i radionuklida, kao i biološki značaj te akumulacije, još uvek su nejasni. Usvajanje elemenata delimično zavisi od membranskog potencijala. U ćelijskim membranama se nalaze transportni sistemi koji omogućavaju usvajanje esencijalnih elemenata. Isti ovi sistemi, zbog male specifičnosti, služe i za transport drugih elemenata. Blaudez i dr. (2000) su pokazali da 50% apsorbovanih metala ostaje vezano za ćelijske zidove, 30% ostaje u citoplazmi a 20% se transportuje u vakuole. Smatra se da su saprobne vrste gljiva razvile mehanizme usvajanja koji im omogućavaju da tolerišu visoke koncentracije toksičnih elemenata u svom okruženju. Ovi mehanizmi omogućavaju redukciju usvajanja metala ekstracelularnom helacijom nakon izlučivanja liganada i njihovim vezivanjem za komponente ćelijskog zida. Formiranje ovih

kompleksnih jedinjenja generalno je povezano sa prisustvom tiolnih grupa proteina niske molekulske mase koje se javljaju kod nekih vrsta gljiva. Proteini sa visokim sadržajem cisteina, poput metalotioneina i glutationa, su takođe izolovani iz nekih vrsta gljiva i imaju ulogu u intracelularnoj helaciji metala i njihovom efikasnijem izlučivanju iz ćelije (Bellion i dr., 2006; Damodaran Raj i dr., 2011; Širić i dr., 2016).

Pored sposobnosti da apsorbuju i akumuliraju esencijalne elemente neophodne za normalan rast i razvoj, makromicete imaju sklonost ka usvajanju teških metala i radionuklida od kojih su mnogi i visoko toksični (Kalač, 2009; 2010). Neke od njih gljive mogu da akumuliraju u svojim plodonosnim telima u značajnim koncentracijama čak i u uslovima kada rastu na supstratu koji ih sadrži u relativno maloj količini (Chatterjee i dr., 2017). Vrste koje formiraju veoma razgranatu, višegodišnju miceliju i rizomorfe apsorbuju i akumuliraju znatno veće koncentracije elemenata pošto se brzo šire kroz supstrat tj. zemljište (Garcia i dr., 2009; Širić i dr., 2016; Chatterjee i dr., 2017). Takođe, pokazano je da su određeni elementi prisutni u mnogo većim količinama u mladim plodonosnim telima u odnosu na starija, tj. zrela plodonosna tela. Razlike u kapacitetu akumulacije elemenata su uslovljene pre svega genetičkom osnovom, a zatim i načinom ishrane gljiva (saprobi ili simbionti), starosti micelije, intervalom između plodonošenja, kao i brojnim drugim morfološkim i fiziološkim karakteristikama (Kalač i Svoboda 2000; Falandysz i Borovička, 2013; Širić i dr., 2016; Chatterjee i dr., 2017). Međutim, na stepen akumulacije metala utiču i geohemijske karakteristike zemljišta (sadržaj organske materije, pH i redoks uslovi, vlažnost, sadržaj elemenata i forma u kojoj se javljaju) i atmosferske prilike (Falandysz i Borovička, 2013; Širić i dr., 2016; Chatterjee i dr., 2017).

Prvi podaci o mineralnom sastavu plodonosnih tela makromiceta pojavili su se pre više od 100 godina (Falandysz i Borovička, 2013). Ekspanzivna istraživanja sadržaja metala u gljivama vrše se od 70-ih godina prošlog veka. Ova istraživanja uglavnom imaju dva osnovna cilja: (i) određivanje sadržaja esencijalnih i/ili toksičnih elementa pre svega u jestivim vrstama makromiceta, i (ii) utvrđivanje potencijala određenih vrsta gljiva za korišćenje u biomonitoringu (Kalač, 2000; Svoboda i Chrastný, 2008). Imajući u vidu značaj makromiceta u ishrani ljudi, veliki broj istraživanja je posvećen ispitivanju njihovog potencijala apsorpcije i akumulacije esencijalnih elemenata u plodonosnim telima, kao i onih toksičnih (As, Cd, Pb i Hg) sa ciljem prevencije negativnih efekata na zdravlje ljudi.

Metali kao što su K, P, Mg, Ca, Cu i Zn (tj. njihovi odgovarajući joni) su neophodni za normalno funkcionisanje organizma, a neki od njih su i kofaktori velikog broja enzima, usled čega njihova koncentracija mora biti strogo kontrolisana. Samonikle vrste gljiva sadrže K i P u visokim koncentracijama, Ca i Na u znatno nižim, dok je Mg često deficitaran. Pokazano je da su *Macrolepiota procera* i *Pleurotus tuber-regium* dobri izvori K, dok je P u visokim koncentracijama prisutan u plodonosnim telima *M. procera*, *Agaricus* spp., *Pleurotus* spp., i *Lentinus edodes* (Falandysz i Borovička, 2013). Najveća zastupljenost K i P je u šeširu plodonosnog tela dok su drška i posebno spore znatno siromašnije ovim makroelementima. Neke samonikle vrste mogu usvojiti značajne količine Ag, As, Br, Cd, Cl, Cs, Cu, Hg, Rb, Se, V i Zn, dok je akumulacija Co, Cr, F, I, Ni, Sb, Sn, Th, U i REE uglavnom neznatna (Falandysz i Borovička, 2013; Zocher i dr., 2018). Tako, sadržaj esencijalnih mikroelemenata Cu i Zn u šeširima *Leccinum rufum* i *M. procera* može biti i do 100 mg/kg (Falandysz i Borovička, 2013). Vrste roda *Boletus* su bogate Se i to u lako dostupnim formama (selenit, selenocistein i selenometionin) (Borovička i Āanda 2007; Falandysz, 2008) dok su *Suillus variegatus* i *Hygrophoropsis aurantiaca* odlični akumulatori Fe (Borovička i dr., 2007; Borovička i Āanda, 2007; Szubstarska i dr., 2012).

Vrste rodova *Agaricus*, *Laccaria* (posebno *L. amethystine*), *Langermannia*, *Lepista*, *Collybia*, *Lycoperdon* i *Macrolepiota*, kao i nejestiva vrsta *Thelephora terrestris* imaju veliki potencijal usvajanja i skladištenja As u svojim plodonosnim telima, mnogo veći od potencijala biljaka (Slekovec i Irgolic, 1996; Larsen i dr., 1998; Falandysz i dr., 2001; Vetter, 2004; Kalač, 2010). Ako se u obzir uzme činjenica da su organske forme As mnogo manje toksične od neorganskih (arsenit As(III) i arsenat As(V)) može se još bolje sagledati značaj gljiva u remedijaciji zemljišta. Naime, ovaj

elemenat je u gljivama prisutan u formama dimetilarsenove kiseline, metilarsenatne kiseline, trimetilarsin oksida i arsenobetaina (Melgar i dr., 2014; Falandysz i Rizal, 2016). Mnoge vrste gljiva, kao što su vrste rodova *Amanita*, *Armillariella*, *Boletus*, *Coprinus*, *Cortinarius*, *Leccinum*, *Macrolepiota*, *Suillus* i *Xerocomus*, imaju sposobnost da usvajaju i akumuliraju i živu, jedan od najtoksičnijih elemenata u prirodi (Vetter i Berta, 1997; Kalač, 2010; Falandysz i dr., 2012; Širić i dr., 2016). Najefikasniji akumulatori Hg su *Lycoperdon perlatum* (Falandysz i dr., 2012) i *Hydnum repandum* (Demirbaş, 2000, 2001)

Koncentracija Cd u plodnosnim telima gljiva sa nekontaminiranih područja retko prelazi 10 mg/kg (Kalač, 2010; Širić i dr., 2016), dok je i do 10 puta veća u plodnosnim telima koja se razvijaju na supstratima kontaminiranim ovim metalom. *Macrolepiota procera* efikasno akumulira Cd (Stefanović i dr., 2016b). Saprobnne vrste gljiva, posebno *Agaricus campestris*, *Lepista nuda* i *Rozites capertus*, su odlični akumulatori Pb (Kalač, 2000; 2009; 2010; Ouzouni i Riganakos, 2007; García i dr., 2009; Petkovšek i Pokorny, 2013; Širić i dr., 2016). Dosadašnja ispitivanja stepena bioakumulacije i transfera radionuklida iz zemljišta u plodnosno telo gljiva uglavnom su posvećena radiocezijumu, dok su drugi radionuklidi, pre svega U i Th manje ispitivani (Baeza i Guillén, 2006; Gadd, 2007; Guillén i Baeza, 2014; Falandysz i dr., 2015, 2016; Zalewska i dr., 2016; Cocchi i dr., 2017).

Sposobnost akumulacije elemenata u plodnosnom telu opisuje se biokoncentracionim faktorom (BCF). Ovaj faktor predstavlja odnos koncentracije elementa u plodnosnom telu prema njegovoj koncentraciji u zemljištu. Vrednosti BCF >1 ukazuju na sposobnost makromicete da akumulira određeni element u svom plodnosnom telu, dok vrednosti BCF <1 govore o nesposobnosti vrste da ga usvaja. Neke vrste gljiva imaju sposobnost da u svojim plodnosnim telima akumuliraju određene elemente u koncentracijama koje su i do 100 puta veće od njihove količine u substratu i te vrste su poznate kao hiperakumulatori (Borovička i dr., 2007; Falandysz i Borovička, 2013).

Amanita muscaria, u narodu poznata kao muhara, je dobar primer hiperakumulatora V koji se u plodnosnom telu akumulira u formi metaloorganskog jedinjenja amavadina i u koncentraciji od čak 260 mg/kg (Falandysz i dr., 2007; Svoboda i Chrástný, 2008; Lipka i Falandysz, 2017), dok je *Laccaria amethystine* hiperakumulator As koji se u njenim plodnosnim telima može nalaziti i u količini od čak 1000 mg/kg (Byrne i Tušek – Žnidarič, 1983; Larsen i dr., 1998). *Amanita strobiliformis* i *A. solitaria* su hiperakumulatori Ag koji se u plodnosnim telima može nalaziti u koncentracijama od nekoliko stotina do čak 1000 mg/kg, tj. u količinama koje su i preko 2000 puta veće u odnosu na one u zemljištu (Borovička i dr., 2007).

Biološki značaj i uloga akumulacije i hiperakumulacije metala i metaloida u plodnosnim telima gljiva još uvek su nerazjašnjeni. Hiperakumulacija metala predstavlja odbrambeni mehanizam biljaka protiv prirodnih neprijatelja kao što su bakterije, patogene mikromicete, larve insekata itd. (Boyd, 2007). Smatra se da se sličan princip javlja i kod gljiva. Takođe, postoji mogućnost da neke vrste gljiva nemaju odgovarajuće biohemijske mehanizme koji onemogućavaju usvajanje ovih elemenata ili njihovo izlučivanje (Chatterjee i dr., 2017).

2.4.2. Mikoremedijacija

Usled ubrzanog razvoja industrije, intenzivne upotrebe hemikalija u poljoprivredi, kao i nepropisnog odlaganja industrijskog i komercijalnog otpada došlo je do ubrzane kontaminacije zemljišta i voda širom sveta. Najčešći polutanti su organska jedinjenja, različiti herbicidi, pesticidi i ugljovodonici, kao i teški metali. Za remedijaciju zemljišta i/ili otpadnih voda mogu se koristiti različiti fizičko-hemijski procesi, koji su ekonomski neisplativi. S druge strane, bioremedijacione metode prečišćavanja kontaminiranog zemljišta koriste biljke, alge, gljive i mikroorganizme i ekonomski su mnogo povoljnije (Damodaran Raj i dr., 2011). Mikoremedijacija je vrsta bioremedijacije u kojoj glavnu ulogu imaju različite vrste gljiva koje sintezom ekstracelularnih nespecifičnih ligninolitičkih enzima degraduju različite fenolne polutante do netoksičnih ili slabo

toksičnih formi (Ali i dr., 2017). Ako se ovome doda i visoka efikasnost gljiva u apsorpciji i akumulaciji teških metala i radionuklida i njihova modifikacija u manje toksične ili netoksične forme, može se sagledati potencijal gljiva kao remedijatora (Prakash, 2017).

Gljive mogu vršiti konverziju, degradaciju i sorpciju polutanata (Kulshreshtha i dr., 2014). Osnovna strategija bioremedijacije zemljišta kontaminiranog fenolnim polutantima je zaoravanje istrošenog komposta gljiva na bazi lignoceluloznih ostataka/otpada. Na taj način se ostaci iz poljoprivrede i šumarstva kao i iz prehrambene industrije konvertuju u visoko hranljiva plodonosna tela gljiva (npr. *Pleurotus* spp., *Volvariella volvacea* i mnoge druge vrste) a preostali istrošeni kompost koji sadrži miceliju i ekstracelularne enzime gljive se koristi za degradaciju zemljišnih polutanata koji su po hemijskoj strukturi fenolna jedinjenja. Tako se u potpunosti eliminiše otpad što je u saglasnosti sa konceptom “nula emisije” ili “totalne produktivnosti” koji predstavlja sadašnji trend (Kulshreshtha i dr., 2010; 2013; 2014).

Brojne aktivnosti čoveka dovode do povećanja i veštačke redistribucije toksičnih elemenata u zemljištu i površinskim vodama. Trinaest elemenata se smatra glavnim polutantima: Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, i Zn (Cecchi i dr., 2017a, b). Mnoge vrste gljiva imaju genski definisan kapacitet apsorpcije jednog ili više metala, određeni stepen tolerancije na njihove visoke koncentracije kao i mehanizme za skladištenje u vakuolama ili ugradnju ovih elemenata u netoksične ili slabo toksične metabolite (Kulshreshtha i dr., 2014; Prakash, 2017). Sve ove osobine čine gljive pogodnim kandidatima za remedijacione potrebe. Tako, *Macrolepiota procera* može da akumulira Ni, Ag ali i neke toksične elemente, kao što su Cd i Hg (Falandysz i dr., 2008; Kułdo i dr., 2014; Stefanović i dr., 2016b; Širić i dr., 2016), dok su podaci o njenoj sposobnosti da usvaja i akumulira REE i aktinoide retki i oskudni (Stijve i dr., 2001; Řanda i Kučera, 2004; Borovička i dr., 2011; Baumann i dr., 2014; Kubrová i dr., 2014; Falandysz i dr., 2017a, b).

Macrolepiota procera je jedna od 7 vrsta roda *Macrolepiota* koje rastu u Srbiji. Ovaj rod pripada familiji *Agaricaceae* reda *Agaricales*, a opisao ga je Rolf Singer 1948. godine (Singer, 1948). *M. procera* je jestiva samonikla vrsta koja raste naročito u mešovitim i bagremovim šumama na različitim nadmorskim visinama. Njena plodonosna tela su krupna (prečnik šešira se kreće od 10 do 30 cm, dok je drška visine od 20 do 40 cm), sa tamnosmeđim ljuspama na šeširu i pokretnim prstenom na dršci i javljaju se od septembra do novembra (Slika 4). Odlikuju se visokom nutritivnom vrednošću, sadrže hitin, hitozan, glicerol, manitol, glukozu, trehalozu, veliku količinu proteina, oko 20 amino kiselina, vitamine kao i brojne elemente (K, P, Mg, Na, Ca, Cu, Zn, Se, Mn i Rb) (Falandysz i dr., 2001; Ouzouni i Riganakos, 2007; Falandysz, 2008; Falandysz i dr., 2008; Jarzyńska i dr., 2011; Gucia i dr., 2012a, b; Kułdo i dr., 2014; Kojta i dr., 2016; Kosanić i dr., 2016; Stefanović i dr., 2016a, b; Falandysz i dr., 2017a, b).



Slika 4. Plodonosno telo *Macrolepiota procera*

2.5. Indukovano - spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom

Indukovano spregnuta plazma – masena spektrometrija (ICP - MS) je analitička metoda koja se danas rutinski koristi za simultanu kvantifikaciju velikog broja elemenata u različitim oblastima istraživanja (oblasti životne sredine, geohemijske nauke, forenzika, analiza hrane, nuklearna industrija...). U odnosu na druge komercijalno korišćene tehnike za određivanje elementalnog sastava uzoraka (indukovano spregnuta plazma – optičko emisiona spektroskopija (ICP - AES), plamena fotometrija (PF), atomska apsorpciona spektroskopija (AAS) itd.), ICP - MS ima niz prednosti uključujući: kratko vreme analize, relativno jednostavna priprema uzorka, sposobnost istovremenog određivanja velikog broja elemenata (preko 70), visoka osetljivost i niske granice detekcije, širok linearni opseg koncentracija, kao i mogućnost izvođenja izotopske analize (Ammann, 2007; Wilschefski i Baxter, 2019).

Svaki ICP - MS instrument se sastoji od 6 osnovnih delova: (i) sistem za unošenje uzorka (ii) indukovano spregnuta plazma (iii) interfejs region (iv) jonska optika (v) maseni analizator i (vi) detektor. Tečni uzorci se pomoću raspršivača prevode u aerosol, koji se preko sprej komora transportuje do plazme. Visokotemperaturna plazma atomizuje i jonizuje uzorak generišući jone koji se ekstrahuju kroz interfejs region do seta elektrostatičkih sočiva – jonske optike. Ova sočiva fokusiraju i navode jone do masenog analizatora. Maseni analizator odvajava jone na osnovu njihovog odnosa mase i naelektrisanja (m/z odnos) a potom se koncentracije svakog jona mere pomoću detektora (Wilschefski i Baxter, 2019).

Efikasan način za uvođenje uzorka u plazmu je od ključnog značaja za efikasnost određivanja koncentracija različitih elemenata (Thomas, 2013). Sistemi za unošenje uzorka se sastoje od raspršivača (eng. *nebulizers*) i sprej komora, različitih dizajna i efikasnosti, čija je osnovna uloga formiranje aerosola uzorka odgovarajućih veličina čestica. Raspršivači se dele na pneumatske i ultrazvučne. Njihova osnovna uloga je generisanje primarnog aerosola iz unetog rastvora koji se sastoji od velikog broja kapljica dijametra između nekoliko i 100 μm . Primarni aerosol nastao u ovim sistemima se uvodi u sprej-komoru čija je osnovna uloga redukovanje količine aerosola koji stiže do plazme, smanjenje turbulencije koje nastaju u raspršivačima prilikom generisanja aerosola i smanjenje veličine čestica aerosola, a sve sa ciljem povećanja osetljivosti metode kvantifikacije.

Plazma predstavlja jonizovani gas koji je na makroskopskom nivou neutralan tj. broj pozitivno i negativno naelektrisanih čestica je isti. Generiše se u plazmeniku (eng. *torch*) pomoću gasa argona – plemenitog monoatomnog, hemijski inertnog gasa, visoke jonizacione energije (15,76 eV). U visokotemperaturnoj plazmi ICP - MS instrumenta, dolazi do desolvatacije, isparavanja, atomizacije i na kraju i jonizacije uzorka. Step en jonizacije elemenata zavisi od temperature plazme kao i od jonizacionog potencijala elemenata. Većina elemenata ima prvi jonizacioni potencijal niži u odnosu na jonizacioni potencijal argona, što omogućava određivanje skoro svih elemenata periodnog sistema ovom tehnikom. Nakon izlaska iz plazme, snop nastalih jona preko interfejs regiona stiže do masenog analizatora. Osnovna uloga interfejsa je da omogućiti efikasan transport jona i sačuva njihov električni integritet, od plazme koja se formira na atmosferskom pritisku (760 torr) do analizatora masenog spektrometra koji funkcioniše u oblasti visokog vakuuma (10 - 6 torr). Jednom kada se joni uspešno ekstrahuju iz interfejs regiona, usmeravaju se u vakumsku komoru pomoću serije elektrostatičkih sočiva – jonske optike do masenog analizatora. Glavna uloga ovih sočiva, je da pored navođenja jonskog snopa, onemogućavaju prolazak fotona, čestica i neutralnih vrsta do masenog analizatora (Thomas, 2013).

Postoji određeni broj hemijskih elemenata za koje je poznato da ICP-MS ima loše granice detekcije, što je posledica postojanja poliatomskih spektralnih interferenci, nastalih od jona argona, jona rastvarača i matriksa tokom njihovog prolaska kroz plazmu. Primer ovakvih interferenci je poliatomska čestica Ar i O ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$) čije prisustvo onemogućava tačno određivanje koncentracije jona Fe ($^{56}\text{Fe}^+$). Jedna od metoda koja se koristi za kontrolisanje i redukovanje količine nastalih

poliatomskih interferenci jeste upotreba koliziono/reakcione ćelije. Ova ćelija je pozicionirana ispred masenog analizatora i poseduje dva osnovna mehanizma delovanja – koliziono (upotreba nereaktivnog gasa i diskriminacije kinetičke energije – KED mod) i reakciono mehanizam (upotreba visoko reaktivnog gasa) koristi gas (Thomas, 2013).

Danas postoji veliki broj masenih analizatora od kojih su najzastupljeniji kvadrupol, magnetni sektor i TOF (eng. *time of flight*) analizator. Svi oni imaju istu ulogu a to je da jonu analita određenog odnosa mase i naelektrisanja (m/z odnos) omoguće prolaz do detektora, istovremeno filtrirajući interferirajuće i jone matriksa. Detektor koji je u najširoj upotrebi jeste elektronski multiplikator koji se sastoji od niza dinoda na koje su primenjeni potencijali rastućih vrednosti. Pozitivno naelektrisani joni analita udaraju u prvi dinodu detektora prouzrokujući emisiju elektrona, koji bivaju usmereni ka sledećoj dinodi. Dalja sekundarna emisija elektrona se nastavlja i rezultuje u generisanju merljivog impulsa signala. Detektor meri signal u jedinicama CPS (eng. *counts per second*) koje odgovaraju broju jona koji stignu do detektora u svakoj sekundi. Da bi se ovaj podatak konvertovao u željeni podatak – koncentraciju analita, jedna od korišćenih metoda jeste metoda eksterne kalibracije, koja podrazumeva konstruisanje kalibracione krive upotrebom standarda različitih, poznatih koncentracija ispitivanih elemenata (Thomas, 2013; Wilschefski i Baxter, 2019).

2.6. Hemometrijske metode

Razvoj naprednih hemijskih instrumenata i procesa doveo je do potrebe za sofisticiranim metodama za dizajniranje eksperimenta, kalibraciju instrumenta i analizu dobijenih rezultata (Hopke, 2003). Termin hemometrija prvi put je upotrebljen 1971. sa namerom da zajedničkim imenom opiše rastući broj korišćenih matematičkih modela, statističkih principa i drugih logičkih metoda u polju hemije, i to pre svega analitičke hemije (Gemperline, 2006).

Hemometrija predstavlja interdisciplinarnu oblast koja obuhvata multivarijantnu statistiku, matematičko modelovanje, kompjutersku nauku i analitičku hemiju. Glavne primene hemometrije podrazumevaju (1) dizajniranje i optimizaciju eksperimentalnih procedura, (2) kalibraciju, validaciju i testove statističke značajnosti i (3) ekstrakciju maksimalne količine informacija iz analitičkih podataka (Gemperline, 2006).

2.6.1. Testovi statističke značajnosti

Postupci kojima se primenom statističkih metoda utvrđuje da li se, i sa kojom verovatnoćom, na osnovu uzorka može prihvatiti pretpostavka o brojevanoj vrednosti nekog parametra predstavljaju testiranje statističkih hipoteza. Pomenuti testovi mogu biti parametrijski i neparametrijski. Metode koje ne uzimaju u obzir oblik raspodele podataka nazivaju se neparametrijski testovi. Mann - Whitney U test je jedan od često korišćenih neparametrijskih statističkih testova, koji se koristi za ispitivanje razlika između dve nezavisne seta podataka, u slučaju kada oni ne podležu normalnoj Gausovoj raspodeli. Nulta hipoteza koja se testira je da za nasumično izabrane vrednosti X i Y iz dve populacije, verovatnoća da je X veće od Y jednaka je verovatnoći da je Y veće od X .

2.6.2. Korelacija i linearna regresija

Tehnike koja se uobičajeno koriste za ispitivanje zavisnosti između dve kvantitativne varijable X i Y jesu korelacija i linearna regresija. Korelaciona analiza se koristi za utvrđivanje postojanja i jačine veze između varijabli, dok se linearna regresija koristi da prikaže ovu linearnu korelacionu zavisnost pomoću odgovarajuće jednačine prave.

Kvantitativna mera jačine linearne korelacije brojčano se najčešće iskazuje pomoću Pirsonovog (*Pearson*) korelacionog koeficijenta (r), koji može imati vrednosti od -1 do +1. Što je dati koeficijent po apsolutnoj vrednosti bliži jedinici to je i stepen korelacije veći. Negativan predznak ukazuje na prisustvo negativne korelacije (sa porastom jedne veličine druga veličina opada), dok pozitivan predznak govori da su dve veličine pozitivno korelisane (sa porastom jedne i druga veličina raste).

Za proveru statističke značajnosti linearne korelacije i parametra r može se koristiti test zasnovan na Studentovoj raspodeli. Nulta hipoteza koja se ispituje jeste da statistički značajna korelacija između varijabli X i Y ne postoji. Pomoću testa računa se t vrednost za dati broj varijabli (n) prema formuli:

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

Dobijena t vrednost se poredi sa kritičnim t vrednostima iz statističkih tabela, na odgovarajućem nivou značajnosti. Ukoliko izračunata vrednost premašuje kritičnu vrednost, nulta hipoteza se odbacuje i kaže se da je korelacija statistički značajna. U istom smislu, može se izračunati i kritična vrednost parametra r koja predstavlja najmanju vrednost Pirsonovog koeficijenta statistički značajne korelacije.

2.6.3. Multivarijantna analiza

Moderne analitičke metode omogućavaju prikupljanje velike količine podataka za relativno kratko vreme. Primenom većine hromatografskih i spektroskopskih metoda istovremeno se dobijaju podaci za veći broj promenljivih u istom uzorku, što u slučaju analize većeg broja uzoraka dovodi do formiranja multivarijantnog seta podataka. Analiza ovakve matrice podataka može teći u tri smera:

- analiza prepoznavanja obrazaca koja obuhvata metode za diferencijaciju kao što su analiza glavnih komponenta (*Principal Component Analysis*, PCA) i klasteraska analiza (*Cluster Analysis*, CA);
- klasifikaciona analiza koja obuhvata metode za utvrđivanje veze između seta parametara i određene klase uzoraka, kao što su linearna diskriminantna analiza (*Linear Discriminant Analysis*, LDA) i metoda delimičnih najmanjih kvadrata sa diskriminantnim pristupom (*Partial Least Square Discriminant Analysis*, PLS - DA);
- regresiona analiza koja obuhvata metode koje ukazuju na matematičku zavisnosti između sadržaja pojedinih jedinjenja ili njihovih profila i odgovarajućeg analitičkog signala ili biološke aktivnosti uzoraka, kao što su višestruka linearna regresija (*Multivariate Linear Analysis*, MLR), regresija glavnih komponenta (*Principal Component Regression*, PCR) i regresija metodom delimičnih - najmanjih kvadrata (*Partial Least Square Regression*, PLSR).

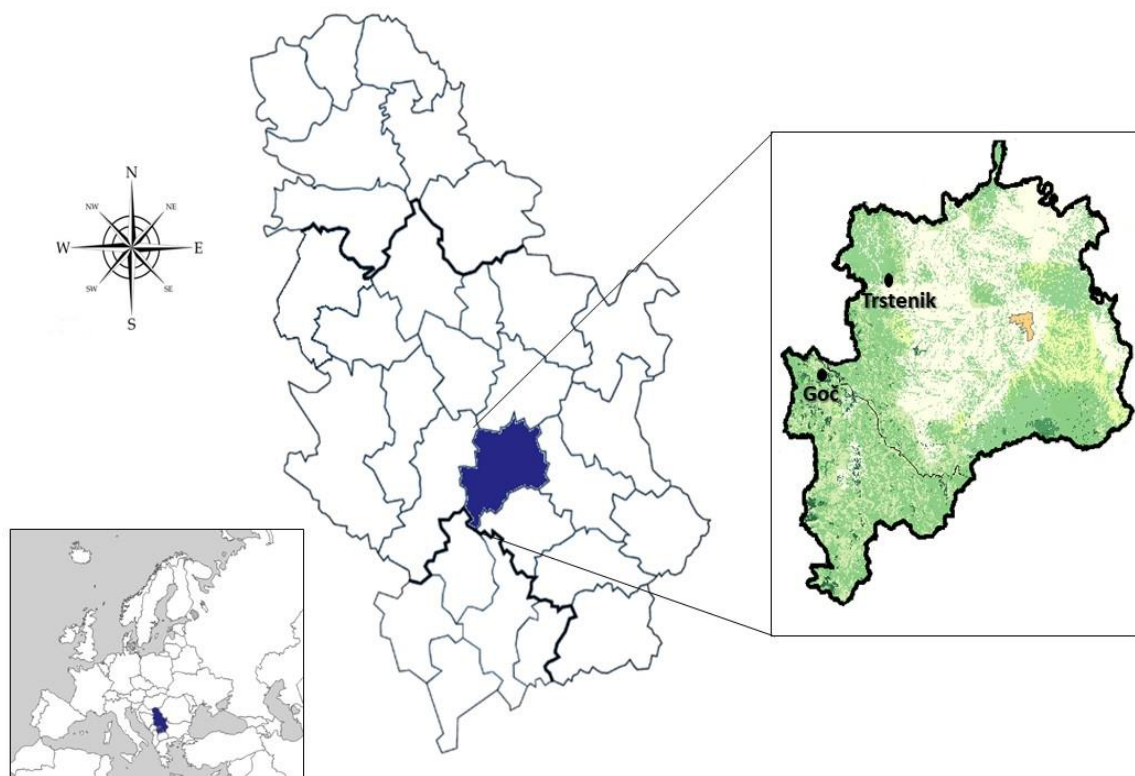
Analiza glavnih komponenta je multivarijantna metoda pomoću koje se, putem linearnih transformacija, početni skup eventualno korelisanih promenljivih, transformiše u novi skup nekorelisanih promenljivih koje se nazivaju glavne komponente. Prva glavna komponenta (PC1) predstavlja pravac među varijablama koji na najbolji način odražava relativno rastojanje između objekta i opisuje maksimum varijabiliteta među podacima. Druga (PC2) predstavlja pravac normalan na PC1 kojim se opisuje maksimum preostalog varijabiliteta među podacima. Sve dalje glavne komponente su normalne na prethodne i njihov pravac pokriva varijanse među podacima projektovane na posmatrani pravac. Skorovi predstavljaju projekcije vrednosti podataka na latentnu varijablu, odnosno pravac. Ovaj pravac se definiše pomoću vektora koeficijenata latentnih varijabli (eng. *loading vector*). Rezultati se mogu koristiti kao ulazni podaci za druge multivarijantne metode, umesto originalnih varijabli (Wold i dr., 1987).

PCA metoda se koristi u cilju smanjenja dimenzija podataka uz što veće zadržavanje njegove varijabilnosti. Smanjenje dimenzija podataka omogućava vizualizaciju multivarijantnih podataka pomoću grafika rasutosti (*scatter plot*); prevođenje visoko-korelisanih x - varijabli u manji set nekorelisanih latentnih varijabli koje mogu da se koriste u daljoj hemometrijskoj analizi i razdvajanja značajnih informacija sadržanih u podacima (opisanih pomoću nekoliko latentnih varijabli) od onih koje su manje bitne.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Uzorkovanja plodonosnih tela *Macrolepiota procera* i zemljišta

Plodonosna tela *M. procera* (ukupno 33) i uzorci zemljišta na kojem su se razvijala (24 uzoraka) sakupljeni su u jesen 2011. godine sa dva lokaliteta u centralnoj Srbiji (Slika 5). Prvi lokalitet uzorkovanja je bio šuma na planini Goč (nezagađeno područje na 43°32'41.9"N 20°49'34.0"E), a drugi šuma u okolini Trstenika (43°35'56.6"N 20°58'47.5"E). U ovoj regiji šume su mešovite i sastoje se uglavnom od bukve (oko 50%), jele (oko 40%) i bora (<10%).



Slika 5. Lokalizacija uzorkovanja

Zemljište je uzorkovano do dubine od 10 cm i očišćeno od biljnih ostataka i kamenja. Uzorci su spakovani u polietilenske kesice i transportovani do laboratorije, gde su odvojeni vidljivi delovi vegetacije, kamenje i drveni ostaci, od zemljišnog supstrata. Prema observacijama tokom uzorkovanja i koordinatama lokaliteta, zemljište na planini Goč je klasifikovano kao leptosol na dioritu dok je u okolini Trstenika klasifikovano kao eutrični kambisol (*World reference base for soil resources*, WRB 2006). Sakupljena plodonosna tela *M. procera* su očišćena, podeljena na šesir i dršku, osušena i isitnjena.

3.2. Reagensi i rastvori

Sve hemikalije i reagensi su nabavljene kod Merck (Darmstadt, Nemačka) i bile su analitičke čistoće. Stakleno posuđe je pre upotrebe potopljeno u azotnu kiselinu koncentracije 4 mol/L, tokom 12h, nakon čega je isprano destilovanom a potom i ultra-čistom vodom.

Za pripremu standardnih rastvora elemenata za snimanje pomoću ICP - MS korišćeni su multielementarni osnovni rastvori i to: za određivanje sadržaja lantanida, Sc i Y korišćen je ICP -

MS rare earth multi - element standard (VHS, Manchester, UK) koncentracije 10 mg/L; za određivanje sadržaja U, Th i V korišćeni su osnovni rastvori pojedinačnih elemenata (*Single element stock solution*, AccuStandard, New Haven, USA) koncentracije 1000 mg/L; za određivanje Rb, Pb i Ag korišćen je multielementarni osnovni rastvor (Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany) koncentracije 10 mg/L. Intermedijarni standardni rastvor, koji je sadržao 1 mg/L U, Th, V, Rb, Pb i Ag je pripremljen mešanjem osnovnih rastvora i odgovarajućim razblaživanjem ultra-čistom vodom. Za pripremu serije standardnih rastvora takođe je korišćena dejonizovana, ultra-čista voda, izmerene provodljivosti (>18 M Ω) sa sadržajem ukupnog organskog ugljenika manjim od 10 μ g/L. Koncentracije radnih standarda za svaki pojedinačni element bile su u opsegu utvrđene linearnosti za taj element.

3.3. Instrumentacija

Za pripremanje ultra čiste vode korišćen je Mili - Q sistem prečišćavanja (Millipore, MA, USA). Za razaranje uzoraka plodonosnih tela gljive korišćena je mikrotalasna peč (Ethos 1, Advanced Microwave Digestion System, Milestone, Italy) opremljena rotorom sa 10 mesta za teflonske kivete.

Merenja svih ispitivanih elemenata u uzorcima gljive i zemljišta izvođena su na ICP - MS (iCAP Q, Thermo Scientific X series 2, UK), opremljenim sa koliziono-reakcionom ćelijom. Sistem je kontrolisan pomoću softvera *Qtegra*. Sva merenja vršena su u KED (eng. *kinetic energy discrimination*) modu, koristeći protok gasa od 3,5 mL/min vodonika (7%) u helijumu. Korišćen je helijum visoke čistoće (99,9999% He, Messer, Srbija). Ostali radni parametri instrumenta kao i analizirani izotopi elemenata dati su u tabeli 3.

Tabela 3. Instrumentalni parametri rada ICP Q MS

ICP - MS (iCAP Q MS)	
Snaga generatora (W)	1350
Protoci gasa: (L/min)	14; 1,00; 0,75
<i>Acquisition time</i>	3 x 50 s
<i>Points per peak</i>	3
<i>Dwell time</i> (ns)	10
Detektor mod	Pulsni
Broj ponavljanja	3
Izotopi	^{45}Sc ; ^{51}V ; ^{85}Rb ; ^{89}Y ; ^{107}Ag ; ^{139}La ; ^{140}Ce ; ^{141}Pr ; ^{142}Nd ; ^{147}Sm ; ^{151}Eu ; ^{157}Gd ; ^{159}Tb ; ^{163}Dy ; ^{165}Ho ; ^{167}Er ; ^{169}Tm ; ^{173}Yb ; ^{175}Lu ; ^{208}Pb ; ^{232}Th ; ^{238}U

3.4. Priprema uzoraka zemljišta

Uzorci zemljišta su sušeni na sobnoj temperaturi tokom tri nedelje i prosejani kroz dvomilimetarsko sito. Sušenje je nastavljeno u sušnici, na temperaturi od 40 °C sve do postizanja konstantne mase.

Za karakterizaciju zemljišta korišćene su standardne metode. pH vrednosti i redoks potencijali zemljišta (Eh) određeni su u suspenziji zemljišta i destilovane vode (odnos 1:2,5) nakon 2 sata mešanja na magnetnoj mešalici.

3.4.1. Određivanje pseudo-totalne koncentracije elemenata

Za određivanje pseudo-totalne (PT) koncentracije elemenata u uzorcima zemljišta odmereno je oko 0,5 g svakog uzorka i preneto u kivetu. U svaku kivetu je dodato po 20 mL carske vode (smeša 15 mL 37 % hlorovodonične kiseline (HCl) i 5 mL 65 % azotne kiseline (HNO₃)). Nakon završetka početne burne reakcije uzorci su preneti u vodeno kupatilo i zagrevani tokom 5 sati na 80 °C, potom ohlađeni, centrifugirani (3000 rpm, 5min) i profiltrirani, dok su ekstrakti odvojeni u normalne sudove od 50 mL i dopunjeni ultra-čistom vodom.

3.4.2. BCR sekvencijalna ekstrakcija

Za određivanje geohemijskih frakcija zemljišta korišćena je BCR sekvencijalna ekstrakcija (Rauret i dr., 2000). Sumirani prikaz primenjene metode dat je u tabeli 4. Oko 1,0 g svakog uzorka zemljišta ekstrahovano je u tamnim bocama na rotacionoj mućkalici pri brzini od 200 rpm. Nakon centrifugiranja na 3000 rpm tokom 5 min ekstrakt je odvojen od čvrstog ostatka (taloga). Čvrsti ostatak se, nakon ispiranja destilovanom vodom, koristio za sledeći ekstrakcioni korak dodavanjem odgovarajućih reagenasa. Za svaki ekstrakcioni korak pripremljena je i slepa proba (*blank*) koju je sačinjavalo samo ekstrakciono sredstvo.

Tabela 4. BCR sekvencijalna ekstrakciona procedura

Frakcija	BCR procedura
F1	Izmenljiva, vodo- i kiselo- rastvorna frakcija
F2	Reducibilna frakcija
F3	Oksidabilna frakcija
R	Rezidualna frakcija

U prvom ekstrakcionom koraku uzorcima zemljišta (oko 1,0 g) dodato je po 40 mL rastvora sirćetne kiseline (CH₃COOH) koncentracije 0,11 mol/L. Uzorci su mućkani na rotacionoj mućkalici tokom 16 sati, na sobnoj temperaturi nakon čega su centrifugirani na 3000 rpm 5 min. Ekstrakti su kvantitativno preneti u normalne sudove od 50 mL i razblaženi ultra-čistom vodom.

U drugom ekstrakcionom koraku, čvrstom ostatku zaostalom nakon prvog koraka dodato je 40 mL hidroksilamonijum hlorida (NH₂OH·HCl) (pH 1,5) koncentracije 0,5 mol/L. Uzorci su potom preneti na rotacionu mućkalicu gde su mućkani tokom 16 sati na sobnoj temperaturi. Nakon centrifugiranja (3000 rpm, 5min) ekstrakti su kvantitativno preneti u normalne sudove od 50 mL i razblaženi ultra-čistom vodom.

Čvrstom ostatku iz drugog koraka, u trećem ekstrakcionom koraku dodato je 10 mL 8,8 mol/L vodonik peroksida (H₂O₂) (pH 2,0). Uzorci su mućkani na horizontalnoj mešalici tokom 1 sata na sobnoj temperaturi. Nakon ovog perioda u uzorke je dodato još 10 mL 8,8 mol/L H₂O₂ (pH 2,0) i dobijene smeše su zagrevane na temperaturi od 85 °C u vodenom kupatilu 1 sat. Nakon ovog perioda i perioda hlađenja u svaki uzorak je dodato po 40 mL 1 mol/L amonijum acetata (CH₃COONH₄, pH 2,0) nakon čega su mućkani 16 sati na sobnoj temperaturi a potom centrifugirani (3000 rpm tokom 5min) i proceđeni. Ekstrakti su odvojeni u normalne sudove od 50 mL i dopunjeni ultra-čistom vodom.

U četvrtom ekstrakcionom koraku, talozima iz prethodnog koraka je dodato po 20 mL carske vode. Uzorci su preneti u vodeno kupatilo, zagrevani tokom 5 sati na 80 °C, ohlađeni, centrifugirani (3000 rpm, 5min) i proceđeni, a ekstrakti odvojeni u normalne sudove od 100 mL i dopunjeni ultra-čistom vodom.

3.5. Priprema uzoraka *Macrolepiota procera*

Uzorci plodonosnih tela *M. procera* su nakon sušenja preneti u teflonske kivete (oko 0,5 g) za mikrotalasnu digestiju. U svaku kivetu dodato je 7 mL koncentrovane HNO₃ i 1 mL 30% H₂O₂. Nakon 10 minuta reakcije na sobnoj temperaturi kivete su zatvorene i prenete u mikrotalasnu pećnicu. Razaranje je izvršeno prema sledećem programu: tokom 10 minuta uzorci su zagrevani do 200 °C, reakcija je tekla još 15 minuta nakon čega je usledilo hlađenje. Uzorci su zatim preneti u normalne sudove (50 mL) i razblaženi ultra-čistom vodom. Na isti način pripremljen je i rastvor slepe probe, bez dodatka uzorka.

3.6. Metoda kvantifikacije elemenata u uzorcima

U uzorcima zemljišta i plodonodnih tela *M. procera* izvršena je kvantifikacija ukupno 22 elementa (La, Ce, Pt, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y, U, Th, Pb, V, Ag, Rb) pomoću ICP - MS metode. Pre analize svi pripremljeni uzorci su upareni do suva a potom razblaženi ultra-čistom vodom do 25 mL.

Pre početka merenja, a nakon ekvibracije ICP - MS instrumenta u trajanju od 30 minuta, proverene su performanse instrumenta pomoću rastvora Tune B (rastvor Ba, Bi, Ce, Co, In, Li i U u koncentraciji od 1 µg/L u 2% HNO₃ + 0.5% HCl). Na osnovu intenziteta signala elemenata u rastvoru Tune B automatski se vrši podešavanje radnih uslova (protok nosećeg gasa, pozicija plazmenika, položaj optičkih sočiva, protok raspršivača). Ova podešavanja omogućavaju optimizaciju sistema u cilju postizanja najveće osetljivosti, smanjenja nastajanja interferirajućih vrsta, smanjenje pozadinskog šuma i povećanje preciznosti. Osetljivost je proverena na osnovu intenziteta signala (cps) izotopa ¹¹⁵In (>150 000) i ²³⁸U (>200 000) a preciznost (< 2%) na osnovu relativnih standardnih devijacija ovih merenja. Intenziteti linija spektra koje odgovaraju oksidu Ce, mase 156 (odgovara ¹⁴⁰Ce¹⁶O⁺) i dvostruko naelektrisanom jonu Ce (¹⁴⁰Ce²⁺) kome odgovara vrednost m/z 70, bili su ispod 3%.

Izbor izotopa za određivanje REE u uzorcima pomoću ICP - MS izvršen je u skladu sa literaturnim podacima (Raut i dr., 2005; Li i dr., 2016). Prirodno najzastupljeniji izotopi Y, La, Ce, Nd, Sm i Eu su izabrani zbog najveće osetljivosti, ali i odsustva izobaričnih i poliatomskih interferenci. U slučaju elemenata Sc, Pr, Tb, Ho i Tm postoji samo po jedan prirodni izotop. Za izotop ¹⁴¹Pr nema poznatih interferirajućih vrsta, dok Ho i Tm imaju zanemarljiv interferirajući efekat od SmO odnosno EuO. Najznačajnija interferenca ¹⁵⁹Tb jeste od oksida Nd (¹⁴³NdO). Sve navedene poliatomske interference su svedene na minimum korišćenjem koliziono/reakcione ćelije.

Standardni rastvori, u kojima su sadržani svi ispitivani elementi, koncentracija 1 - 100 µg/L su korišćeni za konstruisanje kalibracionih prava, koje predstavljaju zavisnost intenziteta signala svakog elementa u funkciji njegove koncentracije. Kalibracioni standardi su pripremljeni tako da odnos ispitivanih elemenata u seriji standarda odgovara odnosu elemenata u uzorcima.

Za određivanje granice detekcije (LOD – *limit of detection*) pripremljeno je 10 rastvora slepih proba prema standardnoj proceduri. Ovi rastvori su analizirani i određena je vrednost standardne devijacije. LOD je izračunat kao trostruka vrednost standardne devijacije slepih proba. Granice kvantifikacije (LOQ – *limit of quantification*) za svaki element izračunate su kao desetostruka vrednost standardne devijacije slepih proba.

Za osiguranje kvaliteta i kontrole metode rastvori slepih proba i standardni rastvor koncentracije 10 µg/L snimani su tokom vršenja analize nakon svakih 10 uzoraka. Preciznost (CV) je definisana kao relativna standardna devijacija 5 ponovljenih merenja standardnog rastvora tokom vršenja analize.

Za proveru tačnosti metode kvantifikacije elemenata u zemljištu korišćen je standardni referentni materijal NIST SRM 1633c (*National Institute of Standards and Technology, USA Standard Reference Material*) (leteći pepeo uglja). Tačnost je određena deljenjem dobijene vrednosti sa sertifikovanom i izražena kao procenat. Zadovoljavajuća tačnost je u opsegu od 80% do 120% u odnosu na sertifikovanu vrednost koncentracije i odgovara 95% nivou značajnosti. Zbog nedostatka BCR standardnog materijala za ispitivane elemente suma koncentracija određenih u svakom od četiri ekstrakciona koraka je upoređena sa koncentracijom izmerenom nakon analize pseudo-totalnog sadržaja elemenata u svakom uzorku, kao unutrašnja provera procedure. *Recovery* postignut pri BCR sekvencijalnoj ekstrakciji određen je poređenjem zbira sve četiri frakcije sa pseudo - totalnim koncentracijama i iznosio je od 90% do 110%.

Za proveru tačnosti metode kvantifikacije elemenata u uzorcima plodonosnih tela *M. procer* korišćen je sertifikovani referentni materijal IRMM BCR - 670 (*Institute for Reference Materials and Measurements, Certified Reference Material, Belgija*) (sočivica) koji je pripremljen na isti način kao i uzorci.

3.7. Hemometrijske metode

Statistička obrada podataka izvedena je primenom više statističkih metoda. Parametri deskriptivne statistike (srednja vrednost (SV), standardna devijacija (SD), opseg vrednosti i medijana), određeni su korišćenjem programskog paketa za statističku obradu podataka Analysis toolpacka (Data analysis) u okviru Microsoft Office Excel-a.

Neparametrijski Mann - Whitney U test je upotrebljen za utvrđivanje postojanja statistički značajne razlike u koncentracijama elemenata između setova podataka. Mann - Whitney U analiza je sprovedena pomoću demo verzije NCSS statističkog softvera (*Hintze, 2001, Number Cruncher Statistical Systems, Kaysville, UT; www.ncss.com*).

Korelacioni (Pirsonovi) koeficijenti su upotrebljeni za utvrđivanje odnosa između elemenata u uzorcima i posmatrani su na nivou pouzdanosti od 95%.

Analiza glavnih komponenata korišćena je za ispitivanje interakcija između promenljivih i za grupisanje uzoraka. Pre same analize, svi podaci su autoskalirani (centrirani u odnosu na srednju vrednost i skalirani na jediničnu vrednost standardne devijacije). Broj komponenti u PCA modelu je izabran prema *Kaiser* kriterijumu i zadržani su samo faktori sa svojstvenim vrednostima većim od 1. Dobijeni rezultati prikazani su kroz parametre modela (udeo pojedinačnih glavnih komponenata u ukupnom modelu), kao i grafike uzajamne projekcije skorova i odgovarajućih koeficijenata latentnih varijabli. Metoda PCA izvedena je korišćenjem PLS_Toolbox statističkog paketa u okviru MATLAB - a (MATLAB - a verzija 7.4.0.287 (R2007a), MathWorks INC, Natick, MA, USA).

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Kontrola kvaliteta metode kvantifikacije elemenata

Standardni rastvori koncentracija 1 - 100 µg/L su korišćeni za konstruisanje kalibracionih prava koje predstavljaju zavisnost intenziteta signala svakog elementa u funkciji njegove koncentracije. Na osnovu dobijenih kalibracionih prava izvršena je kvantifikacija elemenata u uzorcima. Odgovarajući korelacioni koeficijenti (r) dobijenih prava prikazani su u tabeli 5, zajedno sa vrednostima granica detekcije i kvantifikacije elemenata. Koeficijenti varijacije, izračunati za proveru preciznosti metode takođe su prikazani u tabeli 5.

Tabela 5. Vrednosti korelacionih koeficijenata, granica detekcije, granica kvantifikacije i koeficijenti varijacije ispitivanih elemenata

Element	r	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	CV (%)
⁴⁵ Sc	0,9998	0,0099	0,0297	0,45
⁵¹ V	0,9999	0,0166	0,0498	0,53
⁸⁵ Rb	0,9999	0,0042	0,0126	0,72
⁸⁹ Y	0,9998	0,0024	0,0072	0,27
¹⁰⁷ Ag	0,9997	0,0047	0,0141	0,85
¹³⁹ La	0,9999	0,0017	0,0051	0,85
¹⁴⁰ Ce	0,9999	0,0091	0,0273	0,58
¹⁴¹ Pr	0,9999	0,0003	0,0009	0,62
¹⁴² Nd	0,9999	0,0062	0,0186	0,59
¹⁴⁷ Sm	0,9998	0,0025	0,0075	0,56
¹⁵¹ Eu	0,9999	0,0005	0,0015	0,45
¹⁵⁷ Gd	0,9999	0,0026	0,0078	0,72
¹⁵⁹ Tb	0,9999	0,0001	0,0003	0,36
¹⁶³ Dy	0,9998	0,0006	0,0018	0,62
¹⁶⁵ Ho	0,9999	0,0001	0,0003	0,55
¹⁶⁷ Er	0,9998	0,0008	0,0024	0,71
¹⁶⁹ Tm	0,9999	0,0015	0,0045	0,54
¹⁷³ Yb	0,9998	0,0008	0,0024	0,89
¹⁷⁵ Lu	0,9999	0,00001	0,00003	0,77
²⁰⁸ Pb	0,9999	0,0005	0,0015	0,68
²³² Th	0,9996	0,0014	0,0042	0,67
²³⁸ U	0,9998	0,0002	0,0006	0,81

Rezultati provere metode kvantifikacije ispitivanih elemenata korišćenjem standardnih referentnih materijala (SRM 1633c i BCR-670) prikazani su u tabelama 6. i 7. Razlike između kvantifikovanih i sertifikovanih koncentracija su ispod 10%.

Prikazani rezultati ukazuju da je predložena metoda kvantifikacije elemenata retkih zemalja, aktinoida i određenih mikroelemenata u biološkim uzorcima (plodonosna tela *M. procera*) i zemljištu tačna, selektivna sa dobrom reproduktivnošću.

Tabela 6. Koncentracije elemenata određene u standardnom referentnom materijalu SRM 1633c

Element	Sertifikovana vrednost ± merna nesigurnost* (mg/kg)	Pronađena vrednost ± standardna devijacija (mg/kg)
Sc	37,6 ± 0,6	36,8 ± 0,5
La	87,0 ± 2,6	88,0 ± 1,3
Eu	4,67 ± 0,07	4,45 ± 0,30
Tb	3,12 ± 0,06	3,09 ± 0,10
Dy	18,70 ± 0,30	18,12 ± 0,52
Lu	1,32 ± 0,03	1,35 ± 0,02
U	9,25 ± 0,45	9,01 ± 0,68
Th	23,0 ± 0,4	22,2 ± 0,9
V	286,2 ± 7,9	288,3 ± 6,5
Rb	117,42 ± 0,53	116,22 ± 0,44
Pb	95,2 ± 2,5	91,5 ± 3,8
	Informativna vrednost** (mg/kg)	Pronađena vrednost ± standardna devijacija (mg/kg)
Ce	180	179,3 ± 2,6
Nd	87	86,0 ± 0,8
Sm	19	19,1 ± 0,5
Yb	7,7	7,7 ± 0,2

* Merna nesigurnost za 95% nivo pouzdanosti, data u Sertifikatu materijala

** Vrednost bez dovoljno podataka za procenu nesigurnosti, data u Sertifikatu materijala

Tabela 7. Koncentracije elemenata određene u standardnom referentnom materijalu BCR-670

Element	Sertifikovana vrednost ± merna nesigurnost* (µg/kg)	Pronađena vrednost ± standardna devijacija (µg/kg)
U	82 ± 8	75 ± 9
Th	159 ± 18	162 ± 6
Pb	2060 ± 120	2051 ± 85
Ce	990 ± 40	981 ± 42
Dy	79 ± 7	81 ± 2
Er	44,0 ± 2,8	46,1 ± 1,5
Eu	23,2 ± 1,5	20,9 ± 3,1
Gd	98 ± 8	91 ± 5
Ho	15,8 ± 1,8	15,2 ± 1,3
La	487 ± 20	480 ± 12
Lu	6,3 ± 0,5	6,9 ± 0,8
Nd	473 ± 15	488 ± 12
Pr	121 ± 6	118 ± 9
Sc	191 ± 11	195 ± 6
Sm	94 ± 7	98 ± 5
Tb	14,0 ± 1,1	12,7 ± 2,1
Tm	5,7 ± 0,7	5,1 ± 1,0
Y	46 ± 6	42 ± 4
Yb	40 ± 4	41 ± 5

* Merna nesigurnost za 95% nivo pouzdanosti, data u Sertifikatu materijala

4.2. Fizičko - hemijske karakteristike zemljišta

U svim uzorcima zemljišta određene su vrednosti osnovnih fizičko - hemijskih parametara i to: pH vrednost, redoks potencijal (Eh), električna provodljivost (EC) i sadržaj organskog ugljenika (C_{org}). Opsezi dobijenih vrednosti za date parametre prikazani su u tabeli 8.

pH vrednosti pokazuju da su zemljišta slabo kisela. Redoks potencijali su kod svih ispitivanih uzoraka bliski vrednosti od 350 mV što ukazuje da preovlađuje redukciona sredina. Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da ne postoji razlika u vrednostima odgovarajućih parametara za uzorke zemljišta sa dva ispitivana lokaliteta osim u slučaju električne provodljivosti.

Tabela 8. Fizičko-hemijska svojstva zemljišta

Parametar	Planina Goč	Okolina Trstenika
pH	6,0 - 6,2	6,4 - 6,6
Eh (mV)	364 - 366	339 - 346
EC (mS)	200 - 265	566 - 670
C _{org} (%)	2,0 - 3,8	2,4 - 3,4

4.3. Sadržaj i distribucija ispitivanih elemenata u zemljištu

Pseudo-totalne koncentracije 22 elementa (14 lantanoida, Sc, Y, U, Th, Pb, V, Rb i Ag) određene su u svim uzorcima zemljišta. Pored pseudo-totalnog sadržaja pomenutih elemenata izvršena je i sekvencijalna ekstrakcija u cilju dobijanja podataka o mobilnosti, dostupnosti i potencijalnoj toksičnosti elemenata u zemljištu. Između mnogobrojnih sekvencijalnih ekstrakcija, BCR metoda je najčešće korišćena ekstrakciona procedura za određivanje specijacije i biodostupnosti metala, uključujući i REE (Ure i dr., 1993; Li i dr., 1998; Wang i dr., 2001; Raut i dr., 2005; Rao i dr., 2010; Khorasanipour i Rashidi, 2020). Marin i dr. (1997) su pokazali, korišćenjem sertifikovanog referentnog materijala morskog sedimenta (SRM 1646a) i ICP-MS tehnike, da se BCR sekvencijalna ekstrakciona metoda može koristiti za određivanje mikroelemenata, kao i Sc, Ce, U i Th. Polazeći od toga, svi uzorci zemljišta podvrgnuti su BCR sekvencijalnoj ekstrakciji i sadržaji ispitivanih elemenata određeni su u četiri frakcije (i) F1 - frakcija elemenata koja je rastvorljiva u vodi i slabim kiselinama i koja je vezana za karbonate, (ii) F2 - reducibilna frakcija koja je vezana za okside Fe i/ili Mn, (iii) F3 - oksidabilna frakcija vezana za organsku materiju i sulfide i (iv) R - rezidualna frakcija, frakcija metala vezana za minerale i rastvorljiva samo u jakim kiselinama.

Suma sadržaja elemenata u frakcijama BCR sekvencijalne ekstrakcije upoređena je sa pseudo-totalnim koncentracijama i izračunate su *recovery* vrednosti kao interna mera provere metode i tačnosti kvantifikacije elemenata u uzorcima zemljišta.

4.3.1. Sadržaj skandijuma, itrijuma i lantanoida

Sadržaj Sc, Y i 14 lantanoida (REE) u uzorcima zemljišta sa Goča i iz Trstenika prikazan je u tabelama 9 i 10 (pseudo-totalne koncentracije (PT), zbir sve četiri faze BCR sekvencijalne ekstrakcije (F1+F2+F3+R) i *recovery* vrednosti).

Tabela 9. Pseudo-totalne koncentracije elemenata; zbir frakcija BCR sekvencijalne ekstrakcije i *recovery* vrednosti u zemljištu uzorkovanom na planini Goč

Element		PT (mg/kg)	F1+F2+F3+R (mg/kg)	Recovery (%)
Sc	<i>SV ± SD</i>	6,0 ± 3,7	6,4 ± 3,7	92,2 ± 4,1
	<i>Opseg</i>	2,0 - 12,7	2,2 - 12,5	91,5 – 102,0
Y	<i>SV ± SD</i>	7,9 ± 1,8	7,7 ± 1,8	103,0 ± 2,1
	<i>Opseg</i>	4,7 - 11,9	5,1 - 12,7	91,4 – 105,0
La	<i>SV ± SD</i>	21,9 ± 9,3	21,6 ± 8,7	99,0 ± 1,3
	<i>Opseg</i>	4,4 - 32,8	5,4 - 31	98,7 – 106,9
Ce	<i>SV ± SD</i>	37 ± 17	36 ± 17	101,2 ± 4,0
	<i>Opseg</i>	8 - 62	10 - 71	92,2 – 102,5
Pr	<i>SV ± SD</i>	5,0 ± 2,0	5,4 ± 2,1	91,0 ± 2,1
	<i>Opseg</i>	1,3 - 7,3	1,8 - 8,1	90,8 – 103,4
Nd	<i>SV ± SD</i>	25,5 ± 9,8	21,6 ± 7,6	100,8 ± 3,1
	<i>Opseg</i>	6,5 - 34,7	8,0 - 29,0	97,0 – 105,4
Sm	<i>SV ± SD</i>	3,5 ± 1,2	3,7 ± 1,2	94,8 ± 1,9
	<i>Opseg</i>	1,6 - 5,0	1,8 - 5,2	90,3 – 109,0
Eu	<i>SV ± SD</i>	0,72 ± 0,20	0,80 ± 0,22	96,0 ± 3,4
	<i>Opseg</i>	0,43 - 1,00	0,46 - 1,06	90,3 – 104,2
Gd	<i>SV ± SD</i>	3,23 ± 0,93	3,29 ± 0,88	98,0 ± 4,1
	<i>Opseg</i>	1,92 - 4,51	2,06 - 4,80	92,8 – 104,6
Tb	<i>SV ± SD</i>	0,392 ± 0,087	0,405 ± 0,082	97,0 ± 2,1
	<i>Opseg</i>	0,250 - 0,519	0,287 - 0,563	91,4 – 106,0
Dy	<i>SV ± SD</i>	1,89 ± 0,34	2,02 ± 0,41	93,7 ± 3,0
	<i>Opseg</i>	1,19 - 2,44	1,33 - 2,78	92,4 – 102,2
Ho	<i>SV ± SD</i>	0,315 ± 0,073	0,324 ± 0,077	97,8 ± 3,1
	<i>Opseg</i>	0,188 - 0,491	0,216 - 0,509	90,3 – 108,7
Er	<i>SV ± SD</i>	0,75 ± 0,23	0,78 ± 0,23	97,1 ± 1,9
	<i>Opseg</i>	0,45 - 1,31	0,49 - 1,40	90,1 – 109,7
Tm	<i>SV ± SD</i>	0,074 ± 0,044	0,114 ± 0,037	93,0 ± 2,4
	<i>Opseg</i>	0,039 - 0,183	0,070 - 0,228	91,5 – 101,3
Yb	<i>SV ± SD</i>	0,59 ± 0,21	0,62 ± 0,25	96,4 ± 3,9
	<i>Opseg</i>	0,34 - 1,13	0,36 - 1,22	91,4 – 102,2
Lu	<i>SV ± SD</i>	0,083 ± 0,032	0,085 ± 0,033	98,0 ± 1,2
	<i>Opseg</i>	0,047 - 0,160	0,048 - 0,176	96,3 – 109,8

n (broj uzoraka) = 14; *SV* – srednja vrednost; *SD* – standardna devijacija
PT - pseudo-totalne koncentracije; *F1+F2+F3+R* - zbir frakcija BCR sekvencijalne ekstrakcije

Tabela 10. Pseudo-totalne koncentracije elemenata; zbir frakcija BCR sekvencijalne ekstrakcije i *recovery* vrednosti u zemljištu uzorkovanom u okolini Trstenika

Element		PT (mg/kg)	F1+F2+F3+R (mg/kg)	Recovery (%)
Sc	SV ± SD	3,7 ± 1,2	4,1 ± 1,4	91,5 ± 6,2
	Opseg	2,3 - 6,1	2,2 - 6,2	91,3 - 102,1
Y	SV ± SD	4,84 ± 0,80	5,23 ± 0,88	92,7 ± 5,1
	Opseg	3,64 - 6,10	4,19 - 7,42	91,5 - 104,5
La	SV ± SD	13,2 ± 5,4	14,6 ± 6,0	94,0 ± 8,2
	Opseg	6,3 - 23,0	5,9 - 26,4	93,2 - 106,8
Ce	SV ± SD	20,4 ± 6,7	23,3 ± 8,5	98,6 ± 6,2
	Opseg	9,2 - 31,7	11,6 - 36,8	90,1 - 108,2
Pr	SV ± SD	3,5 ± 1,3	3,9 ± 1,4	99,1 ± 7,6
	Opseg	1,9 - 6,0	2,2 - 6,6	90,8 - 107,6
Nd	SV ± SD	15,9 ± 4,5	14,7 ± 4,3	104,6 ± 4,3
	Opseg	9,4 - 22,3	8,8 - 22,9	99,6 - 110,0
Sm	SV ± SD	2,1 ± 1,1	2,3 ± 1,3	88,9 ± 3,2
	Opseg	0,04 - 3,1	0,04 - 4,1	90,0 - 102,2
Eu	SV ± SD	0,457 ± 0,084	0,52 ± 0,16	91,2 ± 5,0
	Opseg	0,300 - 0,561	0,30 - 0,82	90,3 - 104,8
Gd	SV ± SD	2,1 ± 1,1	2,3 ± 1,2	92,7 ± 1,3
	Opseg	0,5 - 4,4	0,4 - 4,3	91,3 - 95,6
Tb	SV ± SD	0,8 - 1,2	0,8 ± 1,1	104,3 ± 5,8
	Opseg	0,2 - 3,6	0,2 - 3,4	97,6 - 110,0
Dy	SV ± SD	1,53 ± 0,76	1,63 ± 0,72	93,5 ± 6,9
	Opseg	0,95 - 3,36	1,06 - 3,45	90,3 - 107,8
Ho	SV ± SD	0,208 ± 0,049	0,229 ± 0,047	91,0 ± 5,6
	Opseg	0,154 - 0,313	0,177 - 0,330	95,1 - 104,2
Er	SV ± SD	0,60 ± 0,30	0,64 ± 0,34	95,1 ± 8,2
	Opseg	0,38 - 1,20	0,34 - 1,35	95,1 - 108,9
Tm	SV ± SD	0,047 ± 0,010	0,062 ± 0,014	95,2 ± 8,2
	Opseg	0,029 - 0,060	0,093 - 0,091	91,3 - 107,2
Yb	SV ± SD	0,310 ± 0,070	0,318 ± 0,076	97,4 ± 3,2
	Opseg	0,193 - 0,401	0,189 - 0,447	94,3 - 101,8
Lu	SV ± SD	0,13 ± 0,18	0,13 ± 0,18	97,6 ± 8,2
	Opseg	0,04 - 0,54	0,04 - 0,50	90,0 - 108,4

n (broj uzoraka) = 10; SV – srednja vrednost; SD – standardna devijacija
PT - pseudo-totalne koncentracije; F1+F2+F3+R - zbir frakcija BCR sekvencijalne ekstrakcije

Elementi retkih zemalja čine 0,015% Zemljine kore, i podjednako su zastupljeni kao Cu, Pb ili Zn. Ovi elementi imaju slična hemijska i fizička svojstva i predstavljaju geohemijski koherentnu grupu. Danas nema dovoljno informacija o zastupljenosti i distribuciji REE u različitim zemljištima i njihovom uticaju na živi svet (Fiket i dr., 2017; Barbieri i dr., 2020). Evaluacija koncentracije REE je neophodna u cilju određivanja mogućih anomalija prirodnih sadržaja u industrijskim i poljoprivrednim sredinama usled antropogenog doprinosa (Ramos i dr., 2016; Fiket i dr., 2017; Barbieri i dr., 2020).

Prema prikazanim rezultatima (Tabela 9 i 10), srednja vrednost ukupne količine Sc u zemljištu sa planine Goč iznosila je $6,0 \pm 3,7$ mg/kg (opseg vrednosti od 2,0 do 12,7 mg/kg), dok je ova vrednost u slučaju uzoraka iz okoline Trstenika iznosila $3,7 \pm 1,2$ mg/kg (opseg vrednosti od 2,3 do 6,1 mg/kg). Iako međusobno različite, ove vrednosti su u saglasnosti sa literaturnim podacima (Govindaraju, 1994; Takeda i dr., 2005). Sc je široko rasprostranjen element Zemljine kore, sa procentualnim udelom od 0,04% (Jeske i Gworek, 2013). Mada koncentracije Sc jako variraju u zavisnosti od vrste zemljišta i nalaze se u opsegu od 0,80 do 28 mg/kg, njegova prosečna koncentracija u zemljištima širom sveta je procenjena na 11,7 mg/kg (Kabata-Pendias, 2010). Veće koncentracije ovog elementa karakteristične su za teško, glinovito zemljište kao i za smeđa zemljišta i crnice, dok su najmanje zabeležene u lakim, peskovitim zemljištima i u podzolima (Poledniok, 2008; Kabata-Pendias, 2010).

U zemljištu sa planine Goč prosečan sadržaj Y iznosio je $7,9 \pm 1,8$ mg/kg, varirajući od 4,7 do 11,9 mg/kg (Tabela 9). U slučaju uzoraka iz Trstenika, sadržaj ovog elementa je bio niži, sa srednjom vrednošću od $4,84 \pm 0,80$ mg/kg i opsegom od 3,64 do 6,10 mg/kg (Tabela 10). Razlike koje se javljaju su najverovatnije posledica različitih tipova zemljišta i njihovih karakteristika. Prema literaturnim podacima, prosečan sadržaj Y u površinskom sloju zemljišta širom sveta procenjen je na 12 mg/kg, sa minimalnom vrednošću od 7 mg/kg i maksimalnom od 60 mg/kg određenom u teškom, glinovitom zemljištu (Kabata-Pendias, 2010). Dobijeni rezultati su u dobroj korelaciji sa literaturnim podacima o sadržaju Y u zemljištu (Tyler, 2004; Vodyanitskii i dr., 2011; Jeske i Gworek, 2013) i ne izlaze iz opsega koji odgovara nekontaminiranom zemljištu (*background* nivo).

Totalni sadržaj REE izračunat je kao suma koncentracija Sc, Y i ispitivanih lantanoida (Σ REE). Srednja vrednost Σ REE u uzorcima ispitivanih zemljišta iznosila je 114 ± 34 mg/kg (Goč) i 70 ± 18 mg/kg (okolina Trstenika).

Rezultati našeg istraživanja su u saglasnosti sa literaturnim vrednostima za ukupne totalne koncentracije REE određenih u različitim tipovima zemljišta u susednim državama. Tako su Balabanova i dr. (2015) saopštili srednju vrednost ukupnog sadržaja REE (bez Sc i Y) u Makedoniji (na osnovu 310 uzoraka zemljišta) od $79,7 \pm 43,4$ mg/kg gde su najveći udeo imali Ce, La i Nd, a najmanji Lu i Tm. Koncentracije REE u nezagađenom zemljištu u Hrvatskoj varirale su od 153 do 191 mg/kg (Fiket i dr., 2017), a u uzorcima 5 tipova zemljišta u Italiji od 18,34 do 27,68 mg/kg (Barbieri i dr., 2020) što su znatno niži sadržaji u poređenju sa dobijenim vrednostima za uzorke ispitivanih zemljišta u ovom radu. U Nemačkoj su koncentracije REE varirale od 13 do 148 mg/kg, u zavisnosti od tipa zemljišta i geološkog supstrata na kome su ona nastala (Mihajlovic i dr., 2019). Na osnovu dobijenih rezultata kao i literaturnih podataka, evidentno je da se u zavisnosti od lokaliteta uzorkovanja, tj. tipa ispitivanog zemljišta, javljaju velike varijacije u sadržaju REE.

Najzastupljeniji lantanoid prema našem istraživanju je Ce, koji čini oko 30% ukupne količine REE zastupljenih u uzorcima zemljišta sa srednjom vrednošću koncentracija od 37 ± 17 mg/kg na Goču i $20,4 \pm 6,7$ mg/kg u Trsteniku (Tabela 9 i 10). Sledeći po zastupljenosti je Nd sa udelom od 20% (srednja vrednost koncentracije $21,2 \pm 7,0$ mg/kg a potom i La (srednja vrednost koncentracije $17,9 \pm 6,2$ mg/kg) sa udelom od 19% u odnosu na ukupnu količinu REE, na obe lokacije. U najmanjoj koncentraciji su detektovani Lu ($\sim 0,1$ mg/kg) i Tm (ispod 0,1 mg/kg). Koncentracije Sm, Pr, Gd i Dy nalazile su se u opsegu od 1,5 do 3,5 mg/kg; dok su u slučaju Yb, Tb, Eu, Ho i Er koncentracije varirale između 0,21 i 0,75 mg/kg. Sadržaj lantanoida ima tendenciju da opada sa porastom atomskog broja i elementi koji imaju paran atomski broj se prirodno javljaju sa povećanim sadržajem u odnosu

na susedne elemente sa neparnim oksidacionim brojem. Prirodna zastupljenost lantanoida prati sledeći trend: Ce>Nd>La>Y>Sc>Sm>Gd>Dy>Er>Eu>Tb>Ho>Lu>Tm. Generalno, trend zastupljenosti lantanoida u ispitivanim zemljištima prati prirodan obrazac, što upućuje na zaključak da se radi o nekontaminiranim područjima, bez izrazitog antropogenog uticaja.

U cilju potvrde statistički značajne razlike u sadržaju REE u uzorcima zemljišta sa dve ispitivane lokacije (Goč i okolina Trstenika) korišćen je Mann - Whitney U test. Rezultati testa su prikazani u tabeli 11. Statistički značajna razlika postoji kada je nivo pouzdanosti (p) manji od 0,05. Za većinu elemenata, uz izuzetak Sc, Tb, Dy, Er, Tm i Lu, test je potvrdio razlike u ukupnim koncentracijama u zavisnosti od lokaliteta što je najverovatnije posledica različitog tipa zemljišta i geološkog supstrata.

Tabela 11. Mann - Whitney U test - poređenje pseudo-totalnog sadržaja elemenata retkih zemalja u uzorcima zemljišta sa dva studirana lokaliteta

	<i>Sc</i>	<i>Y</i>	<i>La</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Sm</i>	<i>Eu</i>
p^*	0,29	0,00002	0,013	0,009	0,04	0,007	0,015	0,0004
	<i>Gd</i>	<i>Tb</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>	<i>Er</i>	<i>Tm</i>	<i>Yb</i>	<i>Lu</i>
p^*	0,009	0,18	0,07	0,0003	0,06	0,07	0	0,11

* p - nivo pouzdanosti

Normalizacija koncentracija elemenata retkih zemalja

Normalizacija koncentracija elemenata retkih zemalja, korišćenjem referentnih setova podataka (hondrit ili škrljac), je klasična metoda za objašnjavanje podataka o njima kao i za istraživanje procesa u kojima oni učestvuju (Barbieri i dr., 2020). U cilju otkrivanja mogućeg antropogenog uticaja na ispitivana zemljišta, anomalije i varijacije između sadržaja REE u uzorcima zemljišta korišćena je normalizacija koncentracija ovih elemenata pomoću seta podataka za Evropski kompozitni škrljac (*European Shale composite* (EUS)) (Bau i dr., 2018). Na multielementom dijagramu (Slika 6), normalizovane vrednosti koncentracija REE (REE_{SN}) predstavljene su na logaritamskoj skali, u okviru grupe uzoraka (jedna grupa uzoraka odgovara uzorcima zemljišta sa jedne studirane lokacije). Svako odstupanje od ravnog trenda na ovom dijagramu čini frakcionisanje REE u odnosu na referentni standard.

Pored analize i uočavanja postojećih trendova na REE dijagramu, izračunati su i odnosi između individualnih elemenata i određene su karakteristične anomalije elemenata retkih zemalja (Eu odnosno Ce) pomoću sledećih jednačina:

$$\delta Eu = \frac{Eu_{SN}}{(Sm_{SN} \times Gd_{SN})^{0.5}}$$

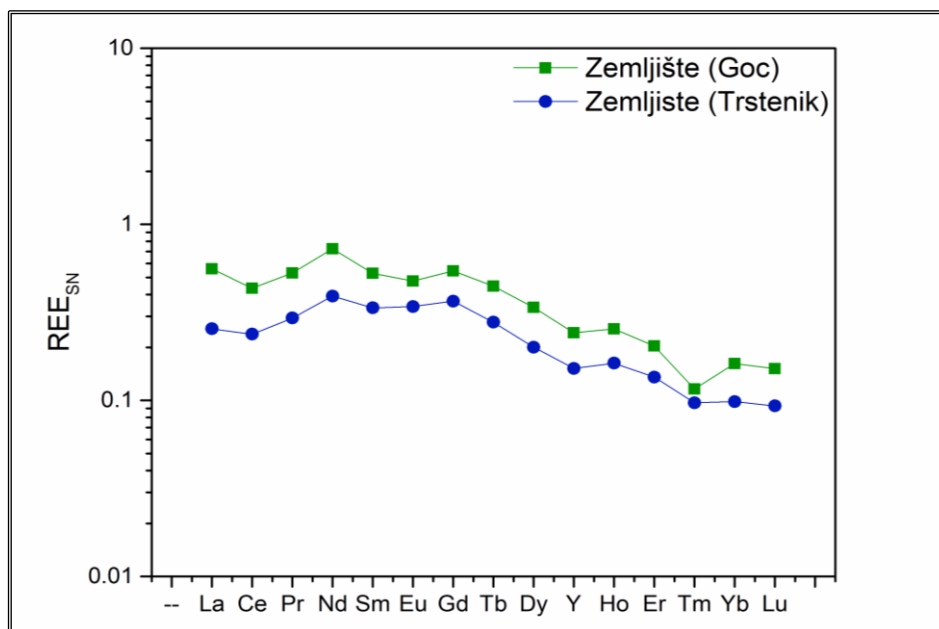
$$\delta Ce = \frac{Ce_{SN}}{(La_{SN} \times Pr_{SN})^{0.5}}$$

δEu i δCe su anomalije Eu i Ce; Eu_{SN} , Sm_{SN} , Gd_{SN} , Ce_{SN} , La_{SN} i Pr_{SN} - normalizovane vrednosti koncentracija Eu, Sm, Gd, Ce, La i Pr. Vrednosti >1 ukazuju na prisustvo pozitivne anomalije a vrednosti <1 na prisustvo negativne anomalije. Izračunate vrednosti (medijane) anomalija date su u tabeli 12.

Tabela 12. Izračunati odnosi, anomalije i indeksi frakcionisanja elemenata retkih zemalja

	<i>Goč</i>	<i>Trstenik</i>
<i>Y/Ho</i>	26	25
$\Sigma LREE$	102	54
$\Sigma HREE$	7,5	4,8
$\Sigma LREE/\Sigma HREE$	13	11
δEu	0,89	0,97
δCe	0,8	0,99

U slučaju uzoraka zemljišta sa dva ispitivana lokaliteta, obrazci normalizovanih vrednosti sadržaja REE su relativno ravni. Takođe, LREE su generalno više zastupljeni u zemljištu od HREE (LREE/HREE je bio 13 u uzorcima sa Goča odnosno 11 u uzorcima iz okoline Trstenika) (Tabela 12). Uzorci zemljišta sa planine Goč su bogatiji REE (Slika 6). Izračunate vrednosti anomalija δEu i δCe su bile blago negativne u slučaju studiranih uzoraka zemljišta, što upućuje na malu deficitarnost ovih elemenata u zemljištu.

**Slika 6.** EUS normalizovane koncentracije elemenata retkih zemalja u uzorcima zemljišta sa ispitivanih lokaliteta

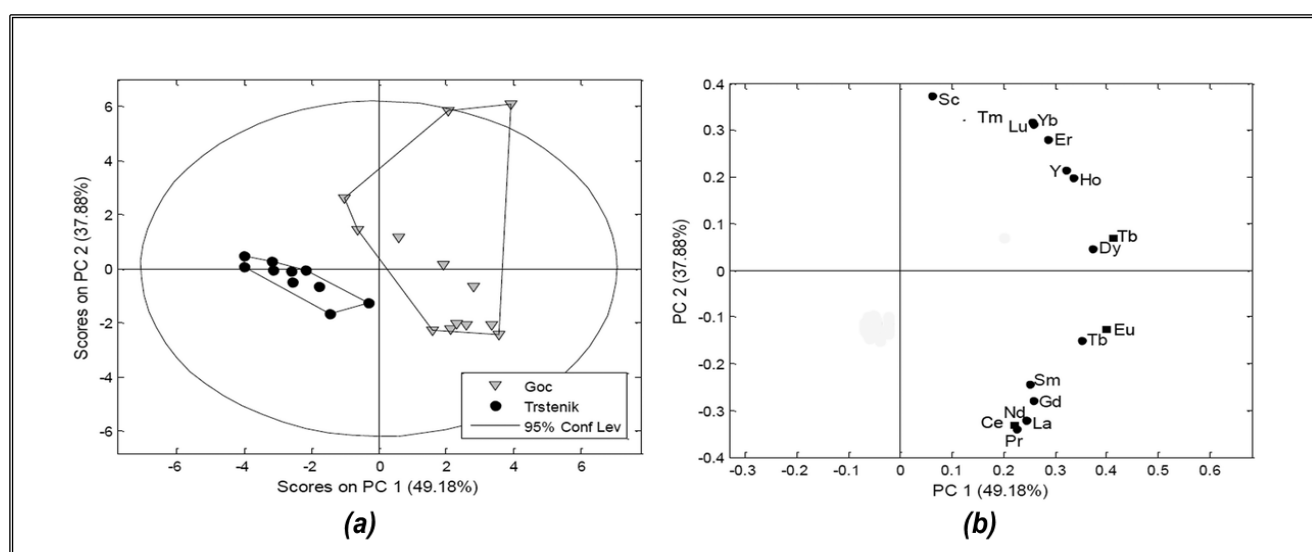
S obzirom na slične hemijske osobine Y i Ho (skoro isti jonski radijus i valentno stanje) ova dva elementa imaju isto geohemijsko ponašanje u litosferi. Razdvajanje Y od REE se najčešće kvantifikuje odnosom Y/Ho koji za gornju kontinentalnu koru ima vrednost oko 27 (Bau i dr., 2018). U testiranim uzorcima zemljišta, odnos Y/Ho je jako blizu ovoj vrednosti (26 za lokalitet na Goču i 25 za lokalitet u okolini Trstenika) što govori da je reč o prirodnim sadržajima ovih elemenata u ispitivanim uzorcima.

PCA analiza

Diferencijacija uzoraka zemljišta sa dva proučavana lokaliteta kao i uočavanje trendova u sadržaju elemenata retkih zemalja postignuti su metodom prepoznavanja obrazaca. Primenom analize glavnih komponentata (PCA) došlo se do trokomponentnog modela kojim se objašnjava 95% ukupnog varijabiliteta među podacima. Prva glavna komponenta (PC1) obuhvata približno 50%, a druga (PC2)

38% ukupnog varijabiliteta. Projekcija faktora skorova i grafika koeficijena latentnih varijabli za prve dve glavne komponente prikazana je na slici 7. Na osnovu grafika skorova (Slika 7a) može se uočiti postojanje dva odvojena klastera koji odgovaraju različitim geografskim područjima. Uzorci iz okoline Trstenika formiraju klaster u kojem su oni rasuti u širem opsegu, dok uzorci sa planine Goč formiraju kompaktni klaster. Grafik koeficijena latentnih varijabli (slika 7b) pokazuje korelaciju između varijabli i glavnih komponenata i da svi analizirani parametri imaju pozitivan uticaj na PC1 komponentu. Grupisanje uzoraka uslovljeno je višom koncentracijom Sc, Y i lantanoida na Goču u poređenju sa okolinom Trstenika.

Dodatno, lantanoidi su bili skoncentrisani u dve grupe. Prva se sastojala od elemenata koji pripadaju grupi LREE, dok je druga grupa sadržala HREE. Itrijum je u različitim istraživanjima često uključen u podgrupu HREE iako ima malu atomsku masu i mali jonski radijus (Tyler, 2004). U našim istraživanjima Sc je takođe uključen u grupu HREE. Sadržaj REE zavisi od tipa zemljišta, geološkog supstrata i organske materije. Prema pedološkoj mapi (Slika 2) jasno je da se na ispitivanim lokalitetima javljaju različiti tipovi zemljišta, eutrični kambisol u okolini Trstenika odnosno leptosol na planini Goč.



Slika 7. PCA model distribucije elemenata retkih zemalja u uzorcima zemljišta sa Goča i iz okoline Trstenika (a) Projekcija faktora skorova (b) Grafik koeficijena latentnih varijabli

4.3.2. Distribucija skandijuma, itrijuma i lantanoida

Distribucija Sc određena pomoću BCR sekvencijalne ekstrakcije u ovom radu ukazuje na postojanje slične raspodele Sc po ekstrakcionim fazama u zemljištima sa dva ispitivana lokaliteta (Tabela 13 i 14). Nezavisno od lokaliteta uzorkovanja u prve dve ekstrakcione faze (F1 i F2) udeo Sc je bio manji od 2%, u oksidabilnoj frakciji (F3) činio je 17,6% (Goč) odnosno 8,4% (okolina Trstenika), dok je u rezidualnoj frakciji detektovan njegov najveći udeo od preko 80% (Slike 8 i 9). Slične rezultate objavili su i Jeske i Gworek (2013) koji su korišćenjem Tesijerove (*Tessier*) ekstrakcione šeme najviši nivo Sc detektovali u rezidualnoj frakciji (71 - 83%) a potom u organskoj (7 - 15%). Sc u ispitivanim zemljištima poseduje malu mobilnost i nisku biodostupnost, imajući u vidu visoku zastupljenost ovog elementa u rezidualnoj frakciji.

Tabela 13. Sadržaj elemenata po fazama BCR sekvencijalne ekstrakcije u uzorcima zemljištu sa Goča

Element		F1 (mg/kg)	F2 (mg/kg)	F3 (mg/kg)	R (mg/kg)
Sc	<i>SV ± SD</i>	0,050 ± 0,025	0,035 ± 0,011	1,13 ± 0,85	5,2 ± 3,2
	<i>Opseg</i>	0,016 - 0,130	0,022 - 0,058	0,25 - 2,80	1,9 - 11,6
Y	<i>SV ± SD</i>	0,038 ± 0,011	1,00 ± 0,39	2,86 ± 0,67	3,8 ± 1,2
	<i>Opseg</i>	0,022 - 0,062	0,44 - 1,86	1,49 - 4,37	2,5 - 6,4
La	<i>SV ± SD</i>	0,045 ± 0,022	1,46 ± 0,55	3,37 ± 0,62	16,7 ± 7,8
	<i>Opseg</i>	0,008 - 0,072	0,79 - 2,39	2,37 - 4,32	2,7 - 25,2
Ce	<i>SV ± SD</i>	0,070 ± 0,034	2,6 ± 2,0	11,0 ± 2,2	23 ± 15
	<i>Opseg</i>	0,016 - 0,125	1,0 - 8,9	6,1 - 14,6	Mar - 54
Pr	<i>SV ± SD</i>	0,0077 ± 0,0044	0,162 ± 0,065	1,05 ± 0,27	4,2 ± 1,9
	<i>Opseg</i>	0,0009 - 0,0162	0,078 - 0,278	0,64 - 1,46	0,8 - 6,9
Nd	<i>SV ± SD</i>	0,043 ± 0,020	0,90 ± 0,32	5,51 ± 0,87	15,2 ± 6,7
	<i>Opseg</i>	0,008 - 0,079	0,42 - 1,47	3,95 - 6,55	3,3 - 22,2
Sm	<i>SV ± SD</i>	0,0128 ± 0,0072	0,078 ± 0,031	0,84 ± 0,20	2,8 ± 1,1
	<i>Opseg</i>	0,0003 - 0,0230	0,037 - 0,132	0,47 - 1,16	0,9 - 4,1
Eu	<i>SV ± SD</i>	0,0022 ± 0,0020	0,0238 ± 0,0074	0,202 ± 0,050	0,57 ± 0,20
	<i>Opseg</i>	0,0002 - 0,0059	0,0126 - 0,0356	0,105 - 0,271	0,25 - 0,87
Gd	<i>SV ± SD</i>	0,0043 ± 0,0053	0,120 ± 0,043	0,89 ± 0,20	2,27 ± 0,79
	<i>Opseg</i>	0,0001 - 0,0182	0,063 - 0,190	0,54 - 1,17	1,14 - 3,67
Tb	<i>SV ± SD</i>	0,00054 ± 0,00080	0,0176 ± 0,0071	0,134 ± 0,033	0,068 ± 0,140
	<i>Opseg</i>	0,00010 - 0,00283	0,0082 - 0,0307	0,073 - 0,178	0,140 - 0,395
Dy	<i>SV ± SD</i>	0,0031 ± 0,0043	0,106 ± 0,044	0,74 ± 0,19	0,39 ± 0,62
	<i>Opseg</i>	0,0002 - 0,0147	0,043 - 0,205	0,38 - 1,06	0,62 - 2,26
Ho	<i>SV ± SD</i>	0,00065 ± 0,00089	0,022 ± 0,010	0,133 ± 0,037	0,168 ± 0,067
	<i>Opseg</i>	0,00010 - 0,00308	0,010 - 0,045	0,061 - 0,204	0,110 - 0,361
Er	<i>SV ± SD</i>	0,0021 ± 0,0026	0,058 ± 0,027	0,34 ± 0,10	0,38 ± 0,19
	<i>Opseg</i>	0,0010 - 0,0104	0,025 - 0,125	0,15 - 0,56	0,22 - 0,89
Tm	<i>SV ± SD</i>	0,00056 ± 0,00020	0,0096 ± 0,0041	0,050 ± 0,016	0,053 ± 0,026
	<i>Opseg</i>	0,00030 - 0,00097	0,0042 - 0,0194	0,025 - 0,087	0,035 - 0,121
Yb	<i>SV ± SD</i>	0,0019 ± 0,0025	0,038 ± 0,018	0,275 ± 0,093	0,30 ± 0,22
	<i>Opseg</i>	0,0010 - 0,0103	0,017 - 0,084	0,121 - 0,495	0,15 - 0,95
Lu	<i>SV ± SD</i>	0,00025 ± 0,00044	0,0050 ± 0,0031	0,037 ± 0,013	0,042 ± 0,026
	<i>Opseg</i>	0,00010 - 0,00172	0,0020 - 0,0111	0,016 - 0,068	0,021 - 0,110

n (broj uzoraka) = 14; *SV* – srednja vrednost; *SD* – standardna devijacija

Tabela 14. Sadržaj elemenata po fazama BCR sekvencijalne ekstrakcije u uzorcima zemljištu iz okoline Trstenika

Element		F1 (mg/kg)	F2 (mg/kg)	F3 (mg/kg)	R (mg/kg)
Sc	<i>SV ± SD</i>	0,042 ± 0,015	0,0252 ± 0,0063	0,35 ± 0,13	3,7 ± 1,4
	<i>Opseg</i>	0,023 - 0,078	0,0168 - 0,0371	0,18 - 0,55	1,9 - 5,8
Y	<i>SV ± SD</i>	0,0195 ± 0,0092	0,19 ± 0,17	1,31 ± 0,52	3,70 ± 0,60
	<i>Opseg</i>	0,0085 - 0,0358	0,04 - 0,45	0,73 - 2,28	2,90 - 4,67
La	<i>SV ± SD</i>	0,0218 ± 0,0082	0,27 ± 0,28	1,22 ± 0,71	13,0 ± 5,2
	<i>Opseg</i>	0,0122 - 0,0356	0,06 - 0,69	0,66 - 2,66	5,0 - 23,0
Ce	<i>SV ± SD</i>	0,053 ± 0,017	0,8 ± 1,1	4,4 ± 1,8	18,1 ± 8,2
	<i>Opseg</i>	0,030 - 0,078	0,1 - 3,6	2,8 - 7,7	8,2 - 33,0
Pr	<i>SV ± SD</i>	0,0029 ± 0,0027	0,030 ± 0,029	0,31 ± 0,17	3,6 ± 1,2
	<i>Opseg</i>	0,0005 - 0,0085	0,005 - 0,073	0,16 - 0,66	2,1 - 5,9
Nd	<i>SV ± SD</i>	0,0253 ± 0,0099	0,19 ± 0,17	1,92 ± 0,88	12,6 ± 3,5
	<i>Opseg</i>	0,0115 - 0,0434	0,04 - 0,46	1,10 - 3,70	7,4 - 18,8
Sm	<i>SV ± SD</i>	0,0077 ± 0,0063	0,013 ± 0,014	0,26 ± 0,19	2,1 ± 1,2
	<i>Opseg</i>	0,0001 - 0,0194	0,001 - 0,039	0,01 - 0,59	0,03 - 3,5
Eu	<i>SV ± SD</i>	0,0013 ± 0,0020	0,0097 ± 0,0031	0,082 ± 0,031	0,42 ± 0,15
	<i>Opseg</i>	0,0002 - 0,0059	0,0040 - 0,0135	0,049 - 0,143	0,19 - 0,65
Gd	<i>SV ± SD</i>	0,0023 ± 0,0047	0,021 ± 0,017	0,31 ± 0,18	1,9 ± 1,0
	<i>Opseg</i>	0,0001 - 0,0128	0,006 - 0,055	0,08 - 0,62	0,4 - 3,7
Tb	<i>SV ± SD</i>	0,0010 ± 0,0019	0,007 ± 0,011	0,11 ± 0,12	0,67 ± 0,97
	<i>Opseg</i>	0,0001 - 0,0060	0,001 - 0,037	0,03 - 0,35	0,13 - 3,04
Dy	<i>SV ± SD</i>	0,0019 ± 0,0036	0,022 ± 0,019	0,32 ± 0,11	1,29 ± 0,67
	<i>Opseg</i>	0,0001 - 0,0100	0,004 - 0,058	0,18 - 0,51	0,77 - 2,98
Ho	<i>SV ± SD</i>	0,00046 ± 0,00077	0,0039 ± 0,0032	0,053 ± 0,019	0,171 ± 0,040
	<i>Opseg</i>	0,00010 - 0,00227	0,0008 - 0,0085	0,031 - 0,090	0,112 - 0,257
Er	<i>SV ± SD</i>	0,0019 ± 0,0024	0,013 ± 0,014	0,166 ± 0,094	0,46 ± 0,25
	<i>Opseg</i>	0,0002 - 0,0077	0,001 - 0,048	0,078 - 0,347	0,25 - 0,95
Tm	<i>SV ± SD</i>	0,00027 ± 0,00012	0,0024 ± 0,0038	0,0175 ± 0,0071	0,042 ± 0,008
	<i>Opseg</i>	0,00012 - 0,00043	0,0004 - 0,0131	0,0096 - 0,0311	0,027 - 0,054
Yb	<i>SV ± SD</i>	0,0019 ± 0,0026	0,0058 ± 0,0048	0,084 ± 0,042	0,226 ± 0,056
	<i>Opseg</i>	0,0001 - 0,0084	0,0016 - 0,0137	0,048 - 0,171	0,139 - 0,295
Lu	<i>SV ± SD</i>	0,00044 ± 0,00047	0,0034 ± 0,0064	0,035 ± 0,050	0,02 ± 0,12
	<i>Opseg</i>	0,00010 - 0,00123	0,0004 - 0,0212	0,007 - 0,144	0,02 - 0,33

n (broj uzoraka) = 10; *SV* – srednja vrednost; *SD* – standardna devijacija

Frakcionisanje Y, prema BCR sekvencijalnoj ekstrakciji, bilo je slično kao i frakcionisanje Sc sa sledećim trendom zastupljenosti po fazama ekstrakcije: R>F3>F2>F1 (Slike 8 i 9). Itrijum je bio najzastupljeniji u rezidualnoj frakciji zemljišta na oba lokaliteta: 49,3 % (Goč) i 70,8 % (okolina Trstenika) u odnosu na ukupnu količinu ovog elementa u zemljištu. U oksidabilnoj frakciji u proseku je bio zastupljen sa $31,2 \pm 8,4\%$, u reducibilnoj frakciji sa $8,3 \pm 6,6\%$; dok je u najmanjoj meri bio zastupljen u frakciji rastvorljivoj u vodi (<1% u uzorcima zemljišta sa oba lokaliteta). Rao i dr. (2010) su odredili distribuciju Y u četiri uzorka zemljišta sa različitih lokaliteta po fazama BCR sekvencijalne ekstrakcije i saopštili da je njegov najveći sadržaj bio u reducibilnoj fazi (do 60%) a potom u rezidualnoj (do 30%) što je u suprotnosti sa našim rezultatima. Nasuprot ovim rezultatima, Abollino i dr. (2006) ispitili su distribuciju Y u više različitih uzoraka zemljišta koristeći Tesijerovu ekstrakcionu šemu i prijavili njegovu zastupljenost od preko 78% (opseg vrednosti od 43% do 96%) u rezidualnoj frakciji.

Reaktivnost i/ili mobilnost lantanoida u zemljištu ili sedimentima a samim tim i njihova potencijalna toksičnost zavise od faza u kojima se ti elementi javljaju i kojim hemijskim i fizičkim procesima ove faze podležu. Takođe, lantanoidi koji vode poreklo od antropogenih izvora uglavnom se u životnoj sredini javljaju u biološki dostupnim formama što je od posebnog značaja s obzirom da mogu da promene balans biogeohemijskog kruženja ovih vrsta (Rao i dr., 2010). U našem istraživanju, sadržaj lantanoida je bio najveći u rezidualnoj frakciji kod svih uzoraka zemljišta, dok je u prve dve frakcije njihov udeo bio najmanji (<1%). Distribucija lantanoida u ispitivanim zemljištima je pratila isti trend nezavisno od lokaliteta.

Laki elementi retkih zemalja se uglavnom javljaju u formi slobodnih jonskih vrsta i lakše se adsorbuju na glini, dok su teški elementi retkih zemalja mobilniji pošto lakše formiraju rastvorljive komplekse sa amorfnim oksidima Fe i Mn, organskom materijom i karbonatima (Mihajlovic i Rinklebe, 2018). Kao rezultat ovih osobina, prilikom geohemijskog frakcionisanja, udeo lantanoida u rezidualnoj frakciji ima tendenciju da opada sa povećanjem atomskog broja i da raste u ostalim frakcijama, što je primećeno u uzorcima sa oba lokaliteta.

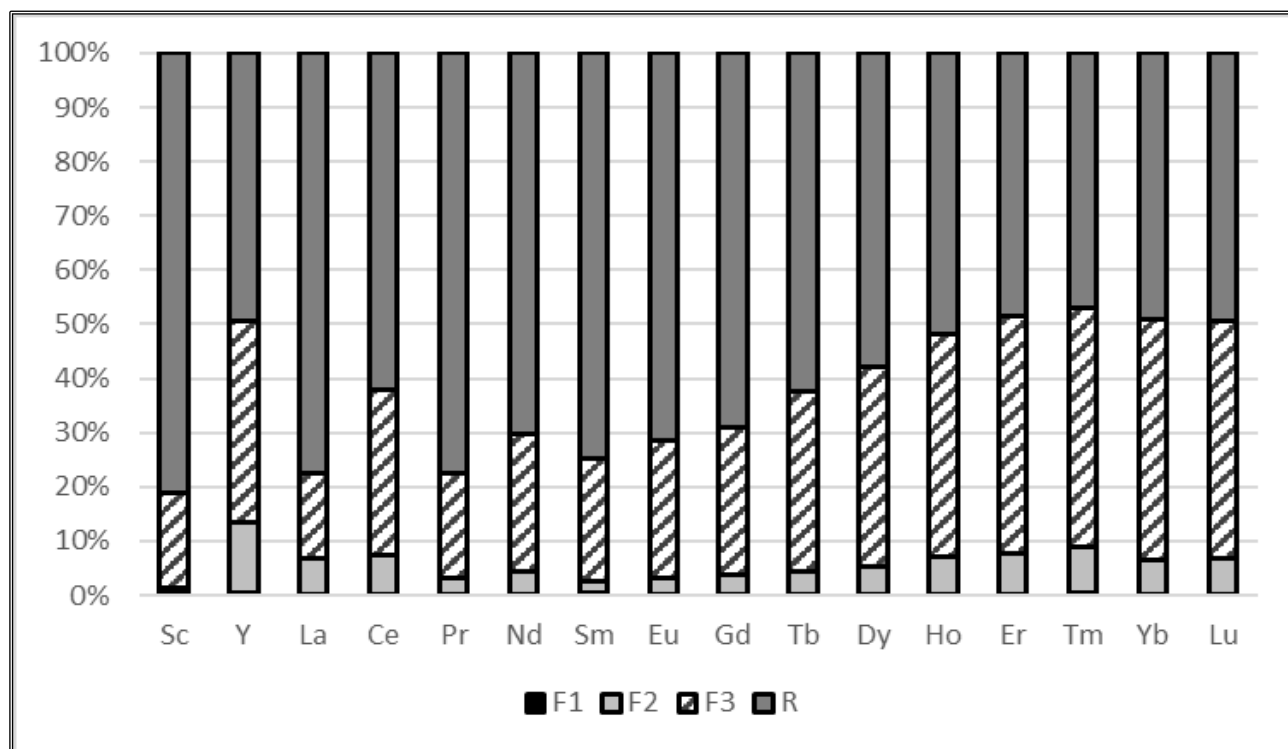
U uzorcima sa Goča, najveći udeo lantanoida (od 46% za Tm do 78% za Pr i La) nađen je u rezidualnoj frakciji, nešto manji u oksidabilnoj frakciji (od 16% za La do 45% za Tm, Yb i Lu), još manji u reducibilnoj frakciji (<10%) a najmanji u F1 frakciji (<1%) (Slika 8). U uzorcima iz okoline Trstenika najveća količina lantanoida izdvojila se u rezidualnoj frakciji čak sa nešto većim udelom u odnosu na uzorke sa Goča (67% za Tm do 9% za Pr). U oksidabilnoj frakciji njihova količina je takođe bila značajna (od 8% za Pr do 28% za Tm) dok su u reducibilnoj a posebno u F1 frakciji bili zastupljeni sa manje od 5% odnosno 1% od njihove ukupne količine u zemljištu (Slika 9).

Procenat lantanoida u rezidualnoj frakciji zemljišta iz okoline Trstenika je bio viši u poređenju sa istim sa Goča, iako su ukupne detektovane koncentracije svih elemenata (izuzev Tb i Lu) bile manje. Ova razlika između zemljišta može da se pripisuje različitim pedološkim procesima. Distribucija elemenata retkih zemalja u zemljištu je pod uticajem vremenskih prilika i konstantnog ispiranja (Mourier i dr., 2008). Zemljište sa planine Goč je klasifikovano kao leptosol na dioritu. U planinskoj zoni, usled relativno sporog ispiranja geološkog supstrata, zemljišta su uglavnom plitka do srednje dubine. Sadržaj elemenata i njihove hemijske veze u nerazvijenom zemljištu su pod snažnim uticajem geološkog supstrata usled neizraženih pedoloških procesa. Razlike u ispiranju i transportu elemenata na dva ispitivana lokaliteta su rezultat razlika između osobina planinskog zemljišta i šumskog u okolini Trstenika. Takođe, postoji mogućnost da se neki lantanoidi (La, Ce, Sm, Eu i Tb) oslobode u životnu sredinu tokom sagorevanja uglja što dovodi do povećanja njihove koncentracije u površinskim slojevima zemljišta a takođe i do promene njihove distribucije i mobilnosti (Kabata-Pendias, 2010).

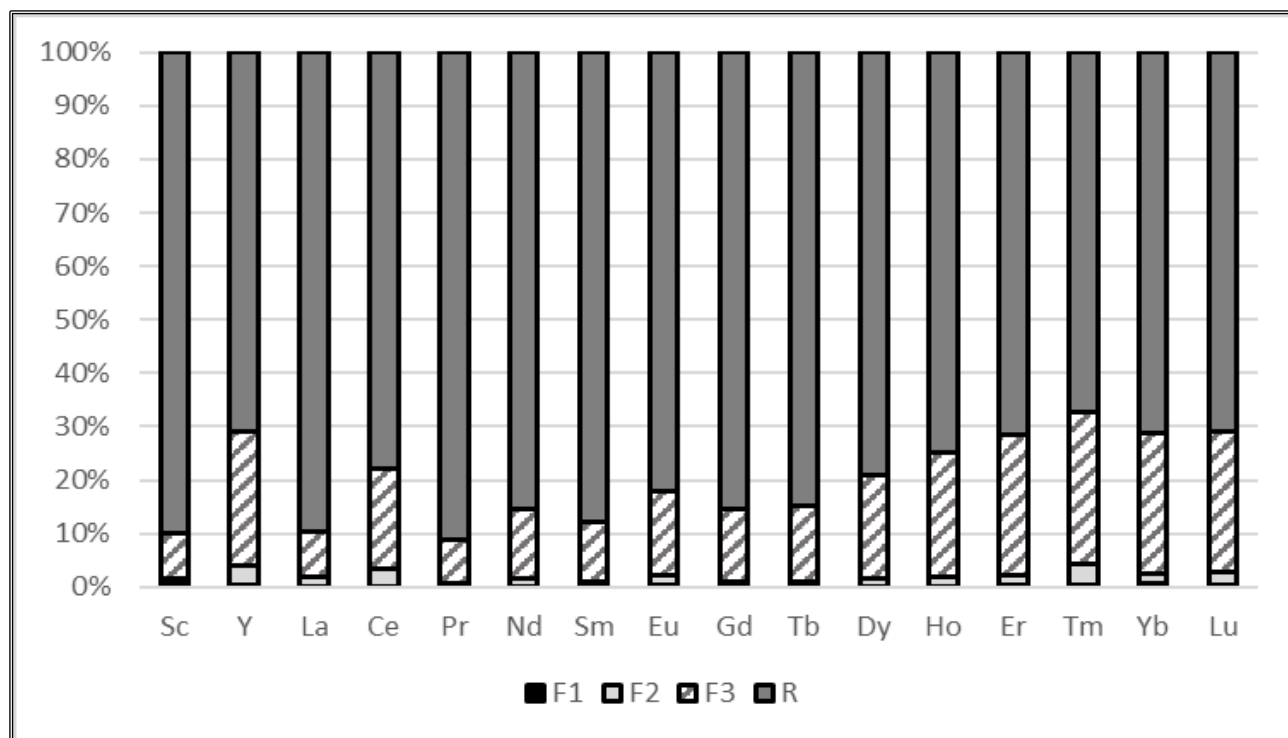
Rao i dr. (2010) su ispitivanjem zemljišta na četiri lokaliteta BCR sekvencijalnom ekstrakcijom došli do sledećeg trenda u distribuciji elemenata retkih zemalja: reducibilna frakcija (od 28% do 59% ukupne količine lantanoida) > rezidualna frakcija (od 29% do 49%) > oksidabilna

frakcija (od 11% do 20%) > izmenjiva frakcija (od 0,26% do 4,71%). Sličnu distribuciju lantanoida saopštili su Li i dr. (1998) za ruralno zemljište u Kini (zastupljenost po frakcijama: $F_3 > F_2 > F_1$; nije određen sadržaj u rezidualnoj frakciji), dok su ovi elementi u zemljištu u Makedoniji bili procentualno manje zastupljeni u rezidualnoj nego u oksidabilnoj frakciji (Šmuc i dr., 2012). Sve pomenute razlike između literaturnih podataka su najverovatnije posledica različitog porekla (sastav i vrsta matičnih stena) i karakteristika samog zemljišta (pH, sadržaj gline, karbonata i organske materije) (Tyler, 2004).

Niske koncentracije lantanoida vezane za prvu frakciju ukazuju da ovi elementi nisu mobilni. Lantanoidi vezani za drugu i treću frakciju, pod određenim uslovima životne sredine (redukcionim ili oksidacionim) mogu postati mobilni, dok se metali koji se nalaze u rezidualnoj frakciji generalno ne mogu osloboditi i postati biodostupni (Mihajlovic i dr., 2014). Na osnovu svega navedenog, može se izvesti zaključak da je oslobađanje veće količine lantanoida malo verovatno pri dominantnim uslovima životne sredine. Prema našim rezultatima, REE su slabo mobilni u svim ispitivanim uzorcima zemljištima, nezavisno od geografskog porekla.



Slika 8. Raspedela elemenata po fazama BCR sekvencijalne ekstrakcije u uzorcima zemljišta sa Goča



Slika 9. Raspedela elemenata po fazama BCR sekvencijalne ekstrakcije u uzorcima zemljišta iz okoline Trstenika

4.3.3. Sadržaj urana, torijuma i nekih mikroelemenata

Određivanje ukupne (pseudo-totalne) koncentracije radionuklida nije dovoljno za procenu potencijalnog rizika, s obzirom da su pri normalnim uslovima životne sredine samo određene, a ne

ukupne količine ovih elemenata dostupne. Utvrđivanje hemijskih formi u kojima su radionuklidi prisutni u zemljištu, najčešće se postiže korišćenjem različitih sekvencijalnih ekstrakcija (Blanco i dr., 2004; Pérez-Moreno i dr., 2018). U ovom istraživanju, modifikovana BCR sekvencijalna ekstrakcija je korišćena za određivanje hemijskih formi U i Th u uzorcima zemljišta sa dva nezagađena lokaliteta u centralnoj Srbiji.

U tabelama 15 i 16 prikazane su pseudo-totalne koncentracije U, Th, Pb, V, Ag i Rb određene u uzorcima zemljišta, kao i zbir frakcija BCR sekvencijalne ekstrakcije i izračunate *recovery* vrednosti. Pseudo-totalne koncentracije U u zemljištu sa Goča nalazile su se u opsegu vrednosti od 0,26 do 0,78 mg/kg, dok je opseg ovih koncentracija u zemljištu iz okoline Trstenika bio od 0,32 do 0,65 mg/kg. Sadržaj U u nezagađenim zemljištima širom sveta se kreće od 1,9 do 4,4 mg/kg, a prosečna koncentracija u zemljištima Evrope se nalazi u opsegu od 0,8 do 11 mg/kg (Kabata Pendias i Mukherjee, 2007; Kabata-Pendias, 2010). Iako je sadržaj U u zemljištima studiranim u ovom radu ispod svetskog proseka, on se slaže sa već publikovanim vrednostima za zemljišta Srbije i Evrope (Stojanović i dr., 2006, 2012; Kabata-Pendias, 2010).

Stojanović i dr. (2012) su odredili ukupan sadržaj U u 67 uzoraka zemljišta sa teritorije severne i centralne Srbije (Bački Petrovac – Vojvodina i Šumadija – Morava) koja su po tipu černozem, eutrični kambisol i fluvisol. U zavisnosti od tipa zemljišta sadržaj U se kretao od 1,20 do 2,50 mg/kg u fluvisolu, od 1,40 do 2,91 mg/kg u eutričnom kambisolu i od 1,48 do 2,36 mg/kg u černozemu. Međutim, u zemljištima na Kosovu i Metohiji sadržaj ovog elementa je bio u opsegu od 2,3 do 5,97 mg/kg (Sahoo i dr., 2004) što se može pripisati ili bogatijem prirodnom izvoru U ili antropogenom faktoru ili korišćenju osiromašenog urana tokom NATO bombardovanja 1999. godine. Antropogeni uticaj na koncentraciju U u zemljištu ovi autori su procenili na osnovu odnosa koncentracija U i Th (U/Th). U Zemljinoj kori uran je prirodno zastupljen sa 1,7 mg/kg a torijum sa 8,5 mg/kg i odnos njihovih koncentracija iznosi 0,2. Međutim, u zemljištima južne Srbije ovaj odnos je znatno veći što ukazuje na postojanje izrazitog antropogenog doprinosa. Povećani sadržaj urana je karakterističan i za poljoprivredna zemljišta na prostorima sa dugom tradicijom povrtarstva i ratarstva zbog upotrebe fosfatnih đubriva koja su bogata ovim elementom (Stojanović i dr., 2006). Ovi autori su uz pomoć ekstrakcije sa amonijum-acetatom takođe pokazali da je od 3,6% do 7,25% od njegove ukupne količine u zemljištu biodostupno.

Sadržaj Th u zemljištu sa Goča je varirao između 2,0 mg/kg i 11,0 mg/kg, dok je u uzorcima iz okoline Trstenika bio u opsegu od 4,99 do 9,11 mg/kg. Ovi rezultati su u skladu sa koncentracijama ovog elementa u nekontaminiranim zemljištima širom sveta (8,1 - 11 mg/kg) i Evrope (0,4 - 17,8 mg/kg) (Kabata-Pendias, 2010). U zemljištima sa područja Južne Srbije koncentracija Th iznosi od 9,26 do 15,00 mg/kg (Sahoo i dr., 2004).

Tabela 15. Pseudo-totalne koncentracije elemenata; zbir frakcija BCR sekvencijalne ekstrakcije i *recovery* vrednosti u zemljištu uzorkovanom na planini Goč

Element		PT (mg/kg)	F1+F2+F3+R (mg/kg)	Recovery (%)
U	<i>SV ± SD</i>	0,58 ± 0,15	0,64 ± 0,17	98,0 ± 3,1
	<i>Opseg</i>	0,26 - 0,78	0,30 - 0,87	93,4 - 106,0
Th	<i>SV ± SD</i>	7,9 ± 3,4	8,7 ± 4,0	91,2 ± 5,2
	<i>Opseg</i>	2,0 - 11,0	1,7 - 13,2	90,6 - 102,8
Pb	<i>SV ± SD</i>	31 ± 10	27,6 ± 9,3	95,1 ± 7,0
	<i>Opseg</i>	8 - 44	7,8 - 42,2	90,5 - 108,2
V	<i>SV ± SD</i>	55 ± 30	57 ± 31	98,5 ± 4,3
	<i>Opseg</i>	27 - 131	29 - 136	92,6 - 104,8
Rb	<i>SV ± SD</i>	14,4 ± 4,4	15,8 ± 4,7	93,6 ± 5,1
	<i>Opseg</i>	5,8 - 20,2	7,4 - 21,2	91,3 - 102,8
Ag	<i>SV ± SD</i>	0,41 ± 0,19	0,50 ± 0,42	98,6 ± 7,3
	<i>Opseg</i>	0,05 - 0,59	0,09 - 1,28	91,0 - 19,4

n (broj uzoraka)=14; *SV* - srednja vrednost; *SD* - standardna devijacija
PT - pseudo-totalne koncentracije; *F1+F2+F3+R* - zbir frakcija BCR sekvencijalne ekstrakcije

Tabela 16. Pseudo-totalne koncentracije elemenata; zbir frakcija BCR sekvencijalne ekstrakcije i *recovery* vrednosti u zemljištu uzorkovanom u okolini Trstenika

Element		PT (mg/kg)	F1+F2+F3+R (mg/kg)	Recovery (%)
U	<i>SV ± SD</i>	0,43 ± 0,11	0,496 ± 0,088	92,8 ± 8,3
	<i>Opseg</i>	0,32 - 0,65	0,350 - 0,637	92,0 - 107,6
Th	<i>SV ± SD</i>	6,73 ± 0,78	7,3 ± 1,9	96,7 ± 9,8
	<i>Opseg</i>	4,99 - 9,11	5,1 - 10,8	91,2 - 105,6
Pb	<i>SV ± SD</i>	38 ± 12	31,6 ± 9,5	91,5 ± 6,8
	<i>Opseg</i>	24 - 55	19,0 - 47,2	90,0 - 97,9
V	<i>SV ± SD</i>	22,0 ± 3,6	25,7 ± 7,6	95,8 ± 8,6
	<i>Opseg</i>	16,6 - 36,0	17,8 - 40,4	90,1 - 109,5
Rb	<i>SV ± SD</i>	19,7 ± 5,8	20,8 ± 4,8	100,9 ± 5,2
	<i>Opseg</i>	12,8 - 27,9	14,4 - 29,7	97,6 - 104,3
Ag	<i>SV ± SD</i>	0,51 ± 0,48	0,48 ± 0,32	98,2 ± 5,4
	<i>Opseg</i>	0,09 - 1,20	0,11 - 1,13	94,3 - 108,2

n (broj uzoraka)=10; *SV* - srednja vrednost; *SD* - standardna devijacija
PT - pseudo-totalne koncentracije; *F1+F2+F3+R* - zbir frakcija BCR sekvencijalne ekstrakcije

Prosečna koncentracija Pb u zemljištu sa Goča bila je 31 ± 10 mg/kg a u okolini Trstenika 38 ± 12 mg/kg što prema literaturnim podacima znači da se radi o nekontaminiranim područjima. Srednja vrednost sadržaja ovog elementa u različitim tipovima zemljišta širom sveta je procenjena na 27 mg/kg (Kabata-Pendias, 2010).

Zemljište sa Goča je bilo bogatije V od istog iz okoline Trstenika (55 mg/kg : 22 mg/kg). Srednja vrednost koncentracije V u zemljištima širom sveta procenjena je na 129 mg/kg, pri čemu u zavisnosti od tipa zemljišta kao i lokaliteta koncentracija variraju u širokom opsegu, od 69 mg/kg do čak 320 mg/kg. Najveće koncentracije V zabeležene su u kambisolu i podzolu, dok je najmanje zastupljen u tresetima (Kabata-Pendias, 2010).

Rubidijum je u zemljištu sa Goča bio prisutan u koncentraciji od $14,4 \pm 4,4$ mg/kg, a u uzorcima iz okoline Trstenika u količini od $19,7 \pm 5,8$ mg/kg. Sadržaj ovog elementa u zemljištima širom sveta varira između 18 i 116 mg/kg. Rubidijum u najvećoj meri potiče od matičnih stena tako da ga najviše ima u zemljištu iznad granita i gnajseva a i u zemljištima bogatim glinom pošto se dobro apsorbuje na česticama gline (Kabata-Pendias, 2010). Za poljoprivredna zemljišta širom Evrope, medijana vrednosti sadržaja Rb iznosi 14,3 mg/kg, dok je opseg ovih vrednosti od 0,2 do 320 mg/kg (Négrel i dr., 2018).

Srednja vrednost koncentracije Ag u zemljištu sa planine Goč bila je $0,41 \pm 0,19$ mg/kg, dok je u uzorcima iz okoline Trstenika ova vrednost bila $0,51 \pm 0,48$ mg/kg. Koncentracija srebra u površinskom sloju zemljišta obično je ispod 5 mg/kg. Prosečna koncentracija ovog metala u nekontaminiranim zemljištima širom sveta uglavnom je manja od 1 mg/kg (Kabata-Pendias, 2010; Kubrová i dr., 2014).

Postojanja statistički značajne razlike u sadržaju U, Th, Pb, V, Rb i Ag u uzorcima zemljišta sa ispitivanih lokaliteta utvrđeno je Mann - Whitney U testom. Na osnovu prikazanih rezultata uočava se da ne postoji statistički značajna razlika (nivo pouzdanosti p manji od 0,05) u sadržaju ovih elementa, uz izuzetak V, u zemljištima sa dva studirana lokaliteta (Tabela 17).

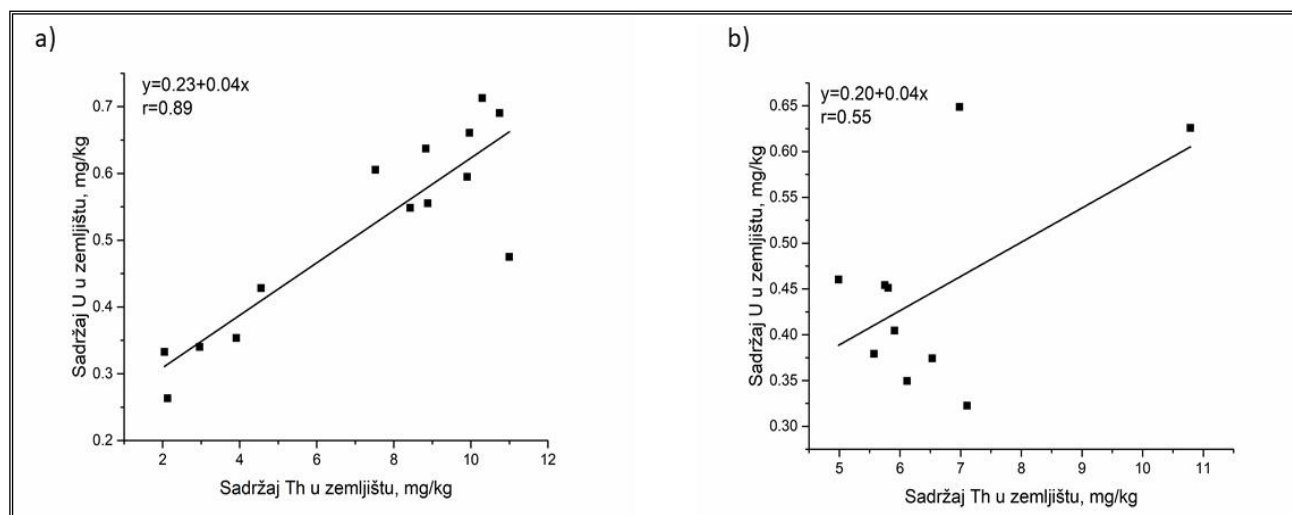
Tabela 17. Mann - Whitney U test - poređenje pseudo-totalnog sadržaja urana, torijuma i ispitivanih mikroelemenata u uzorcima zemljišta sa dva studirana lokaliteta

	U	Th	Pb	V	Rb	Ag
p^*	0,28	0,32	0,53	0,0001	0,09	0,29

* p - nivo pouzdanosti

Korelaciona analiza

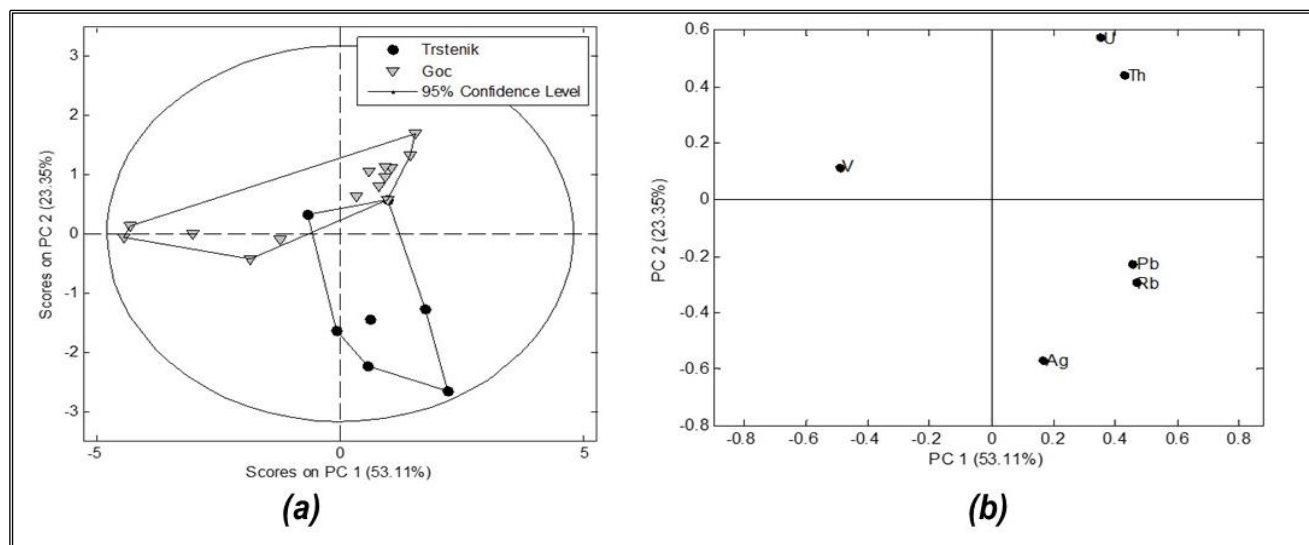
Polazeći od činjenice da su U i Th u geohemijskom pogledu koherentni elementi, izvršena je korelaciona analiza sadržaja ova dva metala u uzorcima zemljišta, u cilju otkrivanja postojanja potencijalnih anomalija. Visoka i značajna vrednost Pirsonovog korelacionog koeficijenta (0,89) ukazuje na dobru korelaciju između sadržaja U i Th u zemljištu sa Goča (slika 10a), što je i očekivano s obzirom da je lokalitet uzorkovanja nezagađen, tj. bez jakog antropogenog uticaja. Sa druge strane, u okolini Trstenika uočen je nedostatak statistički značajne korelacije između sadržaja ovih elemenata u zemljištu (Slika 10b), što ukazuje na postojanje antropogenog doprinosa sadržaju U i/ili Th u zemljištu usled blizine gradskog naselja i na narušavanje njihove prirodne distribucije.



Slika 10. Korelacija sadržaja urana i torijuma u uzorcima zemljišta (a) sa Goča (b) iz okoline Trstenika

PCA analiza

Analiza prepoznavanja obrazaca (PCA), primenjena na rezultate određivanja sadržaja elemenata u uzorcima zemljišta sa različitih lokaliteta, dala je trokomponentni model koji je objasnio 90,45% ukupne varijanse među podacima (PC1 – 53,11%; PC2 – 23,35%; PC3 - 13,98%). Projekcija faktora skorova i grafika koeficijenata latentnih varijabli za prve dve glavne komponente prikazana je na Slici 11. Uzorci sa obe lokacije su rasuti u širokom opsegu. Delimično odvajanje dva klastera (Slika 11a), koja odgovaraju zemljištima sa dva ispitivana lokaliteta uslovljeno je većim sadržajem U, Th i V u uzorcima sa planine Goč.



Slika 11. PCA model distribucije urana, torijuma i mikroelemenata u uzorcima zemljišta sa Goča i iz okoline Trstenika (a) Projekcija faktora skorova (b) Grafik koeficijenata latentnih varijabli

4.3.4. Distribucija urana, torijuma i određenih mikroelemenata

BCR sekvencijalnom ekstrakcijom utvrđeno je da se najveća količina urana nalazi u rezidualnoj frakciji (preko 51% u uzorcima sa Goča i 65% u onima iz okoline Trstenika) a zatim u oksidabilnoj (45% na Goču odnosno 29% u okolini Trstenika), dok je u prve dve frakcije njegova zastupljenost bila manja od 2% (Tabele 18 i 19; Slike 12 i 13). Ovi rezultati ukazuju da je najveći procenat U prisutnog u zemljištu nemobilan i male biodostupnosti. Međutim, ovde se mora biti veoma

oprezan, imajući u vidu procenat U u oksidabilnoj frakciji koji može pod određenim promenama uslova životne sredine da se oslobodi i postane biodostupan.

Prema Petrović i Mitrović (1991) udeo dostupnih formi U u ukupnom sadržaju ovog elementa geohemijskog (prirodnog) porekla je 0,1 - 0,3%, a sve vrednosti iznad ovih upućuju na kontaminaciju zemljišta iz antropogenih izvora. Ukupni sadržaj U u ispitivanim zemljištima je bio ispod 4 mg/kg (prirodni sadržaj U u litosferi) a smatra se da je gornja granica U prirodnog porekla u zemljištima Srbije oko 5,9 mg/kg (Jelenković, 1991). Na osnovu svega navedenog, može se zaključiti da detektovan sadržaj U odgovara prirodnim (*background*) koncentracijama za data područja, da ispitivano zemljište nije kontaminirano i da nema izrazitog antropogenog uticaja.

BCR sekvencijalna ekstrakcija je takođe pokazala da je Th, nezavisno od lokacije, najviše zastupljen u rezidualnoj frakciji, čak više od 96% ukupne količine detektovane u uzorcima (Slika 12 i 13). U ispitivanom zemljištu, Th je nemobilan, sa manje od 5% zastupljenosti u izmenljivoj, reducibilnoj i oksidabilnoj frakciji. Baeza i Guillén (2006) su dobili slične rezultate iako su koristili modifikovanu Tesijerovu sekvencijalnu ekstrakciju u cilju procene dostupnosti metala u ispitivanom zemljištu. Oni su takođe primetili da su Th i U uglavnom povezani sa rezidualnom frakcijom, dok se jako mali procenat ovih elementa izdvaja u frakcijama rastvorljivim u vodi i kiselinama.

Najveća količina Pb, u odnosu na njegovu ukupnu u zemljištu, ekstrahovana je iz reducibilne frakcije (65% u uzorcima sa Goča odnosno 51% u onima iz okoline Trstenik), dok je rezidualna frakcija sadržala oko 30% ovog metala (Tabele 18 i 19; Slike 12 i 13). S obzirom da je oko 70% Pb prisutno u prve tri frakcije može se zaključiti da je ovaj element veoma mobilan i biodostupan u ispitivanom zemljištu.

BCR sekvencijalnom ekstrakcijom je pokazano i da je V najviše zastupljen u rezidualnoj frakciji, sa čak preko 85%, dok je u njegov udeo značajno manji u oksidabilnoj frakciji (6% u uzorcima sa Goča odnosno 13% u onima iz okoline Trstenika) a naročito u prve dve frakcije gde je manji od 1% (Slike 12 i 13). Nizak sadržaj ovog elementa karakterističan je za zemljišta lake teksture. Vanadijum je u zemljištu povezan sa oksidima Fe i prisutnom organskom materijom. Njegove jonske vrste koje se u zemljištu uobičajeno javljaju se ili adsorbuju na oksidima Fe ili formiraju komplekse sa organskim kiselinama. Zbog ovoga kao i zbog spiranja, V u zemljištu zaostaje u rezidualnoj frakciji kao nemobilan element (Kabata-Pendias, 2010). U rezidualnoj frakciji ispitivanih zemljišta i udeo Rb je najveći (preko 90% njegove ukupne količine), dok je značajno manji u oksidabilnoj (oko 5%) i u prve dve faze sekvencijalne ekstrakcije (<3%). Srebra je u uzorcima sa Goča najviše bilo u oksidabilnoj frakciji (53%), a zatim je njegov udeo opadao od rezidualne gde je bio zastupljen sa 29% preko vodo - izmenjive sa 15% do reducibilne frakcije gde ga je bilo najmanje. U uzorcima iz okoline Trstenika, razlika između rezidualne i oksidabilne frakcije u sadržaju ovog elementa je bila znatno manja (44% odnosno 39%), dok je dalji trend opadanja količine bio isti kao i u uzorcima sa Goča. U literaturi postoji malo podataka o distribuciji Ag u zemljištu. Trend opadanja koncentracije Ag u zemljištu koji su ispitivali Kubrová i dr. (2014) BCR sekvencijalnom ekstrakcijom je bio u suprotnosti sa našim rezultatima, naime najveću količinu ovog elementa autori su zabeležili u F2 a najmanju u F1 frakciji (F2 > F3 > R > F1).

Generalno govoreći, V, Rb i Th su povezani sa rezidualnom frakcijom. Od ispitivanih elemenata najmobilniji su bili Pb i Ag, praćeni U u V, dok je Th bio najmanje mobilan element u zemljištima sa oba proučavana lokaliteta.

Tabela 18. Sadržaj elemenata po fazama BCR sekvencijalne ekstrakcije u uzorcima zemljišta sa Goča

Element		F1 (mg/kg)	F2 (mg/kg)	F3 (mg/kg)	R (mg/kg)
U	<i>SV ± SD</i>	0,0075 ± 0,0042	0,0112 ± 0,0034	0,29 ± 0,12	0,330 ± 0,073
	<i>Opseg</i>	0,0160 - 0,1690	0,0052 - 0,0166	0,06 - 0,47	0,197 - 0,445
Th	<i>SV ± SD</i>	0,031 ± 0,052	0,0060 ± 0,0027	0,25 ± 0,12	8,4 ± 3,9
	<i>Opseg</i>	0,0003 - 0,203	0,0016 - 0,0107	0,12 - 0,45	1,6 - 12,9
Pb	<i>SV ± SD</i>	0,23 ± 0,10	17,9 ± 5,6	1,02 ± 0,53	8,5 ± 3,7
	<i>Opseg</i>	0,05 - 0,45	7,1 - 29,2	0,05 - 1,89	0,5 - 12,5
V	<i>SV ± SD</i>	0,046 ± 0,026	0,017*	3,00 ± 1,00	54 ± 32
	<i>Opseg</i>	0,011 - 0,095	0,017*	2,11 - 5,90	25 - 133
Rb	<i>SV ± SD</i>	0,112 ± 0,039	0,31 ± 0,11	0,73 ± 0,36	14,7 ± 4,4
	<i>Opseg</i>	0,030 - 0,168	0,12 - 0,56	0,23 - 1,60	6,5 - 20,0
Ag	<i>SV ± SD</i>	0,09 ± 0,21	0,007 ± 0,013	0,27 ± 0,34	0,097 ± 0,023
	<i>Opseg</i>	0,0005 - 0,72	0,001 - 0,051	0,0005 - 0,93	0,23 - 0,370

n (broj uzoraka)=14; SV - srednja vrednost, SD - standardna devijacija

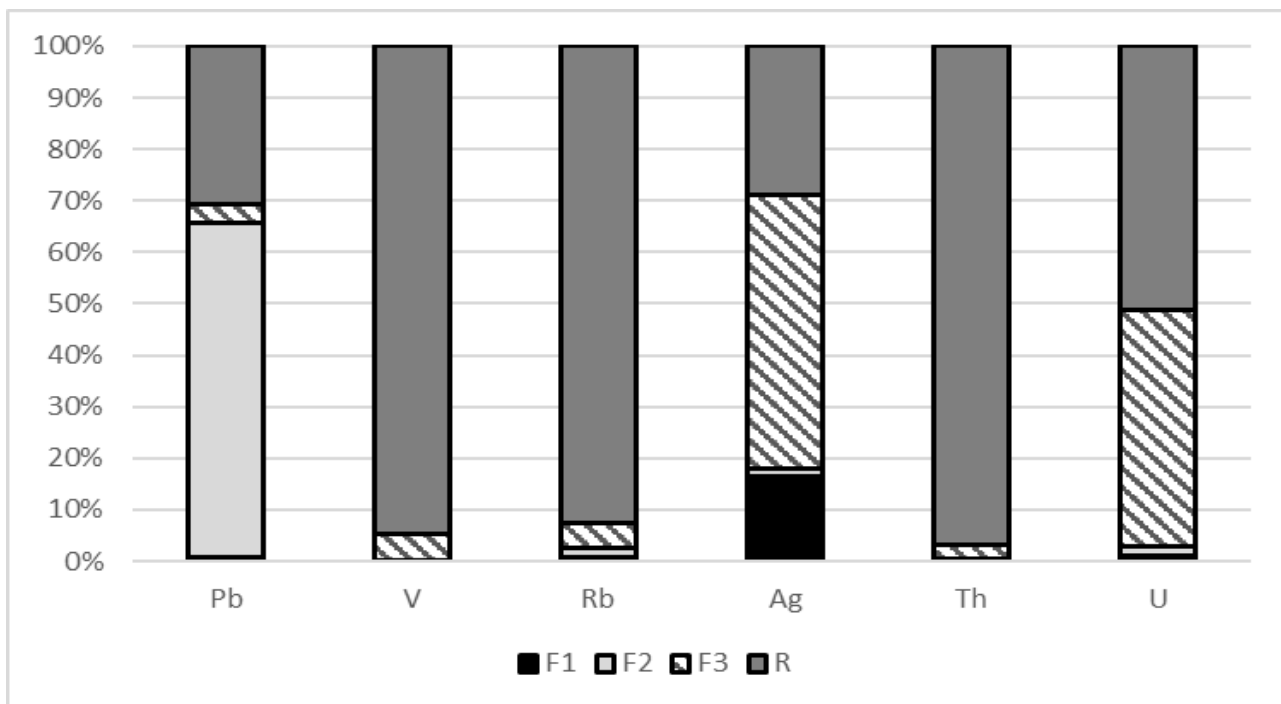
**sve vrednosti su ispod granice detekcije (LOD = 0,017 mg/kg)*

Tabela 19. Sadržaj elemenata po fazama BCR sekvencijalne ekstrakcije u uzorcima zemljištu iz okoline Trstenika

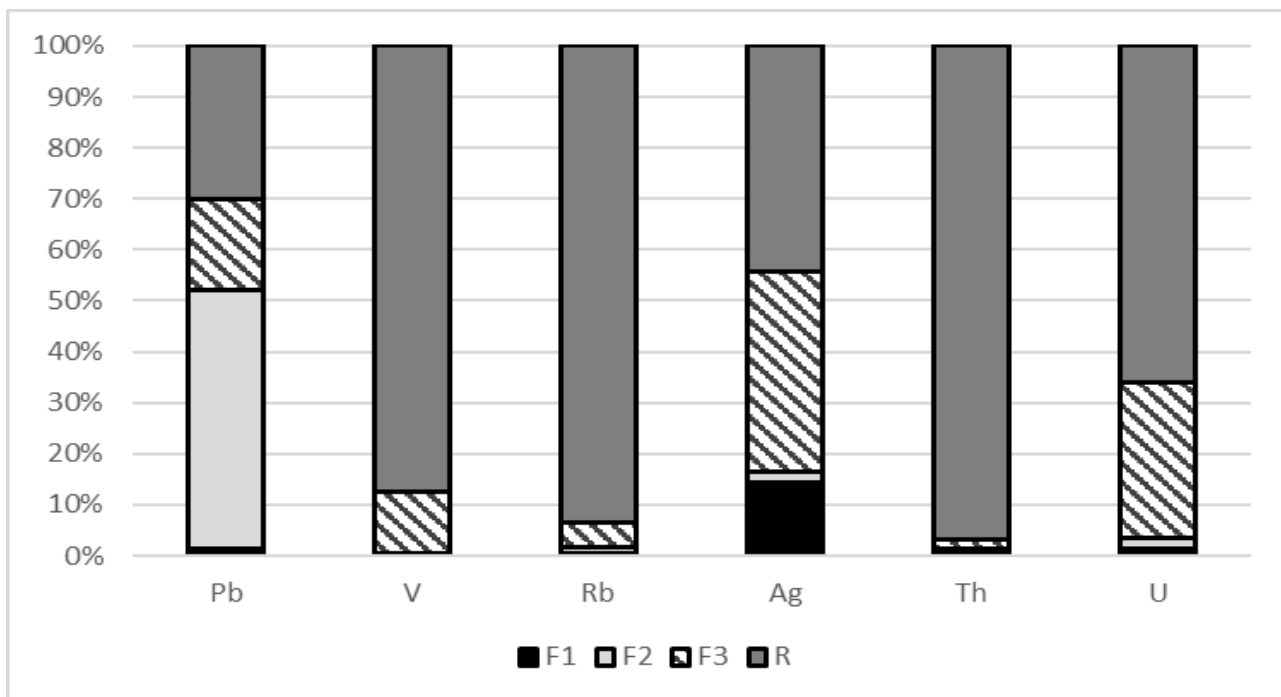
Element		F1 (mg/kg)	F2 (mg/kg)	F3 (mg/kg)	R (mg/kg)
U	<i>SV ± SD</i>	0,0065 ± 0,0032	0,0103 ± 0,0067	0,152 ± 0,027	0,33 ± 0,10
	<i>Opseg</i>	0,0035 - 0,0140	0,0067 - 0,0292	0,114 - 0,196	0,18 - 0,51
Th	<i>SV ± SD</i>	0,08 ± 0,21	0,0080 ± 0,0027	0,14 ± 0,10	7,1 ± 1,9
	<i>Opseg</i>	0,01 - 0,68	0,0046 - 0,0129	0,05 - 0,40	4,7 - 10,7
Pb	<i>SV ± SD</i>	0,46 ± 0,17	17,2 ± 3,0	5,9 ± 3,4	10,2 ± 4,7
	<i>Opseg</i>	0,32 - 0,76	12,9 - 21,2	0,05 - 12,0	5,1 - 18,4
V	<i>SV ± SD</i>	0,110 ± 0,041	0,017*	3,14 ± 0,89	22,4 ± 8,2
	<i>Opseg</i>	0,054 - 0,184	0,017*	1,67 - 5,10	12,5 - 37,8
Rb	<i>SV ± SD</i>	0,103 ± 0,046	0,224 ± 0,090	1,06 ± 0,62	19,4 ± 5,0
	<i>Opseg</i>	0,041 - 0,198	0,125 - 0,389	0,40 - 2,25	13,0 - 29,1
Ag	<i>SV ± SD</i>	0,07 ± 0,14	0,011 ± 0,018	0,19 ± 0,16	0,21 ± 0,22
	<i>Opseg</i>	0,0005 - 0,34	0,0005 - 0,053	0,0003 - 0,50	0,004 - 0,64

n (broj uzoraka)=10; SV - srednja vrednost, SD - standardna devijacija

**sve vrednosti su ispod granice detekcije (LOD = 0,017 mg/kg)*



Slika 12. Raspedela elemenata po fazama BCR sekvencijalne ekstrakcije u uzorcima zemljišta sa Goča



Slika 13. Raspedela elemenata po fazama BCR sekvencijalne ekstrakcije u uzorcima zemljišta iz okoline Trstenika

4.4. Sadržaj ispitivanih elemenata u plodonosnim telima *Macrolepiota procera*

Mineralni sastav plodonosnog tela *M. procera* je intenzivno istraživano s obzirom da je ona visoko cenjena jestiva vrsta. *M. procera* je poznata kao dobar izvor esencijalnih elemenata (K, Se, Fe, Zn) ali i kao akumulator određenih toksičnih elemenata (Cd i Hg). O sposobnosti ove vrste da apsorbira i akumulira elemente retkih zemalja u svojim plodonosnim telima nema dovoljno podataka. Prema našim saznanjima, ne postoje literaturni podaci o sadržaju REE, U i Th u plodonosnim telima *M. procera* sa prostora Republike Srbije.

4.4.1. Sadržaj skandijuma, itrijuma i lantanoida

Sadržaj Sc, Y i lantanoida u šeširu i dršci plodonosnih tela *M. procera* sakupljenih na Goču i u okolini Trstenika prikazan je u Tabelama 20 i 21. Dobijene koncentracije svih elemenata preračunate su na suhu masu uzorka i prikazane u jedinicama mg/kg suve mase (sm).

Sc je element koji je komponenta skoro svih biljaka, ali do sada nije jasno definisana njegova biološka uloga u njihovom razvoju i funkcionisanju (Poledniok, 2008). Biljke apsorbiraju ovaj element i akumuliraju ga u korenu, semenu i starim listovima, dok je njegova koncentracija u mladim listovima niska (Shtangeeva i dr., 2004). Sadržaj Sc u šeširima plodonosnog tela *M. procera* u pojedinim uzorcima je bio ispod granice detekcije, dok je maksimalna vrednost koncentracije ovog elementa iznosila 0,24 mg/kg sm. U uzorcima sa Goča, srednja vrednost koncentracije Sc u šeširima iznosila je $0,113 \pm 0,073$ mg/kg sm a u drškama $0,080 \pm 0,092$ mg/kg sm, dok su u uzorcima iz okoline Trstenika te vrednosti bile $0,019 \pm 0,025$ mg/kg sm odnosno $0,062 \pm 0,060$ mg/kg sm. Ove vrednosti su u skladu sa prethodno objavljenim podacima o sadržaju Sc u plodonosnom telu *M. procera*. Naime, Falandysz i dr. (2017b) su detektovali $0,028 \pm 0,025$ mg/kg sm ovog elementa u plodonosnom telu *M. procera* od čega je $0,028 \pm 0,048$ mg/kg sm bilo prisutno u šeširu, dok su plodonosna tela koja su proučavali Řanda i Kučera (2004) bila znatno siromašnija i sadržala su svega 0,014 mg/kg sm ovog elementa.

Sadržaj Y je prema dobijenim rezultatima bio veći u drškama nego u šeširima u svim uzorcima, nezavisno od lokaliteta sakupljanja (Tabele 20 i 21). Prosečna koncentracija ovog elementa u šeširima bila je $0,030 \pm 0,027$ mg/kg sm (uzorci sakupljeni na Goču) i $0,014 \pm 0,020$ mg/kg sm (uzorci sakupljeni u okolini Trstenika), a u drškama $0,07 \pm 0,14$ mg/kg sm odnosno $0,043 \pm 0,037$ mg/kg sm. Prema našim saznanjima, samo su Falandysz i dr. (2017b) proučavali sadržaj Y u šeširu i dršci plodonosnog tela *M. procera*. Plodonosna tela koja su ovi autori analizirali sadržala su ovaj element u znatno većoj količini ($0,110 \pm 0,030$ mg/kg sm) i to posebno u šeširima ($0,074 \pm 0,039$ mg/kg sm).

Ukupan sadržaj REE (Σ REE) u šeširima *M. procera* iznosio je $0,54 \pm 0,45$ mg/kg sm, u uzorcima sakupljenim na Goču, odnosno $0,32 \pm 0,27$ mg/kg sm u uzorcima iz okoline Trstenika. Ce, La i Nd su bili najzastupljeniji dok su Tb, Ho, Tm i Lu bili prisutni u tragovima. Ukupan sadržaj REE u drškama plodonosnih tela sakupljenih na Goču iznosio je $0,87 \pm 0,74$ mg/kg sm, dok je u uzorcima iz okoline Trstenika ta vrednost bila skoro dva puta veća ($1,45 \pm 0,67$ mg/kg sm). Na osnovu prikazanih rezultata (Tabele 20 i 21) vidi se da je u drškama plodonosnih tela *M. procera* najzastupljeniji Ce (u prosečnoj koncentraciji od $0,58 \pm 0,31$ mg/kg sm) dok zastupljenost ostalih elemenata prati sledeći trend: Nd>La>Sm>Sc>Y>Gd>Pr>Dy>Eu>Er>Yb>Tb>Ho, Tm>Lu.

Tabela 20. Koncentracije elemenata retkih zemalja u šesirima i drškama plodonosnih tela *Macrolepiota procera* sakupljenih na planini Goč

Koncentracija elemenata (mg/kg sm)		Šesir	Drška
Sc	<i>SV ± SD</i>	0,113 ± 0,073	0,080 ± 0,092
	<i>Medijana</i>	0,092	0,054
	<i>Opseg</i>	0,032 - 0,237	0,018 - 0,416
Y	<i>SV ± SD</i>	0,030 ± 0,027	0,07 ± 0,14
	<i>Medijana</i>	0,017	0,03
	<i>Opseg</i>	0,005 - 0,100	0,002 - 0,60
La	<i>SV ± SD</i>	0,066 ± 0,060	0,083 ± 0,096
	<i>Medijana</i>	0,042	0,062
	<i>Opseg</i>	0,012 - 0,221	0,005 - 0,373
Ce	<i>SV ± SD</i>	0,19 ± 0,22	0,36 ± 0,37
	<i>Medijana</i>	0,10	0,28
	<i>Opseg</i>	0,03 - 0,79	0,03 - 1,69
Pr	<i>SV ± SD</i>	0,014 ± 0,014	0,020 ± 0,022
	<i>Medijana</i>	0,007	0,014
	<i>Opseg</i>	0,002 - 0,050	0,001 - 0,087
Nd	<i>SV ± SD</i>	0,067 ± 0,068	0,10 ± 0,12
	<i>Medijana</i>	0,038	0,07
	<i>Opseg</i>	0,013 - 0,250	0,01 - 0,45
Sm	<i>SV ± SD</i>	0,030 ± 0,020	0,071 ± 0,079
	<i>Medijana</i>	0,025	0,052
	<i>Opseg</i>	0,009 - 0,091	0,004 - 0,312
Eu	<i>SV ± SD</i>	0,0032 ± 0,0033	0,007 ± 0,015
	<i>Medijana</i>	0,0017	0,002
	<i>Opseg</i>	0,0007 - 0,0131	0,0002 - 0,067
Gd	<i>SV ± SD</i>	0,011 ± 0,011	0,033 ± 0,074
	<i>Medijana</i>	0,006	0,013
	<i>Opseg</i>	0,002 - 0,043	0,001 - 0,333
Tb	<i>SV ± SD</i>	0,0015 ± 0,0013	0,0037 ± 0,0078
	<i>Medijana</i>	0,0009	0,0012
	<i>Opseg</i>	0,0003 - 0,0046	0,0002 - 0,0345
Dy	<i>SV ± SD</i>	0,0066 ± 0,0061	0,017 ± 0,033
	<i>Medijana</i>	0,0041	0,006
	<i>Opseg</i>	0,0012 - 0,0220	0,001 - 0,143
Ho	<i>SV ± SD</i>	0,0012 ± 0,0011	0,0028 ± 0,0052
	<i>Medijana</i>	0,0007	0,001
	<i>Opseg</i>	0,0002 - 0,0038	0,0001 - 0,0226
Er	<i>SV ± SD</i>	0,0028 ± 0,0025	0,007 ± 0,012
	<i>Medijana</i>	0,0016	0,002
	<i>Opseg</i>	0,003 - 0,0082	0,0002 - 0,051
Tm	<i>SV ± SD</i>	0,00112 ± 0,00070	0,0018 ± 0,0031
	<i>Medijana</i>	0,00119	0,0008
	<i>Opseg</i>	0,00014 - 0,00252	0,0001 - 0,0126
Yb	<i>SV ± SD</i>	0,0024 ± 0,0021	0,0050 ± 0,0085
	<i>Medijana</i>	0,0012	0,0018
	<i>Opseg</i>	0,0005 - 0,0083	0,0003 - 0,0362
Lu	<i>SV ± SD</i>	0,00043 ± 0,00031	0,0007 ± 0,0012
	<i>Medijana</i>	0,00031	0,0003
	<i>Opseg</i>	0,00006 - 0,00115	0,0001 - 0,0049

n (broj uzoraka) = 19; *SV* - srednja vrednost, *SD* – standardna devijacija

Tabela 21. Koncentracije elemenata retkih zemalja u šeširima i drškama plodonosnih tela *Macrolepiota procera* sakupljenih u okolini Trstenika

Koncentracija elemenata (mg/kg sm)		Šešir	Drška
Sc	<i>SV ± SD</i>	0,019 ± 0,025	0,062 ± 0,060
	<i>Medijana</i>	0,008	0,049
	<i>Opseg</i>	0,005 - 0,088	0,005 - 0,193
Y	<i>SV ± SD</i>	0,014 ± 0,020	0,043 ± 0,037
	<i>Medijana</i>	0,007	0,034
	<i>Opseg</i>	0,001 - 0,077	0,002 - 0,104
La	<i>SV ± SD</i>	0,036 ± 0,047	0,14 ± 0,14
	<i>Medijana</i>	0,019	0,10
	<i>Opseg</i>	0,007 - 0,170	0,01 - 0,49
Ce	<i>SV ± SD</i>	0,20 ± 0,22	0,78 ± 0,46
	<i>Medijana</i>	0,10	0,66
	<i>Opseg</i>	0,03 - 0,70	0,14 - 1,69
Pr	<i>SV ± SD</i>	0,014 ± 0,022	0,035 ± 0,036
	<i>Medijana</i>	0,003	0,027
	<i>Opseg</i>	0,001 - 0,070	0,001 - 0,125
Nd	<i>SV ± SD</i>	0,07 ± 0,10	0,14 ± 0,14
	<i>Medijana</i>	0,02	0,07
	<i>Opseg</i>	0,01 - 0,33	0,01 - 0,43
Sm	<i>SV ± SD</i>	0,049 ± 0,074	0,13 ± 0,12
	<i>Medijana</i>	0,012	0,09
	<i>Opseg</i>	0,005 - 0,243	0,005 - 0,43
Eu	<i>SV ± SD</i>	0,0015 ± 0,0020	0,0044 ± 0,0037
	<i>Medijana</i>	0,0007	0,0034
	<i>Opseg</i>	0,0004 - 0,0079	0,0005 - 0,0108
Gd	<i>SV ± SD</i>	0,015 ± 0,025	0,035 ± 0,042
	<i>Medijana</i>	0,003	0,024
	<i>Opseg</i>	0,001 - 0,076	0,0001 - 0,129
Tb	<i>SV ± SD</i>	0,0009 ± 0,0011	0,0026 ± 0,0019
	<i>Medijana</i>	0,0004	0,0022
	<i>Opseg</i>	0,0002 - 0,0045	0,0002 - 0,0061
Dy	<i>SV ± SD</i>	0,0041 ± 0,0057	0,0112 ± 0,0094
	<i>Medijana</i>	0,0017	0,0076
	<i>Opseg</i>	0,0006 - 0,0224	0,0011 - 0,0298
Ho	<i>SV ± SD</i>	0,00067 ± 0,00082	0,0020 ± 0,0015
	<i>Medijana</i>	0,00035	0,0016
	<i>Opseg</i>	0,00020 - 0,00328	0,0002 - 0,0047
Er	<i>SV ± SD</i>	0,0016 ± 0,0022	0,0036 ± 0,0035
	<i>Medijana</i>	0,0006	0,0022
	<i>Opseg</i>	0,0003 - 0,0077	0,0001 - 0,0103
Tm	<i>SV ± SD</i>	0,00054 ± 0,00071	0,0023 ± 0,0027
	<i>Medijana</i>	0,00032	0,0014
	<i>Opseg</i>	0,00007 - 0,00273	0,0001 - 0,0105
Yb	<i>SV ± SD</i>	0,0012 ± 0,0016	0,0027 ± 0,0030
	<i>Medijana</i>	0,0007	0,003
	<i>Opseg</i>	0,0002 - 0,0065	0,0005 - 0,0085
Lu	<i>SV ± SD</i>	0,00020 ± 0,00019	0,00065 ± 0,00043
	<i>Medijana</i>	0,00014	0,00043
	<i>Opseg</i>	0,00080 - 0,00065	0,00014 - 0,00266

n (broj uzoraka) = 19; *SV* - srednja vrednost, *SD* – standardna devijacija

Svi lantanoidi su u većim koncentracijama bili zastupljeni u drškama nego u šesirima (Tabele 20 i 21). Kao što je već istaknuto, biološka uloga REE još uvek nije poznata. Ovi elementi ulaze u biološke sisteme u jonskom obliku usled njihove hemijske sličnosti sa kalcijumom. Ove sličnosti su uglavnom strukturne (bliske vrednosti jonskih radijusa i koordinaciona hemija) što omogućava katjonima lantanoida da izvrše supstituciju jona kalcijuma u enzimima koji sadrže ovaj metal (Aruguete i dr., 1998). Kako ističu Falandysz i dr. (2017b), kalcijum se javlja u većim koncentracijama u drškama plodonosnih tela *M. procera* nego u šesirima, pa se može pretpostaviti da REE vrše supstituciji njegovih jona i tako zaostaju u drškama. Pored *M. procera*, i *Suillus luteus* akumulira veće koncentracije REE u drškama nego u šesirima (Zocher i dr., 2018). Ovi autori su zabeležili da su REE u plodonosnim telima *S. luteus* bili prisutni u koncentracijama od 0,013 do 0,074 mg/kg sm, od čega su u šesirima bili zastupljeni sa 0,013 do 0,031 mg/kg sm a u drškama sa 0,025 do 0,041 mg/kg sm.

Prema našim saznanjima, u literaturi ne postoje informacije o koncentracijama lantanoida u drškama *M. procera*. Takođe, relativno mali broj radova je objavljen vezanih za akumulaciju REE u plodonosnim telima *M. procera*. Borovička i dr. (2011) su odredili koncentracije 14 elemenata retkih zemalja u plodonosnim telima nekoliko vrsta gljiva, uključujući i *M. procera*, ali nisu predstavili sadržaje pojedinačnih elemenata za svaku vrstu već samo medijanu vrednosti ukupne koncentracije REE za sve sprobne gljive koja je iznosila 0,057 mg/kg sm. Falandysz i dr. (2017b) su objavili podatke o sadržaju lantanoida, Sc i Y u plodonosnim telima *M. procera* i njihovim šesirima. Prema njima, srednja vrednost ukupne koncentracije REE u plodonosnim telima je bila 0,75 mg/kg sm a u šesirima 0,50 mg/kg sm.

Siwulski i dr. (2020) su objavili rezultate 45 - godišnjeg monitoringa sadržaja REE u plodonosnim telima brojnih vrsta gljiva, uključujući i *M. procera*. Ovi autori su ispitivali uticaj promena koncentracija REE u šumskom zemljištu širom Poljske, na stepen njihove akumulacije u plodonosnim telima makromiceta. Srednja vrednost ukupne koncentracije REE u plodonosnim telima *M. procera* je iznosila 0,59 mg/kg sm, a najzastupljeniji elementi su bili Dy i Ho što nije u saglasnosti sa našim rezultatima. Iako se sa godišnjim povećanjem sadržaja REE u zemljištu menjao i sadržaj ovih elemenata u gljivama, statistički značajna korelacija između ovih promena nije uočena.

Mann - Whitney U - test je upotrebljen u cilju utvrđivanja postojanja statistički značajne razlike u sadržaju Sc, Y i lantanoida između šesira i drške plodonosnih tela *M. procera* sakupljenih na proučavanim lokalitetima. Rezultati su prikazani u tabeli 22. Test je potvrdio statistički značajno veće ($p < 0,05$) medijane sadržaja Sc, Y i lantanoida u drškama u poređenju sa šesirima u slučaju uzoraka sakupljenih u okolini Trstenik, dok su se kod uzoraka sa planine Goč statistički značajna razlika javlja samo u slučaju Sc i Ce.

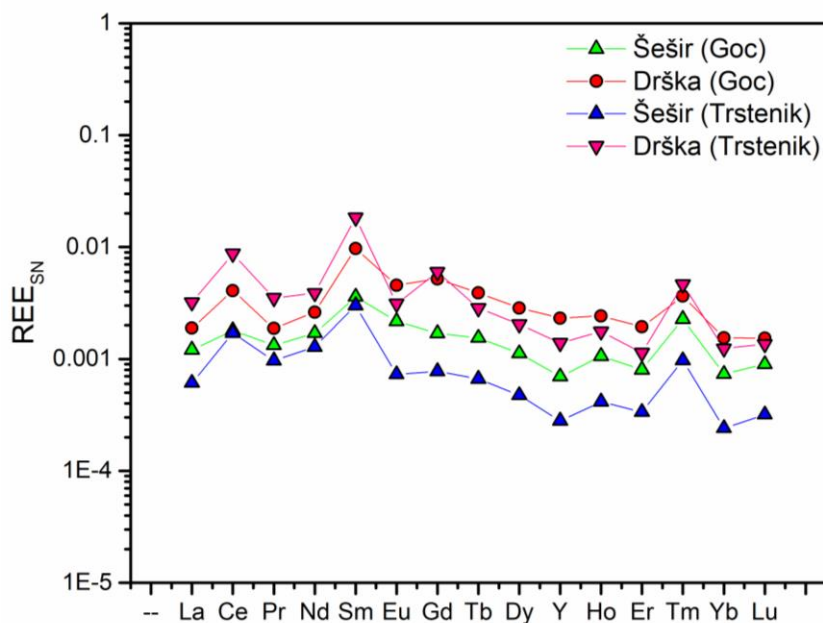
Tabela 22. Mann - Whitney U test - poređenje sadržaja elemenata retkih zemalja u šesiru i dršci plodonosnih tela *Macrolepiota procera* sakupljenih na proučavanim lokalitetima

Lokalitet		Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Goč	p^*	0,04	0,37	0,84	0,05	0,385	0,37	0,07	0,84
Trstenik	p^*	0,031	0,027	0,001	0	0,013	0,015	0,011	0,004
		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Goč	p^*	0,172	0,665	0,418	0,665	0,624	0,325	0,563	0,729
Trstenik	p^*	0,046	0,001	0,002	0,001	0,041	0,003	0	0,001

* p - nivo pouzdanosti

Normalizacija koncentracija elemenata retkih zemalja

Normalizovane vrednosti sadržaja REE u uzorcima šešira i drški plodonosnih tela *M. procera* sakupljenih na oba studirana lokaliteta pokazale su njihovu nejednaku distribuciju (Slika 14). Ovi obrasci pokazuju veće vrednosti REE u drškama, nezavisno od lokaliteta, sa blagom dominacijom LREE nasuprot HREE. Takođe je uočeno i da je razlika u sadržaju REE između šešira i drške plodonosnog tela izraženija u slučaju uzoraka sakupljenih u okolini Trstenika, što je u skladu sa rezultatima Mann - Whitney U testa.



Slika 14. EUS normalizovane koncentracije elemenata retkih zemalja u uzorcima šešira i drški plodonosnih tela *Macrolepiota procera* sakupljenih na proučavanim lokalitetima

Anomalija Eu je bila negativna, dok je anomalija Ce pokazala pozitivnu vrednost za šešire i drške (Tabela 23). Pozitivna anomalija Tm se takođe javlja kod analiziranih delova plodonosnog tela *M. procera* za razliku do uzoraka zemljišta gde ova anomalija nije uočljiva.

Tabela 23. Vrednosti medijana za izračunate odnose, anomalije i indekse frakcionisanja za proučavane uzorke

	Goč		Trstenik	
	Šešir	Drška	Šešir	Drška
<i>Y/Ho</i>	22	24	21	21
$\Sigma LREE$	0,21	0,47	0,12	0,93
$\Sigma HREE$	0,021	0,032	0,012	0,041
$\Sigma LREE/\Sigma HREE$	12	18	17	22
δEu	0,6	0,37	0,57	0,32
δCe	1,3	2,2	1	1,6

Korelaciona analiza

Korelaciona analiza, primenjena na rezultate određivanja sadržaja elemenata retkih zemalja u šesirima i drškama plodonosnih tela *M. procera* sakupljenih na dva proučavana lokaliteta otkrila je povezanost njihovog usvajanja i akumulacije u uzorcima. Rezultati korelacione analize su prikazani u tabelama 24 i 25, sa istaknutim vrednostima korelacionog koeficijenta r , na 95% nivou pouzdanosti. Generalno, kod svih uzoraka postoji dobra korelacija u sadržaju elemenata retkih zemalja. Visoke vrednosti korelacionih koeficijenata dobijene su za uzorke šesira plodonosnih tela *M. Procera* sa planine Goč, dok ova korelacija nije bila u tolikoj meri izražena kod uzoraka sakupljenih u okolini Trstenika što upućuje na postojanje više različitih izvora REE.

Tabela 24. Korelacioni koeficijenti elemenata retkih zemalja u uzorcima šesira i drški plodonosnih tela *M. procera* sakupljenih na planini Goč

Šesiri

	Y	Sc	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Y	1															
Sc	0,82	1														
La	0,98	0,78	1													
Ce	0,66	0,67	0,67	1												
Pr	0,98	0,80	0,99	0,69	1											
Nd	0,68	0,66	0,70	0,98	0,72	1										
Sm	0,34	0,48	0,29	0,54	0,32	0,46	1									
Eu	0,58	0,50	0,63	0,36	0,64	0,46	0,26	1								
Gd	0,98	0,79	0,99	0,60	0,99	0,63	0,28	0,62	1							
Tb	0,98	0,80	0,98	0,66	0,98	0,70	0,26	0,60	0,98	1						
Dy	0,99	0,81	0,99	0,67	0,99	0,70	0,32	0,60	0,99	0,99	1					
Ho	0,98	0,80	0,96	0,68	0,96	0,71	0,27	0,55	0,97	0,99	0,99	1				
Er	0,99	0,82	0,97	0,72	0,97	0,74	0,32	0,54	0,96	0,98	0,99	0,99	1			
Tm	0,72	0,57	0,70	0,64	0,71	0,66	0,15	0,27	0,69	0,79	0,75	0,82	0,77	1		
Yb	0,99	0,80	0,95	0,58	0,95	0,60	0,29	0,55	0,97	0,98	0,98	0,98	0,97	0,75	1	
Lu	0,84	0,70	0,8	0,61	0,80	0,66	0,15	0,42	0,81	0,89	0,86	0,92	0,89	0,90	0,87	1

* $r_{kritično} = 0,45, n = 19$

Drške

	Y	Sc	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Y	1															
Sc	-0,05	1														
La	0,18	0,21	1													
Ce	0,27	0,14	0,50	1												
Pr	0,17	0,12	0,98	0,51	1											
Nd	0,16	0,16	0,99	0,52	0,99	1										
Sm	0,18	0,12	0,98	0,52	0,97	0,99	1									
Eu	0,99	-0,1	0,10	0,24	0,09	0,08	0,09	1								
Gd	0,97	-0,12	0,06	0,23	0,07	0,05	0,06	0,98	1							
Tb	0,99	-0,09	0,13	0,24	0,13	0,11	0,13	0,97	0,99	1						
Dy	0,99	-0,07	0,17	0,26	0,17	0,15	0,17	0,99	0,99	0,98	1					
Ho	0,98	-0,06	0,22	0,26	0,22	0,20	0,22	0,99	0,97	0,99	0,98	1				
Er	0,97	-0,05	0,23	0,27	0,23	0,21	0,24	0,98	0,96	0,98	0,99	0,99	1			
Tm	0,88	-0,08	0,01	0,26	-0,01	-0,02	0,01	0,87	0,87	0,87	0,87	0,86	0,86	1		
Yb	0,95	-0,03	0,24	0,27	0,24	0,22	0,25	0,97	0,95	0,98	0,99	0,99	0,99	0,85	1	
Lu	0,98	0,03	0,29	0,26	0,29	0,27	0,29	0,95	0,93	0,96	0,97	0,99	0,99	0,83	0,99	1

* $r_{kritično} = 0,45, n = 19$

Tabela 25. Korelacioni koeficijenti elemenata retkih zemalja u uzorcima šešira i drški plodonosnih tela *M. procera* sakupljenih u okolini Trstenika

Šeširi

	Y	Sc	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Y	1															
Sc	0,54	1														
La	0,93	0,68	1													
Ce	0,28	0,02	0,12	1												
Pr	0,41	0,09	0,34	-0,08	1											
Nd	0,55	0,19	0,49	-0,04	0,99	1										
Sm	0,49	0,13	0,41	0,06	0,99	0,99	1									
Eu	0,96	0,50	0,91	0,15	0,53	0,66	0,61	1								
Gd	0,30	0,02	0,22	-0,12	0,99	0,96	0,98	0,42	1							
Tb	0,87	0,45	0,80	0,16	0,74	0,83	0,81	0,95	0,65	1						
Dy	0,84	0,38	0,75	0,09	0,82	0,89	0,87	0,91	0,74	0,98	1					
Ho	0,93	0,44	0,86	0,17	0,66	0,77	0,72	0,98	0,56	0,98	0,96	1				
Er	0,96	0,49	0,95	0,26	0,34	0,49	0,42	0,95	0,22	0,84	0,77	0,91	1			
Tm	0,21	-0,15	0,05	0,16	-0,04	-0,04	-0,02	0,18	-0,1	0,17	0,19	0,21	0,14	1		
Yb	0,87	0,33	0,72	0,48	0,57	0,66	0,63	0,86	0,48	0,88	0,86	0,89	0,82	0,22	1	
Lu	0,65	0,40	0,67	0,07	0,42	0,52	0,48	0,80	0,33	0,79	0,67	0,77	0,73	-0,06	0,64	1

* $r_{kritično} = 0,53, n = 14$

Drške

	Y	Sc	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Y	1															
Sc	0,84	1														
La	0,37	0,20	1													
Ce	-0,45	-0,45	0,25	1												
Pr	0,49	0,36	0,45	0,16	1											
Nd	-0,14	-0,06	-0,18	0,11	0,25	1										
Sm	0,61	0,46	0,53	0,11	0,99	0,19	1									
Eu	0,89	0,77	0,58	-0,31	0,53	-0,18	0,66	1								
Gd	0,31	0,21	0,32	0,30	0,97	0,31	0,92	0,34	1							
Tb	0,84	0,76	0,67	-0,12	0,63	0,01	0,75	0,95	0,45	1						
Dy	0,88	0,80	0,59	-0,21	0,69	-0,03	0,79	0,96	0,52	0,98	1					
Ho	0,77	0,69	0,74	0,02	0,54	0,15	0,67	0,91	0,38	0,97	0,93	1				
Er	0,93	0,85	0,45	-0,42	0,60	-0,05	0,71	0,96	0,41	0,93	0,97	0,83	1			
Tm	0,39	0,37	0,84	0,30	0,62	-0,24	0,66	0,50	0,54	0,61	0,59	0,67	0,44	1		
Yb	0,58	0,50	0,84	0,09	0,37	-0,09	0,50	0,81	0,21	0,86	0,77	0,93	0,66	0,63	1	
Lu	0,08	0,09	0,62	0,44	-0,10	-0,22	0,01	0,32	-0,16	0,41	0,27	0,60	0,10	0,39	0,77	1

* $r_{kritično} = 0,53, n = 14$ **4.4.2. Sadržaj urana, torijuma i određenih mikroelemenata**

Aktinoidi U i Th, i mikroelementi Pb, V, Rb i Ag su identifikovani i kvantifikovani u plodonosnim telima *M. procera* sakupljenim na oba proučavana lokaliteta (Tabele 26 i 27). Srednja vrednost koncentracije U u šeširima plodonosnih tela *M. procera* sakupljenih na Goču iznosila je $4,3 \pm 3,3 \mu\text{g/kg sm}$, a u drškama $4,8 \pm 5,6 \mu\text{g/kg sm}$, dok su ove vrednosti za uzorke sakupljene u okolini Trstenika bile $1,9 \pm 2,7 \mu\text{g/kg sm}$ odnosno $5,5 \pm 5,2 \mu\text{g/kg sm}$. Sadržaj U u ispitivanim uzorcima je varirao u širokom opsegu, sa maksimalnom koncentracijom od čak $23,5 \mu\text{g/kg sm}$ u dršci plodonosnog tela sakupljenog na Goču. Generalno, u literaturi postoji ograničen broj podataka o sadržaju U u plodonosnom telu *M. procera*, dok je broj proučavanja sadržaja ovog elementa u njegovim delovima još manji. Prema rezultatima Ćanda i dr. (2005), dobijenim neutronskom aktivacionom analizom, U je u plodonosnim telima *M. procera* bio prisutan u koncentraciji od $10 \mu\text{g/kg sm}$, a prema rezultatima Falandysz i dr. (2017a) njegova prosečna zastupljenost u šeširima bila je $9,1 \pm 4,5 \mu\text{g/kg sm}$. Borovička i dr. (2011) su kvantifikovali sadržaje urana u plodonosnim telima *M. procera* sakupljenih u nezagađenim područjima sa različitim matičnim stenama i saopštili su da su uzorci iz regiona sa granitnom matičnom stenom sadržali $1,89 \mu\text{g/kg sm}$ a oni sa lokaliteta sa proterozijskim sedimentima kao matičnim stenama čak $11,6 \mu\text{g/kg sm}$.

Srednja vrednost sadržaja Th u šeširima plodonosnih tela sakupljenih na Goču iznosila je $64 \pm 60 \mu\text{g/kg sm}$ a u njihovim drškama $45 \pm 49 \mu\text{g/kg sm}$, dok su ove vrednosti za uzorke sakupljene u

okolini Trstenika bile 22 ± 23 mg/kg sm odnosno 78 ± 86 μg /kg sm. Podaci o sadržaju Th u drškama i šeširima ove vrste su oskudni. Falandysz i dr. (2017a) su saopštili da je srednja vrednost koncentracije Th u plodonosnim telima *M. procera* bila 33 ± 20 μg /kg sm, a u šeširima 29 ± 13 μg /kg sm, dok su Borovička i dr. (2011) istakli da njegov sadržaj zavisi od matične stene pa je on u plodonosnim telima sa granitne matične stene bio $2,75$ μg /kg sm, a sa proterozijskih sedimenata $83,1$ μg /kg sm. Naši rezultati za sadržaj U i Th u šeširima su u skladu sa već objavljenim podacima. Prema našim saznanjima, nema podataka o sadržaju U i Th u drškama *M. procera*. Generalno, sadržaj U i Th u drškama bio je ispod $23,5$ μg /kg sm odnosno 192 μg /kg sm.

Olovo je teški metal, toksičan za biljke, životinje i ljude, i o njegovoj biološkoj ulozi u ljudskom organizmu ne postoje dokazi. Prosečna koncentracija Pb u šeširima plodonosnih tela sakupljenih na Goču bila je $1,10$ mg/kg sm, a onih sakupljenih u okolini Trstenika $0,96$ mg/kg sm, dok je u drškama ovaj element bio prosečno zastupljen sa $1,0$ mg/kg sm odnosno $0,74$ mg/kg sm. Veći sadržaj Pb u šeširu nego u dršci je u saglasnosti sa dosadašnjim istraživanjima (Jorhem i Sundstrgm, 1995; Yamaç i dr., 2007; Falandysz i dr., 2008; Kułdo i dr., 2014; Kojta i dr., 2016). Prema rezultatima Širić i dr. (2016), sadržaj ovog elementa u plodonosnim telima brojnih vrsta makromiceta sa nekontaminiranih područja iznosi od $0,4$ mg/kg sm do $5,0$ mg/kg sm, dok su ove vrednosti za šešir i dršku *M. procera* $1,91$ mg/kg sm odnosno $1,60$ mg/kg sm.

Vanadijum se u drškama analiziranih plodonosnih tela *M. procera* nalazio u različitim koncentracijama, od one ispod granice detekcije do čak $1,90$ mg/kg sm, dok je u šeširima bio prisutan u količinama od $0,01$ mg/kg sm do $0,87$ mg/kg sm. U literaturi, postoji relativno malo podataka o sadržaju ovog elementa u delovima plodonosnog tela *M. procera*, značajno je da su rezultati našeg istraživanja u saglasnosti sa publikovanim. Prema rezultatima Svoboda i Chrastný (2008), sadržaj V u šeširima *M. procera* je bio u opsegu od $0,11$ mg/kg sm do $0,69$ mg/kg sm, a prema Falandysz i dr. (2008) ovaj element je u šeširu bio zastupljen u količini od $0,15$ mg/kg sm do $0,27$ mg/kg sm a u dršci od $0,08$ mg/kg sm do $1,4$ mg/kg sm.

Srednje vrednosti koncentracija Rb u šeširima i drškama plodonosnih tela *M. procera* sakupljenih na Goču iznosile su 19 ± 15 mg/kg sm odnosno $9,2 \pm 8,0$ mg/kg sm i bile su jako bliske vrednostima dobijenim za uzorke sakupljene u okolini Trstenika. Sadržaj ovog elementa u šeširima i drškama naših uzoraka je bio znatno niži od sadržaja koji su ranije publikovani. Tako su Svoboda i Chrastný (2008) zabeležili prisustvo 23 ± 16 mg/kg sm Rb u šeširima a 50 ± 15 mg/kg sm u drškama analiziranih plodonosnih tela, Falandysz i dr. (2008) 34 ± 9 mg/kg sm u šeširu i 25 ± 12 mg/kg sm u dršci, a Kojta i dr. (2016) čak 38 ± 7 mg/kg sm u šeširu i 21 ± 37 mg/kg sm u dršci.

Srednja vrednost sadržaja Ag u šeširima i drškama plodonosnih tela *M. procera* sakupljenih na Goču iznosila je $0,53$ mg/kg sm odnosno $1,36$ mg/kg sm, dok su u uzorcima sakupljenim u okolini Trstenika ove vrednosti bile $1,6$ mg/kg odnosno $3,3$ mg/kg sm. Ovi rezultati su u saglasnosti sa prethodno objavljenim. Prema Falandysz i dr. (2008), srebro se u šeširima plodonosnih tela nalazilo u koncentraciji od $0,8$ mg/kg sm do $1,2$ mg/kg sm a u drškama od $0,38$ mg/kg sm do $1,8$ mg/kg sm, dok su prema rezultatima Kojta i dr. (2016) ta variranja bila znatno veća u zavisnosti od lokaliteta, od $3,2$ mg/kg sm do $13,0$ mg/kg sm u šeširima i od $1,4$ mg/kg sm do $5,3$ mg/kg sm u drškama.

Tabela 26. Koncentracije urana, torijuma i mikroelemenata u šeširima i drškama plodonosnih tela *M. procera* sakupljenih na planini Goč

Koncentracija elemenata ($\mu\text{g}/\text{kg sm}$)		Šešir	Drška
U	<i>SV \pm SD</i>	$4,3 \pm 3,3$	$4,8 \pm 5,6$
	<i>Medijana</i>	3,2	3,7
	<i>Opseg</i>	0,4 - 12,3	0,05 - 23,5
Th	<i>SV \pm SD</i>	64 ± 60	45 ± 49
	<i>Medijana</i>	33	30
	<i>Opseg</i>	15 - 212	7 - 192
Koncentracija elemenata ($\text{mg}/\text{kg sm}$)		Šešir	Drška
Pb	<i>SV \pm SD</i>	$1,10 \pm 0,87$	$1,0 \pm 1,5$
	<i>Medijana</i>	0,79	0,6
	<i>Opseg</i>	0,12 - 2,80	0,1 - 6,7
V	<i>SV \pm SD</i>	$0,29 \pm 0,27$	$0,43 \pm 0,50$
	<i>Medijana</i>	0,15	0,19
	<i>Opseg</i>	0,07 - 0,87	0,01 - 1,90
Rb	<i>SV \pm SD</i>	19 ± 15	$9,2 \pm 8,0$
	<i>Medijana</i>	16	6,8
	<i>Opseg</i>	2 - 42	0,4 - 25,6
Ag	<i>SV \pm SD</i>	$0,53 \pm 0,30$	$1,36 \pm 0,63$
	<i>Medijana</i>	0,42	1,30
	<i>Opseg</i>	0,19 - 1,10	0,11 - 2,35

n (broj uzoraka) = 14; *SV* – srednja vrednost, *SD* – standardna devijacija

Tabela 27. Koncentracije urana, torijuma i mikroelemenata u šeširima i drškama plodonosnih tela *M. procera* sakupljenih u okolini Trstenika

Koncentracija elemenata ($\mu\text{g}/\text{kg sm}$)		Šešir	Drška
U	<i>SV \pm SD</i>	$1,9 \pm 2,7$	$5,5 \pm 5,2$
	<i>Medijana</i>	1,1	4,5
	<i>Opseg</i>	0,5 - 10,9	0,2 - 17,6
Th	<i>SV \pm SD</i>	22 ± 23	78 ± 51
	<i>Medijana</i>	14	86
	<i>Opseg</i>	7 - 93	9 - 145
Koncentracija elemenata ($\text{mg}/\text{kg sm}$)		Šešir	Drška
Pb	<i>SV \pm SD</i>	$0,96 \pm 0,52$	$0,74 \pm 0,61$
	<i>Medijana</i>	0,85	0,40
	<i>Opseg</i>	0,05 - 1,71	0,05 - 1,68
V	<i>SV \pm SD</i>	$0,050 \pm 0,082$	$0,19 \pm 0,15$
	<i>Medijana</i>	0,021	0,15
	<i>Opseg</i>	0,02 - 0,319	0,02 - 0,69
Rb	<i>SV \pm SD</i>	$18,0 \pm 7,5$	$7,1 \pm 1,6$
	<i>Medijana</i>	19,1	6,6
	<i>Opseg</i>	11,2 - 33,0	2,6 - 22,2
Ag	<i>SV \pm SD</i>	$1,6 \pm 1,7$	$3,3 \pm 3,6$
	<i>Medijana</i>	0,9	3,6
	<i>Opseg</i>	0,5 - 5,6	0,8 - 7,1

n (broj uzoraka) = 10; *SV* – srednja vrednost, *SD* – standardna devijacija

Razlike u akumulaciji U, Th, Pb, V, Rb i Ag u delovima plodonosnog tela *M. procera* određene su Mann - Whitney U testom (Tabela 28). Na osnovu dobijenih vrednosti, može se zaključiti da kod uzoraka sakupljenih na Goču ne postoji statistički značajna razlika u sadržaju ovih elemenata (izuzev Ag) između šesira i drške plodonosnog tela *M. procera*. Sa druge strane, u slučaju uzoraka sakupljenih u okolini Trstenika, statistički značajna razlika ($p < 0,05$) između sadržaja se javlja u slučaju elemenata U, Th, V i Ag.

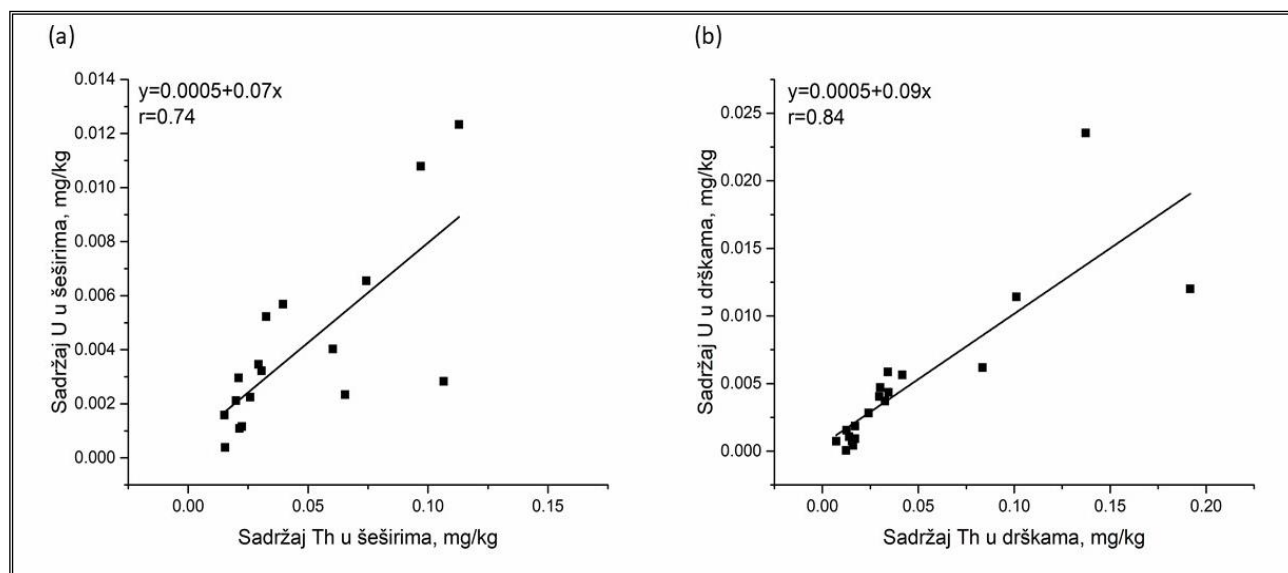
Tabela 28. Mann - Whitney U test - poređenje sadržaja urana, torijuma i ispitivanih mikroelemenata u šesirima i drškama plodonosnih tela *M. procera*

Lokalitet		U	Th	Pb	V	Rb	Ag
Goč	p^*	0,62	0,17	0,19	0,27	0,06	0
Trstenik	p^*	0,03	0,003	0,75	0,05	0,33	0,003

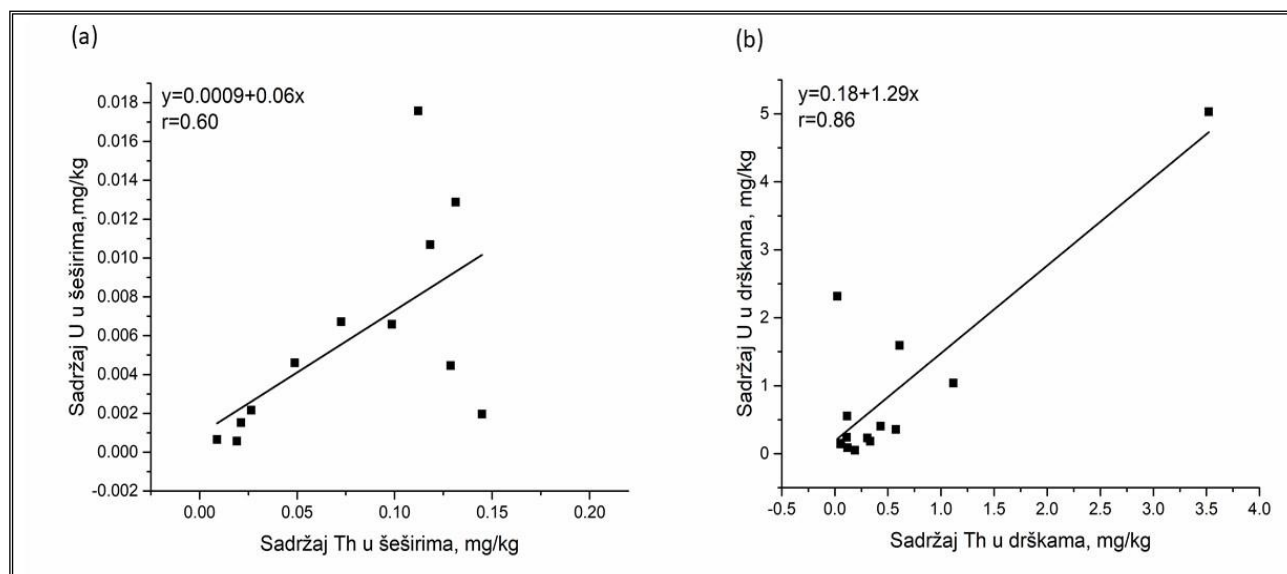
* p - nivo pouzdanosti

Korelaciona analiza

Korelacionom analizom baziranoj na Pirsonovim korelacionim koeficijentima utvrđen je nivo povezanosti sadržaja U odnosno Th u šesirima i drškama plodonosnih tela *M. procera* kao i između sadržaja ovih elemenata u svakom delu ponaosob (Slike 15 i 16). Visoke vrednosti korelacionih koeficijenata dobijene su u slučaju drški plodonosnih tela sakupljenih na oba proučavana lokaliteta (0,86 za uzorke sa Goča i 0,84 za uzorke iz okoline Trstenika). Kod uzoraka sakupljenih sa planine Goč javlja se značajna korelacija između elemenata u šesirima (0,74) koja nije uočena kod uzoraka sakupljenih u okolini Trstenika. Na različit sadržaj i distribuciju U i/ili Th u plodonosnim telima *M. procera* poreklom iz Trstenika pored genetike verovatan je uticaj dodatnih faktora kao što su atmosferska depozicija, meteorološki uslovi, izduvni gasovi, sagorevanje uglja u domaćinstvima i dr.



Slika 15. Korelacija između sadržaja urana i torijuma u uzorcima (a) šesira i (b) drški plodonosnih tela *Macrolepiota procera* sakupljenih na planini Goč



Slika 16. Korelacija između sadržaja urana i torijuma u uzorcima (a) šesira i (b) drški plodonosnih tela *Macrolepiota procera* sakupljenih u okolini Trstenika

Dodatno je ispitana i korelacija između određivanih mikroelemenata i U i Th u plodonosnim telima *M. procera*. Značajne vrednosti Pirsonovog korelacionog koeficijenta (r) za 95% nivo pouzdanosti su istaknute u Tabeli 29. Bez obzira na lokalitet uzorkovanja, u šesirima postoji značajna korelacija između sadržaja Pb, V i Th, s jedne strane, i sadržaja U s druge, dok je u drškama zabeležena korelacija između sadržaja Pb i V i sadržaja U. Ove korelacije upućuju na postojanje sličnih mehanizama usvajanja Pb, V i U u plodonosnim telima *M. procera*. Izostanak korelacije između sadržaja Th i sadržaja ovih elemenata u drškama, za razliku od šesira, može se objasniti različitim procesima translokacije u plodonosnom telu ove makromicete.

Tabela 29. Korelacioni koeficijenti urana, torijuma i ispitivanih mikroelemenata u šesirima i drškama plodonosnih tela *Macrolepiota procera*

Goč*							Trstenik**						
Šesiri	Pb	V	Rb	Ag	Th	U	Šesiri	Pb	V	Rb	Ag	Th	U
Pb	1						Pb	1					
V	0,51	1					V	0,37	1				
Rb	0,78	0,15	1				Rb	-0,27	0,08	1			
Ag	-0,41	-0,03	-0,67	1			Ag	-0,25	-0,25	0,45	1		
Th	0,01	0,42	-0,18	-0,09	1		Th	-0,29	0,21	0,44	0,07	1	
U	0,58	0,85	0,32	-0,22	0,61	1	U	0,10	0,50	0,15	0,08	0,69	1
Drške							Drške						
Pb	1						Pb	1					
V	0,29	1					V	0,71	1				
Rb	0,34	0,25	1				Rb	0,49	0,73	1			
Ag	0,20	0,13	0,57	1			Ag	0,08	0,52	0,54	1		
Th	0,52	0,59	0,64	0,40	1		Th	0,01	-0,12	0,13	-0,03	1	
U	0,84	0,57	0,57	0,35	0,85	1	U	0,83	0,80	0,43	0,28	0,08	1

* $r_{kritično} = 0,45$, $n = 19$

** $r_{kritično} = 0,53$, $n = 14$

4.5. Potencijal *Macrolepiota procera* da akumulira elemente retkih zemalja, aktinoide i određene mikroelemenata u plodonosnim telima

Pored kvantifikacije elemenata u šesirima i drškama plodonosnih tela *M. procera*, cilj ovog rada bio je i utvrđivanje potencijala ove gljive da apsorbuje i akumulira ispitivane elemente u svom plodonosnom telu. Nivo usvajanja elemenata iz zemljišta u plodonosno telo gljive utvrđen je izračunavanjem biokoncentracionih faktora (BCF), dok je translokacija elemenata unutar plodonosnog tela procenjena izračunavanjem translokacionih faktora (TF). Veze između nivoa proučavanih elemenata u zemljištu i plodonosnim telima *M. procera* koja se razvijaju na njemu, kao i mehanizam transporta tih elemenata unutar plodonosnog tela utvrđeni su PCA metodom.

4.5.1. Potencijal akumulacije proučavanih elemenata

Potencijal akumulacije REE, U i Th, kao i analiziranih mikroelemenata (Pb, V, Rb i Ag), prisutnih u šumskom zemljištu, u plodonosna tela *M. procera* određen je biokoncentracionim faktorima. Ovi faktori omogućavaju uopštenu procenu o bioakumulaciji ($BCF > 1$) ili isključivanju ($BCF < 1$) određenog elementa. Biokoncentracioni faktori su izračunati kao odnos koncentracije svakog elementa u šesiru ili dršci plodonosnog tela *M. procera* i (i) pseudo-totalne koncentracije elemenata u zemljištu (BCF_{PT}) i (ii) sadržaja elemenata u frakcijama zemljišta (prva frakcija BCF_{F1} , suma prve dve frakcije BCF_{F1+F2} , i suma prve tri frakcije $BCF_{F1+F2+F3}$). Izračunate srednje vrednosti dobijenih BCF prikazane su u Tabelama 30 i 31. Poznato je da *M. procera* ima visok potencijal akumulacije Ag i Rb (Jarzyńska i dr., 2011; Kułdo i dr., 2014; Stefanović i dr., 2016b) pa je očekivano da vrednosti BCF za ove elemente budu visoke. Sa druge strane ova vrsta ne usvaja u velikim količinama Pb i V zbog čega su vrednosti BCF manje od 1. Ova četiri elementa i za njih određeni BCF su se koristili za poređenje potencijala *M. procera* da apsorbuje i akumulira REE, U i Th.

Srednje vrednosti biokoncentracionih faktora za drške plodonosnih tela bile su generalno više u odnosu na odgovarajuće vrednosti za njihove šesire. Ukoliko se posmatraju vrednosti BCF_{PT} elemenata retkih zemalja može se zaključiti da *M. procera* nema potencijal da ih akumulira. Ovo su pokazali i Siwulski i dr. (2020) izračunavanjem BCF plodonosnog tela *M. procera* u odnosu na ukupnu količinu elemenata u zemljištu. Naime, dobijene BCF vrednosti za sve REE izuzev Sm i Ho su bile manje od 1. Međutim, ovi autori su istakli da i u slučaju Sm i Ho treba obazrivo tumačiti dobijene rezultate s obzirom da su neke od vrednosti za ove elemente u zemljištu bile ispod limita detekcije dok su istovremeno u plodonosnim telima gljive bile visoke.

Dobijene vrednosti BCF_{PT} za U i Th kao i za Pb i V su bile manje od 1, dok su ove vrednosti za Rb i Ag bile više ($BCF_{PT} \sim 1$) što ukazuje da *M. procera* ima potencijal da apsorbuje i akumulira ova dva mikroelementa. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima Stefanović i dr. (2016a, b) i Falandysz i dr. (2017a).

Zbir sadržaja elemenata u prve tri frakcije ($F1+F2+F3$) predstavlja onu njihovu količinu u zemljištu koja je dostupna biljkama, gljivama i mikroorganizmima ili potencijalno može biti, dok količina prisutna u rezidualnoj frakciji uglavnom nije biodostupna (Stefanović i dr., 2016a). Međutim, Nikkarinen i Mertanen (2004) su sugerisali da neke vrste gljiva mogu apsorbovati elemente direktno iz pora minerala, tj. iz rezidualne frakcije. Polazeći od toga, izračunate su vrednosti BCF za svaku frakciju elemenata u zemljištu. Dobijeni rezultati pokazuju da *M. procera* usvaja REE iz vodoizmenjive frakcije, nezavisno od lokaliteta uzorkovanja, i akumulira ih mnogo više u drškama nego u šesirima plodonosnih tela. Takođe, BCF vrednosti ukazuju na postojanje veze između sadržaja REE u prve dve frakcije zemljišta i njihovog sadržaja u drškama plodonosnih tela *M. procera*, naročito u slučaju uzoraka sakupljenih u okolini Trstenika. Usvajanje i akumulacija Th u plodonosnim telima *M. procera* je favorizovana u odnosu na akumulaciju U što je u saglasnosti sa rezultatima Baeza i Guillén (2006).

Prikazane vrednosti BCF ukazuju da *M. procera* ima potencijal da apsorbuje i akumulira samo biodostupne frakcije REE, Th i u manjoj meri U. S obzirom da se lantanoidi poreklom iz antropogenih izvora u životnoj sredini, uglavnom javljaju u biološki dostupnim formama (Rao i dr., 2010), može se zaključiti da *M. procera* ima obećavajući potencijal bioindikacije kontaminacije zemljišta ovim elementima. Takođe, *M. procera* može biti i indikator zagađenja životne sredine Th i U koje dobro apsorbuje iz biodostupnih frakcija, ali su za ovo potrebna dodatna istraživanja.

Tabela 30. Srednje vrednosti izračunatih biokoncentracionih faktora za uzorke *Macrolepiota procera* sakupljene na Goču

Šeširi					Drške			
Element	BCF_{F1}	BCF_{F1+F}	$BCF_{F1+F2+F}$	BCF_{PT}	BCF_{F1}	BCF_{F1+F}	$BCF_{F1+F2+F}$	BCF_{PT}
<i>t</i>		2	3		2	3		
Sc	3,2	1,7	0,15	0,026	2,4	1,16	0,10	0,018
Y	0,92	0,043	0,0094	0,0045	2,7	0,11	0,026	0,012
La	1,6	0,051	0,014	0,0032	1,9	0,054	0,016	0,0037
Ce	2,1	0,065	0,013	0,0053	4,6	0,14	0,024	0,010
Pr	2,4	0,11	0,014	0,0025	3,1	0,12	0,017	0,0034
Nd	1,5	0,068	0,010	0,0031	2,4	0,10	0,015	0,0044
Sm	2,4	0,42	0,039	0,0082	18	0,85	0,081	0,018
Eu	2,8	0,16	0,017	0,0038	7,1	0,39	0,043	0,010
Gd	6,9	0,11	0,013	0,0032	10	0,38	0,045	0,011
Tb	7,1	0,12	0,012	0,0037	9,9	0,33	0,035	0,010
Dy	9,4	0,10	0,011	0,0037	7,8	0,27	0,029	0,010
Ho	6,4	0,081	0,010	0,0044	4,7	0,20	0,027	0,011
Er	2,2	0,072	0,0093	0,0044	6,2	0,19	0,025	0,011
Tm	2,2	0,14	0,023	0,012	4,3	0,29	0,042	0,021
Yb	2,0	0,093	0,011	0,0051	4,7	0,21	0,024	0,011
Lu	3,4	0,11	0,014	0,0066	6,9	0,21	0,026	0,012
U	0,78	0,24	0,016	0,0071	0,72	0,24	0,016	0,0070
Th	8,6	5,1	0,21	0,011	8,0	2,9	0,18	0,0052
Pb	6,5	0,051	0,049	0,034	5,1	0,047	0,044	0,030
V	12	12	0,087	0,0070	9,8	9,8	0,13	0,0090
Rb	59	17	15	1,0	48	14	6,6	1,0
Ag	16	15	1,5	1,1	24	19	4,8	3,3

Tabela 31. Srednje vrednosti izračunatih biokoncentracionih faktora za uzorke *Macrolepiota procera* sakupljenih u okolini Trstenika

Element	Šeširi				Drške			
	BCF_{F1}	BCF_{F1+F2}	$BCF_{F1+F2+F3}$	BCF_{PT}	BCF_{F1}	BCF_{F1+F2}	$BCF_{F1+F2+F3}$	BCF_{PT}
Sc	0,31	0,18	0,025	0,0020	1,9	1,2	0,21	0,013
Y	0,48	0,067	0,0052	0,0011	2,7	0,37	0,032	0,0069
La	1,0	0,13	0,016	0,0015	7,5	1,1	0,13	0,014
Ce	1,4	0,21	0,019	0,0043	18	2,8	0,22	0,054
Pr	1,9	1,0	0,055	0,0042	10	2,2	0,12	0,0092
Nd	0,93	0,56	0,036	0,0035	5,6	2,1	0,12	0,015
Sm	1,8	0,89	0,30	0,048	4,5	2,4	0,33	0,028
Eu	1,7	0,10	0,011	0,0016	6,9	0,42	0,051	0,0066
Gd	8,8	1,3	0,056	0,0087	0,6	3,2	0,23	0,040
Tb	1,9	0,25	0,0094	0,0019	6,3	1,2	0,048	0,0089
Dy	6,1	0,24	0,0091	0,0016	19	0,84	0,038	0,0070
Ho	2,2	0,20	0,0088	0,0018	5,5	0,84	0,043	0,0088
Er	0,84	0,13	0,0058	0,0014	2,9	0,5	0,028	0,0062
Tm	1,2	0,22	0,018	0,0046	9,9	2,0	0,15	0,042
Yb	0,47	0,16	0,0086	0,0019	5,1	0,91	0,056	0,012
Lu	0,90	0,14	0,012	0,0024	6,8	1,0	0,082	0,016
U	0,21	0,075	0,0065	0,0021	0,9	0,36	0,031	0,0092
Th	1,0	0,62	0,10	0,0019	10	6,5	1,3	0,02
Pb	1,6	0,036	0,028	0,021	2,8	0,076	0,060	0,044
V	0,34	0,34	0,0092	0,0011	2,1	2,1	0,061	0,0065
Rb	25	7,6	1,8	0,95	22	6,8	1,6	0,86
Ag	15	6,8	3,8	1,3	7,5	7,1	5,2	5

4.5.2. Potencijal translokacije proučavanih elemenata unutar plodonosnog tela

Mobilnost elemenata unutar plodonosnog tela *M. procera* procenjena je translokacionim faktorom. Vrednosti translokacionih faktora izračunate su kao odnos koncentracije svakog pojedinačnog elemenata u šeširu i dršci. S obzirom da su varijacije u izračunatim TF vrednostima bile velike između ispitivanih uzoraka, za procenu translokacije elemenata iz drške do šešira korišćene su vrednosti medijana umesto srednjih vrednosti.

Za sve ispitivane elemente retkih zemalja, izuzev Sc i Tm, vrednosti TF su bile manje od 1 (Tabela 32). Translokacioni faktor za Sc imao je vrednost 2 kod plodonosnih tela sakupljenih na Goču što je pokazalo da se ovaj element efikasno transportuje iz drške u šešir, što nije bio slučaj kod uzoraka iz okoline Trstenika čiji je TF bio 0,3. Ovakvo ponašanje može biti pripisano skoro dva puta većoj koncentraciji Sc u zemljištu na planini Goč nego u zemljištu iz okoline Trstenika, što potencijalno pospešuje usvajanje Sc.

Pored Sc, visoka TF vrednost (1,7) je primećena za Tm, i to samo u slučaju uzoraka sa planine Goč. Za sve ostale elemente ove vrednosti su bile manje od 1 i razlikovale su se između uzoraka sa različitih, ali i istih lokaliteta. Vrednosti TF izračunate za uzorke sakupljene na Goču, iako manje od 1, bile su veće u poređenju sa odgovarajućim vrednostima za uzorke poreklom iz okoline Trstenika. Kao i u slučaju Sc, moguće objašnjenje je razlika u koncentraciji REE u samom zemljištu. Naime, zemljište sa planine Goč je bogatije svim elementima retkih zemalja (uz izuzetak Tb i Lu) u odnosu na uzorke zemljišta iz okoline Trstenika.

Literaturni podaci o sadržaju elemenata retkih zemalja uglavnom se odnose na njihove koncentracije u celom plodonosnom telu *M. procera*, a samo su Falandysz i dr. (2017b) saopštili sadržaj ovih elemenata i u šeširima. Ovi autori su uporedili koncentracije REE u celom plodonosnom telu sa njihovim koncentracijama u šeširima i zaključili su da *M. procera* ne pokazuje značajnu

sposobnost translokacije lantanoida iz drške u šešir jer su njihove koncentracije u plodonosnom telu bile znatno veće nego u šeširu.

Vrednosti TF za U su bile veće od 1 kod plodonosnih tela sakupljenih na oba lokaliteta, ali su jako varirale, od minimalne vrednosti 0,2 do maksimalne od čak 21,0. Vrednosti TF za Th i V razlikuju se u zavisnosti od lokaliteta sakupljanja plodonosnih tela *M. procera*. Elementi Rb i Pb se nakon usvajanja iz zemljišta translociraju iz drške do šešira za razliku od Ag što je u saglasnosti sa rezultatima Jarzyńska i dr. (2011) i Kuľdo i dr. (2014).

Tabela 32. Vrednosti translokacionih faktora za uzorke *Macrolepiota procera* sakupljene na proučavanim lokalitetima

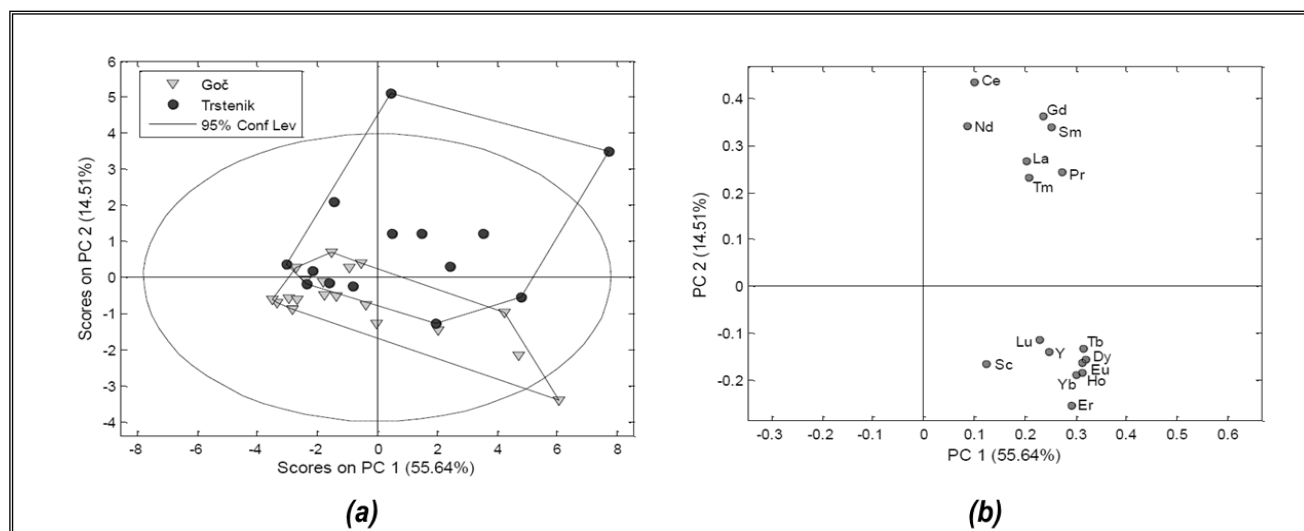
Goč				Trstenik			
Element <i>t</i>	SV ± SD	Medijana	Opseg	Element	SV ± SD	Medijana	Opseg
Y	1,3 ± 1,3	0,9	0,08 - 4,0	Y	0,8 ± 1,0	0,4	0,02 - 3,0
Sc	2,5 ± 2,4	2,0	0,4 - 9,2	Sc	1,1 ± 2,3	0,3	0,02 - 8,1
La	1,6 ± 1,5	0,9	0,1 - 4,8	La	0,34 ± 0,37	0,25	0,03 - 1,21
Ce	0,90 ± 0,94	0,60	0,05 - 3,45	Ce	0,25 ± 0,30	0,11	0,02 - 0,87
Pr	1,3 ± 1,2	0,7	0,09 - 3,9	Pr	0,50 ± 0,58	0,29	0,03 - 1,70
Nd	1,5 ± 1,7	0,6	0,09 - 5,5	Nd	0,7 ± 1,0	0,3	0,02 - 3,5
Sm	1,1 ± 1,2	0,46	0,09 - 4,1	Sm	0,44 ± 0,49	0,22	0,03 - 1,40
Eu	2,0 ± 3,5	0,8	0,06 - 15,5	Eu	0,49 ± 0,55	0,31	0,05 - 1,94
Gd	1,0 ± 1,0	0,64	0,06 - 3,7	Gd	1,5 ± 2,8	0,3	0,02 - 9,4
Tb	1,15 ± 0,93	0,87	0,06 - 3,10	Tb	0,38 ± 0,40	0,32	0,06 - 1,54
Dy	1,09 ± 0,97	0,84	0,08 - 3,21	Dy	0,39 ± 0,31	0,36	0,04 - 1,08
Ho	1,4 ± 1,3	0,9	0,09 - 4,8	Ho	0,44 ± 0,47	0,30	0,06 - 1,73
Er	1,3 ± 1,3	0,9	0,09 - 4,2	Er	1,0 ± 1,4	0,4	0,1 - 4,8
Tm	2,7 ± 3,3	1,7	0,1 - 10,7	Tm	2,7 ± 8,1	0,1	0,03 - 27,1
Yb	1,2 ± 1,0	0,9	0,08 - 3,5	Yb	0,37 ± 0,39	0,22	0,03 - 1,34
Lu	1,6 ± 1,7	0,9	0,1 - 6,5	Lu	0,37 ± 0,32	0,24	0,05 - 1,01
U	2,5 ± 4,6	1,0	0,2 - 21,0	U	1,1 ± 1,4	0,4	0,5 - 5,0
Th	2,3 ± 2,9	1,5	0,2 - 12,3	Th	0,78 ± 0,91	0,43	0,2 - 3,52
Pb	2,3 ± 1,8	1,6	0,2 - 6,1	Pb	1,4 ± 1,5	0,9	0,1 - 5,0
V	1,7 ± 3,0	0,9	0,1 - 13,5	V	0,9 ± 1,6	0,6	0,4 - 5,8
Rb	3,1 ± 5,4	1,5	0,9 - 25,0	Rb	1,32 ± 0,64	1,31	0,61 - 3,02
Ag	0,61 ± 0,71	0,35	0,11 - 2,51	Ag	0,62 ± 0,80	0,35	0,11 - 2,80

4.5.3. Ispitivanje potencijala akumulacije multivarijantnom analizom

Sposobnost plodonosnih tela *M. procera* sa proučavanih lokaliteta da usvajaju Sc, Y i lantanoide iz zemljišta utvrđena je određivanjem njihovog sadržaja u drškama. Ovi rezultati su podvrgnuti PCA analizi koja je rezultovala u četvorokomponentnom modelu. Prve četiri glavne komponente obuhvatile su 86,06% ukupnog varijabiliteta među podacima, od koji je PC1 komponenta obuhvatila 55,64% a PC2 komponenta 14,51% ukupnog varijabiliteta.

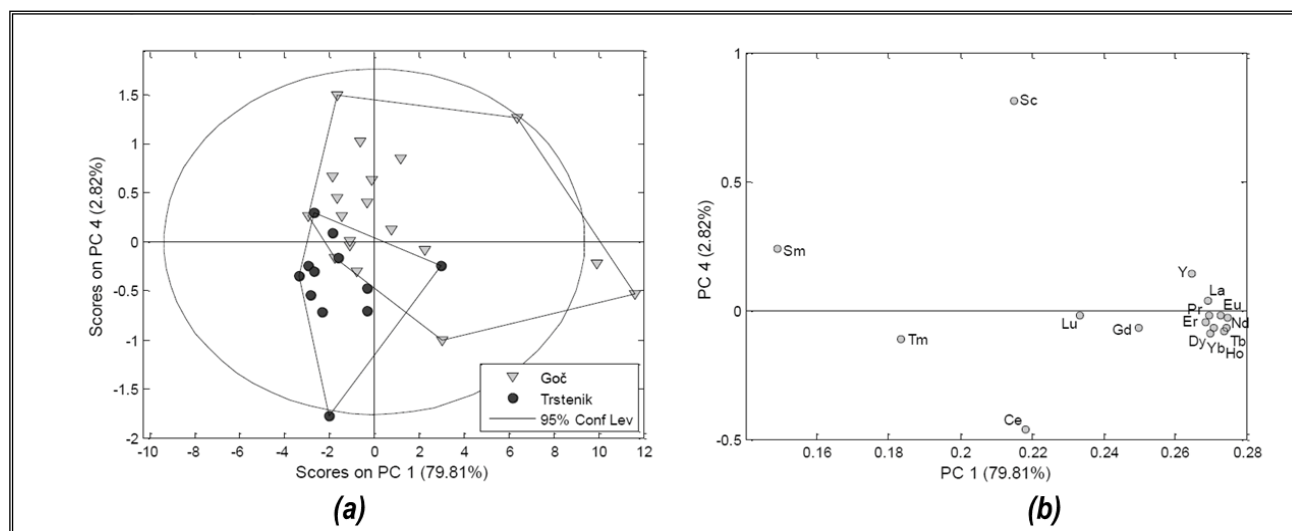
Dobijeni rezultati modelovanja ukazuju na postojanje dva klastera (Slika 17a) koji odgovaraju uzorcima drški *M. procera* sa dva ispitivana lokaliteta, pri čemu su uzorci iz okoline Trstenika rasuti u širem opsegu u poređenju sa uzorcima sa Goča, koji formiraju kompaktnu grupu. Razdvajanju uzoraka doprinele su više koncentracije Sc, Y i lantanoida u drškama *M. procera* sa područja Goča. Ovakva raspodela je identična klasifikaciji dobijenoj za same uzorke zemljišta sa dva ispitivana lokaliteta (Slika 7). Očigledno je da je sadržaj REE određen u drškama plodonosnih tela *M. procera* povezan sa akumulacijom ovih litofilnih metala prirodno zastupljenih u zemljištu. Usvajanje REE i

njihova akumulacija u drškama plodonosnih tela *M. procera* su bili izraženiji kod uzoraka sa planine Goč, dok je kod uzoraka iz okoline Trstenika primećen veći sadržaj LREE što može ukazati na specifične akumulacione karakteristike *M. procera*. Na osnovu ovih rezultata može se pretpostaviti da određivanje sadržaja i distribucije REE u plodonosnom telu *M. procera* može da ukaže na njihovo geografsko poreklo i tip zemljišta na kome se javljaju.



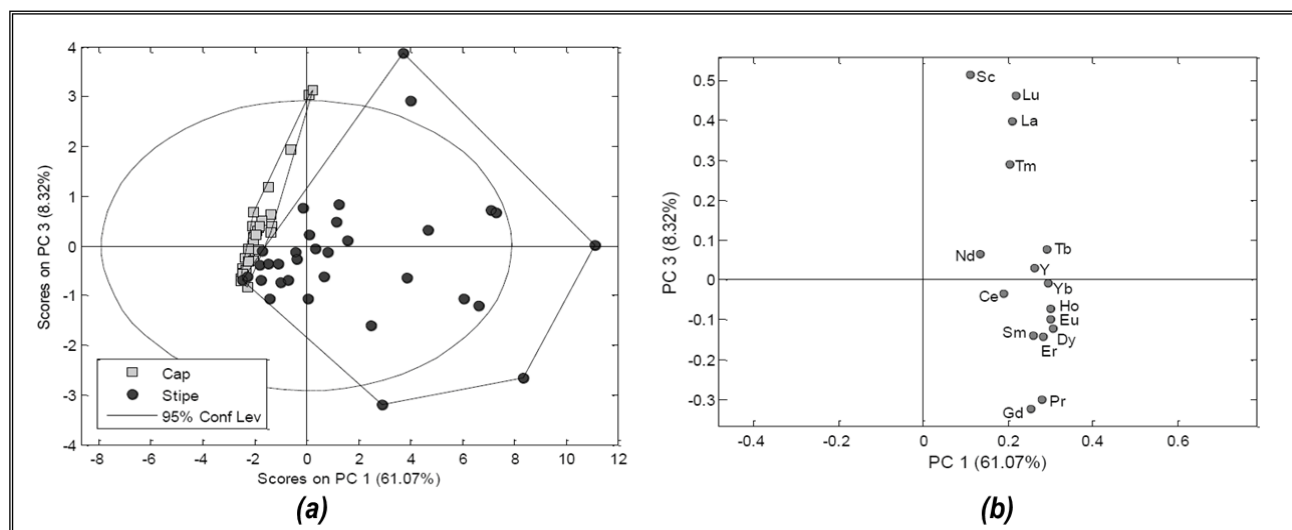
Slika 17. PCA model distribucije elemenata retkih zemalja u drškama plodonosnih tela *M. procera*, u odnosu na lokalitet uzorkovanja (a) Projekcija faktora skorova (b) Grafik koeficijenata latentnih varijabli

Distribucija elemenata u plodonosnom telu ispitivane vrste gljive je demonstrirana i rezultatima PCA analize sadržaja REE u šesirima plodonosnih tela sa oba lokaliteta. Primenjena PCA analiza rezultovala je četvorokomponentnim modelom kojim se objašnjava 93% ukupnog varijabiliteta među podacima (PC1 – 79,82%; PC2 – 6,66%; PC3 – 3,68% i PC4 – 2,82%). Dobijeni model je otkrio postojanje dva različita klastera koji su odgovarali uzorcima sa različitih geografskih područja, kao i u slučaju drški, mada se ova podela bazirala na drugim elementima (Slika 18a). Na osnovu grafika koeficijenata latentnih varijabli (Slika 18b) može se uočiti da najveći uticaj na odvajanje imaju elementi Sc, Sm i Ce, dok svi ostali parametri imaju jako male vrednosti PC2 komponente. Visok pozitivan uticaj Sc i Sm na PC2 komponentu ukazuje na dominaciju ovih elemenata u uzorcima sa planine Goč, dok negativan uticaj Ce potiče od njegovog većeg sadržaja u šesirima plodonosnih tela *M. procera* iz okoline Trstenika. Razlike u usvajanju i akumulaciji elemenata mogle bi se objasniti sadržajem makroelemenata u plodonosnim telima gljiva. Poznato je da bioakumulacija Sc dovodi do varijacija u koncentraciji elemenata koji su značajni biljkama (Na, K, Ca i Zn) kao i do interakcije između Sc i Na, K, Ca i Zn u različitim delovima sadnica (Shtangeeva i dr., 2004).



Slika 18. PCA model distribucije elemenata retkih zemalja u šesirima plodonosnih tela *Macrolepiota procera* u odnosu na lokalitet uzorkovanja (a) Projekcija faktora skorova (b) Grafik koeficijentata latentnih varijabli

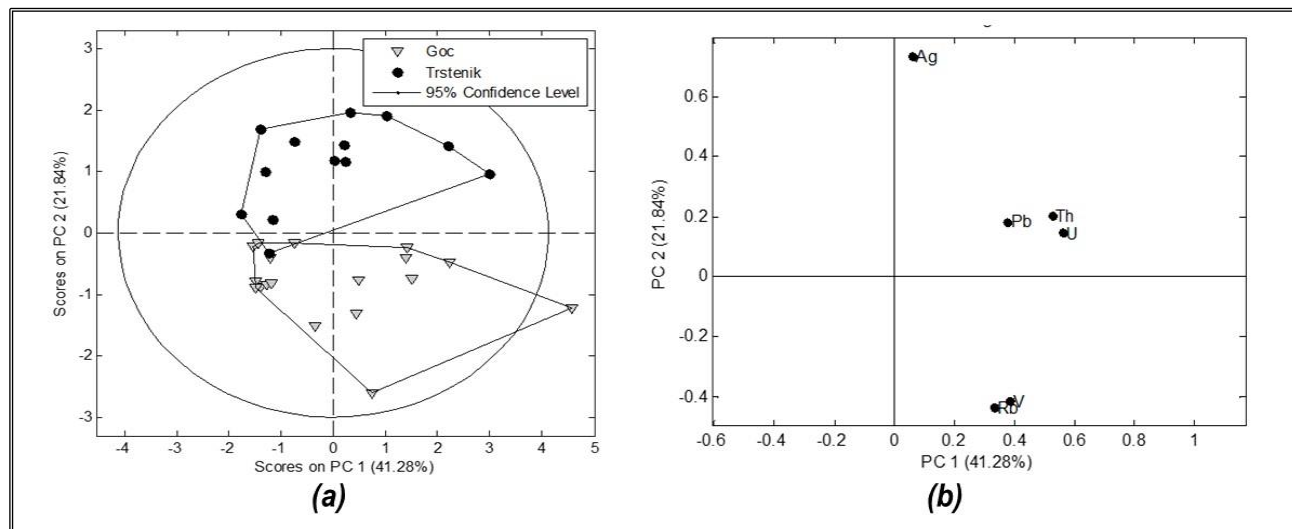
PCA model je takođe primenjen i na sadržaj REE u različitim delovima plodonosnog tela *M. procera* nezavisno od mesta uzorkovanja, u cilju utvrđivanja različitih mehanizama akumulacije elemenata unutar plodonosnog tela. Prve četiri glavne komponente su opisale 86,55% varijabiliteta među podacima (PC1 – 61,07% i PC2 – 10,69%). Uzorci drški su rasuti na grafiku skorova, što ukazuje na veći varijabilitet sadržaja ispitivanih elemenata u ovom delu plodonosnog tela u odnosu na šesir čiji uzorci formiraju kompaktan klaster (Slika 19a). Sadržaj elemenata je veći u drškama nego u šesirima (Slika 19b), odnosno, Sc, Y i lantanoidi se uglavnom akumuliraju u drškama plodonosnih tela *M. procera*. Za razliku od naših rezultata koji su pokazali jasnu razliku između drške i šesira plodonosnog tela po količini elemenata retkih zemalja, Stefanović i dr. (2016a, b) nisu uspeali da izvrše klasifikaciju delova plodonosnog tela ove gljive na osnovu sadržaja makro - i mikroelemenata u njima.



Slika 19. PCA model distribucije elemenata retkih zemalja u drškama i šesirima plodonosnih tela *Macrolepiota procera* (a) Projekcija faktora skorova (b) Grafik koeficijentata latentnih varijabli

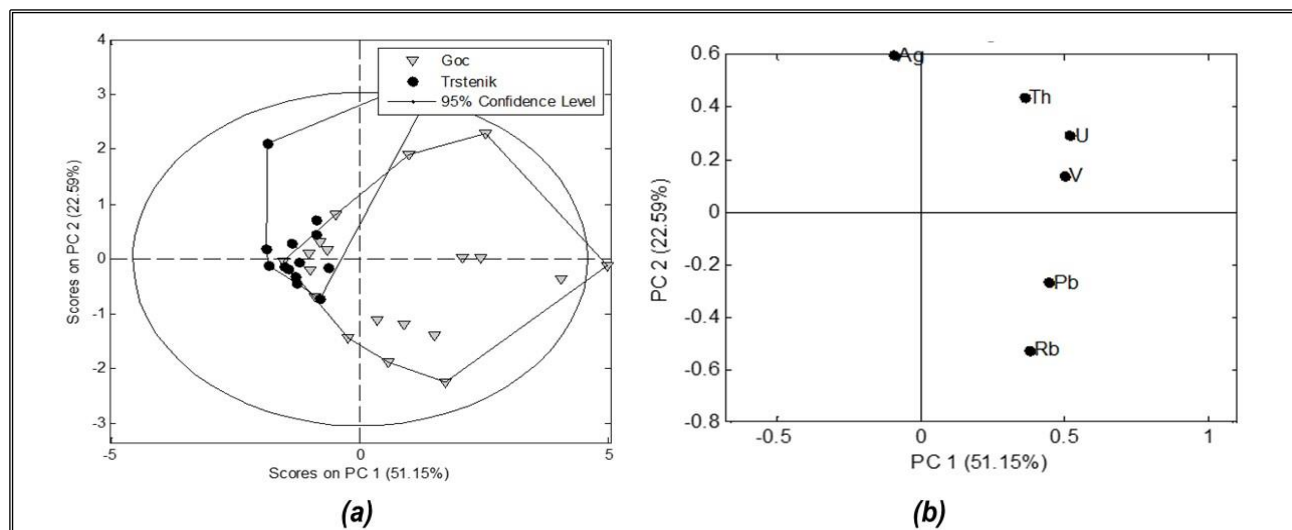
Sposobnost *M. procera* da usvaja aktinoide (U i Th) i proučavane mikroelemente (Pb, V, Ag i Rb) iz zemljišta sa dva studirana lokaliteta utvrđena je određivanjem njihovog sadržaja u drškama plodonosnih tela. Varijabilnost između dva seta podataka je takođe ispitana. Prve dve glavne komponente obuhvatile su 63,02% ukupnog varijabiliteta među podacima, od koji je PC1 komponenta obuhvatila 41,28% a PC2 komponenta 21,84% ukupnog varijabiliteta. Dobijeni rezultati

modelovanja ukazuju na postojanje dva odvojena klastera koja odgovaraju uzorcima sa različitih lokacija (Slika 20). Ovo grupisanje uzoraka je posledica većeg sadržaja V i Rb u drškama plodonosnih tela sakupljenih na Goču, kao i većeg sadržaja Ag u drškama uzoraka iz okoline Trstenika (Slika 20b).



Slika 20. PCA model distribucije urana, torijuma i mikroelemenata u drškama plodonosnih tela *Macrolepiota procera* (a) Projekcija faktora skorova (b) Grafik koeficijena latentnih varijabli

PCA analiza je primenjena i na uzorke šešira plodonosnih tela sakupljenih sa oba lokaliteta. Dobijeni trokomponentni model opisao je 88,95% ukupnog varijabiliteta među podacima. Suprotno drškama plodonosnih tela, ne može se uočiti jasno grupisanja i odvajanje uzoraka šešira sa različitih lokaliteta na osnovu sadržaja pomenutih elemenata (Slika 21). Određeni uzorci sa Goča se izdvajaju od ostalih zbog povećanog sadržaja Rb, Pb, V i U, što ukazuje na postojanje specifičnih mehanizama usvajanja, transporta i akumulacije ispitivanih elemenata u plodonosnim telima *M. procera* koji dovode do različite translokacije i mesta skladištenja elemenata.



Slika 21. PCA model distribucije urana, torijuma i mikroelemenata u šeširima plodonosnih tela *Macrolepiota procera* (a) Projekcija faktora skorova (b) Grafik koeficijena latentnih varijabli

5. ZAKLJUČCI

Ovim istraživanjima određena je zastupljenost elemenata retkih zemalja i aktinoida u različitim tipovima zemljišta Srbije. Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, U i Th su kvantifikovani u uzorcima zemljišta prikupljenih sa dva geografski različita lokaliteta u centralnoj Srbiji – rezervata prirode planine Goč i šumskog područja u blizini grada Trstenika. Pored toga, određena je i distribucija ovih elemenata u različitim frakcijama zemljišta kao što su biodostupna, reducibilna, oksidabilna i rezidualna frakcija. Sadržaj ovih elemenata je određen i u plodonosnim telima *Macrolepiota procera* sakupljenim na proučavanim lokalitetima i ispitane su akumulacione moći ove vrste gljive prema proučavanim elementima.

Na osnovu dobijenih rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Ukupni sadržaj elemenata retkih zemalja (Σ REE) iznosio je 114,5 mg/kg u uzorcima zemljišta sa Goča odnosno 69,8 mg/kg u uzorcima iz okoline Trstenika. Sadržaji Sc i Y ($4,9 \pm 1,6$ mg/kg odnosno $6,6 \pm 2,2$ mg/kg) u ispitivanim uzorcima zemljišta su u opsegu vrednosti koje odgovaraju nekontaminiranom zemljištu. Najzastupljeniji lantanoidi u ispitivanim zemljištima centralne Srbije su Ce (29 ± 12 mg/kg), Nd (21 ± 7 mg/kg) i La (18 ± 6 mg/kg), dok su Lu i Tm najređi ($\leq 0,1$ mg/kg). Trend zastupljenosti REE prati prirodan obrazac što ukazuje da je ispitivano zemljište bez izrazitog antropogenog uticaja.
- Distribucija lantanoida u ispitivanim zemljištima, nezavisno od lokaliteta tj. tipa zemljišta, takođe je pratila isti obrazac. U biodostupnim frakcijama zemljišta kvantifikovano je manje od 20% od ukupnog sadržaja Sc i manje od 30% od ukupnog sadržaja Y. Nausprot tome, sadržaj lantanoida je bio najveći u rezidualnoj frakciji kod svih uzoraka zemljišta, dok je u prve dve frakcije njihov udeo bio najmanji ($< 1\%$ od ukupne zastupljenosti elemenata). Niske koncentracije lantanoida vezane za prvu frakciju ukazuju da ovi elementi nisu mobilni i njihovo oslobađanje u većoj količini je malo verovatno pri dominantnim uslovima životne sredine.
- Hemometrijskim metodama utvrđeno je da tip zemljišta utiče na pojavu razlika u sadržaju i distribuciji REE na proučavanim lokalitetima. Zemljište sa planine Goč je klasifikovano kao leptosol na dioritu dok ispitivano zemljište u okolini grada Trstenika, pripada tipu eutrični kambisol.
- Maksimalna koncentracija U u ispitivanim zemljištima iznosila je 0,71 mg/kg, dok je u slučaju Th ova vrednost bila 11 mg/kg. Sadržaj U i Th je u opsegu koncentracija koje odgovaraju nekontaminiranim zemljištima bez izrazitog antropogenog uticaja.
- Najveća količina U zabeležena je u rezidualnoj frakciji (preko 50%), dok je u prve dve frakcije udeo ovog elementa bio veoma mali (čak ispod 2%). Nezavisno od lokaliteta, Th je takođe bio najzastupljeniji u rezidualnoj frakciji ($> 96\%$ od ukupne količine detektovane u uzorcima). Ovo ukazuje da su U i Th prisutni u ispitivanom zemljištu slabo mobilni i teško dostupni biljkama i gljivama.
- Ukupan sadržaj REE određen u plodonosnim telima *M. procera* iznosio je 1,4 mg/kg suve materije u uzorcima sa Goča, odnosno 2,8 mg/kg suve materije u uzorcima iz okoline Trstenika. Sc i Y su bili prisutni u koncentraciji od $0,22 \pm 0,15$ mg/kg suve materije odnosno $0,13 \pm 0,16$ mg/kg suve materije. Ce je bio najzastupljeniji lantanoid u plodonosnim telima gljive koji se nalazio u koncentraciji od $0,86 \pm 0,64$ mg/kg suve materije, a pratili su ga La i Nd. S druge strane, Tb, Ho, Tm i Lu su bili najmanje zastupljeni. Svi lantanoidi su u većim koncentracijama bili zastupljeni u drškama nego u šeširima.

- Koncentracije U u plodonosnim telima *M. procera* nalazile su se u opsegu od 0,66 µg/kg do 28 µg/kg suve materije, dok je srednja vrednost koncentracije Th bila 117 ± 83 µg/kg suve materije. Sadržaj U u drškama bio je ispod 23,5 µg/kg a Th ispod 192 µg/kg suve materije.
- Potencijal *M. procera* da apsorbuje ispitivane elemente i akumulira ih u delovima plodonosnog tela je utvrđen na osnovu izračunatih biokoncentracionih faktora. Vrednosti BCF_{PT} za elemente retkih zemalja, U i Th ukazuju na odsustvo sposobnosti *M. procera* da ih akumulira u svojim plodonosnim telima. Visoke vrednosti BCF izračunate za biodostupne frakcije zemljišta ukazuju na moguću upotrebu *M. procera* u bioindikaciji kontaminacije zemljišta elementima retkih zemalja.
- Na osnovu vrednosti izračunatih translokacionih faktora, uočava se da je sadržaj elemenata viši u drškama nego u šesirima. Izuzev Sc, *M. procera* ne translocira ispitivane elemente iz drške do šesira.
- Analiza glavnih komponenti je potvrdila postojanje veze između sadržaja REE u zemljištu i drškama *M. procera*, kao i specifičnih mehanizama akumulacije ispitivanih elemenata u plodonosnim telima.

LITERATURA

Abollino, O.; Giacomino, A.; Malandrino, M.; Mentasti, E.; Aceto, M.; Barberis, R. (2006): Assessment of Metal Availability in a Contaminated Soil by Sequential Extraction. *Water Air Soil Pollution*, 173 (1 - 4), 315–338. DOI: 10.1007/s11270-005-9006-9.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2013) <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp150-c1-b.pdf>

Aide, M. T.; Aide, C. (2012): Rare Earth Elements: Their Importance in Understanding Soil Genesis. *International Scholarly Research Notices Soil Science*, 2012 (11), 1–11. DOI: 10.5402/2012/783876.

Ali, A.; Guo, D.; Mahar, A.; Wang, P.; Shen, F.; Li, R.; Zhang, Z. (2017): Mycoremediation of Potentially Toxic Trace Elements - a Biological Tool for Soil Cleanup: A Review. *Pedosphere*, 27 (2), 205–222. DOI: 10.1016/S1002-0160(17)60311-4.

Aloupi, M.; Koutrotsios, G.; Koulousaris, M.; Kalogeropoulos, N. (2012): Trace metal contents in wild edible mushrooms growing on serpentine and volcanic soils on the island of Lesbos, Greece. *Ecotoxicology and environmental safety*, 78, 184–194. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2011.11.018.

Ammann, A. A. (2007): Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. *Journal of mass spectrometry*, 42 (4), 419–427. DOI: 10.1002/jms.1206.

Anders, E.; Grevesse, N. (1989): Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53 (1), 197–214. DOI: 10.1016/0016-7037(89)90286-X.

Aruguete, D. M.; Aldstadt, J. H.; Mueller, G. M. (1998): Accumulation of several heavy metals and lanthanides in mushrooms (Agaricales) from the Chicago region. *Science of The Total Environment*, 224 (1 - 3), 43–56. DOI: 10.1016/S0048-9697(98)00319-2.

Atwood, D. A. (2012): *The rare earth elements. Fundamentals and applications*. Chichester, West Sussex: Wiley (EIBC books).

Aubert, D.; Probst, A.; Stille, P. (2004): Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France). *Applied Geochemistry*, 19 (6), 899–916. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2003.11.005.

Baeza, A.; Guillén, J. (2006): Influence of the soil bioavailability of radionuclides on the transfer of uranium and thorium to mushrooms. *Applied radiation and isotopes: including data, instrumentation and methods for use in agriculture, industry and medicine*, 64 (9), 1020–1026. DOI: 10.1016/j.apradiso.2006.04.003.

Bakircioglu, D.; Kurtulus, Y. B.; Ibar, H. (2011): Investigation of trace elements in agricultural soils by BCR sequential extraction method and its transfer to wheat plants. *Environmental monitoring and assessment*, 175 (1 - 4), 303–314. DOI: 10.1007/s10661-010-1513-5.

Balabanova, B.; Stafilov, T.; Šajn, R. (2015): Lithological distribution of rare earth elements in automorphic and alluvial soils in the Bregalnica river basin. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 34 (1), 201. DOI: 10.20450/MJCCE.2015.574

Balaram, V. (2019): Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 10 (4), 1285–1303. DOI: 10.1016/j.gsf.2018.12.005.

Barbieri, M.; Andrei, F.; Nigro, A.; Vitale, S.; Sappa, G. (2020): The relationship between the concentration of rare earth elements in landfill soil and their distribution in the parent material: A

case study from Cerreto, Roccasecca, Central Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, 213, 106492. DOI: 10.1016/j.gexplo.2020.106492.

Bau, M.; Schmidt, K.; Pack, A.; Bendel, V.; Kraemer, D. (2018): The European Shale: An improved data set for normalisation of rare earth element and yttrium concentrations in environmental and biological samples from Europe. *Applied Geochemistry*, 90, 142–149. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2018.01.008.

Baumann, N.; Arnold, T.; Haferburg, G. (2014): Uranium contents in plants and mushrooms grown on a uranium - contaminated site near Ronneburg in Eastern Thuringia/Germany. *Environmental science and pollution research international*, 21 (11), 6921–6929. DOI: 10.1007/s11356-013-1913-5.

Bellion, M.; Courbot, M.; Jacob, C.; Blaudez, D.; Chalot, M. (2006): Extracellular and cellular mechanisms sustaining metal tolerance in ectomycorrhizal fungi. *FEMS microbiology letters*, 254 (2), 173–181. DOI: 10.1111/j.1574-6968.2005.00044.x.

Blanco, P.; Tomé, F. Vera; Lozano, J. C. (2004): Sequential extraction for radionuclide fractionation in soil samples: a comparative study. *Applied radiation and isotopes : including data, instrumentation and methods for use in agriculture, industry and medicine*, 61 (2 - 3), 345–350. DOI: 10.1016/j.apradiso.2004.03.006.

Blaudez, D.; Botton, B.; Chalot, M. (2000): Cadmium uptake and subcellular compartmentation in the ectomycorrhizal fungus *Paxillus involutus*. *Microbiology (Reading, England)*, 146, 1109–1117. DOI: 10.1099/00221287-146-5-1109.

Borovička, J.; Řanda, Z. (2007): Distribution of iron, cobalt, zinc and selenium in macrofungi. *Mycological Progress*, 6 (4), 249–259. DOI: 10.1007/s11557-007-0544-y.

Borovička, J.; Randa, Z.; Jelínek, E.; Kotrba, P.; Dunn, C. E. (2007): Hyperaccumulation of silver by *Amanita strobiliformis* and related species of the section *Lepidella*. *Mycological research*, 111, 1339–1344. DOI: 10.1016/j.mycres.2007.08.015.

Borovička, J.; Kubrová, J.; Rohovec, J.; Randa, Z.; Dunn, C. E. (2011): Uranium, thorium and rare earth elements in macrofungi: what are the genuine concentrations? *Biometals: an international journal on the role of metal ions in biology, biochemistry, and medicine*, 24 (5), 837–845. DOI: 10.1007/s10534-011-9435-4.

Boyd, R. S. (2007): The defense hypothesis of elemental hyperaccumulation: status, challenges and new directions. *Plant and Soil*, 293 (1 - 2), 153–176. DOI: 10.1007/s11104-007-9240-6.

Brzezicha - Cirocka, J.; Mędyk, M.; Falandysz, J.; Szefer, P. (2016): Bio- and toxic elements in edible wild mushrooms from two regions of potentially different environmental conditions in eastern Poland. *Environmental science and pollution research international*, 23 (21), 21517–21522. DOI: 10.1007/s11356-016-7371-0.

Byrne, A. R.; Tušek - Žnidarič, M. (1983): Arsenic accumulation in the mushroom *Laccaria amethystina*. *Chemosphere*, 12 (7 - 8), 1113–1117. DOI: 10.1016/0045-6535(83)90265-5.

Čakmak, D.; Perovic, V.; Kresovic, M.; Jaramaz, D.; Mrvic, V.; Belanovic Simic, S.; Saljnikov, E.; Trivan, G. (2018): Spatial distribution of soil pollutants in urban green areas (a case study in Belgrade). *Journal of Geochemical Exploration*, 188, 308–317. DOI: 10.1016/j.gexplo.2018.02.001.

Cecchi, G.; Marescotti, P.; Di Piazza, S.; Zotti, M. (2017a): Native fungi as metal remediators: Silver myco - accumulation from metal contaminated waste - rock dumps (Libiola Mine, Italy). *Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes*, 52 (3), 191–195. DOI: 10.1080/03601234.2017.1261549.

Cecchi, G.; Roccotiello, E.; Di Piazza, S.; Riggi, A.; Mariotti, M. G.; Zotti, M. (2017b): Assessment of Ni accumulation capability by fungi for a possible approach to remove metals from soils and waters. *Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes*, 52 (3), 166–170. DOI: 10.1080/03601234.2017.1261539.

Charalampides, G.; Vatalis, K. I.; Apostoplos, B.; Ploutarch - Nikolas, B. (2015): Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. *Procedia Economics and Finance*, 24, 126–135. DOI: 10.1016/S2212-5671(15)00630-9.

Chatterjee, S.; Sarma, M. K.; Deb, U.; Steinhauser, G.; Walther, C.; Gupta, D. K. (2017): Mushrooms: from nutrition to mycoremediation. *Environmental science and pollution research international*, 24 (24), 19480–19493. DOI: 10.1007/s11356-017-9826-3.

Chen, Z. (2011): Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *Journal of Rare Earths*, 29 (1), 1–6. DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60401-2.

Chen, J.; Xiao, H.; Qi, T.; Chen, D.; Long, H.; Liu, S. (2015): Rare earths exposure and male infertility: the injury mechanism study of rare earths on male mice and human sperm. *Environmental science and pollution research international*, 22 (3), 2076–2086. DOI: 10.1007/s11356-014-3499-y.

Cocchi, L.; Vescovi, L.; Petrini, L. E.; Petrini, O. (2006): Heavy metals in edible mushrooms in Italy. *Food Chemistry*, 98 (2), 277–284. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.05.068.

Cocchi, L.; Kluza, K.; Zalewska, T.; Apanel, A.; Falandysz, J. (2017): Radioactive caesium (¹³⁴Cs and ¹³⁷Cs) in mushrooms of the genus *Boletus* from the Reggio Emilia in Italy and Pomerania in Poland. *Isotopes in environmental and health studies*, 53 (6), 620–627. DOI: 10.1080/10256016.2017.1337761.

Cotton, S. (1991): Lanthanides and actinides. London: Macmillan Education UK.

Damodaran Raj, D.; Mohan, B.; Vidya S. B. M. (2011): Mushrooms in the remediation of heavy metals from soil. *International Journal of Environmental Pollution Control & Management*, 3 (1), 89–101.

Darrah, T. H.; Prutsman - Pfeiffer, J. J.; Poreda, R. J.; Ellen C., M.; Hauschka, P. V.; Hannigan, R. E. (2009): Incorporation of excess gadolinium into human bone from medical contrast agents. *Metallomics: integrated biometal science*, 1 (6), 479–488. DOI: 10.1039/b905145g.

Davidson, C. M.; Duncan, A. L.; Littlejohn, D.; Ure, A. M.; Garden, L. M. (1998): A critical evaluation of the three - stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially - contaminated land. *Analytica Chimica Acta*, 363 (1), 45–55. DOI: 10.1016/S0003 - 2670(98)00057 - 9.

Demirbaş, A. (2000): Accumulation of heavy metals in some edible mushrooms from Turkey. *Food Chemistry*, 68 (4), 415–419. DOI: 10.1016/S0308-8146(99)00210-1.

Demirbaş, A. (2001): Concentrations of 21 metals in 18 species of mushrooms growing in the East Black Sea region. *Food Chemistry*, 75 (4), 453–457. DOI: 10.1016/S0308-8146(01)00236-9.

Dimitrijevic, M. V.; Mitic, V. D.; Cvetkovic, J. S.; Stankov Jovanovic, V. P.; Mutic, J. J.; Nikolic Mandic, S. D. (2016): Update on element content profiles in eleven wild edible mushrooms from family Boletaceae. *European Food Research and Technology*, 242 (1), 1–10. DOI: 10.1007/s00217-015-2512-0.

Dushyantha, N.; Batapola, N.; Ilankoon, I.M.S.K.; Rohitha, S.; Premasiri, R.; Abeyasinghe, B.; Ratnayake, N.; Dissanayake, K. (2020): The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. *Ore Geology Reviews*, 122, 103521. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103521.

Ergün, I.; Keven, K.; Uruç, I.; Ekmekçi, Y.; Canbakan, B.; Erden, I.; Karatan, O. (2006): The safety of gadolinium in patients with stage 3 and 4 renal failure. *Nephrology, dialysis, transplantation : official publication of the European Dialysis and Transplant Association - European Renal Association*, 21 (3), 697–700. DOI: 10.1093/ndt/gfi304.

Falandysz, J.; Szymczyk, K.; Ichihashi, H.; Bielawski, L.; Gučia, M.; Frankowska, A.; Yamasaki, S. (2001): ICP/MS and ICP/AES elemental analysis (38 elements) of edible wild mushrooms growing in Poland. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 18 (6), 503–513. DOI: 10.1080/02652030010027624.

Falandysz, J.; Kunito, T.; Kubota, R.; Lipka, K.; Mazur, A.; Falandysz, Justyna J.; Tanabe, S. (2007): Selected elements in fly agaric *Amanita muscaria*. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 42 (11), 1615–1623. DOI: 10.1080/10934520701517853.

Falandysz, J. (2008): Selenium in edible mushrooms. *Journal of environmental science and health. Part C, Environmental carcinogenesis & ecotoxicology reviews*, 26 (3), 256–299. DOI: 10.1080/10590500802350086.

Falandysz, J.; Gučia, M. (2008): Bioconcentration factors of mercury by Parasol Mushroom (*Macrolepiota procera*). *Environmental geochemistry and health*, 30 (2), 121–125. DOI: 10.1007/s10653-008-9133-5.

Falandysz, J.; Kunito, T.; Kubota, R.; Gučia, M.; Mazur, A.; Falandysz, J. J.; Tanabe, S. (2008): Some mineral constituents of Parasol Mushroom (*Macrolepiota procera*). *Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes*, 43 (2), 187–192. DOI: 10.1080/03601230701795247.

Falandysz, J.; Nnorom, I. C.; Jarzyńska, G.; Romińska, D.; Damps, K. (2012): Mercury bio-concentration by Puffballs (*Lycoperdon perlatum*) and evaluation of dietary intake risks. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 89 (4), 759–763. DOI: 10.1007/s00128-012-0788-3.

Falandysz, J.; Borovička, J. (2013): Macro and trace mineral constituents and radionuclides in mushrooms: health benefits and risks. *Applied microbiology and biotechnology*, 97 (2), 477–501. DOI: 10.1007/s00253-012-4552-8

Falandysz, J.; Zalewska, T., Krasińska, G., Apanel, A., Wang, Y., Pankavec, S. (2015): Evaluation of the radioactive contamination in fungi genus *Boletus* in the region of Europe and Yunnan Province in China. *Applied microbiology and biotechnology*, 99 (19), 8217–8224. DOI: 10.1007/s00253-015-6668-0

Falandysz, J.; Rizal, L. M. (2016): Arsenic and its compounds in mushrooms: A review. *Journal of environmental science and health. Part C, Environmental carcinogenesis & ecotoxicology reviews*, 34 (4), 217–232. DOI: 10.1080/10590501.2016.1235935.

Falandysz, J., Zalewska, T., Apanel, A., Drewnowska, M., Kluza, K. (2016): Evaluation of the activity concentrations of (137)Cs and (40)K in some Chanterelle mushrooms from Poland and China. *Environmental science and pollution research international*, 23 (19), 20039–20048. DOI: 10.1007/s11356-016-7205-0.

Falandysz, J.; Sapkota, A.; Dryżałowska, A.; Mędyk, M.; Feng, X. (2017a): Analysis of some metallic elements and metalloids composition and relationships in parasol mushroom *Macrolepiota procera*. *Environmental science and pollution research international*, 24 (18), 15528–15537. DOI: 10.1007/s11356-017-9136-9.

Falandysz, J.; Sapkota, A.; Mędyk, M.; Feng, X. (2017b): Rare earth elements in parasol mushroom *Macrolepiota procera*. *Food chemistry*, 221, 24–28. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.10.047.

Fiket, Ž.; Medunić, G.; Furdek Turk, M.; Ivanić, M.; Kniewald, G. (2017): Influence of soil characteristics on rare earth fingerprints in mosses and mushrooms: Example of a pristine temperate rainforest (Slavonia, Croatia). *Chemosphere*, 179, 92–100. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.03.089.

Gadd, G. M. (2007): Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation. *Mycological research*, 111, 3–49. DOI: 10.1016/j.mycres.2006.12.001.

Gadd, G. M.; Fomina, M. (2011): Uranium and Fungi. *Geomicrobiology Journal*, 28 (5 - 6), 471–482. DOI: 10.1080/01490451.2010.508019.

Gadd, G. M. (2017): The Geomycology of Elemental Cycling and Transformations in the Environment. *Microbiology spectrum*, 5 (1). DOI: 10.1128/microbiolspec.FUNK-0010-2016

García, M. A.; Alonso, J.; Melgar, M. J. (2009): Lead in edible mushrooms: levels and bioaccumulation factors. *Journal of hazardous materials*, 167 (1 - 3), 777–783. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.058.

Gavrilescu, M.; Pavel, L. V.; Cretescu, I. (2009): Characterization and remediation of soils contaminated with uranium. *Journal of hazardous materials*, 163 (2 - 3), 475–510. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.103.

Gemperline, P. (2006): *Practical guide to chemometrics*. Boca Raton, CRC; London, Taylor & Francis.

Gleyzes, C.; Tellier, S.; Astruc, M. (2002): Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21 (6 - 7), 451–467. DOI: 10.1016/S0165-9936(02)00603-9.

Govindaraju, K. (1994): 1994 Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 18, 1–158. DOI: 10.1046/j.1365-2494.1998.53202081.x-ii

Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. (1997): *Chemistry of the elements*. Oxford, Boston, Butterworth - Heinemann.

Gucia, M.; Jarzyńska, G.; Kojta, A. K.; Falandysz, J. (2012a): Temporal variability in 20 chemical elements content of Parasol Mushroom (*Macrolepiota procera*) collected from two sites over a few years. *Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes*, 47 (2), 81–88. DOI: 10.1080/03601234.2012.611433.

Gucia, M.; Jarzyńska, G.; Rafał, E.; Roszak, M.; Kojta, A. K.; Osiej, I.; Falandysz, J. (2012b): Multivariate analysis of mineral constituents of edible Parasol Mushroom (*Macrolepiota procera*) and soils beneath fruiting bodies collected from Northern Poland. *Environmental science and pollution research international*, 19 (2), 416–431. DOI: 10.1007/s11356-011-0574-5.

Guillén, J.; Baeza, A. (2014): Radioactivity in mushrooms: a health hazard? *Food chemistry*, 154, 14–25. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.12.083.

Gupta, A. K.; Sinha, S. (2007): Assessment of single extraction methods for the prediction of bioavailability of metals to *Brassica juncea* L. Czern. (var. Vaibhav) grown on tannery waste contaminated soil. *Journal of hazardous materials*, 149 (1), 144–150. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.03.062.

Gwenzi, W.; Mangori, L.; Danha, C.; Chaukura, N.; Dunjana, N.; Sanganyado, E. (2018): Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high - technology rare earth elements as emerging contaminants. *The Science of the total environment*, 636, 299–313. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.235.

Harmsen, K.; Haan, F.A.M. (1980): Occurance and behaviour of uranium and thorium in soil and water. *NJAS Wageningen Journal of Life Sciences*, 28 (1), 40–62. DOI: 10.18174/njas.v28i1.17043.

Health Physic Society (HPS) (2018) https://hps.org/documents/uranium_fact_sheet.pdf

Hooda, P. S. (2010): Trace elements in soils. Oxford: Wiley Blackwell.

Hopke, P. K. (2003): The evolution of chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, 500 (1 - 2), 365–377. DOI: 10.1016/S0003-2670(03)00944-9.

Horovitz, C. T.; Gschneidner K. A.; Melson, G. A.; Youngblood, D. H.; Schock, H. H. (1975): Scandium. Its occurrence, chemistry, physics, metallurgy, biology and technology. London, Academic Press. DOI: 10.1016/B978-0-12-355850-3.50005-8.

Horovitz, C. T. (1999): Biochemistry of Scandium and Yttrium, Part 1: Physical and Chemical Fundamentals. Boston, Springer US.

Hu, Z.; Haneklaus, S.; Sparovek, G.; Schnug, E. (2006): Rare Earth Elements in Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37 (9 - 10), 1381–1420. DOI: 10.1080/00103620600628680.

Isildak, Ö.; Turkecul, I.; Elmastas, M.; Tuzen, M. (2004): Analysis of heavy metals in some wild - grown edible mushrooms from the middle black sea region, Turkey. *Food chemistry*, 86 (4), 547–552. DOI: 10.1016/j.foodchem.2003.09.007.

Jarzyńska, G.; Gucia, M.; Kojta, A. K.; Rezulak, K.; Falandysz, J. (2011): Profile of trace elements in Parasol Mushroom (*Macrolepiota procera*) from Tucholskie Forest. *Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes*, 46 (8), 741–751. DOI: 10.1080/03601234.2011.603986.

Jelenković, R. (1991). Uranium mineralization in the Šumadija metallogenic district (Serbia, Yugoslavia): Genetic and morphostructural types. University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Mineral Exploration Department, Special Publ. 2, 181

Jenkins, W.; Perone, P.; Walker, K.; Bhagavathula, N.; Aslam, M. N.; DaSilva, M.; Dame, M. K.; Varani, J. (2011): Fibroblast response to lanthanoid metal ion stimulation: potential contribution to fibrotic tissue injury. *Biological trace element research* 144 (1 - 3), 621–635. DOI: 10.1007/s12011 - 011 - 9041 - x.

Jeske, A.; Gworek, B. (2013): Distribution and mobility of scandium and yttrium in selected types of soils in Poland. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 25 (3), 216–222. DOI: 10.3184/095422913X13785465993582.

Johannesson, K. H.; Hawkins, D. L.; Cortés, A. (2006): Do Archean chemical sediments record ancient seawater rare earth element patterns? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 (4), 871–890. DOI: 10.1016/j.gca.2005.10.013

Jordens, A.; Cheng, Y. P.; Waters, K. E. (2013): A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering*, 41, 97–114. DOI: 10.1016/j.mineng.2012.10.017.

Jorhem, L.; Sundström, B. (1995): Levels of some trace elements in edible fungi. *Zeitschrift fur Lebensmittel - Untersuchung und - Forschung*, 201 (4), 311–316. DOI: 10.1007/BF01192723.

Kabata-Pendias, A.; Mukherjee, A. B. (2007): Trace elements from soil to human. Berlin, London, Springer.

Kabata-Pendias, A. (2010): Trace elements in soils and plants. Boca Raton, London, CRC Press.

Kalač, P.; Svoboda, L. (2000): A review of trace element concentrations in edible mushrooms. *Food Chemistry*, 69 (3), 273–281. DOI: 10.1016/S0308 - 8146(99)00264 - 2

Kalač, P. (2009): Chemical composition and nutritional value of European species of wild growing mushrooms: A review. *Food Chemistry*, 113 (1), 9–16. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.07.077

Kalač, P. (2010): Trace element contents in European species of wild growing edible mushrooms: A review for the period 2000–2009. *Food Chemistry*, 122 (1), 2–15. DOI: 10.1016/j.foodchem.2010.02.045.

Kalač, P. (2013): A review of chemical composition and nutritional value of wild - growing and cultivated mushrooms. *Journal of the science of food and agriculture*, 93 (2), 209–218. DOI: 10.1002/jsfa.5960.

Khan, A. M.; Bakar, N. K A.; Bakar, A. F. A.; Ashraf, M. A. (2017): Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: a review. *Environmental science and pollution research international*, 24 (29), 22764–22789. DOI: 10.1007/s11356-016-7427-1.

Khorasanipour, M.; Rashidi, S. (2020): Geochemical fractionation pattern and environmental behaviour of rare earth elements (REEs) in mine wastes and mining contaminated sediments; Sarcheshmeh mine, SE of Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 210, 106450. DOI: 10.1016/j.gexplo.2019.106450.

Kojta, A.; Gucia, M.; Krasieńska, G.; Saba, M.; Nnorom, I. C.; Falandysz, J. (2016): Mineral Constituents of Edible Field Parasol (*Macrolepiota procera*) Mushrooms and the Underlying Substrate from Upland Regions of Poland: Bioconcentration Potential, Intake Benefits, and Toxicological Risk. *Polish Journal of Environmental Studies*, 25 (6), 2445–2460. DOI: 10.15244/pjoes/62997.

Kosanić, M.; Ranković, B.; Rančić, A.; Stanojković, T. (2016): Evaluation of metal concentration and antioxidant, antimicrobial, and anticancer potentials of two edible mushrooms *Lactarius deliciosus* and *Macrolepiota procera*. *Journal of food and drug analysis*, 24 (3), 477–484. DOI: 10.1016/j.jfda.2016.01.008.

Kubová, J.; Matús, P.; Bujdos, M.; Hagarová, I.; Medved', J. (2008): Utilization of optimized BCR three - step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil - plant metal transfer predictions in contaminated lands. *Talanta*, 75 (4), 1110–1122. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.01.002.

Kubrová, J.; Zígová, A.; Randa, Z.; Rohovec, J.; Gryndler, M.; Krausová, I. et al. (2014): On the possible role of macrofungi in the biogeochemical fate of uranium in polluted forest soils. *Journal of hazardous materials*, 280, 79–88. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.07.050.

Kuřdo, E.; Jarzyńska, G.; Gucia, M.; Falandysz, J. (2014): Mineral constituents of edible parasol mushroom *Macrolepiota procera* (Scop. ex Fr.) Sing and soils beneath its fruiting bodies collected from a rural forest area. *Chemical Papers*, 68 (4), p. 735. DOI: 10.2478/s11696-013-0477-7.

Kulshreshtha, S.; Mathur, N.; Bhatnagar, P.; Jain, B. L. (2010): Bioremediation of industrial waste through mushroom cultivation. *Journal of environmental biology*, 31 (4), 441–444.

Kulshreshtha, S.; Mathur, N.; Bhatnagar, P.; Kulshreshtha, S. (2013): Cultivation of *Pleurotus citrinopileatus* on handmade paper and cardboard industrial wastes. *Industrial Crops and Products*, 41, 340–346. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.04.053.

Kulshreshtha, S.; Mathur, N.; Bhatnagar, P. (2014): Mushroom as a product and their role in mycoremediation. *AMB Express*, 4, 29. DOI: 10.1186/s13568-014-0029-8.

Larsen, E. H.; Hansen, M.; Gossler, W. (1998): Speciation and health risk considerations of arsenic in the edible mushroom *Laccaria amethystina* collected from contaminated and uncontaminated locations. *Applied Organometallic Chemistry*, 12 (4), 285–291. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0739(199804)12:4<285::AID-AOC706>3.0.CO;2-%23.

Li, F.; Shan, X.; Zhang, T.; Zhang, S. (1998): Evaluation of plant availability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Environmental Pollution*, 102 (2 - 3), 269–277. DOI: 10.1016/S0269-7491(98)00063-3.

Li, Y., Yu, H., Zheng, S., Miao, Y., Yin, S., Li, P., Bian, Y. (2016): Direct Quantification of Rare Earth Elements Concentrations in Urine of Workers Manufacturing Cerium, Lanthanum Oxide Ultrafine and Nanoparticles by a Developed and Validated ICP-MS. *International journal of environmental research and public health*, 13 (3), 350. DOI: 10.3390/ijerph13030350

Lide, D. R. (2003): *CRC handbook of chemistry and physics. A ready - reference book of chemical and physical data.* London: CRC.

Lipka, K.; Falandysz, J. (2017): Accumulation of metallic elements by *Amanita muscaria* from rural lowland and industrial upland regions. *Journal of environmental science and health. Part B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes*, 52 (3), 184–190. DOI: 10.1080/03601234.2017.1261547.

Lipka, K.; Saba, M.; Falandysz, J. (2018): Preferential accumulation of inorganic elements in *Amanita muscaria* from North - eastern Poland. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 53 (11), 968–974. DOI: 10.1080/10934529.2018.1470805.

Marckmann, P.; Skov, L.; Rossen, K.; Heaf, J. G.; Thomsen, H. S. (2007): Case - control study of gadodiamide - related nephrogenic systemic fibrosis. *Nephrology, dialysis, transplantation: official publication of the European Dialysis and Transplant Association - European Renal Association*, 22 (11), 3174–3178. DOI: 10.1093/ndt/gfm261.

Marin, B.; Valladon, M.; Polve, M.; Monaco, A. (1997): Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma - mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 342 (2 - 3), 91–112. DOI: 10.1016/S0003 - 2670(96)00580 - 6.

Melgar, M. J.; Alonso, J.; García, M. A. (2014): Total contents of arsenic and associated health risks in edible mushrooms, mushroom supplements and growth substrates from Galicia (NW Spain). *Food and chemical toxicology: an international journal published for the British Industrial Biological Research Association*, 73, 44–50. DOI: 10.1016/j.fct.2014.08.003.

Migaszewski, Z. M.; Gałuszka, A. (2015): The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45 (5), 429–471. DOI: 10.1080/10643389.2013.866622.

Mihajlovic, J.; Stärk, H.; Rinklebe, J. (2014): Geochemical fractions of rare earth elements in two floodplain soil profiles at the Wupper River, Germany. *Geoderma*, 228 - 229, 160–172. DOI: 10.1016/j.geoderma.2013.12.009.

Mihajlovic, J.; Rinklebe, J. (2018): Rare earth elements in German soils - A review. *Chemosphere*, 205, 514–523. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.059.

Mihajlovic, J.; Bauriegel, A.; Stärk, H.; Roßkopf, N.; Zeitz, J.; Milbert, G.; Rinklebe, J. (2019): Rare earth elements in soil profiles of various ecosystems across Germany. *Applied Geochemistry*, 102, 197–217. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.02.002

Mleczek, M.; Niedzielski, P.; Kalač, P.; Siwulski, M.; Rzymiski, P.; Gąsecka, M. (2016): Levels of platinum group elements and rare - earth elements in wild mushroom species growing in

Poland. Food additives & contaminants. Part A, Chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment, 33 (1), 86–94. DOI: 10.1080/19440049.2015.1114684.

Morss, L. R.; Edelman, N. M.; Fuger, J.; Joseph J. K. (2006): The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements, London: Springer

Mourier, B.; Poulenard, J.; Chauvel, C.; Faivre, P.; Carcaillet, C. (2008): Distinguishing subalpine soil types using extractible Al and Fe fractions and REE geochemistry. Geoderma, 145 (1 - 2), 107–120. DOI: 10.1016/j.geoderma.2008.03.00

Mrvić, V.; Antonović, G.; Čakmak, D.; Perović, V.; Maksimović, S.; Saljnikov, E.; Nikoloski, M. (2013) Pedological and pedogeochemical map of Serbia. The 1st international congress on soil science. XIII National Congress in soil science, September 23rd–26th, Belgrade, Serbia. UDC:93–105

Nance, W.B; Taylor, S.R (1976): Rare earth element patterns and crustal evolution—I. Australian post - Archean sedimentary rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta, 40 (12), 1539–1551. DOI: 10.1016/0016-7037(76)90093-4.

Négre, P.; Ladenberger, A.; Reimann, C.; Birke, M.; Sadeghi, M. (2018): Distribution of Rb, Ga and Cs in agricultural land soils at European continental scale (GEMAS): Implications for weathering conditions and provenance. Chemical Geology, 479, 188–203. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2018.01.009.

Niedzielski, P.; Mleczek, M.; Budka, A.; Rzymiski, P.; Siwulski, M.; Jasińska, A. Gasecka, M.; Budzinska S. (2017): A screening study of elemental composition in 12 marketable mushroom species accessible in Poland. European Food Research and Technology, 243 (10), 1759–1771. DOI: 10.1007/s00217-017-2881-7.

Nikkarinen, M.; Mertanen, E. (2004): Impact of geological origin on trace element composition of edible mushrooms. Journal of Food Composition and Analysis, 17 (3 - 4), 301–310. DOI: 10.1016/j.jfca.2004.03.013

Ouzouni, P.; Riganakos, K. (2007): Nutritional value and metal content profile of Greek wild edible fungi. Acta Alimentaria, 36 (1), 99–110. DOI: 10.1556/AAlim.36.2007.1.11.

Pagano, G. (2016): Rare earth elements in human and environmental health. At the crossroads between toxicity and safety / Giovanni Pagano. Singapore: Pan Stanford Publishing.

Pang, X.; Li, D.; Peng, A. (2001): Application of rare - earth elements in the agriculture of china and its environmental behavior in soil. Journal of Soils and Sediments, 1 (2), 124–129. DOI: 10.1007/BF02987718.

Panichev, A. M. (2015): Rare Earth Elements: Review of Medical and Biological Properties and Their Abundance in the Rock Materials and Mineralized Spring Waters in the Context of Animal and Human Geophagia Reasons Evaluation. Achievements in the Life Sciences, 9 (2), 95–103. DOI: 10.1016/j.als.2015.12.001.

Pérez - Moreno, S. M.; Gázquez, M. J.; Pérez - López, R.; Bolivar, J. P. (2018): Validation of the BCR sequential extraction procedure for natural radionuclides. Chemosphere, 198, 397–408. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.108.

Petkovšek, S. A. S.; Pokorny, B. (2013): Lead and cadmium in mushrooms from the vicinity of two large emission sources in Slovenia. The Science of the total environment, 443, 944–954. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.11.007.

Petrović, B., Mitrović, R. (1991). Radijaciona higijena u biotehnologiji. Naučna knjiga: Beograd.

Poędniok, J. (2008): Speciation of scandium and gallium in soil. *Chemosphere*, 73 (4), 572–579. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.012.

Porru, S.; Placidi, D.; Quarta, C.; Sabbioni, E.; Pietra, R.; Fortaner, S. (2001): The potencial role of rare earths in the pathogenesis of interstitial lung disease: a case report of movie projectionist as investigated by neutron activation analysis. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 14 (4), 232–236. DOI: 10.1016/S0946-672X(01)80008-0.

Prakash, V. (2017): Mycoremediation of Environmental Pollutants. *International Journal of ChemTech Research*, 10 (3), 149–155.

Ramos, S. J.; Dinali, G. S.; Oliveira, C.; Martins, G. C.; Moreira, C. G.; Siqueira, J. O.; Guilherme, L. R. G. (2016): Rare Earth Elements in the Soil Environment. *Current Pollution Reports*, 2 (1), 28–50. DOI: 10.1007/s40726-016-0026-4.

Řanda, Z.; Kučera, J. (2004): Trace elements in higher fungi (mushrooms) determined by activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 259 (1), 99–107. DOI: 10.1023/B:JRNC.0000015813.27926.32.

Řanda, Z.; Soukal, L.; Mizera, J. (2005): Possibilities of the short - term thermal and epithermal neutron activation for analysis of macromycetes (mushrooms). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 264 (1), 67–76. DOI: 10.1007/s10967-005-0676-y.

Rao, C. R. M.; Sahuquillo, A.; Lopez - Sanchez, J. F. (2010): Comparison of single and sequential extraction procedures for the study of rare earth elements remobilisation in different types of soils. *Analytica Chimica Acta*, 662 (2), 128–136. DOI: 10.1016/j.aca.2010.01.006.

Rauret, G.; López - Sánchez, J. F.; Sahuquillo, A.; Barahona, E.; Lachica, M.; Ure, A. M. et al. (2000): Application of a modified BCR sequential extraction (three - step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three - year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of environmental monitoring*, 2 (3), 228–233. DOI: 10.1039/B001496F.

Raut, Narendra M.; Huang, Li - Shing; Lin, King - Chuen; Aggarwal, Suresh K. (2005): Uncertainty propagation through correction methodology for the determination of rare earth elements by quadrupole based inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 530 (1), 91–103. DOI: 10.1016/j.aca.2004.08.067.

Sahoo, S.; Fujimoto, K.; Celikovic, I.; Ujic, P.; Zunic, Z. (2004): Distribution of uranium, thorium, and isotopic composition of uranium in soil samples of south Serbia: Evidence of depleted uranium. *Nuclear Technology & Radiation Protection*, 19 (1), 26–30. DOI: 10.2298/NTRP0401026S.

Santos - Francés, F.; Gil Pacheco, E.; Martínez - Graña, A.; Alonso Rojo, P.; Ávila Zarza, C.; García Sánchez, A. (2018): Concentration of uranium in the soils of the west of Spain. *Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)*, 236, 1–11. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.01.038.

Sasmaz, A.; Yaman, M. (2008): Determination of Uranium and Thorium in Soil and Plant Parts around Abandoned Lead–Zinc–Copper Mining Area. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 39 (17 - 18), 2568–2583. DOI: 10.1080/00103620802358599.

Selvakumar, R.; Ramadoss, G.; Mridula, P. M.; Rajendran, K.; Thavamani, P.; Ravi, N.; Megharaj, M. (2018): Challenges and complexities in remediation of uranium contaminated soils: A review. *Journal of environmental radioactivity*, 192, 592–603. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2018.02.018.

Sheppard, S. C.; Evenden, W. G. (1988): Critical compilation and review of plant/soil concentration ratios for uranium, thorium and lead. *Journal of environmental radioactivity*, 8 (3), 255–285. DOI: 10.1016/0265-931X(88)90051-3.

Sheppard, S. C.; Sheppard, M. I.; Ilin, M.; Thompson, P. (2005): Soil - to - plant transfers of uranium series radionuclides in natural and contaminated settings. *Radioprotection*, 40, 253-259. DOI: 10.1051/radiopro:2005s1-039.

Shtangeeva, I.; Ayrault, S. (2004): Phytoextraction of Thorium from Soil and Water Media. *Water, Air, & Soil Pollution* 154 (1 - 4), 19–35. DOI: 10.1023/B:WATE.0000022927.15629.04.

Shtangeeva, I.; Ayrault, S.; Jain, J. (2004): Scandium bioaccumulation and its effect on uptake of macro - and trace elements during initial phases of plant growth. *Soil Science and Plant Nutrition* 50 (6), 877–883. DOI: 10.1080/00380768.2004.10408549

Singer, R. (1948): New and interesting species of Basidiomycetes. II. In *Papers of the Michigan Academy of Sciences*, 32, 103–150.

Siwulski, M.; Budka, A.; Rzymyski, P.; Mleczek, P.; Budzyńska, S.; Gąsecka, M.; Szostek, M.; Kalač, P.; Kuczynska-Kippen, N.; Niedzielski, P.; Golinskij, P.; Magdziak, Z.; Kaniuczak, J.; Mleczek, M. (2020): Multiannual monitoring (1974 - 2019) of rare earth elements in wild growing edible mushroom species in Polish forests. *Chemosphere*, 257, 127173. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127173.

Slekovec, M.; Irgolic, K. J. (1996): Uptake of arsenic by mushrooms from soil. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 8 (3 - 4), 67–73. DOI: 10.1080/09542299.1996.11083271.

Stegen, K. S. (2015): Heavy rare earths, permanent magnets, and renewable energies: An imminent crisis. *Energy Policy*, 79, 1–8. DOI: 10.1016/j.enpol.2014.12.015.

Squadrone, S.; Brizio, P.; Stella, C.; Mantia, M.; Battuello, M.; Nurra, N.; Sartor, R. M.; Orusa, R.; Robetto, S.; Brusa, F.; Mogliotti, P.; Garrone, A.; Abete, M. C. (2019): Rare earth elements in marine and terrestrial matrices of Northwestern Italy: Implications for food safety and human health. *The Science of the total environment*, 660, 1383–1391. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.112.

Stajić M. 2015. Nutritivna svojstva i medicinski potencijal makromiceta. Univerzitet u Beogradu Biološki fakultet, Beograd

Stefanović, V.; Trifković, J.; Djurdjić, S.; Vukojević, V.; Tešić, Ž.; Mutić, J. (2016a): Study of silver, selenium and arsenic concentration in wild edible mushroom *Macrolepiota procera*, health benefit and risk. *Environmental science and pollution research international*, 23 (21), 22084–22098. DOI: 10.1007/s11356-016-7450-2.

Stefanović, V.; Trifković, J.; Mutić, J.; Tešić, Ž. (2016b): Metal accumulation capacity of parasol mushroom (*Macrolepiota procera*) from Rasina region (Serbia). *Environmental science and pollution research international*, 23 (13), 13178–13190. DOI: 10.1007/s11356-016-6486-7.

Stijve, T.; Andrey, D.; Lacchini, G - F.; Goessler, W. (2001): Simultaneous uptake of rare earth elements, aluminium, iron, and calcium by various macromycetes. *Australasian Mycologist*, 20, 92–98

Stojanović, M.; Mrdakovic Popic, J.; Stevanovic, D.; Martinovic, L. J. (2006): Phosphorus fertilizers as a source of uranium in Serbian soils. *Agronomy for Sustainable Development*, 26 (3), 179–183. DOI: 10.1051/agro:2006014.

Stojanović, M.; Stevanović, D.; Milojković, J.; Mihajlović, M. L.; Lopičić, Z.; Šoštarić, T. (2012): Influence of Soil Type and Physical–Chemical Properties on Uranium Sorption and Bioavailability. *Water Air Soil Pollut*, 223 (1), 135–144. DOI: 10.1007/s11270-011-0845-2.

Subbarao, E. C.; Wallace, W. E. (1980): Science and technology of rare earth materials. [proceedings of the Indo - U.S. Conference on Science and Technology held at Cochin, India, on March 3 - 8, 1980] /edited by E.C. Subbarao, W.E. Wallace. New York, London: Academic Press.

Svoboda, L.; Chrastný, V. (2008): Levels of eight trace elements in edible mushrooms from a rural area. *Food additives & contaminants. Part A, Chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment*, 25 (1), 51–58. DOI: 10.1080/02652030701458519.

Szubstarska, J.; Jarzyńska, G.; Falandysz, J. (2012): Trace elements in Variegated Bolete (*Suillus variegatus*) fungi. *Chemical Papers*, 66 (11), 1359. DOI: 10.2478/s11696-012-0216-5.

Širić, I.; Humar, M.; Kasap, A.; Kos, I.; Mioč, B.; Pohleven, F. (2016): Heavy metal bioaccumulation by wild edible saprophytic and ectomycorrhizal mushrooms. *Environmental science and pollution research international*, 23 (18), 18239–18252. DOI: 10.1007/s11356-016-7027-0.

Šmuc, N. R.; Dolenc, T.; Serafimovski, T.; Dolenc, M.; Vrhovnik, P. (2012): Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of Kočani Field, Republic of Macedonia. *Geoderma*, 183 - 184, 1–11. DOI: 10.1016/j.geoderma.2012.03.009.

Tack, F. M. G.; Verloo, M. G. (1995): Chemical Speciation and Fractionation in Soil and Sediment Heavy Metal Analysis: A Review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 59 (2 - 4), 225–238. DOI: 10.1080/03067319508041330.

Takeda, A.; Tsukada, H.; Nanzyo, M.; Takaku, Y.; Uemura, T.; Hisamatsu, S.; Inaba, J. (2005): Effect of Long - term Fertilizer Application on the Concentration and Solubility of Major and Trace Elements in a Cultivated Andisol. *Soil Science and Plant Nutrition*, 51 (2), 251–260. DOI: 10.1111/j.1747-0765.2005.tb00029.x.

Tang, S.; Zheng, C.; Chen, M.; Du, W.; Xu, X. (2020): Geobiochemistry characteristics of rare earth elements in soil and ground water: a case study in Baotou, China. *Scientific reports* 10 (1), 11740. DOI: 10.1038/s41598 - 020 - 68661 - 4.

Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51 (7), 844–851. DOI: 10.1021/ac50043a017.

Thomas, R. (2013): *Practical guide to ICP - MS. A tutorial for beginners / Robert Thomas*. Boca Raton, FL: CRC Press (Practical spectroscopy, a series, 38).

Tyler, G. (2004): Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant Soil*, 267 (1 - 2), 191–206. DOI: 10.1007/s11104 - 005 - 4888 - 2.

United States Environmental Protection Agency (US EPA) <https://semispub.epa.gov/work/HQ/175255.pdf>

Ure, A. M.; Quevauviller, Ph.; Muntau, H.; Griepink, B. (1993): Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. In *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51 (1 - 4), 135–151. DOI: 10.1080/03067319308027619

Ure, A. M. (1996): Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *Science of The Total Environment*, 178 (1 - 3), 3–10. DOI: 10.1016/0048 - 9697(95)04791 - 3.

Van Gosen, B. S.; Verplanck, P. L.; Long, K. R.; Gambogi, J.; Seal II, R. R. (2014): *The rare - earth elements: Vital to modern technologies and lifestyles. With assistance of U.S. Geological Survey*. Reston, VA (Fact Sheet, 2014 - 3078). <http://pubs.er.usgs.gov/publication/fs20143078>.

Vetter, J.; Berta, E. (1997): Mercury content of some wild edible mushrooms. *Lebensm Unters Forsch A* 205, 316–320.

Vetter, J. (2004): Arsenic content of some edible mushroom species. *European Food Research and Technology*, 219 (1), 71–74. DOI: 10.1007/s00217-004-0905-6.

Vodyanitskii, Y. N.; Goryachkin, S. V.; Savichev, A. T. (2011): Distribution of rare - earth (Y, La, Ce) and other heavy metals in the profiles of the podzolic soil group. *Eurasian Soil Science*, 44 (5), 500–509. DOI: 10.1134/S1064229311030173

Voncken, J.H.L. (2016): *The Rare Earth Elements*. Cham: Springer International Publishing.

Vukojević, V.; Đurđić, S.; Mutić, J. (2019a): Accumulation of U, Th, Pb, V, Rb, and Ag in wild mushrooms *Macrolepiota procera* (Scop.) Singer from Goč, Serbia. *Environmental science and pollution research international*, 26 (13), 13147–13158. DOI: 10.1007/s11356-019-04723-z.

Vukojević, V.; Đurđić, S.; Stefanović, V.; Trifković, J.; Čakmak, D.; Perović, V.; Mutić, J. (2019b): Scandium, yttrium, and lanthanide contents in soil from Serbia and their accumulation in the mushroom *Macrolepiota procera* (Scop.) Singer. *Environmental science and pollution research international*, 26 (6), 5422–5434. DOI: 10.1007/s11356-018-3982-y.

Wang, Z.; Shan, X.; Zhang, S. (2001): Comparison of speciation and bioavailability of rare earth elements between wet rhizosphere soil and air - dried bulk soil. *Analytica Chimica Acta*, 441 (1), 147–156. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01093-5.

Ware, G. W. (1996): *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. New York, NY: Springer New York (146).

Wasser, S. P. (2011): Current findings, future trends, and unsolved problems in studies of medicinal mushrooms. *Applied microbiology and biotechnology*, 89 (5), 1323–1332. DOI: 10.1007/s00253-010-3067-4.

Wen, B.; Yuan, D.; Shan, X.; Li, F.; Zhang, S. (2001): The influence of rare earth element fertilizer application on the distribution and bioaccumulation of rare earth elements in plants under field conditions. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 13 (2), 39–48. DOI: 10.3184/095422901783726825.

Wilschefski, S. C.; Baxter, M. R. (2019): Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *The Clinical biochemist. Reviews*, 40 (3), 115–133. DOI: 10.33176/AACB-19-00024

Wold, S.; Esbensen, K.; Geladi, P. (1987): Principal component analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2 (1 - 3), 37–52. DOI: 10.1016/0169-7439(87)80084-9

World reference base for soil resources (WRB) 2006 A framework for international classification, correlation, and communication. 2006 ed. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations (World soil resources reports, 103)

Yamaç, M.; Yıldız, D.; Sarıkürkcü, C.; Çelikkollu, M.; Solak, M. H. (2007): Heavy metals in some edible mushrooms from the Central Anatolia, Turkey. *Food Chemistry*, 103 (2), 263–267. DOI: 10.1016/j.foodchem.2006.07.041.

Zalewska, T.; Cocchi, L.; Falandysz, J. (2016): Radiocaesium in *Cortinarius* s mushrooms in the regions of the Reggio Emilia in Italy and Pomerania in Poland. *Environmental science and pollution research international*, 23 (22), 23169–23174. DOI: 10.1007/s11356 - 016 - 7541 - 0.

Zhang, M.; Liu, Z.; Wang, H. (2010): Use of Single Extraction Methods to Predict Bioavailability of Heavy Metals in Polluted Soils to Rice. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 41 (7), 820–831. DOI: 10.1080/00103621003592341.

Zimmerman, A. J.; Weindorf, D. C. (2010): Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: a review of procedures. *International journal of analytical chemistry*, 2010, 387803. DOI: 10.1155/2010/387803.

Zocher, A.; Kraemer, D.; Merschel, G.; Bau, M. (2018): Distribution of major and trace elements in the bolete mushroom *Suillus luteus* and the bioavailability of rare earth elements. *Chemical Geology*, 483, 491–500. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2018.03.019.

Biografija

Vesna (Dejan) Stanković, devojačko Vukojević, rođena je 28.04.1991. godine u Kruševcu, Republika Srbija. Osnovnu školu i gimnaziju završila je u Aleksandrovcu. Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu upisala je 2010. godine kao redovan student na odseku za hemiju, a diplomirala u septembru 2014. godine sa prosečnom ocenom 8,29. Master studije na istom fakultetu završila je u septembru 2015. godine sa prosečnom ocenom 10,00 i iste godine upisala je doktorske studije na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program doktor hemijskih nauka. Položila je sve planom i programom predviđene ispite na doktorskim studijama sa prosečnom ocenom 10,00.

Od decembra 2016. godine do februara 2019. godine bila je zaposlena na Inovacionom centru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu. U zvanje istraživač pripravnik izabrana je 08. novembra 2018. godine. Od 01. februara 2019. godine zaposlena je u Naučnoj ustanovi Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerziteta u Beogradu kao istraživač pripravnik. Vesna Stanković je bila angažovana na nacionalnom projektu IO 172030 - Primena unapređenih oksidacionih procesa i nanostrukturisanih oksidnih materijala za uklanjanje zagađivača iz životne sredine, razvoj i optimizacija instrumentalnih tehnika za praćenje efikasnosti - finansiranom od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije kao i na dva bilateralna projekta: bilateralni projekat saradnje Republike Srbije i Republike Francuske i bilateralni projekat saradnje Republike Srbije i Republike Hrvatske. Angažovana je kao istraživač na međunarodnom projektu iz Eureka poziva pod akronimom E! 13303 MED-BIO-TEST „Razvoj test trakica na bazi elektrohemijskih (bio)senzora za određivanje koncentracije biomarkera bolesti u cilju rane dijagnostike i prevencije“.

Tokom master i doktorskih studija Vesna Stanković je angažovana kao saradnik u izvođenju studentskih vežbi na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu na kursovima: Odabrane oblasti analitičke hemije, Instrumentalna analitička hemija, Analitička hemija u forenzici i Zagađivači hrane. Takođe, angažovana je kao saradnik u izvođenju studentskih vežbi na Poljoprivrednom fakultetu Univerziteta u Beogradu na kursovima: Opšta i neorganska hemija i Analitička hemija.

Dobitnik je nekoliko nagrada u okviru međunarodne mreže *CEEPUS Mobility Network*. Dva puta je nagrađena od strane ove mreže za učestvovanje na seminarima *Seminar/workshop on SENSING IN ELECTROANALYSIS*, Pardubice, Češka u novembru 2017. i novembru 2018. godine. Takođe, dva puta je nagrađena od strane *CEEPUS Mobility Network* kao student na razmeni na Univerzitetu u Gracu, Austrija (Karl-Franzens-Universitaet Graz), u obliku jednomesečne stipendije školske 2017/2018 i 2018/2019. godine.

Vesna Stanković je do sada objavila 24 naučna rada u međunarodnim časopisima, kao i dva saopštenja štampana u celini i četiri saopštenja štampana u izvodu na međunarodnim skupovima. Iz doktorske disertacije proistekla su dva rada koja su objavljena u časopisima kategorije M22 i dva saopštenja štampana u izvodu na nacionalnim skupovima.

Naučni radovi u kojima su publikovani rezultati iz doktorske disertacije:**M22 – Radovi objavljeni u istaknutim međunarodnim časopisima**

1. **Vukojević Vesna**, Đurđić Slađana, Stefanović Violeta, Trifković Jelena, Čakmak Dragan, Perović Veljko, Mutić Jelena (2019) Scandium, yttrium, and lanthanide contents in soil from Serbia and their accumulation in the mushroom *Macrolepiota procera* (Scop.) Singer. *Environmental Science Pollution Research*, 26 (6) 5422 – 5434, <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3982-y> (M22; IF₂₀₁₉=3,056, Environmental Sciences 99/256)
2. **Vukojević Vesna**, Đurđić Slađana, Mutić Jelena (2019) Accumulation of U, Th, Pb, V, Rb, and Ag in wild mushrooms *Macrolepiota procera* (Scop.) Singer from Goč, Serbia. *Environmental Science Pollution Research*, 26 (13) 13147 – 13158, <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04723-z> (M22; IF₂₀₁₉=3,056, Environmental Sciences 99/256)

M64 – Saopštenja sa nacionalnih skupva štampana u izvodu

1. **Vukojević Vesna**, Đurđić Slađana, Mutić Jelena. Uranium and thorium content in mushroom *Macrolepiota Procera* and their bioconcentration factors, 8. Simpozijum Hemije i zaštite životne sredine, Kruševac (30. maj – 1. jun 2018), Knjiga abstracta, 139
2. Mutić Jelena, **Vukojević Vesna**, Đurđić Slađana. Application of BCR sequential extraction for study of Rare Earth Elements distribution in soil from Serbia, 8. Simpozijum Hemije i zaštite životne sredine, Kruševac (30. maj – 1. jun 2018), Knjiga abstracta, 215.

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora **Vesna Stanković**

Broj indeksa **DH08/2015**

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

"Zastupljenost lantanoida i aktinoida u različitim tipovima zemljišta Srbije i potencijal gljive *Macrolepiota procera* (Scop.) Singer za njihovu akumulaciju "

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica.

U Beogradu, 14.04.2021

Potpis autora

Vesna Stanković

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora **Vesna Stanković**
Broj indeksa **DH08/2015**
Studijski program **Hemija**
Naslov rada **Zastupljenost lantanoida i aktinoida u različitim tipovima zemljišta Srbije i potencijal gljive *Macrolepiota procera* (Scop.) Singer za njihovu akumulaciju**

Mentor **dr Jelena Mutić, vanredni profesor Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu**

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la radi pohranjena u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, 14.04.2021.

Potpis autora

Vesna Stanković

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Zastupljenost lantanoida i aktinoida u različitim tipovima zemljišta Srbije i potencijal gljive *Macrolepiota procera* (Scop.) Singer za njihovu akumulaciju

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo (CC BY)
- ② Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

Potpis autora

U Beogradu, 14.04.2021.

Besir Civanović

1. Autorstvo. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.

2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.

4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.

5. Autorstvo – bez prerada. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.