

# Analiza sadržaja kemijskih elemenata kod vrsta iz rodova *Plantago* L. i *Noccaea* Moench iz herbarijske zbirke Sveučilišta u Beogradu (BEOU) metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije (XRF)

---

Granić, Viktoria

Master's thesis / Diplomski rad

2023

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:166:250945>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-31**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Science](#)



Sveučilište u Splitu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Odjel za biologiju

Viktorija Granić

**Analiza sadržaja kemijskih elemenata kod vrsta iz rodova  
*Plantago* L. i *Noccaea* Moench iz herbarijske zbirke  
Sveučilišta u Beogradu (BEOU) metodom rendgenske  
fluorescentne spektrometrije (XRF)**

Diplomski rad

Split, 2023.

Sveučilište u Splitu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Odjel za biologiju

Viktorija Granić

**Analiza sadržaja kemijskih elemenata kod vrsta iz rodova  
*Plantago* L. i *Noccaea* Moench iz herbarijske zbirke  
Sveučilišta u Beogradu (BEOU) metodom rendgenske  
fluorescentne spektrometrije (XRF)**

Diplomski rad

Split, 2023.

Ovaj rad, izrađen u Beogradu, pod vodstvom doc. dr. sc. Tomice Mišljenovića, predan je na ocjenu Odjelu za biologiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Splitu, radi stjecanja zvanja magistra edukacije biologije i kemije (mag. educ. biol. et chem.).

Sveučilište u Splitu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Odjel za biologiju

Ruđera Boškovića 33, 21000 Split

Diplomski rad

**Analiza sadržaja kemijskih elemenata kod vrsta iz rodova *Plantago* L. i *Noccaea* Moench iz herbarijske zbirke Sveučilišta u Beogradu (BEOU) metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije (XRF)**

*Viktoria Granić*

**SAŽETAK**

U ovom diplomskom radu prikazani su rezultati istraživanja provedenog u Herbariju Sveučilišta u Beogradu (BEOU) od listopada 2022. do ožujka 2023. godine. Cilj istraživanja je detekcija biljnih vrsta iz rodova *Plantago* i *Noccaea* koje su potencijalni akumulatori ili hiperakumulatori metala ili metaloida. Analizirani su herbarijski primjerci iz zbirke Katedre za ekologiju i geografiju biljaka herbarija BEOU. Za analizu sadržaja kemijskih elemenata korištena je neinvazivna metoda rendgenske fluorescentne spektrometrije. Kod vrsta *N. caerulescens*, *N. goesingensis*, *N. kovatsii* i *N. praecox* zabilježene su koncentracije Zn iznad praga hiperakumulacije. Kod vrsta *N. goesingensis*, *N. kovatsii*, *N. montana*, *N. ochroleuca* i *N. praecox* utvrđena je mogućnost hiperakumulacije Ni. Posebno je zanimljiv rezultat veoma rijetke istovremene hiperakumulacije Zn i Ni zabilježen analizom vrste *N. praecox*.

(52 stranice, 30 tablica, 45 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

**Ključne riječi:** hiperakumulatori, rendgenska fluorescentna spektrometrija, cink, nikal, *Noccaea* Moench, *Plantago* L., ultramafitska zemljišta, metalofiti

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Elma Vuko

**Komentor:** doc. dr. sc. Tomica Mišljenović

**Neposredni voditelj:** dr. sc. Juraj Kamenjarin, v. pred.

**Ocjenjivači:** izv. prof. dr. sc. Elma Vuko

izv. prof. dr. sc. Željana Fredotović

dr. sc. Juraj Kamenjarin, v. pred.

**Rad prihvaćen:** prosinac, 2023.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

---

University of Split

Faculty of Science

Graduate Thesis

Department of Biology

Ruđera Boškovića 33, 21000 Split

### **Analysis of the content of chemical elements in species from the genera *Plantago* L. and *Noccaea* Moench from the Herbarium of the University of Belgrade (BEOU) using X-ray fluorescence spectrometry (XRF)**

*Viktoria Granić*

#### **ABSTRACT**

This paper describes the research conducted in the Herbarium of the University of Belgrade (BEOU) from October 2022 to March 2023. The aim of the research is to detect plant species from the genera *Plantago* and *Noccaea* that are potential accumulators or hyperaccumulators of metals or metalloids. Herbarium specimens from the collection of the Department of Ecology and Plant Geography of the BEOU herbarium were analyzed. The non-invasive method of X-ray fluorescence spectrometry was used to analyze the content of chemical elements. In the species *N. caerulescens*, *N. goesingensis*, *N. kovatsii* and *N. praecox*, Zn concentrations above the hyperaccumulation threshold were detected. In the species *N. goesingensis*, *N. kovatsii*, *N. montana*, *N. ochroleuca* and *N. praecox*, the possibility of hyperaccumulation of Ni was detected. A particularly interesting result, namely the very rare simultaneous hyperaccumulation of Zn and Ni, was found when analyzing the species *N. praecox*.

(52 pages, 30 tables, 45 references, original in: Croatian)

**Keywords:** hyperaccumulators, X-ray fluorescence spectrometry, zinc, nickel, *Noccaea* Moench, *Plantago* L., ultramafic soils, metallophytes

**Supervisor:** Ph.D. Elma Vuko, Associate Professor

**Co-supervisor:** Ph.D. Tomica Mišljenović, Assistant Professor

**Leader:** Ph.D. Juraj Kamenjarin, Higher Lecturer

**Reviewers:** Ph.D. Elma Vuko, Associate Professor

Ph.D. Željana Fredotović, Associate Professor

Ph.D. Juraj Kamenjarin, Higher Lecturer

**Thesis accepted:** December, 2023

# SADRŽAJ

1.	UVOD .....	1
<b>1.1.</b>	<b>Cilj istraživanja .....</b>	<b>1</b>
2.	RAZRADA TEME.....	2
<b>2.1.</b>	<b>Teški metali.....</b>	<b>2</b>
<b>2.2.</b>	<b>Metaliferna zemljišta.....</b>	<b>2</b>
2.2.1.	Ultramafitska zemljišta.....	3
2.2.2.	Jalovišta .....	3
<b>2.3.</b>	<b>Adaptacije biljaka .....</b>	<b>4</b>
2.3.1.	Hiperakumulatori.....	5
<b>2.4.</b>	<b>Porodica <i>Plantaginaceae</i> .....</b>	<b>6</b>
2.4.1.	Opće karakteristike roda <i>Plantago</i> L. ....	6
2.4.2.	Predstavnici metalofita u okviru porodice <i>Plantaginaceae</i> .....	7
<b>2.5.</b>	<b>Porodica <i>Brassicaceae</i> .....</b>	<b>8</b>
2.5.1.	Opće karakteristike roda <i>Noccaea</i> Moench.....	8
2.5.2.	Predstavnici metalofita u okviru porodice <i>Brassicaceae</i> .....	9
<b>2.6.</b>	<b>Metoda rendgenske fluorescentne spektrometrije u analizi herbarijskog materijala .....</b>	<b>10</b>
<b>2.7.</b>	<b>Herbarijske zbirke – Herbarij BEOU .....</b>	<b>11</b>
3.	MATERIJAL I METODE.....	12
<b>3.1.</b>	<b>Biljni materijal.....</b>	<b>12</b>
<b>3.2.</b>	<b>Rendgenska fluorescentna spektrometrija.....</b>	<b>12</b>
<b>3.3.</b>	<b>Kemijske analize biljnog materijala i zemljišta .....</b>	<b>13</b>
4.	REZULTATI.....	15
<b>4.2.</b>	<b>Rod <i>Plantago</i> L. ....</b>	<b>15</b>
4.2.1.	<i>Plantago afra</i> L. ....	15
4.2.2.	<i>Plantago albicans</i> L. ....	16
4.2.3.	<i>Plantago alpina</i> L.....	17
4.2.4.	<i>Plantago altissima</i> L.....	18
4.2.5.	<i>Plantago argentea</i> Chaix.....	19
4.2.6.	<i>Plantago atrata</i> Hoppe .....	20
4.2.7.	<i>Plantago bellardii</i> All.....	21
4.2.8.	<i>Plantago coronopus</i> L. ....	22
4.2.9.	<i>Plantago gentianoides</i> Sm.....	23
4.2.10.	<i>Plantago indica</i> L. ....	24

4.2.11.	<i>Plantago lagopus</i> L. ....	25
4.2.12.	<i>Plantago lanceolata</i> L. ....	26
4.2.13.	<i>Plantago major</i> L. ....	27
4.2.14.	<i>Plantago maritima</i> L. ....	28
4.2.15.	<i>Plantago maritima</i> L. subsp. <i>maritima</i> .....	29
4.2.16.	<i>Plantago media</i> L. ....	30
4.2.17.	<i>Plantago media</i> L. subsp. <i>media</i> .....	31
4.2.18.	<i>Plantago reniformis</i> Beck.....	32
4.2.19.	<i>Plantago schwarzenbergiana</i> Schur.....	33
4.2.20.	<i>Plantago serraria</i> L.....	34
4.2.21.	<i>Plantago strictissima</i> L.....	35
4.2.22.	<i>Plantago subulata</i> L. ....	36
4.2.23.	Neidentificirane vrste iz roda <i>Plantago</i> L. ....	37
<b>4.3.</b>	<b>Rod <i>Noccaea</i> Moench .....</b>	<b>38</b>
4.3.1.	<i>Noccaea caerulescens</i> (J. Presl & C. Presl) F.K.Mey. ....	38
4.3.2.	<i>Noccaea dacica</i> subsp. <i>montenegrina</i> F.K.Mey. ....	39
4.3.3.	<i>Noccaea goesingensis</i> (Halácsy) F.K.Mey.....	40
4.3.4.	<i>Noccaea kovatsii</i> (Heuff.) F.K.Mey. ....	41
4.3.5.	<i>Noccaea montana</i> (L.) F.K.Mey.....	42
4.3.6.	<i>Noccaea ochroleuca</i> (Boiss. & Heldr.) F.K.Mey. ....	43
4.3.7.	<i>Noccaea praecox</i> (Wulfen) F.K.Mey. ....	44
5.	RASPRAVA.....	45
6.	ZAKLJUČAK .....	48
7.	LITERATURA.....	49
	METODIČKI DIO .....	53



## 1. UVOD

Rast svih organizama ovisi o količini pristupačne hrane. Za biljne organizme to su kemijski elementi i molekule organskog ili anorganskog podrijetla, ovisno o tome potječu li iz minerala Zemljine kore ili su produkti razgradnje žive tvari. Prema značaju koji imaju za biljke, elemente dijelimo na esencijalne i nesencijalne. Prema potrebnoj količini oni mogu biti mikroelementi (<0.1%) i makroelementi (>0.1%). Navedene elemente neophodne za rast i razvoj, biljke apsorbiraju iz zemljišta na kojem rastu (Vukadinović, 2011).

Poznato je 14 esencijalnih mineralnih biljnih elemenata (N, P, K, Ca, Mg, S, B, Cl, Fe, Mn, Zn, Cu, Mo i Ni) te tri nemineralna (H, O i C). Nesencijalni elementi mogu imati povoljan učinak na biljke (Si, Na, Co i Se), a neki mogu biti i štetni (As, Cd, Hg, Pb, Se, Tl). Iako neophodni biljkama, esencijalni elementi mogu postati toksični ukoliko ih biljka apsorbira u visokim koncentracijama. Nesencijalni elementi (Cr, Cd, Pb...) pokazuju toksičnost i u vrlo niskim koncentracijama (Kabata-Pendias, 2000).

### 1.1. Cilj istraživanja

Cilj ovog rada je bio utvrđivanje biljnih vrsta unutar rodova *Plantago* i *Noccaea* koje su potencijalni akumulatori/hiperakumulatori metala ili metaloida primjenom neinvazivne metodologije skeniranja herbarijskih kolekcija prijenosnim rendgenskim fluorescentnim spektrometrom u zbirci Katedre za ekologiju i geografiju biljaka herbarija BEOU.

## **2. RAZRADA TEME**

### **2.1. Teški metali**

Pod terminom “teški metali” podrazumijeva se široka grupa metala i metaloida. Iako je ovo često korišten termin, neki od ovih elemenata ne ispunjavaju temeljni kriterij za svrstavanje u grupu „teških“, odnosno nemaju gustoću veću od  $5 \text{ g cm}^{-3}$ , a neki od elemenata se uopće ne smatraju metalima (Ali i Khan, 2018). Precizniji termin za ovu grupu elemenata bi bio potencijalno toksični elementi (PTE), obzirom da toksičnost ovisi uglavnom o koncentraciji samog elementa (Pourret i Hursthouse, 2019).

U svim zemljištima mogu se pronaći PTE, ali se Zn, Cu, Pb, Ni, Cd i Cr u njima nalaze uobičajeno u opsegu između 0,0001 i 0,065%, dok su Mn i Fe prisutni u rasponu od 0,002 do 10,0%. Svi elementi ove grupe, koji u zemljištu imaju koncentraciju višu od 0,1%, na veći broj biljaka imaju toksičan učinak (Ernst, 2006). Ipak, svaka vrsta posjeduje specifičnu graničnu koncentraciju, iznad koje navedeni elementi postaju toksični, te dovode do oštećenja na staničnoj razini (Bothe i Słomka, 2017).

### **2.2. Metaliferna zemljišta**

Zemljišta koja sadrže visoke koncentracije potencijalno toksičnih elemenata označena su kao metaliferna zemljišta.

Izvori potencijalno toksičnih elemenata mogu biti prirodnog i antropogenog porijekla. Dok su antropogeni izvori brojni i vrlo raznoliki (industrijske aktivnosti kao što su rudarstvo i taljenje, izgaranje goriva, transport, poljoprivreda uz uporabu gnojiva, pesticida, kanalizacijskog mulja i stočnog gnojiva itd.), prirodni izvori su prvenstveno geološkog podrijetla pri čemu se PTE oslobađaju kao produkti trošenja, tj. produkti razgradnje minerala, što je posebno izraženo kod ultramafitskih zemljišta. Osim navedenog važan prirodni izvor PTE su i vulkanske erupcije (Kabata-Pendias, 2000).

### **2.2.1. Ultramafitska zemljišta**

Ultramafitska zemljišta nastaju trošenjem magmatskih ili metamorfnih stijena koje se sastoje od najmanje 70% feromagnezija ili mafita. Iako se koristi i naziv serpentina zemljišta, serpentin nikako nije jedinstveni mineral u tim tlima, stoga je to zapravo pogrešan naziv (Brady i sur., 2005). Ultramafitske stijene i zemljišta široko su rasprostranjeni i prisutni na svim kontinentima i u svim klimatskim zonama, i čine nešto iznad 3% površine Zemlje (Guillot i Hattori, 2013). Najveće ultramafitske površine u Europi nalaze se na području Balkanskog poluotoka i to u centralnoj i istočnoj Bosni i Hercegovini, centralnoj i zapadnoj Srbiji, pružajući se ka Albaniji i Grčkoj (Stevanović i sur., 2003).

Procesima raspadanja ultramafitskih stijena mogu nastati različiti tipovi zemljišta s različitim svojstvima, a Whittaker (1954) navodi tri zajedničke karakteristike svih ultramafitskih područja: niska produktivnost biljaka, visok stupanj endemizma, te specifična vegetacija.

Generalno, ultramafitska zemljišta su karakterizirana niskim omjerima kalcija i magnezija s kalcijem u znatno nižim koncentracijama u odnosu na okolna područja. Često sadrže povišene razine PTE, kao što su željezo, nikal, krom i kobalt, koji su toksični za većinu biljaka. Također, ultramafitska zemljišta često imaju manjak esencijalnih elemenata za biljke kao što su dušik, kalij i fosfor (Brady i sur., 2005).

### **2.2.2. Jalovišta**

Prilikom uporabe i prerade ruda dolazi do narušavanja prirodne sredine, uslijed čega se ometaju postojeći ekološki procesi na određenom području. Ovo narušavanje ogleda se u proizvodnji velike količine otpadnog materijala, koji je neophodno primjereno odložiti. Kao rezultat uporabe i prerade mineralnih sirovina, postojeći okolni ekosistemi bivaju uništeni i zamijenjeni otpadnim materijalom u formi deponija. Stoga je važno naglasiti da je eksploatacija mineralnih sirovina - vađenje i prerada ruda izvor izuzetno velike količine PTE, koji se najčešće bez ikakve prerade odlažu u blizini rudnika u vidu jalovine (Jakovljević i sur., 2021a).

### 2.3. Adaptacije biljaka

Biljke nastanjene na metalifernim zemljištima razvile su specifične mehanizme koji im omogućuju toleriranje toksičnosti metala i metaloda. Ovi specifični biljni taksoni, prilagođeni rastu i razmnožavanju na metalifernim zemljištima, nazivaju se metalofiti.

Metalofiti mogu biti obvezni ili izborni, ovisno o tome pojavljuju li se i na zemljištima siromašnim metalima.

Također, metalofiti ne mogu spriječiti unos metala već ga mogu samo ograničiti. Sukladno tome akumuliraju metale u svojim tkivima u različitim količinama. Strategije preživljavanja su stoga tolerancija, a ne izbjegavanje toksičnosti metala. Vrste se znatno razlikuju po karakteristikama apsorpcije metala i za bilo koju vrstu oni mogu varirati za različite metale (Baker, 1981).

Prema strategiji tolerancije na prisustvo povišenih koncentracija metala ili metaloida u zemljištu biljke se mogu podijeliti u 3 osnovne grupe (Baker, 1981):

- 1) Ekskluderi – biljke koje izlučivanjem određenih organskih spojeva u rizosferu vežu metale u zemljištu i sprječavaju njihovo usvajanje. U ovu grupu ubrajaju se i biljke koje aktivno usvajaju određene metale, ali ih skladište u podzemnim biljnim organima i sprječavaju njihov prijenos u nadzemne dijelove.
- 2) Indikatori – usvajanje i transport metala su pod metaboličkom kontrolom i njihove koncentracije u biljnim organima odgovaraju koncentracijama u zemljištu, sve dok koncentracije u zemljištu nisu toliko visoke da prijeđu prag tolerancije vrste. U tom slučaju dolazi do nekontroliranog usvajanja, redukcije rasta i smrti biljke.
- 3) Akumulatori - biljke koje skladište metale i metaloide u nadzemnim organima u visokim koncentracijama. Metali i metaloidi se usvajaju putem korijena i aktivno prenose u nadzemne biljne organe.

### 2.3.1. Hiperakumulatori

Posebnu grupu akumulatora čine biljke hiperakumulatori. Hiperakumulatorima se smatraju biljke koje u svojim listovima akumuliraju metale ili metaloide u koncentracijama koje su za barem jedan, a najčešće dva do četiri reda veličine više u odnosu na okolne biljke, bez izražavanja simptoma toksičnosti (van der Ent i sur., 2013).

Prema van der Ent i sur. (2013), te granične vrijednosti iznose za biljne vrste u prirodnim uvjetima: 100 mg Cd, Se, Tl po kg suhe mase biljaka; 300 mg Co, Cr, Cu po kg suhe mase biljaka; 1000 mg As, Ni, Pb po kg suhe mase biljaka; dok za Zn i Mn iznose 3000 odnosno 10 000 mg po kg suhe mase biljaka. Akumulacijom metala u listovima biljaka smatra se isključivo aktivno usvajanje i prijenos putem korijenova sustava, dok se atmosferska depozicija na površini listova ne smije uzimati u obzir. Mogućnost hiperakumulacije jednog ili više metala/metaloida opisana je kod nešto više od 700 vrsta biljaka (Nkrumah i sur., 2018).

Hiperakumulatori se mogu dalje kategorizirati prema dosljednosti njihove akumulacije metala. Ovdje razlikujemo obligatne i fakultativne hiperakumulatore. Obligatne vrste endemične su za određenu vrstu metalifernog zemljišta i uvijek pokazuju akumulaciju metala iznad razine definirane za hiperakumulaciju. Fakultativni hiperakumulatori hiperakumuliraju teške metale kada se pojavljuju na metalifernim tlima, ali se često pojavljuju i na normalnim nemetalifernim tlima. Fakultativni hiperakumulatori čine manjinu hiperakumulatora i općenito su slabo proučeni. Većina hiperakumulatorskih vrsta su obligatni endemi metalifernih, najčešće ultramafitskih zemljišta (Pollard i sur., 2014).

Najbrojniji su hiperakumulatori nikla, koji se generalno javljaju na ultramafitskim zemljištima. Dokumentirani slučajevi hiperakumulacije drugih metala su mnogo rjeđi. Postoji više od 450 poznatih vrsta hiperakumulatora nikla. Hiperakumulacija nikla opisana je u više od 50 porodica, a najveći broj hiperakumulatora Ni je zabilježen unutar porodica *Brassicaceae* i *Euphorbiaceae* (Krämer, 2010; Merlot i sur., 2021).

## 2.4. Porodica *Plantaginaceae*

*Plantaginaceae* je porodica cvjetnica iz reda *Lamiales*. Proširena porodica *Plantaginaceae* se sastoji od oko 94 roda i približno 1900 vrsta, s najvećim rodом, *Veronica* Linn., koji uključuje više od 450 vrsta. *Plantaginaceae* su danas raznolika i kozmopolitska porodica, uglavnom rasprostranjena u umjerenim klimatskim zonama. To su obično zeljaste biljke i grmovi, a veličinu porodice teško je utvrditi (Xu i Chang, 2017).

### 2.4.1. Opće karakteristike roda *Plantago* L.

Trputac ili bokvica (*Plantago*) je najveći rod unutar istoimene porodice trputca (*Plantaginaceae*) koji se sastoji od približno 275 jednogodišnjih i višegodišnjih vrsta rasprostranjenih po cijelom svijetu. Može ih se naći na različitim tipovima staništa (travnjaci, utrine, sitine, stjenovite morske obale) u velikim populacijama. Oprašuje se vjetrom i razmnožava sjemenom koje svaka biljka izdašno stvara.

Također, stoljećima se koriste u narodnoj medicini zbog svojih raznolikih svojstava. Neke su vrste posebno vrijedne za farmaceutsku industriju zbog sluzavog proizvoda (psylliuma) dobivenog iz ovojnice sjemena, koji se koristi kao hrana i dodatak prehrani za poboljšanje zdravlja crijeva. U nekim se zemljama vrste roda *Plantago* koriste kao sastojci za salate, juhe ili pečenje (Gonçalves i Romano, 2016).

Među široko rasprostranjenim vrstama su muški trputac (*Plantago lanceolata*) – uskolisni trputac te ženski trputac (*Plantago major*) – širokolisni trputac.

Muški, uskolisni ili suličasti trputac (*Plantago lanceolata* L.) je višegodišnja zeljasta biljka koja ima uske i lancetaste listove. Listovi su širine 0,5–3,5 cm a mogu biti cjeloviti ili blago nazubljeni. Dugi su do 20 cm, skupljeni u rozetu. Mogu biti goli ili obrasli dlakama (na suhom staništu) te imaju naglašeno 3-5 žila. Korijen je kratak no dobro razgranat. Cvjetna stapka naraste do 40 cm visine, uspravna je, obrasla prileglim dlakama i nema listova. Cvijet je sićušan, dvospolan, skupljen u duguljasti i gust klas. Klasovi su u početku jajasto čunjasti, a u zrelosti postaju valjkasti i dugi 2–8 cm. Ocvijeće se sastoji od čaške i vjenčića, 4 prašnika i nadržale plodnice tučka. Plod je tobolac dug 3-5 mm, s 1 do 3 sjemenke. Sjemenke su žutosmeđe do tamnosmeđe ili crne, duguljaste, duge 2-3 mm, mokre i sluzave. Cvate od

svibnja do rujna. Svaka biljka u prosjeku proizvede 1500 sjemenki godišnje (Pol i sur., 2021; Šarić, 1991).

Veliki, široki ili ženski trputac (*Plantago major* L.) višegodišnja je zeljasta biljka. Ima širokoovalne listove duge oko 15 cm. Listovi su skupljeni u prizemnu rozetu. Cjelovitog su ruba a na njima se obično ističe 5 žila koje leže paralelno jedna s drugom. Korijen je kratak i vretenast, dobro razgranat. Cvjetovi su zelenkasto bijeli ili smeđi, skupljeni u klasove duge 5-15 cm. Nalaze se na uspravnoj, do 50 cm visokoj cvjetnoj stapki bez listova. Čine ih čaška i vjenčić, 4 prašnika s bijelim anterama i tučak s nadraslom plodnicom. Cvjetaju od svibnja do rujna. Plodovi su tobolci (dugi 3-5 mm) koji se raspuknu vodoravno u sredini, oslobađajući 5-16 smeđih do tamnosmeđih sjemenki nepravilnog oblika (Hulina, 1998).

#### **2.4.2. Predstavnici metalofita u okviru porodice *Plantaginaceae***

Provedena istraživanja pokazala su da nekoliko vrsta roda *Plantago* hiperakumulira Al. Portugalski endem *Plantago almogravensis* Franco je hiperakumulator Al. Vrsta pripada podrodu *P. coronopus*, koji je endemičan ili rasprostranjen na Pirenejskom poluotoku i sredozemnom području.

Hiperakumulacija Zn je također zabilježena kod nekoliko vrsta roda *Plantago*, kod biljaka prikupljenih sa područja bogatim metalima.

Kod vrste *P. australis* prikupljene sa područja bogatog metalima je zabilježena hiperakumulacija Pb. Čini se da je ova vrsta izvanredni akumulator više različitih metala (Fe, Zn, Pb) uključujući čak i Mn. Ovo je iznimno rijetka pojava s obzirom da su vrste roda *Plantago* obično ekskluderi mangana. Upravo zbog toga što je ova vrsta izuzetak postoji i sumnja da su rezultati ovog istraživanja precijenjeni. Hiperakumulacija većeg broja metala povezana je s dostupnosti određenih metala u tlu ali i s fiziološkim osobinama vrste (Serrano i sur., 2017).

Istraživanja su provođena na brojnim vrstama roda *Plantago*. Kod vrste *Plantago subulata* je tako utvrđena jaka akumulacija Ni i Cu, iako ispod praga hiperakumulacije. Ova vrsta je fakultativni serpentinofit, s pretežnom rasprostranjenošću u Srbiji i Crnoj Gori. Uzorci biljaka prikupljeni su sa 10 ultramafitskih i neultramafitskih lokaliteta u Srbiji i Crnoj Gori, uključujući dva napuštena rudarska nalazišta. Zatim su određene koncentracije elemenata u

biljkama i tlu. Osobito visoke koncentracije Fe, Cu, Mn, Zn i Cd pronađene su u uzorcima tla i biljaka iz napuštenog rudnika željeza, Kopaonik, Suvo Rudište. Koncentracije Ni, Cr, Fe, Co i Cd bile su statistički različite između uzoraka tla i biljaka iz ultramafitnog i neultramafitnog zemljišta. Otkriveno je i da za većinu analiziranih elemenata, *P. subulata* djeluje kao indikatorska vrsta (Jakovljević i sur., 2021b).

Vrsta *Plantago lanceolata* je također istraživana posebno zbog njezine česte pojave na metalifernim ali i nemetalifernim zemljištima. Jedno od istraživanja provedeno je u južnom dijelu Poljske. Uzroci su sakupljeni sa četiri područja kontaminirana teškim metalima: u blizinama tvornice cinka „Miasteczko Śląskie“, talionice metala „Szopienice“ u Katowicama, nalazišta Zn u Dąbrowa Górnicza i gomile kalaminskog otpada u Bolesławu kod Olkusza. Tlo i biljni materijal također je prikupljen s travnjaka u blizini prirodnog rezervata Pazurek blizu Olkusza. Određen je sadržaja teških metala i biokemijske analize su provedene na listovima biljaka. Utvrđeno je da su koncentracije akumuliranog Zn, Cd i Pb kod biljaka sa kontaminiranih zemljišta iznad ili unutar raspona navedenog kao toksičnog za biljna tkiva. Stoga ova vrsta može imati važnu ulogu u stabilizaciji i zaštiti područja onečišćenog metalima i metaloidima (Nadgorska-Socha i sur., 2013).

## **2.5. Porodica *Brassicaceae***

*Brassicaceae* je kozmopolitska biljna porodica jednogodišnjih i trajnih zeljastih, ali i grmolikih dvosupnica (u tropima), kojoj pripada više od 350 rodova s oko 3700 vrsta. Vrste se lako prepoznaju po jedinstvenim cvjetovima (četiri latice, koje tvore križ ili su ponekad smanjene ili nedostaju; šest prašnika, pri čemu su dva vanjska kraća od četiri unutarnja a ponekad su prisutna samo dva ili četiri prašnika; plod je dvogradni tobolac). Ova porodica uključuje nekoliko biljnih vrsta od velike znanstvene, ekonomske i agronomske važnosti (Anjum i sur., 2012).

### **2.5.1. Opće karakteristike roda *Noccaea* Moench**

Rod *Noccaea* Moench ranije je bio dio većeg roda *Thlaspi* L. Međutim, nakon taksonomskih revizija prepoznat je kao vlastiti, zaseban rod. Iako karakteristike mogu varirati među vrstama unutar roda, postoje neke opće značajke koje su zajedničke mnogim biljkama



roda *Noccaea*. Vrste su obično male, zeljaste trajnice. Bazalni listovi su jednostavni, cjeloviti i nazubljeni dok su stabljični listovi sjedeći, ušičasti, cjelovitog ili nazubljenog ruba. Cvjetovi su mali i raspoređeni u grozdove. Svaki cvijet obično ima četiri latice raspoređene u obliku križa, što je karakteristično obilježje obitelji *Brassicaceae*. Plodovi su izduženi vitki tobolci koji sadrže sjemenke a obično se otvaraju kada sazriju te oslobađaju sjemenke. Sjemenke su jednostruke, bez krila, duguljaste i jajolike. Vrste roda *Noccaea* rasprostranjene su u raznim regijama diljem svijeta (Al-Shehbaz, 2014).

### 2.5.2. Predstavnici metalofita u okviru porodice *Brassicaceae*

Od svih poznatih biljnih vrsta koje (hiper)akumuliraju metale gotovo polovica pripada porodici *Brassicaceae* (Tewes i sur., 2018). Važno je spomenuti da vrste iz ove porodice imaju izvanredan potencijal akumulacije i podnošenja velikih količina raznih toksičnih metala.

Većina hiperakumulatorskih vrsta iz porodice *Brassicaceae* su hiperakumulatori Ni i Zn. Samo je šest vrsta prijavljeno kao hiperakumulatori Cd a to su *Arabis gemmifera*, *Arabis paniculata*, *Arabidopsis halleri*, *Noccaea caerulescens*, *Noccaea praecox* i *Noccaea goesingensis*. Hiperakumulacija nikla prijavljena je kod 72 vrste, a Zn kod 20 vrsta. Kod pojedinih vrsta moguća je i akumulacija većeg broja različitih metala. Čini se da su ove hiperakumulacijske biljke dobri pokazatelji Ni i Zn jer imaju ograničenu rasprostranjenost na terenu i visok stupanj endemizma prema serpentinskim tlima i određenim vrstama stijena (Dar i sur., 2014).

Osobito su značajni rodovi *Alyssum* L., *Noccaea* Moench i *Arabidopsis* Heynh. zbog sposobnosti akumuliranja većeg broja metala u izuzetnim koncentracijama.

Rod *Noccaea* obuhvaća veliki broj hiperakumulatora. Vrsta *Noccaea caerulescens* poznata je kao hiperakumulator Cd, Ni, Pb i Zn; *Noccaea goesingensis* za Cd i Zn; *Noccaea ochroleuca* (ranije poznata kao *Thlaspi ochroleucum*) za Zn; i *Noccaea cepaefolia* (*Thlaspi rotundifolium*) za Ni, Pb i Zn. *N. caerulescens* je detaljno proučavana vrsta za hiperakumulaciju Cd, Zn i Ni zbog široke rasprostranjenosti na ultramafitskim tlima (Dar i sur., 2014).

Vrste koje pripadaju rodu *Alyssum* posjeduju izvanredan potencijal hiperakumulacije Ni. Sve hiperakumulativne vrste Ni iz ovoga roda su trajnice i rasprostranjene uglavnom na

serpentinskim tlima u južnoj Europi i Maloj Aziji, protežući se od Portugala do zapadnih dijelova Irana. Važno je naglasiti da su samo kod jedinki koje rastu na ultramafitskim tlima pronađene povišene razine Ni i Co (Dar i sur., 2014).

## 2.6. Metoda rendgenske fluorescentne spektrometrije u analizi herbarijskog materijala

Rendgenska fluorescentna spektrometrija (XRF) omogućava nedestruktivnu analizu elementarnog sastava biljnog materijala. Razvoj tehnologije i mobilnih XRF uređaja u kojima su korištene nove vrste brzih detektora, omogućili su analizu velikog broja uzoraka u relativno kratkom vremenskom periodu. Najnovija generacija XRF instrumenata (opremljenih Ag ili Rh anodom koja radi na 50 kV, 200 mA) može izmjeriti koncentracije širokoga raspona različitih elemenata u točki od ~ 6 mm za manje od dva minuta, sa granicom detekcije od ~ 100 mg g<sup>-1</sup> za većinu prijelaznih elemenata (kao što su Ni, Co, Zn). Primjenom ove tehnologije moguće je izvršiti analize preko 300 herbarijskih primjeraka dnevno. Na Institutu za istraživanje i razvoj u gradu Nouméi, Nova Kaledonija pomoću XRF metode analizirano je 11 200 herbarijskih primjeraka. Unatoč tome što je ovo područje jako dobro istraženo otkriven je veliki broj novih hiperakumulatorskih vrsta. U studiji su otkrivene 92 vrste hiperakumulatora Ni (65 poznatih ranije), 70 hiperakumulatora Mn (11 poznatih ranije), 8 hiperakumulatora Co (nije poznato prethodno) i 5 hiperakumulatora Zn (nisu dosad poznati) (van der Ent i sur., 2019). Iako je primjena XRF tehnologije za nedestruktivnu analizu herbarijskog materijala tek u razvoju, dosadašnji rezultati ukazuju na njen veliki potencijal u otkrivanju novih hiperakumulatorskih vrsta. Posebnu prednost ove metode predstavlja mogućnost analize herbarijskih primjeraka biljaka koje su u prirodi rijetke, ili rastu na izrazito nepristupačnim područjima. Primjenom prijenosnog XRF uređaja u herbarijima Sveučilišta u Beogradu (BEOU) i Prirodoslovnog muzeja u Beogradu (BEO) nedavno je otkrivena nova vrsta koja se može smatrati hiperakumulatorom cinka – *Cardamine waldsteinii*, što je potvrđeno i naknadnom analizom materijala iz populacija ove vrste u prirodi (Jakovljević i sur., 2023).

## 2.7. Herbarijske zbirke – Herbarij BEOU

Herbarij Sveučilišta u Beogradu, (kao posebna organizacijska jedinica Instituta za botaniku i botaničkog vrta „Jevremovac“ Biološkog fakulteta Sveučilišta u Beogradu) predstavlja jednu od najbogatijih i najznačajnijih herbarijskih kolekcija, ne samo u Srbiji već i u cijeloj jugoistočnoj Europi. Herbarij je osnovao Josip Pančić je 1860. godine pri čemu je tadašnjoj Velikoj školi (sadašnje Sveučilište u Beogradu) ustupio i svoju kolekciju od 80 svezaka sušenih biljaka, donesenih iz Banata i Srijema. Kasnije su i mnogi drugi botaničari znatno pridonijeli obogaćivanju Herbarija (Vukojičić i sur., 2011). Herbarij Sveučilišta u Beogradu registriran je pod oznakom BEOU, i sadrži više od 180.000 primjeraka vaskularnih biljaka, algi i mahovina (Holmgren i sur., 1990).

U okviru Herbarija BEOU izdvojeno je nekoliko kolekcija:

- *Herbarium Pancicianum*, koji s aspekta povijesti, kulture, i znanosti predstavlja najznačajniju zbirku biljnih vrsta prikupljenih u 19. stoljeću
- Opći herbarij, predstavlja jednu od najbogatijih biljnih zbirki koje su sakupljene ne samo na Balkanskom poluotoku, već i širom svijeta. Mnogi herbarijski materijali potječu iz 19. i prve polovice 20. stoljeća.

U novije zbirke koje nastaju od druge polovice 20. stoljeća do danas spadaju:

- Zbirka Katedre za ekologiju i geografiju biljaka
- Zbirka Katedre za morfologiju i sistematiku biljaka
- Zbirka mahovina
- Mokra zbirka Katedre za algologiju, mikologiju i lihenologiju

### 3. MATERIJAL I METODE

#### 3.1. Biljni materijal

Analiza sadržaja kemijskih elemenata vršena je u listovima herbarijskih primjeraka vrsta iz roda *Plantago* L. i *Noccaea* Moench iz zbirke Katedre za ekologiju i geografiju biljaka Herbarija Sveučilišta u Beogradu (BEOU). Analizirano je ukupno 595 herbarijskih primjeraka iz 16 država – Albanije, Bosne i Hercegovine, Bugarske, Crne Gore, Grčke, Hrvatske, Rumunjske, Sjeverne Makedonije, Srbije, Slovenije, Turske, Španjolske, Portugala, Italije i Gruzije. Najviše primjeraka analiziranih biljnih vrsta prikupljeno je na različitim lokalitetima u Srbiji. Analiza je obuhvatila 20 vrsta iz roda *Plantago*, 65 primjeraka iz navedenog roda koje nisu determinirane na razini vrste te 7 biljnih vrsta roda *Noccaea*.

#### 3.2. Rendgenska fluorescentna spektrometrija

Za analizu sadržaja kemijskih elemenata odabrana je neinvazivna metoda rendgenske fluorescentne spektrometrije, koja je prethodno uspješno primijenjena u analizama herbarijskih zbirki u studijama van der Ent i sur. (2019), a u Herbariju BEOU u studiji Jakovljević i sur. (2023). Za svaki herbarijski primjerak je snimanje izvršeno na jednom ili dva lista, vodeći računa da se ne snimaju listovi koji su vidno kontaminirani česticama zemljišta. U ovoj studiji je analiza sadržaja kemijskih elemenata u biljnom materijalu vršena pomoću prijenosnog rendgenskog fluorescentnog spektrometra (XRF) HITACHI X-Met8000.

Uređaj kao glavni ekscitacijski izvor koristi rendgensku cijev sa rodijskom anodom (4 W; 50 kV max., 200  $\mu$ A max). Površina na kojoj se vrši analiza uzorka iznosi 10,7 x 9,4 mm, a uređaj je moguće koristiti u temperaturnom opsegu od -10°C do +50°C. Snimanje uzoraka obavljeno je u "Soil" sustavu snimanja sa tvorničkom kalibracijom u trajanju od 30s. Herbarijski primjerci postavljani su na titanijsku pločicu kako bi bila osigurana homogena pozadina pri svakom snimanju. Ugrađena kamera na uređaju korištena je za precizno pozicioniranje uređaja prilikom snimanja. Formirana je baza podataka sa rezultatima snimanja prema herbarijskim brojevima kojoj su dodane karakteristike iz baze podataka zbirke Katedre za ekologiju i geografiju biljaka. To uključuje precizne podatke o vrsti, lokalitetu na kojem je materijal sakupljen i datumu sakupljanja. Za statističku obradu rezultata korištena je opisna statistika, a analize su izvršene u programu Microsoft Excel (2010).

### 3.3. Kemijske analize biljnog materijala i zemljišta

U sklopu ovog istraživanja obavljene su i dodatne kemijske analize zemljišta i biljnog materijala za vrste *Plantago major* i *P. lanceolata*.

Zemljište i biljni materijal vrste *P. major* prikupljen je sa pet različitih lokaliteta u Srbiji, tijekom srpnja i kolovoza 2018. godine. Uzorci vrste *P. lanceolata* prikupljeni su sa 6 različitih lokaliteta u Srbiji, tijekom lipnja i srpnja 2018. i 2019. godine. Na svakom lokalitetu uzorkovano je 10 do 15 jedinki za svaku vrstu. Uzorci zemljišta sakupljeni su iz rizosfere uzorkovanih biljaka.

Nakon prikupljanja svi uzorci zemljišta su do laboratorija dopremljeni u polietilenskim kesama. Uzorci su nakon sušenja na zraku prosijani sitom promjera 2 mm. Prije analiziranja cjelokupan materijal sušen je tijekom noći na temperaturi od 85°C. Pri određivanju pH vrijednosti zemljišta, vrijednosti stvarne pH mjerene su u destiliranoj vodi, dok je izmjenljiva pH mjerena u otopini 1 M KCl, gdje odnos čvrsto/tekuće (S/L) iznosi 1:2,5 ml/g (McKeague, 1978). Postotak organskog ugljika određen je dikromatnom oksidacijom po proceduri FAO iz 1974. godine. Otopine 0,1 M amonijeva laktata i 0,4 M octene kiseline (S/L 1:20) korištene su za ekstrakciju dostupnog P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i K<sub>2</sub>O (Egner i sur., 1960). Sadržaj fosfata određen je metodom molibdenskog plavog (Chen i sur., 1956), a koncentracija kalija atomskom apsorpcijskom spektrometrijom pomoću plameno-emisijske tehnike. Koncentracije magnezija i kalcija određene su u 1 M otopini amonijeva acetata (S/L 1:50) metodom atomske apsorpcijske spektrometrije (van Reeuwijk, 2002). Prosijani i osušeni uzorci zemljišta su zagrijavani u ključaloj otopini HCl i HNO<sub>3</sub> prema ISO 11466 (1995) metodi kako bi se odredio ukupan sadržaj metala (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, Pb i Cd), koji je izmjeren atomskom apsorpcijskom spektrometrijom. Koncentracije dostupnih metala u uzorcima zemljišta određene su u 0,05 M EDTA (S/L 1:10, Mc Grath, 1996). Analiza uzoraka zemljišta je provedena u tri ponavljanja.

Biljni uzorci su posebno pripremljeni i analizirani. Podzemni i nadzemni dijelovi biljaka su odvojeni, intenzivno ispirani vodovodnom vodom a zatim i destiliranom vodom kako bi se uklonile čestice zemlje. Uzorci biljnog materijala su sušeni 48 h na temperaturi od 70 °C. Ekstrakcija osušenog i usitnjenog biljnog materijala provođena je u ključaloj otopini HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pomoću blago modificirane metode ISO 6636/2 (1981). Sadržaj fosfora je određen modificiranom metodom molibdenskog plavog (Chen i sur., 1956). Koncentracije metala (Ca,

Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, Pb i Cd) određene su metodom atomske apsorpcijske spektrometrije. Analiza biljnih uzoraka je provedena u tri ponavljanja.

## 4. REZULTATI

### 4.2. Rod *Plantago* L.

Metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije analizirana su ukupno 502 herbarijska primjerka iz roda *Plantago*, i to najviše u okviru vrsta *P. subulata* (59 primjeraka), *P. lanceolata* (98 primjeraka), *P. major* (61 primjerak) i *P. media* (81 primjerak).

#### 4.2.1. *Plantago afra* L.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod dva herbarijska primjerka vrste *Plantago afra* su prikazane u Tablici 1.

**Tablica 1.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Plantago afra*. Sve vrijednosti su izražene kao  $\text{mgkg}^{-1}$

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	r.d.	r.d.	1550	r.d.	50	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	1550	r.d.	50	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	800	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	r.d.	r.d.	2300	r.d.	100	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

Koncentracija Fe kod jednog analiziranog primjerka iznosila je  $2300 \text{ mg kg}^{-1}$ , dok je kod drugog primjerka iznosila  $800 \text{ mg kg}^{-1}$ . Također, u jednom primjerku detektiran je i Mn sa koncentracijom od  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ .

#### 4.2.2. *Plantago albicans* L.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene u jednom herbarijskom primjerku vrste *Plantago albicans* su prikazane u Tablici 2.

**Tablica 2.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskom primjerku vrste *Plantago albicans*. Sve vrijednosti su izražene kao  $\text{mg kg}^{-1}$

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	r.d.	r.d.	4700	r.d.	100	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	4700	r.d.	100	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	4700	r.d.	100	r.d.
<b>Maksimum</b>	r.d.	r.d.	4700	r.d.	100	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

U jednom analiziranom primjerku vrste *P. albicans*, zabilježene su koncentracije Fe i Mn iznad granice detekcije korištenog XRF uređaja. Koncentracija Fe iznosila je  $4700 \text{ mg kg}^{-1}$ , a koncentracija Mn  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ .



### 4.2.3. *Plantago alpina* L.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod dva herbarijska primjerka vrste *Plantago alpina* su prikazane u Tablici 3.

**Tablica 3.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Plantago alpina*. Sve vrijednosti su izražene kao  $\text{mg kg}^{-1}$

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.

r.d. - ispod razine detekcije

U dva analizirana primjerka vrste *Plantago alpina* koncentracije svih analiziranih elemenata su bile ispod razine detekcije korištene metode.

#### 4.2.4. *Plantago altissima* L.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod pet herbarijskih primjeraka vrste *Plantago altissima* su prikazane u Tablici 4.

**Tablica 4.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Plantago altissima*. Sve vrijednosti su izražene kao mg kg<sup>-1</sup>

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	r.d.	r.d.	220	r.d.	20	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	300	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	r.d.	r.d.	400	r.d.	100	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

Maksimalna zabilježena koncentracija Fe u herbarijskim primjercima vrste *P. altissima* iznosila je 400 mg kg<sup>-1</sup>, a za Mn 100 mg kg<sup>-1</sup>. Koncentracije ostalih analiziranih elemenata su bile ispod razine detekcije korištene metode.

#### 4.2.5. *Plantago argentea* Chaix

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod dvadeset i devet herbarijskih primjeraka vrste *Plantago argentea* su prikazane u Tablici 5.

**Tablica 5.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Plantago argentea*. Sve vrijednosti su izražene kao mg kg<sup>-1</sup>

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	3,45	r.d.	248,28	r.d.	17,24	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	100	r.d.	2100	r.d.	100	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

U herbarijskim primjercima vrste *P. argentea* detektirane koncentracije Fe iznosile su do maksimalnih 2100 mg kg<sup>-1</sup>. U nekoliko primjeraka zabilježene su koncentracije Mn i Zn od 100 mg kg<sup>-1</sup>.

#### 4.2.6. *Plantago atrata* Hoppe

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod dvadeset i šest herbarijskih primjeraka vrste *Plantago atrata* su prikazane u Tablici 6.

**Tablica 6.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Plantago atrata*. Sve vrijednosti su izražene kao  $\text{mg kg}^{-1}$

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	r.d.	r.d.	1961,54	r.d.	173,08	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	450	r.d.	100	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	r.d.	r.d.	24000	r.d.	500	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

Kod nekoliko herbarijskih primjeraka vrste *P. atrata* detektirane su iznimno visoke koncentracije Fe. Maksimalna koncentracija iznosila je čak  $24000 \text{ mg kg}^{-1}$ , sa srednjom vrijednosti u iznosu od  $1961,54 \text{ mg kg}^{-1}$ . Maksimalna koncentracija za Mn iznosila je  $500 \text{ mg kg}^{-1}$ .

#### 4.2.7. *Plantago bellardii* All.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene u jednom herbarijskom primjerku vrste *Plantago bellardii* su prikazane u Tablici 7.

**Tablica 7.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskom primjerku vrste *Plantago bellardii*. Sve vrijednosti su izražene kao  $\text{mg kg}^{-1}$

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	r.d.	r.d.	300	r.d.	100	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	300	r.d.	100	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	300	r.d.	100	r.d.
<b>Maksimum</b>	r.d.	r.d.	300	r.d.	100	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

U samo jednom analiziranom primjerku vrste *P. bellardii*, zabilježene su koncentracije Fe i Mn. Koncentracija Fe iznosila je  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ , a koncentracija Mn  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ .

#### 4.2.8. *Plantago coronopus* L.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod osamnaest herbarijskih primjeraka vrste *Plantago coronopus* su prikazane u Tablici 8.

**Tablica 8.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Plantago coronopus*. Sve vrijednosti su izražene kao  $\text{mg kg}^{-1}$

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	5,56	r.d.	950	r.d.	72,22	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	650	r.d.	100	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	100	r.d.	3400	r.d.	200	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

U ispitivanim primjercima vrste *P. coronopus*, najviša zabilježena koncentracija Fe iznosila je  $3400 \text{ mg kg}^{-1}$ , dok je za Mn ona iznosila  $200 \text{ mg kg}^{-1}$ . Cink je detektiran u koncentraciji od  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ .

#### 4.2.9. *Plantago gentianoides* Sm.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod šesnaest herbarijskih primjeraka vrste *Plantago gentianoides* su prikazane u Tablici 9.

**Tablica 9.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Plantago gentianoides*. Sve vrijednosti su izražene kao mg kg<sup>-1</sup>

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	6,25	r.d.	1187,5	r.d.	131,25	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	400	r.d.	100	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	100	r.d.	9600	r.d.	500	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

Kod jednog analiziranog primjeraka vrste *P. gentianoides* detektirana je visoka koncentracija Fe u iznosu od 9600 mg kg<sup>-1</sup>. Kod ostalih primjeraka izmjerena maksimalna koncentracija za Mn iznosila je 500 mg kg<sup>-1</sup>, a za Zn 100 mg kg<sup>-1</sup>.

#### 4.2.10. *Plantago indica* L.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod devet herbarijskih primjeraka vrste *Plantago indica* su prikazane u Tablici 10.

**Tablica 10.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Plantago indica*. Sve vrijednosti su izražene kao  $\text{mg kg}^{-1}$

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	r.d.	r.d.	1011,11	r.d.	77,78	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	700	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	r.d.	r.d.	2700	r.d.	200	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

U gotovo svim primjercima zabilježene su mjerljive koncentracije Fe, s najvišom koncentracijom od  $2700 \text{ mg kg}^{-1}$ , i srednjom vrijednosti od  $1011,11 \text{ mg kg}^{-1}$ . Mn je detektiran u nekoliko primjeraka ove vrste s maksimalnom koncentracijom od  $200 \text{ mg kg}^{-1}$ . Koncentracije ostalih analiziranih elemenata su bile ispod razine detekcije korištene metode.



#### 4.2.11. *Plantago lagopus* L.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod tri herbarijska primjerka vrste *Plantago lagopus* su prikazane u Tablici 11.

**Tablica 11.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Plantago lagopus*. Sve vrijednosti su izražene kao  $\text{mg kg}^{-1}$

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	r.d.	r.d.	366,67	r.d.	133,33	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	300	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	r.d.	r.d.	800	r.d.	400	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

Maksimalna zabilježena koncentracija Fe u herbarijskim primjercima vrste *P. lagopus* iznosila je  $800 \text{ mg kg}^{-1}$ , a za Mn  $400 \text{ mg kg}^{-1}$ . Koncentracije ostalih analiziranih elemenata su bile ispod razine detekcije korištene metode.

#### 4.2.12. *Plantago lanceolata* L.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod devedeset i osam herbarijskih primjeraka vrste *Plantago lanceolata* su prikazane u Tablici 12.

**Tablica 12.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Plantago lanceolata*. Sve vrijednosti su izražene kao  $\text{mg kg}^{-1}$

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	1,02	1,02	712,24	r.d.	57,14	1,02
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	400	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	100	100	6200	r.d.	400	100

r.d. – ispod razine detekcije

Kod analiziranih primjeraka vrste *P. lanceolata* najviša zabilježena koncentracija za Fe iznosila je  $6200 \text{ mg kg}^{-1}$ , sa srednjom vrijednosti u iznosu od  $712,24 \text{ mg kg}^{-1}$ . Najviša koncentracija za Mn iznosila je  $400 \text{ mg kg}^{-1}$ . Cr, Ni i Zn u koncentracijama iznad razine detekcije su zabilježeni u samo nekoliko primjeraka.

#### 4.2.13. *Plantago major* L.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod šezdeset i jednog herbarijskog primjerka vrste *Plantago major* L. su prikazane u Tablici 13.

**Tablica 13.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Plantago major*. Sve vrijednosti su izražene kao  $\text{mg kg}^{-1}$

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	6,56	r.d.	788,52	r.d.	70,49	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	500	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	200	r.d.	3500	r.d.	500	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

U herbarijskim primjercima vrste *Plantago major*, zabilježena je prisutnost Fe, Mn i Zn. Maksimalna izmjerena koncentracija za Fe iznosila je  $3500 \text{ mg kg}^{-1}$ , dok je za Mn i Zn iznosila  $500 \text{ mg kg}^{-1}$  i  $200 \text{ mg kg}^{-1}$ .

#### 4.2.14. *Plantago maritima* L.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod šest herbarijskih primjeraka vrste *Plantago maritima* su prikazane u Tablici 14.

**Tablica 14.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Plantago maritima*. Sve vrijednosti su izražene kao mg kg<sup>-1</sup>

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	r.d.	r.d.	683,33	r.d.	66,67	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	750	r.d.	50	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	r.d.	r.d.	1700	r.d.	200	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

Željezo je detektirano u velikom broju analiziranih primjeraka, s maksimalnom koncentracijom od 1700 mg kg<sup>-1</sup>, dok su koncentracije Mn u nekoliko primjeraka iznosile 200 mg kg<sup>-1</sup>. Co, Cr i Ni nisu zabilježeni u koncentracijama iznad razine detekcije korištene metode.

#### 4.2.15. *Plantago maritima* L. subsp. *maritima*

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod tri herbarijska primjerka podvrste *Plantago maritima* subsp. *maritima* su prikazane u Tablici 15.

**Tablica 15.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima podvrste *Plantago maritima* subsp. *maritima*. Sve vrijednosti su izražene kao mg kg<sup>-1</sup>

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	66,67	r.d.	11333,33	r.d.	266,67	33,33
<b>Medijan</b>	100	r.d.	500	r.d.	200	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	100	r.d.	100	r.d.
<b>Maksimum</b>	100	r.d.	33400	r.d.	500	100

r.d. – ispod razine detekcije

U analiziranim primjercima podvrste *Plantago maritima* subsp. *maritima*, zabilježene su koncentracije Fe, Mn, Zn i Cr iznad razine detekcije korištene metode. Maksimalna koncentracija za Fe iznosila je visokih 33400 mg kg<sup>-1</sup>. Maksimalne koncentracije za Cr i Zn iznosile su 100 mg kg<sup>-1</sup>. Mn je zabilježen u koncentraciji od 500 mg kg<sup>-1</sup>.

#### 4.2.16. *Plantago media* L.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod osamdeset i jednog herbarijskog primjerka vrste *Plantago media* su prikazane u Tablici 16.

**Tablica 16.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Plantago media*. Sve vrijednosti su izražene kao  $\text{mg kg}^{-1}$

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	4,94	2,47	991,36	r.d.	48,15	1,23
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	400	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	100	100	17200	r.d.	800	100

r.d. – ispod razine detekcije

Kod analiziranih primjeraka vrste *P. media* najviša zabilježena koncentracija za Fe iznosila je čak  $17200 \text{ mg kg}^{-1}$ , sa srednjom vrijednosti u iznosu od  $991,36 \text{ mg kg}^{-1}$ . Najviša koncentracija za Mn iznosila je  $800 \text{ mg kg}^{-1}$ . Koncentracije Cr, Ni i Zn iznad razine detekcije zabilježene su u samo nekoliko analiziranih primjeraka.

#### 4.2.17. *Plantago media* L. subsp. *media*

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene u jednom herbarijskom primjerku podvrste *Plantago media* L. subsp. *media* su prikazane u Tablici 17.

**Tablica 17.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskom primjerku podvrste *Plantago media* L. subsp. *media*. Sve vrijednosti su izražene kao mg kg<sup>-1</sup>

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	r.d.	r.d.	3400	r.d.	200	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	3400	r.d.	200	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	3400	r.d.	200	r.d.
<b>Maksimum</b>	r.d.	r.d.	3400	r.d.	200	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

U samo jednom analiziranom primjerku podvrste *Plantago media* L. subsp. *media*, zabilježene su koncentracije Fe i Mn iznad razine detekcije korištenog XRF uređaja. Koncentracija Fe iznosila je 3400 mg kg<sup>-1</sup>, dok je koncentracija Mn iznosila 200 mg kg<sup>-1</sup>. Koncentracije ostalih analiziranih elemenata su bile ispod razine detekcije korištene metode.

#### 4.2.18. *Plantago reniformis* Beck

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod deset herbarijskih primjeraka vrste *Plantago reniformis* su prikazane u Tablici 18.

**Tablica 18.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Plantago reniformis*. Sve vrijednosti su izražene kao  $\text{mg kg}^{-1}$

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	r.d.	r.d.	340	r.d.	150	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	r.d.	r.d.	1800	r.d.	1500	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

Kod par herbarijskih primjeraka vrste *P. reniformis* detektirane su koncentracije Fe i Mn. Maksimalna izmjerena koncentracija Fe iznosila je  $1800 \text{ mg kg}^{-1}$ , sa srednjom vrijednosti u iznosu od  $340 \text{ mg kg}^{-1}$ . Maksimalna koncentracija za Mn iznosila je  $1500 \text{ mg kg}^{-1}$ , sa srednjom vrijednosti u iznosu od  $150 \text{ mg kg}^{-1}$ .



#### 4.2.19. *Plantago schwarzenbergiana* Schur

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod tri herbarijska primjerka vrste *Plantago schwarzenbergiana* su prikazane u Tablici 19.

**Tablica 19.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Plantago schwarzenbergiana*. Sve vrijednosti su izražene kao mg kg<sup>-1</sup>

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	r.d.	r.d.	500	r.d.	66,67	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	400	r.d.	100	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	400	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	r.d.	r.d.	700	r.d.	100	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

U svim primjercima zabilježeno je Fe, s najvećom koncentracijom od 700 mg kg<sup>-1</sup>, i srednjom vrijednosti od 500 mg kg<sup>-1</sup>. Mn je detektiran u dva primjerka ove vrste s koncentracijom od 100 mg kg<sup>-1</sup>. Koncentracije ostalih analiziranih elemenata su bile ispod razine detekcije korištene metode.

#### 4.2.20. *Plantago serraria* L.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene u jednom herbarijskom primjerku vrste *Plantago serraria* su prikazane u Tablici 20.

**Tablica 20.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskom primjerku vrste *Plantago serraria*. Sve vrijednosti su izražene kao  $\text{mg kg}^{-1}$

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	r.d.	r.d.	2500	r.d.	200	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	2500	r.d.	200	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	2500	r.d.	200	r.d.
<b>Maksimum</b>	r.d.	r.d.	2500	r.d.	200	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

U herbarijskom primjerku vrste *Plantago serraria*, zabilježena je prisutnost Fe i Mn. Koncentracija za Fe iznosila je  $2500 \text{ mg kg}^{-1}$ , dok je koncentracija za Mn iznosila  $200 \text{ mg kg}^{-1}$ .

#### 4.2.21. *Plantago strictissima* L.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod dva herbarijska primjerka vrste *Plantago strictissima* su prikazane u Tablici 21.

**Tablica 21.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Plantago strictissima*. Sve vrijednosti su izražene kao mg kg<sup>-1</sup>

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	r.d.	r.d.	800	r.d.	450	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	800	r.d.	450	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	400	r.d.
<b>Maksimum</b>	r.d.	r.d.	1600	r.d.	500	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

U ispitivanim primjercima vrste *P. strictissima*, najviša zabilježena koncentracija za Fe iznosila je 1600 mg kg<sup>-1</sup>, dok je za Mn ona iznosila 500 mg kg<sup>-1</sup>. Koncentracije ostalih analiziranih elemenata su bile ispod razine detekcije korištene metode.

#### 4.2.22. *Plantago subulata* L.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod pedeset i devet herbarijskih primjeraka vrste *Plantago subulata* su prikazane u Tablici 22.

**Tablica 22.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Plantago subulata*. Sve vrijednosti su izražene kao  $\text{mg kg}^{-1}$

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	5,08	r.d.	320,34	r.d.	111,86	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	300	r.d.	100	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	100	r.d.	1500	r.d.	800	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

Fe i Mn su detektirani u velikom broju analiziranih primjeraka, s maksimalnom koncentracijom od  $1500 \text{ mg kg}^{-1}$  za Fe i  $800 \text{ mg kg}^{-1}$  za Mn. Zn je pronađen u samo tri primjerka u koncentracijama do  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ . Koncentracije Co, Cr i Ni su bile ispod razine detekcije korištene metode.

#### 4.2.23. Neidentificirane vrste iz roda *Plantago* L.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod šezdeset i pet neidentificiranih herbarijskih primjeraka vrsta iz roda *Plantago* su prikazane u Tablici 23.

**Tablica 23.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata kod neidentificiranih herbarijskih primjeraka vrsta iz roda *Plantago*. Sve vrijednosti su izražene kao mg kg<sup>-1</sup>

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	4,62	3,08	773,85	r.d.	55,38	r.d.
<b>Medijan</b>	r.d.	r.d.	400	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	100	100	8600	r.d.	300	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

Kod neidentificiranih primjeraka vrsta iz roda *Plantago*, najviša zabilježena koncentracija za Fe iznosila je 8600 mg kg<sup>-1</sup>, sa srednjom vrijednosti u iznosu od 773,85 mg kg<sup>-1</sup>. Najviša koncentracija za Mn iznosila je 300 mg kg<sup>-1</sup>. Ni i Zn su zabilježeni u samo nekoliko primjeraka u niskim koncentracijama u iznosu od 100 mg kg<sup>-1</sup>.

### 4.3. Rod *Noccaea* Moench

Metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije analizirana su ukupno 93 herbarijska primjerka iz roda *Noccaea*, i to najviše u okviru vrsta *N. praecox* (35 primjeraka) i *N. kovatsii* (34 primjerka).

#### 4.3.1. *Noccaea caerulescens* (J. Presl & C. Presl) F.K.Mey.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod devet herbarijskih primjeraka vrste *Noccaea caerulescens* su prikazane u Tablici 24.

**Tablica 24.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Noccaea caerulescens*. Sve vrijednosti su izražene kao mg kg<sup>-1</sup>

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	1455,56	33,33	733,33	r.d.	177,78	r.d.
<b>Medijan</b>	1300	r.d.	700	r.d.	100	r.d.
<b>Minimum</b>	100	r.d.	300	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	3200	200	1300	r.d.	500	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

Najviša koncentracija za Fe detektirana u herbarijskim primjercima vrste *N. caerulescens* iznosila je 1300 mg kg<sup>-1</sup>, dok je najviša koncentracija za Mn iznosila 500 mg kg<sup>-1</sup>. Ni je zabilježen u koncentracijama do 200 mg kg<sup>-1</sup>. Koncentracije Zn, zabilježenog u velikom broju primjeraka, imale su maksimalnu vrijednost od 3200 mg kg<sup>-1</sup>.

#### 4.3.2. *Noccaea dacica* subsp. *montenegrina* F.K.Mey.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene u jednom herbarijskom primjerku podvrste *Noccaea dacica* subsp. *montenegrina* su prikazane u Tablici 25.

**Tablica 25.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskom primjerku podvrste *Noccaea dacica* subsp. *montenegrina*. Sve vrijednosti su izražene kao mg kg<sup>-1</sup>

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	900	r.d.	r.d.	r.d.	100	r.d.
<b>Medijan</b>	900	r.d.	r.d.	r.d.	100	r.d.
<b>Minimum</b>	900	r.d.	r.d.	r.d.	100	r.d.
<b>Maksimum</b>	900	r.d.	r.d.	r.d.	100	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

U ispitivanom primjerku podvrste *Noccaea dacica* subsp. *montenegrina*, koncentracija za Zn iznosila je 900 mg kg<sup>-1</sup>. Koncentracija za Mn je iznosila 100 mg kg<sup>-1</sup>.

### 4.3.3. *Noccaea goesingensis* (Halácsy) F.K.Mey.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod osam herbarijskih primjeraka vrste *Noccaea goesingensis* su prikazane u Tablici 26.

**Tablica 26.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Noccaea goesingensis*. Sve vrijednosti su izražene kao  $\text{mg kg}^{-1}$

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	2187,5	1750	1562,5	r.d.	300	r.d.
<b>Medijan</b>	1550	150	550	r.d.	150	r.d.
<b>Minimum</b>	100	r.d.	300	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	4900	8800	4200	r.d.	1000	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

U analiziranim primjercima vrste *N. goesingensis*, zabilježene su iznimno visoke koncentracije Zn i Ni. Maksimalna koncentracija za Zn iznosila je čak  $4900 \text{ mg kg}^{-1}$ , sa srednjom vrijednosti u iznosu od  $2187,5 \text{ mg kg}^{-1}$ . Maksimalna koncentracija za Ni iznosila je visokih  $8800 \text{ mg kg}^{-1}$ . Zabilježen je i Mn s maksimalnom koncentracijom od  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$ . Također, u velikom broju primjeraka detektirano je i Fe s maksimalnom koncentracijom od  $4200 \text{ mg kg}^{-1}$ .



#### 4.3.4. *Noccaea kovatsii* (Heuff.) F.K.Mey.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod trideset i četiri herbarijska primjerka vrste *Noccaea kovatsii* su prikazane u Tablici 27.

**Tablica 27.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Noccaea kovatsii*. Sve vrijednosti su izražene kao  $\text{mg kg}^{-1}$

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	768,57	4165,71	1182,86	5,71	122,86	11,43
<b>Medijan</b>	200	r.d.	800	r.d.	100	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	9300	30000	5100	100	600	200

r.d. – ispod razine detekcije

U analiziranim primjercima vrste *N. kovatsii*, maksimalna koncentracija za Zn iznosila je  $9300 \text{ mg kg}^{-1}$ . Maksimalna izmjerena koncentracija Ni iznosila je visokih  $30000 \text{ mg kg}^{-1}$ . Najviše zabilježene koncentracije Fe i Mn u analiziranim primjercima iznosile su  $5100$  i  $600 \text{ mg kg}^{-1}$ , slijedom. Kod nekoliko primjeraka zabilježene su i koncentracije Cr i Co iznad razine detekcije, s maksimalnim iznosom od  $200$  i  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , slijedom.

#### 4.3.5. *Noccaea montana* (L.) F.K.Mey.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene u jednom herbarijskom primjerku vrste *Noccaea montana* su prikazane u Tablici 28.

**Tablica 28.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskom primjerku vrste *Noccaea montana*. Sve vrijednosti su izražene kao  $\text{mg kg}^{-1}$

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	100	8500	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Medijan</b>	100	8500	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Minimum</b>	100	8500	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	100	8500	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

U samo jednom analiziranom primjerku vrste *N. montana*, zabilježene su koncentracije Zn i Ni. Koncentracija Zn iznosila je  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , a koncentracija Ni iznosila je visokih  $8500 \text{ mg kg}^{-1}$ . Koncentracije ostalih elemenata bile su ispod razine detekcije korištene metode.

#### 4.3.6. *Noccaea ochroleuca* (Boiss. & Heldr.) F.K.Mey.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod pet herbarijskih primjeraka vrste *Noccaea ochroleuca* su prikazane u Tablici 29.

**Tablica 29.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Noccaea ochroleuca*. Sve vrijednosti su izražene kao mg kg<sup>-1</sup>

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	800	680	1160	r.d.	360	r.d.
<b>Medijan</b>	500	300	1100	r.d.	200	r.d.
<b>Minimum</b>	100	r.d.	400	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	1700	1700	2600	r.d.	1200	r.d.

r.d. – ispod razine detekcije

Najviša koncentracija Fe detektirana u herbarijskim primjercima vrste *N. ochroleuca* iznosila je 2600 mg kg<sup>-1</sup>. Najviša koncentracija Mn iznosila je 1200 mg kg<sup>-1</sup>. Koncentracije Zn i Ni imale su maksimalnu vrijednost od 1700 mg kg<sup>-1</sup>.

#### 4.3.7. *Noccaea praecox* (Wulfen) F.K.Mey.

Koncentracije kemijskih elemenata izmjerene kod trideset i pet herbarijskih primjeraka vrste *Noccaea praecox* su prikazane u Tablici 30.

**Tablica 30.** Osnovni parametri opisne statistike za koncentracije analiziranih kemijskih elemenata u herbarijskim primjercima vrste *Noccaea praecox*. Sve vrijednosti su izražene kao  $\text{mg kg}^{-1}$

	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b>Srednja vrijednost</b>	1480	3137,14	1662,86	5,71	125,71	31,43
<b>Medijan</b>	600	100	600	r.d.	100	r.d.
<b>Minimum</b>	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.	r.d.
<b>Maksimum</b>	15700	30700	25300	100	800	800

r.d. – ispod razine detekcije

U analiziranim primjercima vrste *N. praecox*, maksimalna koncentracija Zn iznosila je visokih  $15700 \text{ mg kg}^{-1}$ . Maksimalna koncentracija Ni iznosila je također visokih  $30700 \text{ mg kg}^{-1}$ . Najviše zabilježene koncentracije Fe i Mn u analiziranim primjercima iznosile su  $25300$  i  $800 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kod par primjeraka zabilježene su koncentracije Cr i Co, s maksimalnim iznosom od  $800$  i  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ .

## 5. RASPRAVA

Iako primjena XRF tehnologije u nedestruktivnoj analizi herbarijskog materijala nije često korištena metoda, dosadašnji rezultati ukazuju na njen veliki potencijal u otkrivanju novih vrsta koje su hiperakumulatori metala. Primjenom prijenosnog rendgenskog fluorescentnog spektrometra (XRF), širom svijeta registriran je veliki broj novih hiperakumulatora. Rezultati analize herbarijskog materijala vrsta iz roda *Plantago* L. i *Noccaea* M. metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije pokazali su da određeni primjerci sadrže neke elemente u iznimno visokim koncentracijama, zadovoljavajući kriterije za hiperakumulaciju. Iako određeni broj vrsta hiperakumulira određene elemente, detektirane koncentracije elemenata koje su veće od propisanog praga (van der Ent i sur., 2013) nužno ne upućuju da hiperakumulacija postoji u prirodnom staništu budući da herbarijski materijal može biti kontaminiran česticama zemljišta. Koncentracije Fe  $>1000$  mg kg<sup>-1</sup> i Cr  $>20$  mg kg<sup>-1</sup> mogu ukazivati na potencijalnu kontaminaciju materijala česticama zemljišta (Reeves i sur., 1999). Također, potrebno je uzeti u obzir da je Fe jedan od osnovnih elemenata ultramafitskih stijena. Sukladno tome, u povećanoj koncentraciji javlja se i u zemljištu razvijenom iznad njih, a vrlo često i u vrstama koje su prilagođene na ovaj tip podloge, poput većine vrsta roda *Noccaea* (Kruckeberg, 2002).

**Željezo** predstavlja jedan od makroelemenata koji su esencijalni za normalan rast i razvoj biljaka. Međutim, u literaturi nalazimo neslaganje oko njegovog praga za hiperakumulaciju (Serrano i sur., 2011). Koncentracije Fe u velikom broju analiziranih primjeraka dosežale su vrlo visoke vrijednosti, do čak 33400 mg kg<sup>-1</sup>. Zabilježene su iznimno visoke koncentracije Fe kod pojedinih primjeraka vrsta *Plantago atrata* (Tablica 6), *P. media* (Tablica 16), *P. maritima* subsp. *maritima* (Tablica 17) i *Noccaea praecox* (Tablica 30). Visoke koncentracije Fe u listovima vrsta iz roda *Plantago* mogu biti rezultat kontaminacije biljnog materijala česticama zemljišta, ali rezultat može ukazivati i na pojačanu akumulaciju ovog elementa kod biljaka koje rastu na zemljištima bogatim Fe.

Koncentracije **kobalta** kod većine vrsta iz oba analizirana roda bile su ispod razine detekcije. Izuzetak su *N. kovatsii* (Tablica 27) i *N. praecox* (Tablica 30) sa zabilježenim maksimalnim koncentracijama od 100 mg kg<sup>-1</sup>. Poznato je da u ultramafitskim zemljištima visoke koncentracije Ni mogu spriječiti hiperakumulaciju Co, unatoč visokim koncentracijama ovog elementa u zemljištu (van der Ent i sur., 2013). Kod analiziranih biljnih vrsta hiperakumulacija Co nije zabilježena.

**Krom** je element koji se u ultramafitskim zemljištima javlja u izuzetno visokim koncentracijama. Međutim, zbog vrlo niske dostupnosti biljkama potencijal njegova unosa je nizak. Stoga je prag hiperakumulacije ovog elementa niži u odnosu na Ni i iznosi  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  (van der Ent i sur., 2013). Iako je kod primjeraka *N. praecox* (Tablica 30) zabilježena koncentracija Cr iznad praga hiperakumulacije prema van der Ent i sur. (2013), na osnovu dostupnih podataka iz literature pretpostavljamo da je zabilježeni rezultat posljedica površinske kontaminacije listova česticama ultramafitskog zemljišta s visokim koncentracijama ovog elementa.

Hiperakumulacija **mangana** je do nedavno smatrana izuzetno rijetkom pojavom kod biljaka i bila je zabilježena kod samo desetak vrsta, uglavnom sa ultramafitskih ili industrijski zagađenih zemljišta (Pollard i sur., 2009). Prema Reeves (2006) uobičajene koncentracije za Mn u osušenom biljnom materijalu variraju u opsegu od 20 do  $500 \text{ mg kg}^{-1}$ , dok je prema van der Ent i sur. (2013) prag za hiperakumulaciju Mn određen na  $10000 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kod analiziranih primjeraka nije ustanovljena hiperakumulacija Mn, ali se neke od analiziranih vrsta iz oba analizirana roda potencijalno mogu smatrati akumulatorima ovog elementa, poput vrsta *P. media* (Tablica 16), *P. reniformis* (Tablica 18), *P. subulata* (Tablica 22), *N. goesingensis* (Tablica 26), *N. kovatsii* (Tablica 27), *N. ochroleuca* (Tablica 29) i *N. praecox* (Tablica 30). Obzirom da se većina vrsta roda *Plantago* smatra ekskluderima Mn, navedeni rezultati ukazuju na potrebu daljnjeg istraživanja. Dodatne analize biljaka sakupljenih u prirodi, kao i eksperimenati izlaganja ovih biljaka različitim koncentracijama Mn, preciznije bi ukazali na potencijal za akumulaciju ovog elementa.

**Cink** je esencijalni mikroelement uključen u mnoge aspekte rasta i razvoja biljaka. Velike količine Zn koje se oslobađaju u životnu sredinu, uglavnom zbog ljudskih aktivnosti, mogu biti toksične za floru, faunu i ljude. U biljkama višak Zn uzrokuje morfološke, biokemijske i fiziološke poremećaje. Do danas je potvrđeno oko 20 biljnih vrsta koje su hiperakumulatori Zn (Jakovljević i sur., 2023). Prag hiperakumulacije ovog elementa iznosi  $3000 \text{ mg kg}^{-1}$  (van der Ent i sur., 2013). Vrste koje su pokazale mogućnost hiperakumulacije Zn u ovom radu su *Noccaea caerulescens* (Tablica 24), *N. goesingensis* (Tablica 26), *N. kovatsii* (Tablica 27) i *N. praecox* (Tablica 30). Poznato je da vrsta *N. caerulescens* ima sposobnost akumuliranja iznimno visokih koncentracija Zn, do čak  $43710 \text{ mg kg}^{-1}$  (Balafrej i sur., 2020). Unutar ovog istraživanja kod vrste *N. caerulescens* zabilježena je maksimalna koncentracija Zn od  $3200 \text{ mg kg}^{-1}$ . U analiziranim primjercima najvišu zabilježenu koncentraciju Zn imala je vrsta *N. praecox* s vrijednošću od  $15700 \text{ mg kg}^{-1}$ . Ovi rezultati u skladu su sa poznatom činjenicom da

određene vrste iz roda *Noccaea* imaju mogućnost hiperakumulacije Zn, što je pokazano i za vrstu *N. kovatsii* u Srbiji (Mišljenović i sur., 2020).

Do sada je utvrđeno da od trenutno poznatih više od 700 hiperakumulatora, najveći broj njih usvaja **nikal** iznad razine za hiperakumulaciju ( $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  prema van der Ent i sur., 2013). Vrste koje Ni usvajaju u koncentracijama između  $100$  i  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$ , smatraju se snažnim akumulatorima. Vrste kod kojih su u ovom radu izmjerene koncentracije Ni iznad definiranog praga hiperakumulacije su *N. goesingensis* (Tablica 26), *N. kovatsii* (Tablica 27), *N. montana* (Tablica 28), *N. ochroleuca* (Tablica 29) i *N. praecox* (Tablica 30). Kod vrsta *N. praecox* i *N. kovatsii* zabilježene su izrazito visoke koncentracije Ni, koje su bile više od  $30000 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kod određenog broja primjeraka izuzetno visoka koncentracija Ni može biti rezultat kontaminacije listova česticama ultramafitskog zemljišta. U rodu *Noccaea* poznat je veći broj poznatih hiperakumulatora Ni (Krämer, 2010).

Hiperakumulacija više različitih metala iznimno je rijetka pojava kod biljaka. Kod tri analizirana primjerka vrste *Noccaea praecox* (Tablica 30) zabilježena je istovremena hiperakumulacija Zn i Ni. Koncentracije Zn iznosile su  $11500$ ,  $19700$  i  $3700 \text{ mg kg}^{-1}$ , a koncentracije Ni su bile  $6300$ ,  $3500$  i  $3700 \text{ mg kg}^{-1}$ . Analizirane biljne vrste su sakupljene na različitim ultramafitskim lokalitetima u Srbiji. U eksperimentalnim uvjetima, kada su biljkama dostupne visoke koncentracije Ni i Zn, akumulacija Ni je reducirana ukoliko je prisutan Zn. Također je pokazano da prisutnost Ni može potaknuti hiperakumulaciju Zn kod vrsta koje su poznati hiperakumulatori Ni. Dodatnu pozornost zaslužuje činjenica da se hiperakumulacija Zn rijetko događa u prirodi kod vrsta sa ultramafitskih tla koje su poznate kao hiperakumulatori Ni (Taylor i Macnair, 2006). Stoga zabilježeni rezultat istovremene hiperakumulacije Zn i Ni kod vrste *N. praecox* ukazuje na potrebu daljnjih analiza ovog biljnog materijala i zemljišta iz prirode. Obzirom da je ovakva akumulacija izuzetno rijetko zabilježena pojava, rezultat je važan jer ukazuje na daljnji smjer istraživanja s ciljem generalnog razumijevanja mehanizama koji doprinose istovremenoj hiperakumulaciji nikla i cinka.

## 6. ZAKLJUČAK

Unutar roda *Plantago*, metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije ispitivana su ukupno 502 herbarijska primjerka. Utvrđeno je da veliki broj analiziranih primjeraka sadrži izrazito visoke koncentracije Fe. Međutim, zbog nedefiniranog praga za hiperakumulaciju ovog elementa te moguće kontaminacije materijala s česticama zemljišta ne možemo sa sigurnošću utvrditi da su analizirane vrste hiperakumulatori Fe. Rezultat je dokaz prisutnosti vrsta roda *Plantago* na područjima bogatim Fe. Kod analiziranih primjeraka vrsta iz roda *Plantago* nije zabilježena hiperakumulacija Co, Cr, Mn, Zn i Ni.

U okviru roda *Noccaea*, metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije ispitivana su ukupno 93 herbarijska primjerka. Kod analiziranih primjeraka roda *Noccaea* hiperakumulacija Co i Mn nije zabilježena. Kod vrste *N. praecox* detektirane su koncentracije Cr iznad praga hiperakumulacije, ali se na osnovu dostupnih podataka iz literature i slabe mobilnosti ovog elementa može smatrati da su ove vrijednosti rezultat kontaminacije listova česticama ultramafitskog zemljišta. Vrste kod kojih su zabilježene koncentracije Zn iznad praga hiperakumulacije su *Noccaea caerulescens*, *N. goesingensis*, *N. kovatsii* i *N. praecox*. U analiziranim primjercima najvišu zabilježenu koncentraciju Zn imala je vrsta *N. praecox*. Vrste kod kojih je pokazana mogućnost hiperakumulacije Ni su *N. goesingensis*, *N. kovatsii*, *N. montana*, *N. ochroleuca* i *N. praecox*. Kod vrsta *N. praecox* i *N. kovatsii* zabilježene su izrazito visoke koncentracije Ni. Kod tri analizirana primjerka vrste *N. praecox* zabilježena je veoma rijetka istovremena hiperakumulacija Zn i Ni. Neuobičajena hiperakumulacija Ni i Zn sugerira da vrsta *N. praecox* može biti atraktivan model za proučavanje hiperakumulacije i hipertolerancije. Također, ovi rezultati mogu biti iznimno korisni zbog korištenja hiperakumulatorskih biljnih vrsta u fitoremedijaciji.



## 7. LITERATURA

- Al-Shehbaz I. A. (2014). A Synopsis of the Genus *Noccaea* (coluteocarpeae, Brassicaceae). *Harvard Papers in Botany*, **19** (1) : 25-51.
- Ali H., Khan E. (2018). What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term ‘heavy metals’—proposal of a comprehensive definition. *Toxicological & Environmental Chemistry*, **100** (1): 6–19.
- Anjum N.A. (2012). The Plant Family Brassicaceae: An Introduction. In: Anjum, N., Ahmad, I., Pereira, M., Duarte, A., Umar, S., Khan, N. (eds) The Plant Family Brassicaceae. *Environmental Pollution, Volume 21*. Springer, Dordrecht, pp. 1-33.
- Baker A.J.M. (1981). Accumulators and excluders-strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition*, **3** (1-4): 643-654.
- Balafrej H., Bogusz D., Triqui Z.E.A., Guedira A., Bendaou N., Smouni A., Fahr M. (2020). Zinc Hyperaccumulation in Plants: A Review. *Plants (Basel)*. **9**(5): 562.
- Bothe H., Słomka A. (2017). Divergent biology of facultative heavy metal plants. *Journal of Plant Physiology*, **219**: 45-61.
- Brady K.U., Kruckeberg A.R., Bradshaw H.D. (2005). Evolutionary ecology of plant adaptation to serpentine soils. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, **36**: 243-266.
- Chen P.S., Toribara T.T., Warner H. (1956). Microdetermination of phosphorus. *Analytical chemistry*, **28** (11): 1756-1758.
- Dar I.M., Khan F.A., Rehman F., Masoodi A., Ansari A.A., Varshney D., Naushin F., Naikoo I.M. (2014). Roles of Brassicaceae in Phytoremediation of Metals and Metalloids. In: *Phytoremediation Management of Environmental Contaminants, Volume 1*. DOI 10.1007/978-3-319-10395-2\_14, Springer International Publishing Switzerland 2015.
- Egnér H.A.N.S., Riehm H., Domingo W.R. (1960). Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Böden. II. Formatted: Spanish (Spain-Traditional Sort) 41 Chemische Extraktionsmethoden zur Phosphor- und Kaliumbestimmung. *Kunliga Lantbrukshögskolans Annaler*, **26**: 199-215.
- Ernst W.H.O. (2006). Evolution of metal tolerance in higher plants. *Forest Snow and Landscape Research*, **80** (3): 251-274.

- Gonçalves S., Romano A. (2016). The medicinal potential of plants from the genus *Plantago* (Plantaginaceae). *Industrial Crops and Products*, **83**: 213-226.
- Guillot S., Hattori K. (2013). Serpentinites: essential roles in geodynamics, arc volcanism, sustainable development, and the origin of life. *Elements*, **9** (2): 95–98.
- Holmgren P.K., Holmgren N.H., Barnett L.C. (1990). Index Herbariorum. Part 1. The herbaria of the World. *Regnum Vegetabile*, **120**: 1-693.
- Hulina N. (1998). *Korovi*. Zagreb: Školska knjiga
- Jakovljević K., Ranđelović D., Mišljenović T. (2021a). Phytoremediation of mine waste disposal sites: current state of knowledge and examples of good practice. In: Joshi, S.J., Deshmukh, A., Sarma, H. (eds). *Biotechnology for Sustainable Environment*, Springer, Singapore, pp. 223–250.
- Jakovljević K., Mišljenović T., Jovanović S., Grujić M., Mihailović N., Tomović G. (2021b). *Plantago subulata* as indicator of potentially toxic elements in the substrate. *Environmental Science and Pollution Research*, **28**: 20668–20681.
- Jakovljević K., Mišljenović T., van der Ent A., Baker A.J., Andrejić G., Tomović G., i Echevarria G. (2023). Zinc (hyper) accumulation in *Cardamine waldsteinii*: from discovery in the herbarium to validation in the field. *Plant Biosystems-An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology*, 1-7.
- Kabata-Pendias A. (2000). *Trace elements in soils and plants*. CRC press, Boca Raton.
- Krämer U. (2010). Metal hyperaccumulation in plants. *Annual Review of Plant Biology*, **61**: 517–534.
- Kruckeberg A.R. (2002). *The influences of lithology on plant life*. In: Harisson S. (ed.) *Geology and Plant Life: The Effects of Landforms and Rock Type on Plants*. Seattle/London: University Washington Press, Seattle/London, pp. 160-181.
- McGrath D. (1996). Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils. *Science of the Total Environment*, **178** (1-3): 37-44.
- McKeague J. A. (1978). *Manual on soil sampling and methods of analysis*. Canadian Society of Soil Science.
- Merlot S., de la Torre V.S.G., Hanikenne M. (2021). Physiology and molecular biology of trace element hyperaccumulation. In: van der Ent A., Baker A.J., Echevarria G., Simonnot M.O., Morel J.L. (eds). *Agromining: farming for metals*, Springer, Cham., pp. 155–181.

- Mišljenović T., Jovanović S., Mihailović N., Gajić B., Tomović G., Baker A.J.M., Echevarria G., Jakovljević K. (2020). Natural variation of nickel, zinc and cadmium (hyper)accumulation in facultative serpentinophytes *Noccaea kovatsii* and *N. praecox*. *Plant and Soil*, **447** (1–2).
- Nadgorska-Socha A., Ptasinski B., Kita A. (2013). Heavy metal bioaccumulation and antioxidative responses in *Cardaminopsis arenosa* and *Plantago lanceolata* leaves from metalliferous and non-metalliferous sites: a field study. *Ecotoxicolog*, **22**:1422–1434.
- Nkrumah P.N., Echevarria G., Erskine P.D., van der Ent A. (2018). Contrasting nickel and zinc hyperaccumulation in subspecies of *Dichapetalum gelonioides* from Southeast Asia. *Scientific Reports*, **8** (1): 1–15.
- Pourret O., Hursthouse A. (2019). It’s time to replace the term “heavy metals” with “potentially toxic elements” when reporting environmental research. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **16** (22): 4446.
- Pol M., Schmidtke K., Lewandowska S. (2021). *Plantago lanceolata* – An overview of its agronomically and healing valuable features. *Open Agriculture*, **6** (1): 479-488.
- Pollard A.J., Stewart H.L., Roberson C.B. (2009). Manganese hyperaccumulation in *Phytolacca americana* L. from the Southeastern United States. *Northeastern Naturalist* **16** (sp5): 155-162.
- Pollard A.J., Reeves D.R., Baker A.J.M. (2014). Facultative hyperaccumulation of heavy metals and metalloids. *Plant Science*, **217-218**: 8-17.
- Reeves R.D., Baker A.J.M., Borhidi A., Berazain R. (1999). Nickel hyperaccumulation in the serpentine flora of Cuba. *Annals of Botany* **83** (1): 29-38.
- Reeves R.D. (2006). *Hyperaccumulation of trace elements by plants*. In: Morel J-L., Echevarria G., Goncharova N. (eds). *Phytoremediation of metal-contaminated soils*. Springer, Dordrecht, pp. 25-52.
- Serrano H.C., Pinto M.J., Martins-Loução M.A., Branquinho C. (2011). How does an Al hyperaccumulator plant respond to a natural field gradient of soil phytoavailable Al? *Science of the Total Environment* **409** (19): 3749-3756.
- Serrano H.C., Cotrim H., Pinto M.J., Martins-Loução M.A., Branquinho C. (2017). Metal hyperaccumulation patterns within *Plantago* phylogeny (*Plantaginaceae*). *Plant Soil*, **411**:227–241.

- Stevanović V., Tan K., Iatrou G. (2003). Distribution of the endemic Balkan flora on serpentine I.–obligate serpentine endemics. *Plant Systematics and Evolution*, **242** (1): 149–170.
- Šarić T. (1991). *Atlas korova. 100 najvažnijih vrsta korovskih biljaka u Jugoslaviji*. Sarajevo: Svijetlost
- Taylor S.I., Macnair M.R. (2006). Within and between population variation for zinc and nickel accumulation in two species of *Thlaspi* (*Brassicaceae*). *New Phytologist*, **169**: 505–514.
- Tewes L.J., Stolpe C., Kerim A., Krämer U., Müller C. (2018). Metal hyperaccumulation in the *Brassicaceae* species *Arabidopsis halleri* reduces camalexin induction after fungal pathogen attack. *Environmental and Experimental Botany*, **153**: 120-126.
- Van der Ent A., Baker A.J., Reeves R.D., Pollard A.J., Schat H. (2013). Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: facts and fiction. *Plant and Soil* **362** (1-2): 319-34.
- Van der Ent A., Echevarria G., Pollard A.J., Erskine P.D. (2019). X-Ray fluorescence ionomics of herbarium collections. *Scientific Reports*, **9**: 4746.
- Van Reeuwijk L.P. (2002). Procedures for soil analysis (International Soil Reference and Information Centre). *Technical Paper*, **9**: 120.
- Vukadinović V., Vukadinović V. (2011). *Ishrana bilja*, Osijek: Poljoprivredni fakultet, pp. 7-8.
- Vukojičić S., Lakušić D., Jovanović S., Marin P.D., Tomović G., Sabovljević M., Šinžar Sekulić J., Veljić M., Cvijan M., Blaženčić J., Stevanović V. (2011). University of Belgrade Herbarium – treasury of data and challenges for future research on the occasion of the 150th anniversary of University of Belgrade Herbarium (1860-2010). *Botanica Serbica*, **35** (2): 163-178.
- Xu Z., Chang L. (2017). *Plantaginaceae*. In: *Identification and Control of Common Weeds: Volume 3*, Springer, Singapore, pp. 339–374.

## METODIČKI DIO

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Mirko Ruščić

<b>Ime i prezime učitelja</b>	<b>Predmet</b>	<b>Razred</b>
Viktorija Granić	Biologija	1.
<b>Nastavna tema</b>		<b>Datum</b>
Što je održivi razvoj?/Utjecaj čovjeka na prirodu i okoliš		rujan, 2023.

<b>Cilj nastavne teme</b>	
Usvojiti znanje o utjecaju čovjeka na okoliš i razviti ekološku svijest.	
<b>Ključni pojmovi</b>	<b>Temeljni koncepti</b>
- neobnovljivi/obnovljivi prirodni izvori, onečišćenje okoliša, metaliferna zemljišta, teški metali, metalofiti, krčenje šuma, erozije tla, eutrofikacija	Čovjek osim velikog iskorištavanja obnovljivih i neobnovljivih prirodnih izvora, svojim djelovanjem negativno utječe na okoliš. Trenutno aktualni problem je pretvaranje travnjaka i šuma u poljoprivredna zemljišta. U poljoprivredi se u velikoj količini koriste pesticidi koji uništavaju štetočine ali i korisne kukce. Uporabom pesticida i njihovim ispiranjem u tlo dolazi do zagađenja podzemnih voda. U tlu su zbog industrijskog zagađenja prisutni i teški metali. Međutim neke biljne vrste opstaju unatoč prisutnosti teških metala.
<b>Kontekst poučavanja koncepta</b>	
Pomoću slika na PowerPoint prezentaciji i metode rada na tekstu, učenici će razumjeti utjecaj ponašanja čovjeka na prirodu i okoliš, moći će objasniti na koji način su se pojedine biljne vrste prilagodile na onečišćenje i shvatit će opasnosti narušavanja ekološke ravnoteže	

<b>Odgojno-obrazovni ishodi</b>	
SŠ BIO B.1.2.	Učenik analizira održavanje uravnoteženog stanja u prirodi povezujući vlastito ponašanje i odgovornost s održivim razvojem.
SŠ BIO B.1.3.	Učenik uspoređuje prilagodbe organizama na specifične životne uvjete.
SŠ BIO C.1.2.	Učenik objašnjava načela iskorištavanja energije na razini ekosustava sa stajališta održivog razvoja.
SŠ BIO D.1.2.	Učenik raspravlja o etičkim pitanjima u biološkim istraživanjima i primjeni bioloških otkrića te donosi odluke o vlastitim postupcima.

<b>Očekivanja međupredmetnih tema</b>	
odr A.3.1.	Učenik objašnjava osnovne sastavnice prirodne raznolikosti.
uku C.2.1.	Učenik može objasniti vrijednost učenja za svoj život

Br. ishoda u razradi(RI/IA)	Razrada ishoda Ishodi aktivnosti	Zadatak/ primjer pitanja za provjeru	KR	PU
SŠ BIO B.1.2.2.	-Analizira antropogen utjecaj na dinamičku ravnotežu u prirodi te raspravlja o načinima sprečavanja	Zbog čega postoji mogućnost da voda u budućnosti postane jedan od neobnovljivih izvora?  Kako mi svojim ponašanjem doprinosimo onečišćenju okoliša?	R2  R2	+/-  +
SŠ BIO B.1.2.5.	-Povezuje očuvanje okoliša s očuvanjem vlastitog zdravlja	Zašto je erozija tla često prisutna kod poljoprivrednih zemljišta?  Kako djeluje onečišćenje na biljne i životinjske vrste?  Kakav učinak imaju pesticidi na okoliš?  Zbog čega su šume važne za živa bića?	R3  R2 R2 R2	+/-  + + +/-
SŠ BIO B.1.3.1.	-Uspoređuje prilagodbe na specifične uvjete u okolišu	Zbog čega neke biljne vrste mogu preživjeti na zemljištima bogatim teškim metalima?	R2	+/-
SŠ BIO C.1.2.1.	-Objašnjava iskorištavanje energije u ekosustavu i biosferi	Što je izvor energije u termoelektranama a što u vjetroelektranama?  Objasnite razliku između obnovljivih i neobnovljivih prirodnih izvora.	R1  R2	+  +/-
SŠ BIO D.1.2.1.	-Raspravlja o primjeni bioloških otkrića u svakodnevnom životu	Imate li ideju što bi se moglo učiniti da se smanji uporaba pesticida?	R3	+/-
<p><b>Kognitivna razina (KR):</b> I. reprodukcija, II. konceptualno razumijevanje i primjena znanja, III. rješavanje problema  <b>Procjena uspješnosti učenja (PU):</b> – odgovara manje od 5 učenika, +/- odgovara otprilike polovina učenika, + odgovara većina učenika  <b>Br. ishoda u razradi (RI):</b> dodati prema odgovarajućem broju iz dokumenta Kurikuluma Prirode i Biologije – numerirana razrada ishoda(npr. OŠ PRI A.5.1.2 Uočava na temelju praktičnih radova da su tvari građene od sitnih čestica;BIO OŠ B.8.4.9. Povezuje mitozu s razmnožavanjem jednostaničnih te s rastom i obnavljanjem višestaničnih organizama; BIO SŠ C.3.2.2. Analizira prijenos tvari kroz membranu/membranom s aspekta korištenja energije)  <b>(IA):</b> broj ishoda aktivnosti generirati prema nadređenom broju (RI) ishoda u razradi (npr. OŠ PRI A.5.1.2.1.Zaključuje na temelju praktičnog rada da je u morskoj vodi otopljena sol.)</p>				

Tip sata		Obrada novog nastavnog sadržaja	Trajanje	45 min			
BR. NASTAVNOG SATA	STRUKTURNI ELEMENT NASTAVNOG SATA	DOMINANTNA AKTIVNOST	BR. ISHODA I IMPT OČEKIVANJA	KORISTITI	METODA	OBLIK RADA	TRAJANJE (min)
	UVOD	<p>Na početku sata pozdravit ću učenike. Sat ću započeti metodom razgovora, učenicima ću postavljati pitanja kako bih ih uvela u novu nastavnu jedinicu. Pitat ću učenike što se to nalazi na slikama na kliznici 1 (termoelektrana, vjetroelektrana - R1)? Što je izvor energije u termoelektranama a što u vjetroelektranama (fosilna goriva, vjetar- R1)? Objasnite razliku navedenih prirodnih izvora (fosilna goriva su neobnovljivi izvori zbog toga što se resursi troše brže nego što se stvaraju- R2)? Zna li još neke obnovljive izvore energije (solarna energija, voda- R1)? Zbog čega postoji mogućnost da voda u budućnosti postane jedan od neobnovljivih izvora (zbog raznih industrijskih onečišćenja, klimatskih promjena...- R2)? Na današnjem satu naučit ćete o utjecaju čovjeka na okoliš, narušavanju vodenih i šumskih ekosustava, eroziji tla u poljoprivredi i biljkama koje mogu opstati u onečišćenom okolišu. Na ploču ću napisati naslov „<b>Utjecaj čovjeka na okoliš.</b>“</p>	SŠ BIO C.1.2.1.  SŠ BIO B.1.2.2.	PP  P	R	I F	5-10 min
	GLAVNI DIO SATA:  Razrada	<p>Objasnit ću učenicima da je čovjek uz golemu potrošnju energije onečistio i prirodu npr. industrijskim otpadom, štetnim plinovima, pesticidima, teškim metalima itd... Nakon toga pitat ću učenike kako mi svojim ponašanjem doprinosimo također onečišćenju (ne pazimo na količinu vode koju potrošimo, kupujemo plastične proizvode, često se vozimo automobilom...- R2)? Kako djeluje onečišćenje na biljne i životinjske vrste (dolazi do smanjenja biljnih i životinjskih vrsta- R2)? Zamolit ću učenike da prepisu tekst sa kliznice 2.</p> <p>Zatim ću pitati učenike što misle kako će prisutnost teških metala u tlu utjecati na razvoj biljke (imat će negativan utjecaj- R2). Zatim ću pokazati sliku jalovišta na kliznici 3 i objasniti da je količina teških metala u zemljištu zbog rudarskog otpada izrazito velika ali na slici vidimo da neke biljne vrste ipak opstaju. Upitat ću učenike zbog čega je to moguće (biljke su razvile posebne mehanizme da bi opstale na takvim zemljištima- R2)? Zatim prelazim na kliznicu 4 te objašnjavam pojmove metalofiti i metaliferna zemljišta. Zamolit ću učenike da prepisu tekst sa kliznice 4. Također objašnjavam da metalofiti mogu biti ekskluderi, indikatori i akumulatori. Ponovno moraju prepisati tekst sa kliznice 5.</p> <p>Zadat ću učenicima rad na tekstu (udžbenik strana 92). Nakon 5 minuta proučavanja teksta pitat ću ih na koji način se šume uništavaju (krčenje šuma i pretvaranje travnjaka u obradiva tla- R1)? Zbog čega je posebno opasno uništavati sredozone šume</p>	SŠ BIO B.1.2.2.  SŠ BIO B.1.2.5.  SŠ BIO B.1.3.1.	PP  P          PP  P	R	I F          I  F  T  I	25-30 min



	<p>(teže se obnavljaju, dolazi do suša...- R2)? Zbog čega su šume važne za živa bića (pročišćuju zrak, izvor sirovina, izvor kisika, regulacija vlage...- R1)? Zatim objašnjavam učenicima da se šume, pašnjaci i travnjaci pretvaraju u obradiva zemljišta. Kako bi se plodovi zaštitili od štetočina koriste se pesticidi. Upitat ću učenike kakav učinak imaju pesticidi na okoliš (dolazi do zagađenja hrane, tla ali i podzemnih voda- R2)? Imate li ideju što bi se moglo učiniti da se smanji uporaba pesticida (poticati lokalne poljoprivrednike, koristiti neštetne alternative...- R3)? Objasnit ću učenicima na koji način djeluju lako razgradivi pesticidi te što je to erozija tla. Pitat ću učenike zašto je erozija tla često prisutna kod poljoprivrednih zemljišta (tlo je zbog gubitka humusa i hranjivih tvari osiromašeno- R3)? Za kraj ću objasniti opasnosti mineralnih gnojiva te pojam eutrofikacija uz pomoć slikovnog prikaza procesa na kliznici 7. Zatim ću prozvati jednog učenika da izađe ispred drugih učenika i uz pomoć tog istog slikovnog prikaza ponovi objašnjenje. Navedene pojmove će zatim zapisati u bilježnicu.</p>	<p>SŠ BIO B.1.2.5.</p> <p>SŠ BIO D.1.2.1</p> <p>SŠ BIO B.1.2.2.</p>	<p>PP P</p>		
--	--	---	-----------------	--	--

	<b>ZAVRŠNI DIO SATA:</b> Ponavljanje Učenicima ću podijeliti radne listove za ponavljanje te ćemo zajedno provjeriti odgovore. Ukoliko ne stignu sve riješiti na satu, riješit će za domaći rad.	RL	T	I	5 min
--	--	----	---	---	----------

<b>Materijalna priprema</b>
Nastavna sredstva: udžbenik, PowerPoint prezentacija, radni list Nastavna pomagala: računalo, projektor, pokazivač, kreda, ploča

<b>Plan učeničkog zapisa</b>
<p style="text-align: center;"><b><u>UTJECAJ ČOVJEKA NA OKOLIŠ</u></b></p> <div style="text-align: center;"> <pre> graph TD     A[UTJECAJ ČOVJEKA NA OKOLIŠ] --&gt; B[Krčenje šuma]     A --&gt; C[Erozija tla]     A --&gt; D[eutrofikacija]           </pre> </div> <p>-djelovanje čovjeka: zbog industrijskog otpada, pesticida, teških metala, organskih tvari dolazi do smanjenja raznolikosti biljnih i životinjskih vrsta</p> <p>-metalofiti: biljne vrste koje su tolerantne i preživljavaju na zemljištima u kojima je visoka koncentracija teških metala (metaliferna zemljišta)</p> <p>-metalofiti mogu biti ekskluderi, indikatori, akumulatori</p>

<b>Prilagodba za učenike s teškoćama u učenju</b>
Ovisno o težini, prilagoditi sadržaje. Produžiti vrijeme izvršavanja aktivnosti. Maksimalno ih uključiti u rad.

<b>Prilagodba za darovite učenike</b>
Dati im dodatne zadatke i literaturu.

## Prilozi

### Radni list:

IME I PREZIME: \_\_\_\_\_

DATUM: \_\_\_\_\_

#### RADNI LIST

#### Utjecaj čovjeka na okoliš

##### ZADACI

1. Navedi 3 uzroka onečišćenja okoliša. (R1)

2. Navedi 3 obnovljiva prirodna izvora. (R1)

3. U sljedećem zadatku zaokruži slova ispred DVA točna odgovora.

- Krčenje tropskih šuma posebno je opasno zbog toga što se teže obnavljaju. (R2)
- Zbog eksploatacije poljoprivrednog zemljišta dolazi do erozije tla. (R2)
- Narušavanje ekološke ravnoteže pogađa samo kopno. (R1)
- Zbog mineralnih gnojiva dolazi do zagađenja podzemnih voda. (R2)

4. Što su metalofiti? (R1)

5. Planovi za izgradnju novog naselja uključuju mnoge ideje koje će pridonijeti održivosti. Za svaki od dolje navedenih planova opiši što misliš kako će utjecati na potrošnju resursa i/ili proizvodnju otpada. (R3)

- Škole i trgovine planirane su blizu objekata za stanovanje.
- Zgrade će imati zelene krovove.
- Solame ploče trebale bi biti upotrijebljene na što više mjesta u gradu

Predloži neke od mogućnosti kako sami možemo utjecati na potrošnju resursa i proizvodnju otpada. (R3)

6. Akumulatori su biljke koje skladište teške metale i metaloide u nadzemnim organima. Što misliš na koji način se ove biljke mogu iskoristiti u borbi protiv zagađenja okoliša? (R3)

Activate  
Go to Set

### Powerpoint prezentacija:

The screenshot shows a PowerPoint presentation with 7 slides. Slide 1: 'UTJECAJ ČOVJEKA NA OKOLIŠ' with images of a factory and wind turbines. Slide 2: 'METALOFITI' with text about plants that tolerate and store heavy metals. Slide 3: 'MEHANIZMI' with text about exclusion, indicators, and accumulators. Slide 4: 'UNIŠTAVANJE ŠUMSKIH EKOSUSTAVA' with a lightbulb icon and a reference to 'Udžbenik, strana 92.'. Slide 5: 'EROZIJA TLA U POLJOPRIVREDI' with text about pesticides, soil erosion, and eutrophication. Slide 6: A landscape image of a field. Slide 7: A landscape image of a field.

## Literatura

Ternjej I., Mihaljević Z., Kerovec M., Lukša Ž., Vidović M. (2019). BIOLOGIJA 1 - udžbenik biologije s dodatnim digitalnim sadržajima u prvom razredu gimnazija. Školska knjiga, Zagreb.