

Raspodjela elemenata rijetkih zemalja u plodištima ljetnog tartufa (*Tuber aestivum*)

Vujica, Lana

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:790842>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Biološki odsjek

Lana Vujica

**Raspodjela elemenata rijetkih zemalja u plodištima ljetnog
tartufa (*Tuber aestivum*)**

Diplomski rad

Zagreb, 2020.

Ovaj rad je izrađen u Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša i kemosinamiku nanočestica, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković (IRB) pod vodstvom prof.dr.sc. Gordane Medunić (PMF) i dr.sc. Željke Fiket (IRB). Rad je predan na ocjenu Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu radi stjecanja zvanja magistra struke znanosti o okolišu.

Zahvaljujem voditeljici prof. dr. sc. Gordani Medunić na strpljenju, volji i savjetima tijekom izrade ovog rada.

Zahvaljujem suvoditeljici dr. sc. Željki Fiket na neizmjernom trudu, strpljenju, savjetima, velikoj podršci kroz rad, kao i prenesenom znanju koje iznimno cijenim.

Hvala i ostalim zaposlenicima Laboratorija za anorgansku geokemiju okoliša i kemodinamiku nanočestica na susretljivosti i osmijesima, kao i mojoj kolegici u pipetiranju Antoneli s kojom su jutra bila lakša.

Veliko hvala mojim roditeljima i djedu i baki na iskrenoj i neizmjerljivoj ljubavi i pružanju oslonca bez obzira na udaljenost. Posebno, tatinom biološkom srcu, majčinoj toplini i djedovoj i bakinoj baklavi. Hvala mom dečku Mateu što je uvijek vjerovao u mene i znao kako me voljeti. Također, hvala i prijateljima Dariju, Ani i Ivi za lijepe trenutke još od djetinjstva, te Sari, Eni i ostalim dragim ljudima za lijepe trenutke tijekom fakulteta, a nadam se, i dugo nakon toga.

Ovaj rad je sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom ForFungiDNA (IP-2018-01-1736) i FORTIS (IP-2019-04-9354).

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Biološki odsjek

Diplomski rad

Raspodjela elemenata rijetkih zemalja u plodištima ljetnog tartufa (*Tuber aestivum*)

Lana Vujica
Rooseveltov trg 6, 10 000 Zagreb, Hrvatska

U ovom radu određene su koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima tartufa te pridruženog tla i kore drveta uz koje raste. Istraživanjem je obuhvaćeno ukupno 6 staništa ljetnog tartufa (*Tuber aestivum*) na području Republike Hrvatske. Prikupljeni uzorci tartufa, tla i kore drveta podvrgnuti su multielementnoj analizi. Primjenom tehnike spektrometrije masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu određene su ukupne koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima. U svim uzorcima analizirane su ukupne koncentracije 15 elemenata (REY): La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu + Y. Izračunate su i sume koncentracija (ΣREE , ΣREY , LREE, HREE), omjeri (LREE/HREE), anomalije (Eu/Eu*, Ce/Ce*) kao i indeksi frakcionacije za uzorke tla ((La/Lu)_{NASC}, (La/Lu)_{NASC}, (La/Sm)_{NASC}, (Nd/Yb)_{NASC}, (LREE/HREE)_{NASC}) te ((La/Lu)_{Tl0}, (La/Sm)_{Tl0}, (Nd/Yb)_{Tl0}, (LREE/HREE)_{Tl0}) za uzorke tartufa i kore biljaka. Dobivene prosječne koncentracije ΣREE u uzorcima tla u skladu su s već zabilježenim vrijednostima za tla u Hrvatskoj te odgovaraju rasponu srednjih vrijednosti europskih tala. Rezultati ukazuju na izrazitu varijabilnost u raspodjeli koncentracija REY između različitih lokacija, te velika sličnost među normaliziranim krivuljama uzoraka s istih lokacija, što je u skladu s prethodnim istraživanjima i zaključkom da su koncentracije u gljivama prvenstveno utjecane kemijskom komponentom pripadajućeg tla.

(64 stranice, 10 slika, 15 tablica, 111 literaturnih navoda, jezik izvornika: Hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj biološkoj knjižnici

Ključne riječi: elementi rijetkih zemalja, mikoriza, multielementna analiza, spektrometrija masa visoke razlučivosti, tartufa (*Tuber aestivum*)

Voditelj: Dr. sc. Gordana Medunić, prof.

Suvoditelj: Dr. sc. Željka Fiket

Ocjenitelji: Dr. sc. Gordana Medunić, prof.

Dr. sc. Blanka Cvetko Tešović, prof.

Dr. sc. Sven Jelaska, prof.

Dr. sc. Ivan Čanjevac, doc.

Rad prihvaćen: 6.11.2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Division of Biology

Graduation Thesis

Distribution of rare earth elements in fruiting bodies of summer truffles (*Tuber aestivum*)

Lana Vujica
Rooseveltova trg 6, 10 000 Zagreb, Hrvatska

In this paper, the concentrations of rare earth elements in truffle samples and associated soil and tree bark with which it grows were determined. The study covered a total of 6 habitats of summer truffles (*Tuber aestivum*) in the Republic of Croatia. The collected samples of truffles, soil and tree bark were subjected to multielement analysis. Using the technique of high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry, the total concentrations of rare earth elements in the samples were determined. Total concentrations of 15 elements (REY) were analyzed in all samples: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu + Y. Sums of concentrations were also calculated (Σ REY, LREE, HREE), ratios (LREE/HREE), anomalies (Eu/Eu*, Ce/Ce*) as well as fractionation indices for soil samples $(La/Lu)_{NASC}$, $(La/Lu)_{NASC}$, $(La/Sm)_{NASC}$, $(Nd/Yb)_{NASC}$, $(LREE/HREE)_{NASC}$ and $(La/Lu)_{Soil}$, $(La/Sm)_{Soil}$, $(Nd/Yb)_{Soil}$, $(LREE/HREE)_{Soil}$ for truffle and plant bark samples. The obtained average concentrations of Σ REE in soil samples are in accordance with the already recorded values for soils in Croatia and correspond to the range of mean values of European soils. The results indicate marked variability in the distribution of REY concentrations between different sites, and great similarity between the normalized curves of samples from the same sites, which is consistent with previous research and the conclusion that concentrations in fungi are primarily affected by the chemical composition of the soil.

(64 pages, 10 figures, 15 tables, 111 references, original in: Croatian)

Thesis deposited: in the Central Biological Library

Keywords: high resolution mass spectrometry, multielement analysis, mycorrhiza, rare earth elements, truffles (*Tuber aestivum*)

Supervisor: Dr. Gordana Medunić, Prof.

Cosupervisor: Dr. Željka Fiket

Reviewers: Dr. Gordana Medunić, Prof.

Dr. Blanka Cvetko Tešović, Prof.

Dr. Sven Jelaska, Prof.

Dr. Ivan Čanjevac, Asst. Prof.

Thesis accepted: 6.11.2020.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	2
2.1. Interakcije gljiva s toksičnim metalima	2
2.2. Otpornost i tolerancija	4
2.3. Tartufi	5
2.3.1. Morfološke i biološke značajke tartufa	6
2.3.2. Stanišni i ekološki čimbenici rasta tartufa	7
2.3.3. <i>Tuber aestivum</i>	7
2.4. Elementi rijetkih zemalja	8
2.4.1. Raspodjela koncentracija REE u tlima	9
2.4.2. Interakcija REE i bioloških sustava	10
2.4.3. Biološka uloga REE	11
2.4.4. Interpretacija raspodjele REE u uzorcima	12
2.5. Primjena spektrometrije masa u istraživanjima u okolišu	13
3. MATERIJALI I METODE	14
3.1. Područje istraživanja i uzorkovanje	14
3.2. Priprema uzoraka za multielementnu analizu	17
3.3. Multielementna analiza	17
4. REZULTATI	18
4.1. Raspodjela elemenata rijetkih zemalja u uzorcima	18
4.2. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima tla	18
4.2.1. Europijeva i cerijeva anomalija u uzorcima tla	21
4.3. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima tartufa	21
4.3.1. Europijeva i cerijeva anomalija u uzorcima tartufa	22
4.4. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima kore	24
4.4.1. Europijeva i cerijeva anomalija u uzorcima kore	25
4.5. Normalizacija	27
4.5.1. Normalizirani omjeri	27
4.5.2. Normalizirane koncentracije REE pojedinačnih uzoraka tartufa	35
5. RASPRAVA	38
5.1. Elementi rijetkih zemalja u tlu	38
5.2. Elementi rijetkih zemalja u tartufima	42

5.3. Elementi rijetkih zemalja u uzorcima kore	44
5.4. Ce i Eu anomalije	44
5.5. Frakcionacija REY u uzorcima	45
6. ZAKLJUČAK	47
7. DEFINICIJE POJMOVA KORIŠTENIH U RADU	48
8. LITERATURA	52
9. PRILOZI	62
10. ŽIVOTOPIS	64

1. UVOD

Gljive kao eukariotski organizmi pripadaju istoimenom Carstvu. Klasificirane su kao makroskopske gljive ako proizvode plodišta, najčešće iznad zemlje (Zocher i sur. 2018), koja su u tom slučaju važna za identifikaciju pojedinih vrsta. S obzirom na izrazitu sezonalnost u pojavljivanju i brojnosti, za pravilnu identifikaciju pojedinih makroskopskih gljiva potrebna su duža i opetovana praćenja. Također je potrebno veliko iskustvo prilikom identifikacije plodišta, a najveća prepreka je nedostatak kvalitetne literature, ali i profesionalnih mikologa (Arnolds 1999, 2001).

U dosadašnjoj literaturi morfološka istraživanja plodišta zastupljenija su od istraživanja morfotipova, DNA sekvenci te primjene molekularnih metoda kojima često nije ni moguće identificirati vrstu gljive zbog nedostatka DNA sekvenci. Osim toga, morfološka istraživanja čine prvi i nezaobilazni korak u identifikaciji makroskopskih gljiva te su u usporedbi s drugim metodama, npr. molekularnim, znatno jeftinija i jednostavnija (Schmit i Lodge 2005).

Od najranije povijesti gljive su važan dio ljudske prehrane. Primjerice, antički Grci su vjerovali da gljive daju snagu ratnicima, Rimljani su ih smatrali „hranom bogova“, a stoljećima su u kineskoj kulturi sastavni dio zdrave prehrane i tzv. „eliksir života“. Dio su ljudske kulture tisućljećima zbog osjetilnih karakteristika, atraktivnih kulinarskih atributa, ali i ljekovitih svojstava. Danas su gljive sve popularnije u prehrani jer su niskokalorične te sadrže niske vrijednosti ugljikohidrata, masti i natrija, a ne sadrže kolesterol, već naprotiv doprinose snižavanju istog. Nadalje, od važnih nutrijenata u gljivama su prisutni selen, kalij, riboflavin, niacin (vitamin B3), vitamin D, proteini i vlakna. Sve navedeno doprinosi njihovoj važnosti u tradicionalnoj medicini i prehrani. S obzirom da je dokazano njihovo antibakterijsko djelovanje, kao i pozitivno djelovanje na imunološki sustav, čine važan izvor bioaktivnih tvari i dodataka ljudskoj prehrani u svrhu poboljšanja zdravlja (Valverde i sur. 2015). Zanimljivo je da neke gljive hiperakumuliraju elemente u tragovima i pokazuju visoke razine metala u plodištu, čak ako je odgovarajući supstrat siromašan metalima. Upravo stoga, mogu biti izvor previsokih unosa pojedinih elemenata. Zbog navedenih razloga imaju važnu ulogu u ekološkom monitoringu i bioremedijaciji (Falandysz i Borovička 2013). Ne samo da neke gljive sadrže minerale esencijalne za ljudsku prehranu, već i brojna istraživanja razmatraju i njihovu sposobnost akumulacije toksičnih i radioaktivnih elemenata (Falandysz i Borovička 2013; Kalač 2010). Posebice su nakon poznatih nuklearnih katastrofa mnoge mikološke studije bile usmjerene na radioaktivnost i sposobnost gljiva da akumuliraju značajne količine radioaktivnih izotopa ^{134}Cs i ^{137}Cs (Kalač 2009; Yamada 2013; Trappe i sur.

2014). S druge strane, potrebno je uzeti u obzir i potencijalni negativni učinak na ljudsko zdravlje ukoliko sadrže visoke koncentracije pojedinih elemenata. Primjerice, cink je esencijalni element u ljudskoj prehrani, ali može biti toksičan pri povišenim koncentracijama. Stoga je bitno znati koje vrste gljiva imaju sposobnost obogaćivanja cinkom (Colpaert i sur. 2004).

Smatra se da gljive imaju veliki biogeokemijski utjecaj, iako su informacije o geomikološkim procesima i dalje nedostatne (Gadd 2007). Primjerice, stenovalentne vrste, s uskom ekološkom valencijom, vrlo su osjetljive na promjene u staništu i gljive kao takve, ekološki su indikatori određenih čimbenika šumskih biocenoza (Bujakiewicz 1992; Matočec i sur. 2000).

Bitno je naglasiti da unatoč saznanjima o važnosti gljiva u prehrani, ali i činjenici da mogu biti veliki bioakumulatori metala, istraživanja na tu temu su i dalje nedostatna. Posebice kada je riječ o raspodjeli elemenata rijetkih zemalja (eng. *Rare Earth Elements*, REE) u gljivama. Kao dodatak navedenom, od gljiva u literaturi na kojima jesu vršena ispitivanja, tartufi su značajno slabije istražena vrsta, a prisutni su u prehrani i smatraju se delicijom kako u Hrvatskoj, tako i diljem svijeta.

Cilj rada je odrediti koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima tartufa te pridruženog tla i kore drveta uz koje raste. Svrha rada je odrediti razine i prostornu varijabilnost elemenata rijetkih zemalja u tartufima na području istočne i sjeverozapadne Hrvatske te Istre.

2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

2.1. Interakcije gljiva s toksičnim metalima

Metali su direktno ili indirektno uključeni u sve aspekte rasta gljiva: metabolizam, reprodukciju i diferencijaciju. Unatoč tome što razlikujemo esencijalne (K, Na, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Co, Ni) i neesencijalne (npr. Rb, Cs, Al, Cd, Ag, Au, Hg, Pb), svi elementi prisutni u tlu u biodostupnoj formi mogu stupiti u interakciju sa stanicama gljiva i biti akumulirani različitim fizikalno-kemijskim mehanizmima i transportnim sustavima. Mnogi esencijalni i neesencijalni metali pokazuju toksičnost iznad određenih koncentracija koje pak variraju ovisno o organizmu, fizičko-kemijskim svojstvima metala i okolišnim faktorima, a organizam kako bi preživio mora imati određene mehanizme detoksifikacije (Gadd 1992b).

Mnogi metali mogu imati štetne učinke na fungalne stanice (Aruguete 1998), pri čemu može doći do:

1. Sekvestracije nepotrebnog metalnog iona u formu koja je nepristupačna te time nije ni štetna za stanicu (Turnau i sur. 1993).
2. Selekcije poželjnih metalnih iona nad onima koji su nepotrebni. Mehanizmi koji to omogućavaju koriste ionske kanale u staničnim mebranama ili sekretorne tvari kao što su fungalni siderofori-kelirajuće molekule, specifične za željezo (Szanislo i sur. 1981).
3. Pomoću sustava „samozaštite“ aktivno izbacivanje neželjenih iona (Aruguete 1998).
4. Bez odgovora – pasivno uzimanje metalnih iona iz okoline bez razlikovanja onih potrebnih i neželjenih (Aruguete 1998).

Budući da vrste gljiva međusobno veoma variraju u biokemijskoj građi, različite vrste mogu imati različite odgovore na povišene koncentracije metala u tlu (Aruguete 1998).

Pojedine skupine elemenata kao što su metaloidi, aktinoidi i lantanidi pokazuju razne stupnjeve akumulacije u gljivama i ovisno o uvjetima, razne stupnjeve toksičnosti (Gadd i Griffiths 1978). Promatrajući korelacije između metala u različitim vrstama, otkriveni su različiti trendovi. Primjerice, lantanidi se ponašaju kao grupa i daju dojam iznimne povezanosti i zajedničke apsorpcije u organizam. Takvo ponašanje moglo bi se objasniti postojanjem sličnosti u kemijskim svojstvima lantanida, iako bi netko mogao očekivati da bi iz istog razloga lantanidi morali biti u kompeticiji jedni s drugima (Aruguete i sur. 1998).

Toksični efekti se očituju u blokiranju funkcionalnih grupa biološki važnih molekula (Ochiai 1987). Svaki aspekt metabolizma, rasta i diferencijacije može biti ugrožen zbog širokog spektra potencijalno toksičnih interakcija između metala i gljiva koje ovise o organizmu, vrstama i koncentraciji metala te fizičko-kemijskim uvjetima (Ross 1975; Gadd 1986; Gadd i White 1989a).

S rastućim zagađenjem okoliša, povećava se i interes za proučavanjem interakcija gljiva i toksičnih metala. Važnost njihove interakcije očituje se u utvrđenoj translokaciji toksičnih metala i radionuklida u plodna tijela viših gljiva, kao i značajnoj ulozi mikoriznih gljiva pri fitotoksičnosti metala. Uz pokatkad značajnu prisutnost gljiva u staništima „onečišćenim“ metalima (Colpaert i Van Assche 1987), ekološkom kontekstu u prilog ide i veliki biotehnološki potencijal uporabe biomase gljiva pri detoksifikaciji industrijskih otpadnih

voda. Kao i mikrobi, gljive se koriste za pročišćavanje voda nastalih u industrijskim pogonima koje pak sadrže metale i radionuklide (Gadd 1990, 1992a).

Dosadašnja istraživanja pretežno su se bavila prijenosom teških metala iz tla u biljke te njihovim trofičkim prijenosom kroz hranidbeni lanac. Naime, poznato je da biljke uzimaju metale iz tala, pa tako i onih zagađenih, i posljedično prenose u herbivorne životinje koje ih konzumiraju (Nica i sur. 2012). Ako promatramo ljudski hranidbeni lanac, kontaminacija žitarica i povrća predstavlja veliki problem jer njihovom konzumacijom dovodi se u rizik ljudsko zdravlje (Orisakwe i sur. 2012). Zbog svoje prisutnosti i stabilnosti, odnosno nemogućnosti razgradnje, metali lako ulaze iz okoliša u organizme i tamo se akumuliraju. Unos i bioakumulacija teških metala u biotu ovisi o više faktora: koncentraciji pojedinih metala u tlu, pH tla, sadržaju organske tvari, itd. Znanja o bioakumulaciji teških metala u biljke mogu se koristiti za procjenu biodostupnosti metala u samom tlu, ali i za procjenu zagađenosti, odnosno stanja okoliša. Također je utvrđeno da su biljke osjetljivije na promjene u okolišu nego tla (Shtangeeva 1995). Bioakumulacija teških metala u bioti je važna iz okolišne, ekološke, ali i zdravstvene perspektive te je ključan čimbenik prilikom djelovanja na ljudsko zdravlje i zdravlje ostalog životinjskog svijeta (Dirilgen 2001). Iako gljive tvore zasebno carstvo, poznato je da, slično biljkama, neke vrste hiperakumuliraju elemente u tragovima čak i kada su tla siromašna istima. Time čine područje od interesa prilikom okolišnog monitoringa i bioremedijacije (Falandysz i Borovička 2013).

2.2. Otpornost i tolerancija

Preživljavanje gljiva u uvjetima povišenih koncentracija metala u okolišu uglavnom ovisi o unutarnjim biokemijskim i strukturnim svojstvima, fiziološkim i/ili genetskim adaptacijama, uključujući morfološke promjene i okolišne modifikacije te dostupnost i toksičnost prisutnih metala (Gadd i Griffiths 1978; Gadd 1992b,c, 1993). Organizmi su otporni na pojačanu toksičnost metala ako su sposobni preživjeti uz pomoć mehanizama koji su rezultat direktnog odgovora organizma na prisutnost određenog metala u povišenim koncentracijama (npr. sinteza određenih spojeva) (Mehra i Winge 1991). Za razliku od toga, toleranciju definiramo kao sposobnost organizma da preživi toksičnost metala zahvaljujući intrinzičnim svojstvima (npr. ekskrecija metabolita prilikom koje dolazi do detoksifikacije) i/ili modifikaciji same toksičnosti djelovanjem okoliša (Gadd 1992b,c, 1993).

2.3. Tartufi

Kao prirodne simbiotske gljive na drveću, tartufi se razvijaju u većini šumskih ekosustava Hrvatske. Općenito su poznati zbog gastronomski vrlo traženog, ali i skupog plodišta. Najintenzivnije se sakupljaju u Istri, no zastupljeni su i u ostalim šumama primorske i kontinentalne Hrvatske (do 600 m nadmorske visine) (Tikvić i sur. 2017).

Kroz mutualističku simbiozu uspostavljaju koristan suživot gljiva sa šumskim drvećem i drugim biljkama poznat kao mikoriza (grč. *mykes*-gljiva, *rhiza*-korijen). Budući da je mikoriza najzastupljeniji oblik simbioze na šumskom drveću, tartufi predstavljaju najvažnije gljive u šumskim ekosustavima (Smith i Read 1997). Izmjena tvari između simbionata očituje se u prijenosu organskih tvari od biljke prema gljivi te prijenosu anorganskih tvari i vode od gljive prema biljci te je neophodna za život simbionata (Smith i Read 1997). Tartufi, kao hipogejne gljive, razvijaju svoja vegetativna tkiva i plodišta na različitim dubinama u tlu, stoga nisu vidljivi na površini i njihova prirodna rasprostranjenost još je poprilično nepoznata (Hall i sur. 2007). U Hrvatskoj tartufi se nalaze na oko 40% kopnenog dijela (od nizinskih do brdskih područja) (Frančišković 1950). Kao najvažniji simbionti tartufa ističu se hrast lužnjak, kitnjak, medunac i druge, drvenaste vrste (Tikvić i sur. 2017).

Razvoj vegetativnih tkiva koja se sastoje od spletova vrlo tankih i sitnih hifa te plodišta tartufa ovisi o simbiozi s drvećem i uvjetima u staništu (Arnolds 1991). Optimalnom razvoju pridonose povoljna temperatura, vlažnost i odgovarajući sastav tla te dobra vitalnost biljke simbionta. Dovoljno je da se jedan od tih čimbenika poremeti i dolazi do smanjenja rasta micelija i izostanka razvoja plodišta (Hrka 1988). Antropogeni utjecaji i posljedična oštećenja šumskog tla i korijenja šumskog drveća, ali i promjene stanišnih uvjeta u šumama rezultiraju oštećenjem sitnih i osjetljivih hifa. Krajnji rezultat je slabiji rast vegetativnih tkiva, slabija fruktifikacija tartufa, ali i smanjenje rasta stabala (Tikvić i sur. 2012).

U svijetu je opisano preko 180 vrsta tartufa (Bonito i sur. 2013), a prirodna staništa tartufa sežu od umjereno toplih do pustinskih područja Europe, Azije, Amerike, Afrike i Australije (Hall i sur. 2007). Iako su pojedine vrste ekološki zahtjevnije, u Europi su rasprostranjeni u velikom broju zemalja. U Hrvatskoj su prvi put pronađeni 1929. godine u šumama Istre (Zgrablić i sur. 2014). Kasnije su pronađeni i u drugim dijelovima Hrvatske, čak nekoliko desetaka vrsta (Božac 2008), iako se vjeruje da još uvijek nisu poznata sva njihova staništa u RH.

Tartufi se razlikuju prema boji plodišta, obilježjima površine kože plodišta, boji i nervaturi unutarnjeg tkiva plodišta te obliku i veličini spora. Prema boji plodišta se dijele na bijele i crne (Tikvić i sur. 2017). Od crnih tartufa najpoznatiji su: *Tuber melanosporum* – crni tamnosporni tartuf, *Tuber aestivum* – ljetni tartuf, *Tuber brumale* – zimski tartuf, *Tuber macrosporum* – golemosporni tartuf, *Tuber mesentericum* – crijevoliki tartuf, *Tuber uncinatum*, *Tuber hiemalbum* i *Tuber malenconii*. Najpoznatije vrste bijelih tartufa su: *Tuber magnatum* – bijeli tartuf, *Tuber borchii* – borhijev tartuf, *Tuber albinum* – ožujski tartuf, *Tuber maculatum* – pjegavi tartuf, *Tuber excavatum* – izdubljeni tartuf, *Tuber nitidum*, *Tuber ferrugineum*, *Tuber oligosporum*, *Tuber rufum* – crvenkasti tartuf i *Tuber asa*.

U Hrvatskoj je 12 vrsta tartufa koji se mogu koristiti u komercijalne svrhe (prema Pravilniku o zaštiti gljiva 2002). To su četiri vrste bijelih tartufa (*Tuber asa*, *T. borchii*, *T. maculatum* i *T. magnatum*) te osam vrsta crnih tartufa (*T. aestivum*, *T. brumale*, *T. hiemalbum*, *T. macrosporum*, *T. malenconii*, *T. melanosporum*, *T. mesentericum* i *T. uncinatum*) (Tikvić i sur. 2017).

2.3.1. Morfološke i biološke značajke tartufa

Micelij (lat. *Mycelium*) je vegetativno tijelo svih gljiva, pa tako i tartufa, i sastoji se od pregrađenih tankih cjevastih niti, hifa. Preko hifa tartufi su povezani s višom biljkom i na taj način ostvaruju simbiotski odnos poznat kao mikoriza. U povoljnim uvjetima iz mikoriznih kvržica rastu sekundarne hife koje djeluju kao produžeci korjenovog sustava simbiotske biljke i čine dostupnim hranjive tvari koje su izvan dosega njenog korijena. Pomoću sekundarnih hifa odvija se i sekundarna infekcija korjenovih dlačica koje prethodno nisu bile inficirane (Hrka 1988). Plodno tijelo tartufa kao hipogejne gljive je u obliku podzemnog gomolja i nastaje spajanjem hifa primarnih micelija različitog spolnog ustrojstva. Razvoj plodnih tijela može trajati od nekoliko tjedana do nekoliko mjeseci. Nakon potpunog razvitka do svoje pune veličine plodno tijelo se odvaja od micelija gljive te počinje razvijati spore (Hrka 1988). Spore, preciznije askospore, su zaštićene tankim ovojem s dlačicama ili rupicama na površini koje im nakon oslobađanja iz askusa omogućavaju lako prijanjanje uz korijen biljke (Hrka 1988). Ovisno o tipu tla razvija se i određeni oblik i veličina plodnog tijela tartufa. Ako je sloj tla dublji, mekaniji i rastresit, razvit će se veće plodno tijelo nego u kompaktnom, zbijenom i tvrdom sloju tla (Pacioni 1985). Pokožica (lat. *Peridium*) oblaže plodno tijelo izvana, dakle štiti unutrašnjost od vanjskih utjecaja, a može biti hrapava/bradavičasta ili glatka. Ovisno o

vrsti, stupnju zrelosti i vrsti biljke s kojom živi u simbiozi, unutrašnji sadržaj tartufa (lat. *Gleba*) može biti bijele, žućkastobijele, svijetlosmeđe do tamnosmeđe, smeđesive, smeđeljubičaste, crvenkaste ili crne boje. Gleba je također išarana nepravilnim žilicama, tzv. venama koje predstavljaju sterilno tkivo čija je uloga u sprečavanju askusa da se ne dodiruju (Hrka 1988).

2.3.2. Stanišni i ekološki čimbenici rasta tartufa

Ekološki čimbenici koji najviše utječu na razvoj tartufa su: klima, sastav i struktura tla, nadmorska visina, geografska širina, ekspozicija te temperatura i vlaga tla. Rasprostranjeni su do 600 m n.v. između 40° i 50° sjeverne geografske širine u umjereno toplom klimatskom pojasu (Hrka 1984). Zanimljivo je da s povećanjem nadmorske visine iznad 600 m tartufi gube svoj karakterističan aromatičan karakter (Paškvan 1956). Klimatski preferiraju područja s hladnijom i vlažnijom klimom, a za razvoj je jako bitna i mikroklima područja. Pri razvoju plodnih tijela važna je količina vlage u tlu tijekom travnja i svibnja, dakle na početku vegetacije. Tla na kojima rastu pokazuju neutralne do lužnate reakcije i pH tla se kreće u rasponu 6,8 do 8,0 (Hrka 1984).

Rastući poremećaji biološke i ekološke ravnoteže nepovoljno utječu na stanje stabala, ali i simbiozu na korijenu šumskog drveća. U Hrvatskoj glavni ekološki problemi koji ugrožavaju staništa tartufa su: isušivanje i zamočvarivanje tla, promjena dinamike oborina, promjena temperature zraka, ali i vode i šumskog tla, promjene fizikalnih, kemijskih i bioloških obilježja šumskih tala, erozija tla itd.

Kod sakupljanja tartufa, prvi znakovi koji privlače tragače su najprije kržljanje zeljaste vegetacije u prizemnom sloju šumske vegetacije, a zatim i potpuni nestanak zelenog pokrova. Spomenuta vegetacija nestaje prema vanjskim dijelovima od drveta i ta se pojava naziva brule (Paškvan 1956). Određene vrste tartufa imaju sposobnost alelopatije, odnosno sposobnost proizvodnje tvari koje djeluju na vegetaciju u blizini i uzrokuju njen smanjeni intenzitet (Vlašić 2018).

2.3.3. *Tuber aestivum*

Ljetni tartuf (*Tuber aestivum* Vittad., sinonim *T. Uncinatum* Chatin (Weden i sur. 2005)) smatra se najuobičajenijim tartufom umjerene klime srednjoeuropskog područja (Rossbach i

sur. 2019). Visoke je kulinarske vrijednosti, iako nije toliko cijenjen kao crni Perigord tartuf (*T. Melanosporum Vittad.*) ili bijeli talijanski tartuf (*T. magnatum Picco*), a cijena mu varira između 160 i 300 €/kg (Streiblova i sur. 2010). Plodna tijela bijelog tartufa rastu pod zemljom vapnenačkih tala (hipogejna su), a micelij formira mikorizne asocijacije s korijenjem drvenastih vrsta kao što su hrast (*Quercus robur*), lješnjak (*Corylus avellana*), grab (*Carpinus betulus*) i bukva (*Fagus sylvatica*). Rod *Tuber* pripada porodici *Tuberaceae* u razredu *Pezizales* (URL 1). Rastući ispod zemlje, plodna tijela tartufa stvaraju specifičan miris te vrste mogu biti detektirane samo životinjama s dobro razvijenim osjetilom njuha (primjerice psi) (Matzke-Hajek i sur. 2016). Ako usporedimo s biljkama, ektomikorizne gljive imaju široki raspon mehanizama koji održavaju homeostazu i optimalnu koncentraciju mikronutrijenata u stanici (Joske i sur. 2017). Dualna uloga mikoriznih gljiva očituje se u opskrbljivanju limitiranim esencijalnim nutrijentima, ali i u filtriranju toksičnih elemenata u suvišku biljkama domaćinima u zamjenu za ugljikohidrate. To pak zahtijeva sofisticirani transport, kao i detoksifikacijske mehanizme. Primjerice, kod mikoriznih gljiva je uočena biotransformacija topljivih metala u netopljive organske forme (Gadd 2010). Prijelazni metali mogu biti reverzibilno vezani u staničnoj stijenci za karboksilne i hidroksilne skupine (Joske i sur. 2017).

2.4. Elementi rijetkih zemalja

Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC, eng. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) definirala je elemente (metale) rijetkih zemalja (REE) kao skupinu od sedamnaest kemijskih elemenata u periodnom sustavu, koju čine petnaest lantanoida te skandij i itrij. Predstavljaju najkoherentniju skupinu elemenata u periodnom sustavu. Drugi uobičajeni naziv za elemente od La do Lu ($Z = 57-71$) je lantanidi (Ln). Sam naziv mogao bi djelovati zbunjujuće jer većina tih elemenata nisu rijetko prisutni u okolišu. Primjerice, Ce je 25. najzastupljeniji element. Stoga, naziv „rijetkih“ odnosi se na poteškoće prilikom odvajanja jednog REE od drugog jer imaju veoma slična kemijska i fizikalna svojstva. Riječ „zemalja“ u nazivu je zastarjeli kemijski naziv za okside, korišten jer su prvotno identificirani kao oksidi rijetkih zemalja (eng. *Rare Earth Oxides*).

Uz uobičajene trovalentne katione, poznato je da tvore i dvovalentna (Eu) ili četverovalentna (Ce) oksidacijska stanja. Efektivni ionski polumjer trovalentnih iona smanjuje se proporcionalno idući od La^{3+} do Lu^{3+} , pojam poznat pod nazivom lantanidna kontrakcija, iz

čega proizlaze i određene različitosti među elementima grupe (npr. najmanji ioni na kraju serija formiraju stabilne komplekse s elektronegativnim ligandima).

Rastuća važnost elemenata rijetkih zemalja proizlazi iz njihove sve veće uporabe u industriji i agrikulturi tijekom nekoliko posljednjih desetljeća. Naime, REE čine ključne komponente u novim tehnologijama, npr. elektroničkim komponentama, superkonduktorima, računalima, vodikovim baterijama itd. Također se povećano koriste u novim tehnologijama koje su vezane uz medicinu i zdravlje, primjerice kao kontrastna sredstva za magnetsku rezonancu (Gd). Dodatno, već spomenuta uporaba poljoprivrednih gnojiva dovodi do velikog unošenja REE u okoliš. Sve navedeno rezultira značajnim povećanjem koncentracije REE u okolišu posljednjih nekoliko desetljeća.

Procjene su da će u budućnosti njihova primjena još brže rasti te time i njihova prisutnost u okolišu. Stoga su potrebna daljnja istraživanja o njihovim kemijskim svojstvima, biološkoj dostupnosti i geokemijskim interakcijama u različitim sustavima (El-Ramady 2008).

2.4.1. Raspodjela koncentracija REE u tlima

Kemijski sastav tla i sedimenta primarno ovisi o pripadnim stijenama iz okružja i karakterističan je za svaki promatrani sustav. Nažalost, zbog ljudskog utjecaja, u današnjem okolišu je sve veći broj dodatnih izvora elemenata. Industrijske emisije, agrikultura, rudarenje i urbane aktivnosti zaslužni su za otpuštanje velikih količina potencijalno toksičnih elemenata kao što su Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Sn, itd. u okoliš. Oni se dalje mogu širiti fizički, ili se akumulirati u zatvorenim sustavima (Mil-Homens i sur. 2014). Bez obzira na porijeklo, elementi se akumuliraju u sedimentima i tlima i mogu se koristiti za procjenjivanje prirodnih, ali i čovjekom uzrokovanih događaja koji potiču nakupljanje istih (Callender 2005). Iako su sedimenti općenito „odlagališta“ za brojne elemente, promjene okolišnih uvjeta kao što su redukcijski potencijal, pH, veličina čestica i dr. mogu potaknuti sedimente da postanu izvorom pojedinačnih elemenata i otpuštaju ih, primjerice u vodene sustave (Di Toro i sur. 1990, van der Berg i sur. 1999). Dodatno, ako antropogeni izvor određenog elementa nadmaši onaj prirodni (u sedimentu ili tlu), dolazi do poremećaja biogeokemijskih ciklusa u kojima element sudjeluje, što pak može dovesti do njegove pojačane akumulacije u biotu te indirektno u ljude (Libes 1992). Geokemijska karakterizacija geoloških uzoraka recentnih sedimenata pruža informacije o koncentracijama pojedinačnih, kao i skupina elemenata što

omogućava otkrivanje njihovog porijekla i mehanizama distribucije te antropogenog utjecaja na okoliš (Fiket 2016).

Pomoću FOREGS-a (eng. *Forum of European Geological Surveys*) omogućena je identifikacija pozadinskih koncentracija REE povezanih s regionalnim geološkim/geomorfološkim svojstvima. Rezultati prikazani u nastalim mapama indiciraju da je rasprostranjenost REE diljem Europe povezana s geološkom podlogom (Fedele i sur. 2008). No, potrebno je istaknuti da geološka mapa Europe nije nastala velikom gustoćom uzorkovanja te tako nisu omogućene detekcije lokalnih zagađenja, tzv. „vrućih točaka“ antropogenog porijekla koje su primjerice identificirane nacionalnim geokemijskim mapiranjem u Velikoj Britaniji i Italiji (s mjerilom od 1 km²) (Migaszewski 2014). Izvori REE geološkog porijekla mogu biti praćeni pomoću karakterističnih anomalija (Eu i Ce) i omjera (La/Sm, Gd/Lu, La/Y i dr.). Rezultati koji prikazuju drugačiju distribuciju ili kontrastne omjere u različitim okolišnim sustavima, mogu potencijalno služiti za praćenje i uočavanje antropogenih odvojeno od geoloških izvora (Migaszewski 2014).

2.4.2. Interakcija REE i bioloških sustava

Unatoč značajnom porastu antropogenog unosa REE u okoliš i mogućim negativnim učincima, podaci o koncentraciji, distribuciji i akumulaciji elemenata rijetkih zemalja i itrija (Y) u gljivama su malobrojni i nedostatni (Zocher i sur. 2018).

Osjetljivost elemenata rijetkih zemalja na okolišne promjene čini ih veoma iskoristivim prilikom praćenja geokemijskih procesa u raznim sedimentnim okolišima (Rollinson 1993; Sholkovitz 1993; Sholkovitz i Szymczak 2000; Hannigan i sur. 2010). Zbog navedenog, elementi rijetkih zemalja koriste se za objašnjavanje mnogih geokemijskih procesa u okolišu, primjerice prirodnog površinskog trošenja, porijekla sedimenata, paleokolišnih promjena, ali i za procjenu i identifikaciju antropogenog utjecaja (Olmez i sur. 1991; Protano i Riccobono 2002; Ridgway i sur. 2003; Borrego i sur. 2004; Kulaksiz i Bau 2007).

Većina dosadašnjih istraživanja otkrivaju negativne fiziološke učinke pri povišenim razinama REE (Babula i sur. 2008), a većina radova je usredotočena na koncentracije REE u sedimentima, tlima i vaskularnim biljkama (Tyler 2004; Semhi i sur. 2009; Liang i sur. 2005). Mnoge studije dokazale su da REE pri nižim koncentracijama pomažu rast i produktivnost brojnih žitarica. Upravo stoga, njihova uloga u pedološkim, biološkim, fiziološkim i

ekofiziološkim procesima kao i posljedice njihove uporabe u posljednje vrijeme dobivaju sve veću pozornost. U manjim količinama dokazano pozitivno djeluju na produkciju biomase i rast vaskularnih biljaka, ali veće koncentracije od onih na koje su organizmi prilagođeni mogu izazvati toksične reakcije i negativne učinke na biljke (Tyler 2004).

Bitno je naglasiti da granica koja odvaja esencijalne od neesencijalnih elemenata nije više tako oštra kao što se smatralo u tradicionalnoj biljnoj fiziologiji i ekofiziologiji. U prilog tome ide i postojanje velike grupe, u tom pogledu, slabije definiranih kemijskih elemenata, kao što su REE. Pri određenim uvjetima, u određenim kemijskim formama, koncentracijama i nekim vrstama ili organizmima, oni mogu biti izrazito povoljni i potrebni, iako su i dalje neesencijalni. Primjerice, kadmij je tradicionalno smatran neesencijalnim za život, ali je primijećena njegova izrazita akumulacija u nekim vaskularnim biljkama i makroskopskim gljivama. Za takve i slične pojave krivi su mehanizmi koji umjesto esencijalnih elemenata zabunom unose kemijski slične, ali neesencijalne elemente. Evolucijski gledano pojava zahtjevnosti za određenim kemijskim elementom je dug proces. Ako gledamo razvoj vaskularnih biljaka, možemo ga pratiti tijekom duge geološke povijesti Zemlje i očito je bilo dovoljno vremena za razviti veliku fiziološku raznolikost (Tyler 2004).

2.4.3. Biološka uloga REE

Iako su još uvijek nepoznati točni procesi kompleksnih interakcija REE sa živim sustavima, sve veću pozornost privlači potencijalna uloga istih kao antagonista važnih elemenata kao što su Ca i Zn, ali i kao katalitičkih centara metaloenzima (Ascenzi 2020). Zabilježeno je da se lantanidi (Ln^{3+}) ponašaju kao antagonisti Ca^{2+} blokirajući receptorske, kao i one regulirane naponom, kanale za transport kalcija (Agarwal i Kalra 1983; Ene i sur. 2015). Antagonistička aktivnost Ln^{3+} temelji se na sličnosti polumjera s polumjerom Ca^{2+} . Dodatno, uspješnost inhibicije Ln^{3+} povećava se s povećanjem ionskog polumjera. Zanimljivo je da La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} i Dy^{3+} inhibiraju unos Ca^{2+} u *Mycobacterium phlei* procesom nekompetitivne inhibicije koji ne interferira s respiracijskim procesima i aktivnošću ATP-aze (Agarwal i Kalra 1983). Nadalje, Ln^{3+} kationi blokiraju ulaz Ca^{2+} u citosol stanica kvasca (*Saccharomyces cerevisiae*) samo kada su prisutni u koncentraciji koja je dovoljno visoka da ne dopuštaju rapidno vezanje za staničnu membranu (Ene i sur. 2015). U biljnim stanicama pretpostavljeno je da se Gd^{3+} potencijalno akumulira u međumembranskom prostoru mitohondrija blokirajući ionske kanale unutarnje membrane mitohondrija keliranjem preko

tiola (Zhao i sur. 2013). Studije o REE i njihove moguće primjene u biologiji i medicini sugeriraju da bi ovi elementi mogli biti relevantni u razumijevanju osnovnih bioloških mehanizama, kao i kreiranju inovativnih medicinskih rješenja (Ascenzi 2020). Bit će važno razumjeti način na koji su ovi elementi već prisutni u živim sustavima, ali i potencijalne posljedice zbog njihove sve veće uporabe i mobilizacije u okolišu. Jedan od primjera je povećana koncentracija Gd u područjima velike gustoće naseljenosti gdje bolnice koriste Gd kao kontrastno sredstvo. Zasigurno će biti potrebno pronaći efikasne metode kojima bi se kontroliralo rasprostranjivanje REE u okolišu kada je njihov unos rezultat antropogene aktivnosti. Pretpostavlja se da će uspješna istraživanja pružiti nove mogućnosti upotrebe REE u biomedicini koje će se paralelno razvijati s prisutnom eksploatacijom ovih elemenata u dizajnu uređaja visoke tehnologije (Ascenzi 2020).

2.4.4. Interpretacija raspodjele REE u uzorcima

Što se tiče ove grupe elemenata, i sam postupak interpretacije njihovih koncentracija je drugačiji nego koncentracija drugih metala. Naime, dvije najčešće metode prezentacije koncentracija REE su grafičke i obje uključuju normalizaciju koncentracija u uzorku prema koncentracijama u referentnom materijalu. Dakle, koncentracija svakog REE u uzorku se dijeli s koncentracijom istog REE u referentnom materijalu. Dijagram uobičajeno prikazuje ovisnost logaritma normalizirane koncentracije o atomskom broju ili ionskom polumjeru elementa (Henderson 1984).

Prva metoda uključuje normalizaciju prema vanjskom referentnom materijalu koji nije dio sustava koji se proučava. Standardi (referentni sustavi) koji se najčešće koriste pri normalizaciji REE su: *World Shale Average* (WSA), *North American Shale Composite* (NASC), *Post Archean Australian Shale* (PAAS), *Upper Continental Crust* (UCC) te prosječni hondriti. Najuobičajenija je normalizacija prema brojnosti u hondritnim meteoritima, a dobiveni graf je nazvan Masuda-Coryell dijagram (Masuda 1962; Coryell i sur. 1963). Frakcionacija jednog REE prema drugom može biti izražena u omjeru i pri hondritnoj normalizaciji (ch). Primjerice omjer $(La/Lu)_{ch}$ daje nagib normaliziranog dijagrama ako se isti aproksimira kao ravna linija i samim time daje opseg frakcionacije lakih elemenata rijetkih zemalja (tj. elemenata od La do Gd; eng. *Light Rare Earth Elements*, LREE) od teških elemenata rijetkih zemalja (tj. elemenata od Tb do Lu; eng. *Heavy Rare Earth Elements*, HREE). Također i omjeri $(La/Sm)_{ch}$ i $(Gd/Lu)_{ch}$ omogućuju uspoređivanje LREE i HREE.

Navedeni i slični omjeri su korisni u pružanju informacija o prirodi dijagrama pri hondritnoj normalizaciji, ali treba ih koristiti s oprezom. Recimo, omjer $(La/Lu)_{ch}$ nekih peridotita i dunita je približno jednak jedan, ali ta vrijednost ne govori ništa o konkavnoj prirodi dijagrama u hondritnoj normalizaciji (Henderson 1984).

Prilikom hondritne normalizacije, Eu je često različito zastupljen u odnosu na ostale REE. Ova pojava se naziva europijevom anomalijom, a smatra se pozitivnom ako je $(Eu/Eu^*) > 1$ te negativnom ako je $(Eu/Eu^*) < 1$. Veličina navedene anomalije je definirana omjerom (Eu/Eu^*) gdje je Eu koncentracija europija u promatranom uzorku, a Eu^* je očekivana vrijednost dobivena interpolacijom između pripadnih vrijednosti za Sm i Gd. Slične anomalije primijećene su i kod nekih drugih REE, a najpoznatije su one kod Ce (Henderson 1984).

$$Eu/Eu^* = Eu_{NASC} / (Sm_{NASC} \times Gd_{NASC})^{0.5} \quad (1)$$

$$Ce/Ce^* = Ce_{NASC} / (La_{NASC} Pr_{NASC})^{0.5} \quad (2)$$

Nažalost, usvajanje samo jednog skupa normaliziranih koncentracija još nije ostvareno. Umjesto toga više je različitih skupova prisutno u uporabi, a svaki novi predloženi skup normaliziranih vrijednosti trebao bi biti međunarodno prihvaćen. U slučaju sedimenata uobičajeno je koristiti skup koncentracija u prikladnom ili prosječnom sedimentu. Jedan od takvih primjera je *North American Shale Composite* (NASC; Henderson 1984).

Druga metoda se odnosi na normalizaciju prema referentnom uzorku koji je dio proučavanog sustava. Referentni materijal može biti specifična stijena ili mineral. Primjerice, koncentracije u mineralima mogu biti normalizirane prema REE koncentracijama stijene koju ti minerali grade. Ovaj način jasno može pokazati količinu REE koju različiti minerali frakcioniraju (Henderson 1984).

Korištenje ionskog polumjera kao parametra u obje metode se izbjegava jer je ionski polumjer funkcija koordinacijskog broja i naboja iona. Koordinacijski broj varira od minerala do minerala, a naboj iona za neke REE varira čak u istom stijenskom sustavu (Henderson 1984).

2.5. Primjena spektrometrije masa u istraživanjima u okolišu

Danas se u istraživanjima u okolišu primjenjuju mnogobrojne tehnike. Od tehnika multielementne analize svakako se ističe spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu kao tehnika izbora za određivanje velikog broja elemenata u kratkom vremenu bez obzira na

vrstu matrice. Također, niske granice detekcije i visoka osjetljivost omogućavaju izravnu analizu elemenata od interesa bez prethodne prekoncentracije ili izdvajanja. Najbrža je razvijajuća tehnika za analizu elemenata u tragovima, a koristi se u različitim poljima kao što su biomedicina, ekologija i biogeokemija, itd.

Kao ionizacijski izvor, ICP-MS koristi induktivno spregnutu plazmu, dok za detekciju iona koristi spektrometar masa. Za plazmu se najčešće koristi plin argon pri temperaturi od 6000 do 10000 K što je dovoljno za ionizaciju i ekscitaciju većine elemenata. Uzorci koji se uvode u plazmu prolaze različite faze isparavanja, atomizacije i ionizacije te zatim ulaze u maseni spektrometar. Nadalje se pozitivno nabijeni ioni razdvajaju na temelju omjera njihovih masa i naboja, a detektiraju se pomoću multiplikatora elektrona (Rama Rao i sur. 2019).

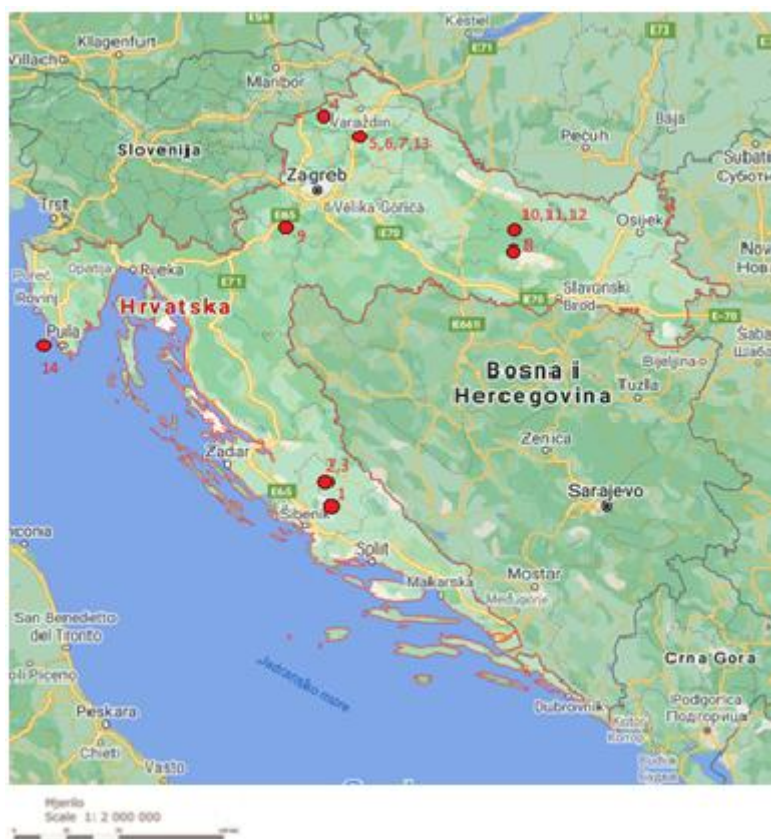
Unatoč tome što može odrediti iste elemente kao i ostale spektroskopske tehnike, ICP-MS prednjači u brzini analize, niskim granicama detekcije i mogućnosti odabira pojedinog izotopa u ovisnosti o vrsti matrice i očekivanim interferencijama (Thomas 2004; Bazilio i Weinrich 2012).

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Područje istraživanja i uzorkovanje

Ovim istraživanjem ukupno je obuhvaćeno 6 različitih staništa (14 lokaliteta) ljetnog tartufa (*Tuber aestivum*) uzorkovanog tijekom 2018. i 2019. na području Republike Hrvatske. Uz tartuf, na svakoj lokaciji uzeti su i uzorci tla i kore drveta.

Na Slici 1. prikazane su lokacije uzorkovanja. Geografski podaci, stanište i datumi sakupljanja za sve uzorke tartufa navedeni su u Tablici 1.



Slika 1. Karta lokacija uzorkovanja tla, tartufa i kore drveta (1-Drniš; 2, 3-NP Krka; 4-Ivanec; 5, 6, 7, 13-Novi Marof; 8-Velika; 9-Jastrebarsko; 10, 11, 12-PP Papuk; 14-NP Brijuni).

Tablica 1. Geografski podaci, staništa (6 navedenih ispod tablice) i datumi sakupljanja svih uzoraka tartufa.

NR.	TAKSON	DATUM	LOKALITET	LAT. / N	LONG. / E	STANIŠTE
1	<i>Tuber aestivum</i>	27.7.2018	Pokrovnik, Drniš	43°48'32,5"	16°03'39,5"	šumarak Q.pu.
2	<i>Tuber aestivum</i>	27.7.2018	Stinice, Visovac, NP Krka	43°51'50,5"	15°58'46,8"	sastojina Q.pu., C.or.
3	<i>Tuber aestivum</i>	16.8.2018	Donji Radići, NP Krka	44°00'34,8"	16°03'19,8"	guštik C.or, Q.pu., iz panja
4	<i>Tuber aestivum</i>	31.8.2018	Žarovnica, Klenovnik, Ivanec	46°16'04"	16°02'24,7"	sastojina F.sy., C.be., <i>Staphylea pinnata</i>
5	<i>Tuber aestivum</i>	11.9.2018	Općina Visoko, Novi Marof	45°05'38,4"	16°24'51,2"	sastojina F.sy., C.be., C.av.
6	<i>Tuber aestivum</i>	11.9.2018	Općina Visoko, Novi Marof	45°05'38,4"	16°24'51,2"	sastojina F.sy., C.be., C.av.
7	<i>Tuber aestivum</i>	11.9.2018	Općina Visoko, Novi Marof	45°05'47,2"	16°19'54,1"	drvored Pi.ab.
8	<i>Tuber aestivum</i>	14.9.2018	Poljanska, Velika	45°27'20,3"	17°34'43,9"	gospodarska sastojina F.sy., C.be.
9	<i>Tuber aestivum</i>	17.9.2018	Jastrebarski lugovi, Jastrebarsko	45°38'41,4"	15°41'24,7"	gospodarska sastojina Q.ro., C.be.
10	<i>Tuber aestivum</i>	11.10.2018	Park šuma Jankovac, PP Papuk	45°31'09,3"	17°41'31,2"	Park šuma Jankovac, stara sastojina F.sy., Q.pe., C.av.
11	<i>Tuber aestivum</i>	31.10.2018	Park šuma Jankovac, PP Papuk	45°31'11,7"	17°41'24,4"	Park šuma Jankovac, stara sastojina F.sy., Q.pe., C.av.
12	<i>Tuber aestivum</i>	31.10.2018	Park šuma Jankovac, PP Papuk	45°31'08,9"	17°41'22,1"	Park šuma Jankovac, stara sastojina F.sy., Q.pe., C.av.
13	<i>Tuber aestivum</i>	8.11.2018	Visoko, Novi Marof	46°05'05,7"	16°21'52,3"	pri dnu padine brijega, C.be., C.av., F.sy.
14	<i>Tuber aestivum</i>	25.3.2019	Veli Brijun, NP Brijuni	44°55'16,1"	13°44'41,2"	Q.il., L.no., Cu.se.

Q.pu. – *Quercus pubescens* (hrast medunac)

C.or. – *Carpinus orientalis* (bijeli grab)

F.sy. – *Fagus sylvatica* (obična bukva)

C.be. – *Carpinus betulus* (običan grab)

C.av. – *Corylus avellana* (obična lijeska)

Pi.ab. – *Pinus abies* (visoka smreka)

Q.pe. – *Quercus petraea* (hrast kitnjak)

Q.il. – *Quercus ilex* (hrast crnika)

Cu.se. – *Cupressus sempervirens* (obični čempres)

L.no. – *Laurus nobilis* (lovor)

1. Šuma hrasta medunca i bijelog graba (lokaliteti 1, 2 i 3)

2. Šuma hrasta kitnjaka i običnog graba s povremenom bukvom (lokaliteti 4, 5, 6, 8 i 13)

3. Kultura smreke (lokalitet 7)

4. Šuma hrasta lužnjaka i običnog graba (lokalitet 9)

5. Mezofilne šume bukve (lokaliteti 10, 11 i 12)

6. Šuma hrasta crnike (lokalitet 14)

3.2. Priprema uzoraka za multielementnu analizu

Prikupljeni uzorci tartufa, tla i kore drveta podvrgnuti su multielementnoj analizi. Prethodno tome svi su uzorci osušeni na zraku i usitnjeni u ahatnom tarioniku te raščinjani u zatvorenom mikrovalnom sustavu prema opisanim metodama.

Raščinjavanje uzoraka tla provedeno je u zatvorenom mikrovalnom sustavu Multiwave ECO (Anton Paar) u dva koraka. Prvotno je odvagano 0,05 g tla nakon čega je uzorcima dodano 4 mL dušične kiseline (65% HNO_3 *pro analysi*, Kemika, Zagreb, Croatia), 1 mL klorovodične kiseline (36,5% HCl *pro analysi* Kemika, Zagreb, Croatia) i 1 mL fluorovodične kiseline (48% HF *pro analysi*, Kemika, Zagreb, Croatia). U drugom koraku uzorcima je dodano 6 mL borne kiseline (H_3BO_3 , Fluka, Steinheim, Switzerland). Pojediniosti o parametrima postupka digestije prikazani su u radu Fiket i sur. (2017). Nakon razgradnje uzorci tla su dalje razrijeđeni 10 puta i dodano im je 2% (v/v) HNO_3 (65%, supra pur, Fluka, Steinheim, Switzerland) i indij (In, $1 \mu\text{g L}^{-1}$) kao interni standard.

Uzorci tartufa i kore razgrađeni su na način da je odvagano 0,05 g uzorka i dodano 7 mL HNO_3 (65% supra pur, Fluka, Steinheim, Switzerland) i 0,1 mL HF (48%, pro analysi, Kemika, Zagreb, Croatia) (Filipović, Marijić i Raspor 2012). Kao i kod uzoraka tla, uzorci tartufa i kore su zakiseljeni s 2% (v/v) HNO_3 (65% supra pur, Fluka, Steinheim, Switzerland), ali bez daljnjeg razrjeđivanja, a indij (In, $1 \mu\text{g L}^{-1}$) je dodan kao interni standard.

3.3. Multielementna analiza

Primjenom tehnike spektrometrije masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu (eng. *High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, HR-ICP-MS) određene su ukupne koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima. Korišten je HR-ICP-MS instrument Element 2 (Thermo, Bremen, Njemačka), a detalji o instrumentalnim parametrima su navedeni u radu Fiket i sur. (2017).

Standardi za multielementnu analizu su pripremljeni odgovarajućim razrjeđenjem multielementnog referentnog standarda (Analytika, Prague, Czech Republic) koji sadrži Ce, La, Nd i Pm ($100 \pm 0.2 \text{ mg L}^{-1}$) te Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Sc, Sm, Tb, Tm, Y i Yb ($20 \pm 0.4 \text{ mg L}^{-1}$).

U svim uzorcima su analizirane ukupne koncentracije 15 elemenata (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y i Yb).

Kontrola kvalitete mjerenja provedena je istovremenim mjerenjem odgovarajućih certificiranih referentnih materijala, tla (Soil NCS DC 77302, poznat i kao GBW 07410; China National Analysis Centre for Iron and Steel, Peking, Kina) i lista citrusa (Citrus leave NCS ZC73018, China National Analysis Center for Iron & Steel, Peking, Kina).

4. REZULTATI

4.1. Raspodjela elemenata rijetkih zemalja u uzorcima

Izmjerene koncentracije elemenata rijetkih zemalja (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; REE), uključujući Y (REY), prikazane su u Tablicama 2,4 i 6. Zajedno s koncentracijama prikazani su i sume koncentracija (Σ REE, Σ REY, LREE, HREE), izračunati omjeri (LREE/HREE), anomalije (Eu/Eu*, Ce/Ce*), kao i indeksi frakcionacije za uzorke tla ((La/Lu)_{NASC}, (La/Sm)_{NASC}, (Nd/Yb)_{NASC}, (LREE/HREE)_{NASC}) te ((La/Lu)_{Tlo}, (La/Sm)_{Tlo}, (Nd/Yb)_{Tlo}, (LREE/HREE)_{Tlo}) za uzorke tartufa i kore biljaka. Za lakšu interpretaciju rezultata, elementi rijetkih zemalja podijeljeni su u dvije grupe: laki elementi rijetkih zemalja (LREE) i teški elementi rijetkih zemalja (HREE).

4.2. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima tla

U Tablici 2, kao i na Slici 2. prikazane su koncentracije elemenata rijetkih zemalja (REY) u tlu. Može se uočiti raspon koncentracija od tri reda veličine, dakle od najmanje koncentracije 0,208 mg kg⁻¹ za Lu do najveće koncentracije 105 mg kg⁻¹ za Ce. Suma svih koncentracija Σ REY kreće se od 90,9 mg kg⁻¹ do 277 mg kg⁻¹ (Tablica 3). Najzastupljeniji je Ce (105 mg kg⁻¹), a najmanje vrijednosti pokazali su Tm (0,226 mg kg⁻¹) i Lu (0,208 mg kg⁻¹) (Tablica 2). Udio Ce u ukupnoj koncentraciji REY kreće se u rasponu 24,4% do 41,9%. Za REY u uzorcima tla uočena je umjerena varijabilnost, pri čemu se vrijednosti relativne standardne devijacije (RSD) kreću u rasponu od 21,8% do 32,3% (Tablica 3). U svim uzorcima LREE su zastupljeniji te je omjer LREE/HREE u rasponu od 10,6 do 21,5, dok se udio LREE kreće od 73,5% do 88,1% (Tablica 3).

Tablica 2. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (REE + Y) u uzorcima tla, izračunate minimalne (min), maksimalne (max) i prosječne koncentracije pojedinih elemenata (avg), kao i standardne devijacije (stdev), sve izražene u mg kg⁻¹, te relativne standardne devijacije (RSD), izražene u %.

Tlo	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	30,5	39,6	83,0	9,75	36,4	7,37	1,41	5,82	0,863	4,80	0,980	2,82	0,451	2,57	0,412
2	26,4	37,7	80,8	9,41	33,8	6,86	1,28	5,13	0,786	4,42	0,923	2,53	0,413	2,38	0,354
3	24,0	33,4	69,7	8,26	30,6	6,21	1,16	5,13	0,750	4,10	0,809	2,31	0,375	2,15	0,335
4	24,7	33,9	66,8	9,10	33,4	7,42	1,36	5,86	0,832	4,57	0,903	2,50	0,407	2,30	0,354
5	21,2	29,6	58,8	7,66	29,1	6,02	1,15	4,60	0,721	3,92	0,760	2,24	0,370	2,05	0,331
6	22,9	29,5	58,8	7,61	28,9	6,20	1,17	5,03	0,746	4,19	0,803	2,37	0,382	2,07	0,344
7	12,6	15,7	31,0	4,09	15,0	3,42	0,57	2,60	0,377	2,15	0,434	1,28	0,226	1,21	0,208
8	15,2	19,7	40,5	5,31	19,3	4,35	0,82	3,24	0,510	2,84	0,549	1,71	0,275	1,63	0,235
9	21,9	34,8	72,6	8,96	32,8	6,73	1,32	5,00	0,768	4,00	0,787	2,32	0,354	2,28	0,354
10	21,8	20,5	27,1	5,11	20,4	4,17	0,84	3,58	0,503	2,88	0,601	1,69	0,233	1,54	0,236
11	14,9	33,8	72,5	8,00	30,3	5,51	1,05	3,84	0,525	2,82	0,571	1,60	0,237	1,59	0,239
12	14,7	35,5	78,6	8,46	31,9	5,89	1,00	4,00	0,520	2,89	0,571	1,62	0,237	1,62	0,223
13	26,8	37,1	72,7	9,18	35,9	7,33	1,41	5,88	0,841	4,91	0,994	2,73	0,375	2,52	0,366
14	29,8	49,7	105	12,3	46,9	9,39	1,73	6,91	1,00	5,71	1,12	3,06	0,431	2,90	0,376
min	12,6	15,7	27,1	4,09	15,0	3,42	0,57	2,60	0,377	2,15	0,434	1,28	0,226	1,21	0,208
max	30,5	49,7	105	12,3	46,9	9,39	1,73	6,91	1,002	5,71	1,118	3,06	0,451	2,90	0,412
avg	21,9	32,2	65,6	8,08	30,3	6,21	1,16	4,76	0,696	3,87	0,772	2,20	0,341	2,06	0,312
stdev	5,7	8,8	21,2	2,11	8,0	1,54	0,29	1,19	0,178	1,01	0,202	0,53	0,081	0,48	0,068
RSD	26,1	27,5	32,3	26,2	26,4	24,9	25,4	25,0	25,6	26,2	26,1	24,3	23,8	23,4	21,8

Tablica 3. Prikaz parametara izračunatih na temelju koncentracija elemenata rijetkih zemalja u uzorcima tla, te pridružene minimalne (min), maksimalne (max) i prosječne vrijednosti (avg) pojedinih parametara, kao i standardne devijacije (stdev), te relativne standardne devijacije (RSD) izražene u %.

Tlo	Σ REY	Σ REE	LREE	HREE	LREE/HREE	% LREE	% Ce
1	227	196	183	12,9	14,2	80,9	36,6
2	213	187	175	11,8	14,8	82,1	37,9
3	189	165	154	10,8	14,3	81,6	36,8
4	194	170	158	11,9	13,3	81,2	34,4
5	168	147	137	10,4	13,2	81,3	34,9
6	171	148	137	10,9	12,6	80,2	34,4
7	90,9	78	72,4	5,89	12,3	79,7	34,1
8	116	101	93,2	7,75	12,0	80,3	34,9
9	195	173	162	10,9	14,9	83,2	37,2
10	111	89,4	81,7	7,68	10,6	73,5	24,4
11	178	163	155	7,58	20,5	87,3	40,9
12	188	173	165	7,68	21,5	88,1	41,9
13	209	182	169	12,7	13,3	81,1	34,8
14	277	247	232	14,6	15,9	84,0	38,1
min	90,9	78,3	72,4	5,89	10,6	73,5	24,4
max	277	247	232	14,6	21,5	88,1	41,9
avg	180	158	148	10,2	14,5	81,7	35,8
stdev	48,8	44,7	42,6	2,54	3,06	3,48	4,08
RSD	27,1	28,2	28,7	24,8	21,0	4,3	11,4

Σ REY – zbroj koncentracija svih elemenata rijetkih zemalja, uključujući Y

Σ REE – zbroj koncentracija svih elemenata rijetkih zemalja

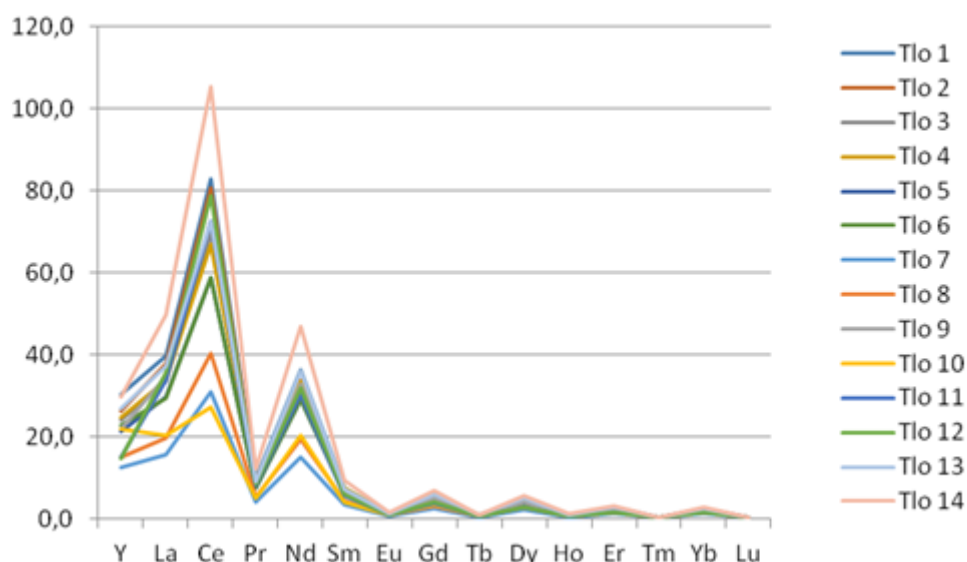
LREE – zbroj koncentracija lakih elemenata rijetkih zemalja

HREE – zbroj koncentracija teških elemenata rijetkih zemalja

LREE/HREE – omjer zbroja koncentracija lakih i teških elemenata rijetkih zemalja

% LREE – udio lakih elemenata rijetkih zemalja u ukupnoj koncentraciji REE

% Ce – udio Ce u u ukupnoj koncentraciji REE



Slika 2. Graf koncentracija elemenata rijetkih zemalja (REE + Y) u uzorcima tla, klasičan „zig-zag“ izgled prikazanih krivulja.

4.2.1. Europijeva i cerijeva anomalija u uzorcima tla

Uzorci tla pokazuju blago negativnu europijevu anomaliju ili izostanak iste ($Eu/Eu^* = 0,84 - 1,02$), te blago negativnu cerijevu anomaliju ili izostanak iste ($Ce/Ce^* = 0,61 - 1,05$) (Tablica 9).

4.3. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima tartufa

U Tablici 4 prikazane su koncentracije elemenata rijetkih zemalja (REE + Y) u uzorcima tartufa. Uočava se raspon koncentracija od čak pet redova veličine od $0,0004 \text{ mg kg}^{-1}$ (Lu) do $10,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (Ce). Uočava se i raspon $\sum REY$ od $0,26 \text{ mg kg}^{-1}$ do $25,4 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tablica 5). Najzastupljeniji je Ce ($10,7 \text{ mg kg}^{-1}$), a najmanje zastupljeni su Tm ($0,0005 \text{ mg kg}^{-1}$) i Lu ($0,0004 \text{ mg kg}^{-1}$) (Tablica 4). Udio Ce (%) kreće se u sličnom rasponu kao i u tlu, od 29,8% do 44,0%. Kao što je prethodno naglašeno za uzorke tla, i u uzorcima tartufa LREE su zastupljeniji što pokazuje omjer LREE/HREE u rasponu od 13,3 do 23,6, te udio LREE u rasponu od 79,2% do 89,2%. Veća varijabilnost uočena je kod uzoraka tartufa nego kod uzoraka tla te su RSD vrijednosti u rasponu od 111% do 132% (Tablica 5).

4.3.1. Europijeva i cerijeva anomalija u uzorcima tartufa

Uzorci tartufa pokazuju blago negativnu do blago pozitivnu europijevu anomaliju ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0,93 - 1,34$), no ipak nešto veću nego uzorci tla. U slučaju cerija ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1,00 - 1,33$) uočava se blago pozitivna anomalija (Tablica 13).

Tablica 4. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (REE + Y) u uzorcima tartufa izračunate minimalne (min), maksimalne (max) i prosječne koncentracije pojedinih elemenata (avg), kao i standardne devijacije (stdev), sve izražene u mg kg⁻¹, te relativne standardne devijacije (RSD), izražene u %.

Tartufi	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	0,039	0,044	0,096	0,011	0,040	0,009	0,002	0,005	0,001	0,006	0,001	0,003	0,000	0,003	0,000
2	0,645	0,971	2,09	0,221	0,851	0,164	0,033	0,104	0,020	0,107	0,021	0,057	0,009	0,054	0,008
3	0,333	0,449	0,993	0,106	0,389	0,077	0,017	0,050	0,010	0,052	0,011	0,027	0,004	0,027	0,004
4	0,292	0,444	0,936	0,111	0,412	0,087	0,015	0,053	0,011	0,053	0,010	0,028	0,004	0,023	0,003
5	2,23	3,74	7,93	0,97	3,70	0,745	0,141	0,460	0,083	0,445	0,084	0,226	0,031	0,195	0,027
6	0,349	0,474	0,988	0,116	0,437	0,090	0,019	0,060	0,011	0,062	0,011	0,032	0,004	0,030	0,004
7	0,136	0,162	0,402	0,038	0,138	0,029	0,006	0,022	0,004	0,023	0,005	0,013	0,002	0,012	0,001
8	0,164	0,231	0,535	0,056	0,201	0,038	0,008	0,023	0,005	0,029	0,006	0,017	0,002	0,014	0,002
9	0,241	0,380	0,880	0,092	0,361	0,076	0,014	0,046	0,008	0,045	0,009	0,023	0,003	0,020	0,003
10	1,38	1,78	2,77	0,453	1,72	0,351	0,065	0,227	0,040	0,232	0,045	0,117	0,015	0,089	0,015
11	1,91	4,85	10,7	1,19	4,42	0,818	0,131	0,461	0,080	0,395	0,073	0,183	0,026	0,176	0,023
12	0,362	0,966	2,26	0,227	0,861	0,152	0,027	0,087	0,014	0,077	0,014	0,042	0,006	0,036	0,005
13	0,224	0,286	0,654	0,071	0,269	0,053	0,011	0,033	0,007	0,038	0,008	0,019	0,003	0,024	0,002
14	0,446	0,681	1,49	0,170	0,650	0,134	0,023	0,079	0,015	0,084	0,017	0,045	0,006	0,040	0,005
min	0,039	0,044	0,096	0,011	0,040	0,009	0,002	0,005	0,001	0,006	0,001	0,003	0,000	0,003	0,000
max	2,24	4,85	10,7	1,19	4,42	0,818	0,141	0,461	0,083	0,445	0,084	0,226	0,031	0,195	0,027
avg	0,626	1,10	2,34	0,274	1,03	0,202	0,037	0,122	0,022	0,118	0,022	0,059	0,008	0,053	0,007
stdev	0,696	1,44	3,09	0,362	1,36	0,260	0,045	0,153	0,027	0,139	0,026	0,068	0,009	0,060	0,008
RSD	111	130	132	132	132	129	123	125	123	119	116	115	115	113	114

Tablica 5. Prikaz parametara izračunatih na temelju koncentracija elemenata rijetkih zemalja u uzorcima tartufa, te pridružene minimalne (min), maksimalne (max) i prosječne vrijednosti (avg) pojedinih parametara, kao i standardne devijacije (stdev), te relativne standardne devijacije (RSD) izražene u %.

Tartufi	Σ REY	Σ REE	LREE	HREE	LREE/HREE	% LREE	% Ce
1	0,26	0,22	0,21	0,02	13,6	79,3	37,1
2	5,35	4,71	4,43	0,28	16,1	82,8	39,0
3	2,55	2,21	2,08	0,13	15,6	81,7	39,0
4	2,48	2,19	2,06	0,13	15,6	82,9	37,7
5	21,0	18,8	17,7	1,09	16,2	84,2	37,8
6	2,69	2,34	2,18	0,15	14,1	81,3	36,8
7	0,99	0,86	0,80	0,06	13,8	80,4	40,5
8	1,33	1,17	1,09	0,07	14,6	82,0	40,2
9	2,20	1,96	1,85	0,11	17,0	84,1	40,0
10	9,30	7,92	7,37	0,55	13,3	79,2	29,8
11	25,4	23,5	22,5	0,96	23,6	88,7	42,0
12	5,13	4,77	4,58	0,19	23,6	89,2	44,0
13	1,70	1,48	1,38	0,10	13,7	81,0	38,5
14	3,88	3,44	3,23	0,21	15,4	83,1	38,4
Min	0,26	0,22	0,21	0,02	13,3	79,2	29,8
Max	25,4	23,5	22,5	1,09	23,6	89,2	44,0
Avg	6,02	5,39	5,11	0,290	16,2	82,9	38,6
Stdev	7,68	7,02	6,69	0,338	3,33	3,01	3,21
RSD	128	130	131	117	20,6	3,6	8,3

Σ REY – zbroj koncentracija svih elemenata rijetkih zemalja, uključujući Y

Σ REE – zbroj koncentracija svih elemenata rijetkih zemalja

LREE – zbroj koncentracija lakih elemenata rijetkih zemalja

HREE – zbroj koncentracija teških elemenata rijetkih zemalja

LREE/HREE – omjer zbroja koncentracija lakih i teških elemenata rijetkih zemalja

% LREE – udio lakih elemenata rijetkih zemalja u ukupnoj koncentraciji REE

% Ce – udio Ce u u ukupnoj koncentraciji REE

4.4. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima kore

U Tablici 6 prikazane su izmjerene koncentracije elemenata rijetkih zemalja (REE + Y) u uzorcima kore. Raspon koncentracija kreće se od ispod granica detekcije (H_o) do $2,26 \text{ mg kg}^{-1}$ (Ce), a raspon Σ REY je od $0,42 \text{ mg kg}^{-1}$ do $5,79 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tablica 7). Udio Ce (%) u uzorcima kore kreće se u rasponu od 27,0 % do 40,3%. Vidno su zastupljeniji LREE s koncentracijama od $0,36 \text{ mg kg}^{-1}$ do $4,95 \text{ mg kg}^{-1}$, za razliku od HREE čije se koncentracije kreću od $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ do $0,27 \text{ mg kg}^{-1}$. Omjer LREE/HREE potvrđuje prethodnu stavku te je u rasponu od 11,4 do 21,2, kao i udio LREE koji je u rasponu od 78,6% do 86,5% (Tablica 7). Uočena je manja varijabilnost koncentracije između uzoraka nego kod uzoraka tartufa, ali veća nego u uzorcima tla te RSD vrijednosti obuhvaćaju raspon od 68,7% do 124% (Tablica 6).

4.4.1. Europijeva i cerijeva anomalija u uzorcima kore

Europijeva anomalija u uzorcima kore pokazuje veći raspon nego u slučaju tartufa i tla te se kreće od blago negativnih do pozitivnih vrijednosti ($Eu/Eu^* = 0,46 - 3,53$). Kod cerija je sličan slučaj, od blago negativne anomalije do blago pozitivne anomalije ($Ce/Ce^* = 0,52 - 1,44$) (Tablica 11).

Tablica 6. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (REE + Y) u uzorcima kore izračunate minimalne (min), maksimalne (max) i prosječne koncentracije pojedinih elemenata (avg), kao i standardne devijacije (stdev), sve izražene u mg kg⁻¹, te relativne standardne devijacije (RSD), izražene u %.

Kora	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	0,069	0,094	0,195	0,043	0,073	0,049	0,012	0,006	0,002	0,012	0,000	0,004	0,008	0,012	0,004
2	0,094	0,171	0,324	0,059	0,126	0,063	0,006	0,010	0,004	0,018	0,002	0,008	0,006	0,016	0,004
3	0,137	0,220	0,448	0,073	0,190	0,075	0,010	0,020	0,004	0,032	0,004	0,014	0,008	0,018	0,004
4	0,564	1,10	2,26	0,277	0,943	0,218	0,038	0,121	0,020	0,101	0,020	0,051	0,014	0,057	0,010
5	0,187	0,202	0,426	0,050	0,211	0,042	0,010	0,039	0,006	0,031	0,006	0,017	0,002	0,014	0,003
6	0,119	0,174	0,333	0,040	0,151	0,032	0,009	0,025	0,003	0,022	0,004	0,012	0,002	0,012	0,002
7	0,085	0,112	0,220	0,027	0,106	0,021	0,012	0,019	0,002	0,013	0,003	0,009	0,001	0,010	0,001
8	0,044	0,078	0,149	0,018	0,082	0,012	0,004	0,014	0,002	0,009	0,002	0,004	0,001	0,005	0,001
9	0,059	0,093	0,166	0,020	0,094	0,014	0,006	0,011	0,002	0,012	0,002	0,004	0,001	0,004	0,001
10	0,075	0,127	0,225	0,027	0,106	0,021	0,011	0,013	0,002	0,013	0,003	0,007	0,001	0,008	0,001
11	0,123	0,210	0,396	0,048	0,199	0,038	0,027	0,030	0,005	0,022	0,003	0,011	0,001	0,011	0,002
12	0,084	0,187	0,183	0,032	0,104	0,021	0,014	0,022	0,002	0,013	0,003	0,005	0,001	0,005	0,001
13	0,249	0,512	1,09	0,124	0,458	0,079	0,017	0,063	0,009	0,048	0,010	0,025	0,003	0,020	0,003
14	0,160	0,275	0,632	0,059	0,230	0,042	0,009	0,186	0,005	0,029	0,006	0,013	0,002	0,011	0,002
min	0,044	0,078	0,149	0,018	0,073	0,012	0,004	0,006	0,002	0,009	0,000	0,004	0,001	0,004	0,001
max	0,564	1,10	2,26	0,277	0,943	0,218	0,038	0,186	0,020	0,101	0,020	0,051	0,014	0,057	0,010
avg	0,146	0,254	0,503	0,064	0,219	0,052	0,013	0,041	0,005	0,027	0,005	0,013	0,004	0,015	0,003
stdev	0,132	0,266	0,562	0,067	0,230	0,052	0,009	0,051	0,005	0,024	0,005	0,012	0,004	0,013	0,002
RSD	90,5	105	112	105	105	101	68,7	124	98,4	88,9	103	94,3	105	91,0	93,9

Tablica 7. Prikaz parametara izračunatih na temelju koncentracija elemenata rijetkih zemalja u uzorcima kore, te pridružene minimalne (min), maksimalne (max) i prosječne vrijednosti (avg) pojedinih parametara, kao i standardne devijacije (stdev), te relativne standardne devijacije (RSD) izražene u %.

Kora	Σ REY	Σ REE	LREE	HREE	LREE/HREE	% LREE	% Ce
1	0,58	0,51	0,47	0,04	11,4	81,1	33,4
2	0,91	0,82	0,76	0,06	13,3	83,4	35,6
3	1,26	1,12	1,04	0,08	12,5	82,5	35,6
4	5,79	5,22	4,95	0,27	18,1	85,5	39,0
5	1,25	1,06	0,98	0,08	12,4	78,6	34,2
6	0,94	0,82	0,76	0,06	13,4	81,3	35,4
7	0,64	0,56	0,52	0,04	13,0	80,6	34,3
8	0,42	0,38	0,36	0,02	14,9	83,9	35,0
9	0,49	0,43	0,40	0,03	15,7	82,7	34,0
10	0,64	0,57	0,53	0,04	14,9	82,7	35,1
11	1,13	1,00	0,95	0,05	17,4	84,2	35,2
12	0,68	0,59	0,56	0,03	18,6	83,2	27,0
13	2,71	2,46	2,35	0,12	19,9	86,5	40,3
14	1,66	1,50	1,43	0,07	21,2	86,3	38,1
min	0,42	0,38	0,36	0,02	11,4	78,6	27,0
max	5,79	5,22	4,95	0,27	21,2	86,5	40,3
avg	1,36	1,22	1,15	0,070	15,48	83,0	35,2
stdev	1,41	1,28	1,21	0,064	3,08	2,21	3,06
RSD	103	105	106	90,7	19,9	2,7	8,7

Σ REY – zbroj koncentracija svih elemenata rijetkih zemalja, uključujući Y

Σ REE – zbroj koncentracija svih elemenata rijetkih zemalja

LREE – zbroj koncentracija lakih elemenata rijetkih zemalja

HREE – zbroj koncentracija teških elemenata rijetkih zemalja

LREE/HREE – omjer zbroja koncentracija lakih i teških elemenata rijetkih zemalja

% LREE – udio lakih elemenata rijetkih zemalja u ukupnoj koncentraciji REE

% Ce – udio Ce u u ukupnoj koncentraciji REE

4.5. Normalizacija

Normalizirane vrijednosti koncentracija REE u uzorcima tla, tartufa i kore prikazane su u Tablicama 8, 10 i 12. Za uzorke tla normalizacija je rađena prema NASC, a za uzorke kore i tartufa normalizacija je rađena na vrijednosti koncentracija REE u tlu.

4.5.1. Normalizirani omjeri

Iz NASC normaliziranih omjera u uzorcima tla uočava se dominacija LREE nad HREE s vrijednostima $(LREE/HREE)_{NASC}$ u rasponu od 1,16 do 1,85. Također i omjeri $(La/Lu)_{NASC}$ od 1,12 do 2,36, kao i $(Nd/Yb)_{NASC}$ od 1,32 do 2,20 potvrđuju prethodno navedeno. Omjer $(La/Sm)_{NASC}$ daje informacije o nagibu krivulje te ako je navedeni omjer <1 , krivulja će ići

prema gore. U slučaju tla $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{NASC}}$ je u rasponu od 0,82 do 1,10 (Tablica 9, Slika 3.). U uzorcima kore dominacija LREE naspram HREE je nešto manja, s vrijednostima $(\text{LREE}/\text{HREE})_{\text{Tlo}}$ od 0,72 do 1,74. Ostale vrijednosti su $(\text{La}/\text{Lu})_{\text{Tlo}}$ od 0,25 do 2,20, $(\text{Nd}/\text{Yb})_{\text{Tlo}}$ od 0,43 do 1,64 te $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{Tlo}}$ od 0,36 do 1,50 (Tablica 11, Slika 5.). Uzorci tartufa pokazuju slične vrijednosti omjera $(\text{LREE}/\text{HREE})_{\text{Tlo}}$ kao i uzorci kore, sa vrijednostima od 0,96 do 1,23, dok ostali omjeri iznose $(\text{La}/\text{Lu})_{\text{Tlo}}$ od 1,03 do 1,56, $(\text{Nd}/\text{Yb})_{\text{Tlo}}$ od 0,79 do 1,46 te $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{Tlo}}$ od 0,93 do 1,33 (Tablica 13, Slika 4.).

Tablica 8. NASC normalizirane vrijednosti koncentracija REE u uzorcima tla, te pridružene minimalne (min), maksimalne (max) i prosječne vrijednosti koncentracija (avg), kao i standardne devijacije (stdev), te relativne standardne devijacije (RSD) izražene u %.

Tlo	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	1,27	1,24	1,27	1,33	1,32	1,20	1,19	1,02	1,15	0,961	0,994	0,940	0,839	0,895
2	1,21	1,21	1,22	1,23	1,23	1,08	1,05	0,925	1,06	0,905	0,892	0,860	0,777	0,769
3	1,07	1,05	1,07	1,12	1,11	0,986	1,05	0,882	0,984	0,793	0,813	0,781	0,703	0,729
4	1,09	1,00	1,18	1,22	1,33	1,16	1,20	0,979	1,10	0,885	0,879	0,848	0,752	0,770
5	0,951	0,882	0,995	1,06	1,08	0,975	0,939	0,849	0,940	0,745	0,789	0,772	0,669	0,720
6	0,949	0,881	0,988	1,06	1,11	0,988	1,03	0,877	1,00	0,787	0,835	0,797	0,675	0,748
7	0,506	0,465	0,532	0,547	0,611	0,480	0,531	0,444	0,516	0,425	0,452	0,472	0,395	0,451
8	0,635	0,607	0,690	0,703	0,779	0,698	0,660	0,600	0,682	0,538	0,601	0,572	0,532	0,512
9	1,12	1,09	1,16	1,20	1,20	1,12	1,02	0,903	0,958	0,772	0,818	0,738	0,746	0,770
10	0,659	0,406	0,664	0,743	0,746	0,713	0,731	0,592	0,691	0,589	0,594	0,484	0,502	0,514
11	1,09	1,09	1,04	1,11	0,985	0,894	0,784	0,618	0,676	0,559	0,562	0,494	0,521	0,520
12	1,14	1,18	1,10	1,16	1,05	0,849	0,816	0,612	0,693	0,559	0,570	0,494	0,529	0,484
13	1,19	1,09	1,19	1,31	1,31	1,20	1,20	0,990	1,18	0,975	0,960	0,782	0,824	0,795
14	1,60	1,58	1,60	1,71	1,68	1,46	1,41	1,18	1,37	1,10	1,08	0,899	0,949	0,818
min	0,506	0,406	0,532	0,547	0,611	0,480	0,531	0,444	0,516	0,425	0,452	0,472	0,395	0,451
max	1,60	1,58	1,60	1,71	1,68	1,46	1,41	1,18	1,37	1,10	1,08	0,940	0,949	0,895
avg	1,04	0,983	1,05	1,11	1,11	0,985	0,971	0,819	0,928	0,757	0,774	0,709	0,672	0,678
stdev	0,285	0,318	0,275	0,292	0,276	0,250	0,243	0,210	0,243	0,198	0,188	0,169	0,157	0,148
RSD	27	32	26	26	25	25	25	26	26	26	24	24	23	22

Tablica 9. Vrijednosti anomalija i indeksi frakcionacije u uzorcima tla, te pridružene minimalne (min), maksimalne (max) i prosječne vrijednosti koncentracija (avg), kao i standardne devijacije (stdev), te relativne standardne devijacije (RSD) izražene u %.

Tlo	Eu/Eu*	Ce/Ce*	(La/Lu) _{NASC}	(La/Sm) _{NASC}	(Nd/Yb) _{NASC}	(LREE/HREE) _{NASC}
1	0,96	0,98	1,42	0,97	1,58	1,30
2	0,96	1,00	1,58	0,99	1,59	1,33
3	0,91	0,97	1,47	0,96	1,59	1,31
4	0,92	0,88	1,42	0,82	1,62	1,32
5	0,97	0,91	1,32	0,88	1,59	1,25
6	0,93	0,91	1,27	0,86	1,57	1,22
7	0,84	0,90	1,12	0,83	1,39	1,16
8	0,97	0,92	1,24	0,82	1,32	1,18
9	1,01	0,95	1,45	0,93	1,60	1,39
10	0,97	0,61	1,28	0,88	1,48	1,18
11	1,02	1,02	2,09	1,10	2,13	1,77
12	0,92	1,05	2,36	1,08	2,20	1,85
13	0,95	0,91	1,50	0,91	1,59	1,31
14	0,95	0,99	1,95	0,95	1,80	1,49
min	0,84	0,61	1,12	0,82	1,32	1,16
max	1,02	1,05	2,36	1,10	2,20	1,85
avg	0,95	0,93	1,53	0,93	1,65	1,36
stdev	0,04	0,10	0,35	0,09	0,25	0,21
RSD	5	11	23	10	15	15

Eu/Eu* – europska anomalija

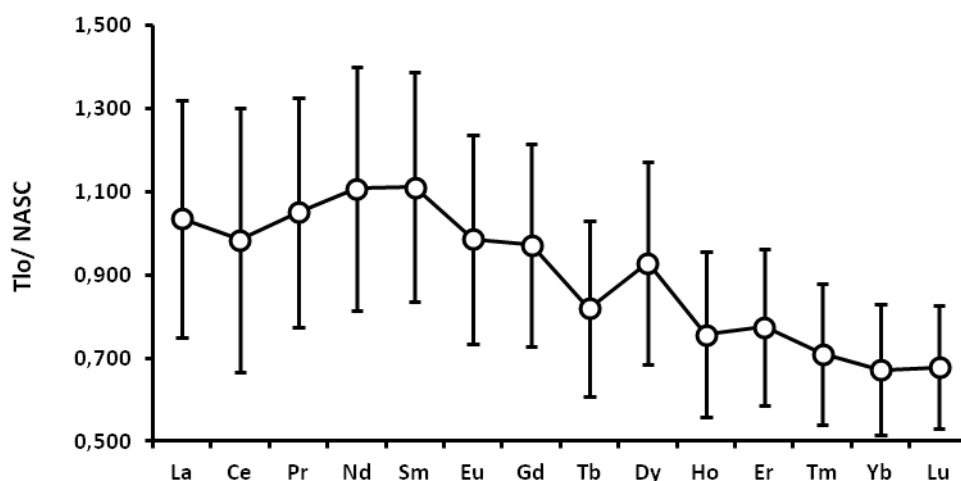
Ce/Ce* – cerijeva anomalija

(La/Lu)_{NASC} – omjer normaliziranih koncentracija La i Lu

(La/Sm)_{NASC} – omjer normaliziranih koncentracija La i Sm

(Nd/Yb)_{NASC} – omjer normaliziranih koncentracija Nd i Yb

(LREE/HREE)_{NASC} – omjer normaliziranih koncentracija lakih i teških elemenata rijetkih zemalja



Slika 3. Prikaz prosječnih normaliziranih vrijednosti koncentracija REE u uzorcima tla (NASC normalizacija).

Tablica 10. Normalizirane vrijednosti koncentracija REE u uzorcima tartufa (normalizacija na vrijednosti koncentracija REE u tlu), te pridružene minimalne (min), maksimalne (max) i prosječne vrijednosti koncentracija (avg), kao i standardne devijacije (stdev), te relativne standardne devijacije (RSD) izražene u %.

Tartufi	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
2	0,026	0,026	0,023	0,025	0,024	0,026	0,020	0,025	0,024	0,022	0,022	0,022	0,023	0,022
3	0,013	0,014	0,013	0,013	0,012	0,015	0,010	0,013	0,013	0,013	0,012	0,010	0,012	0,011
4	0,013	0,014	0,012	0,012	0,012	0,011	0,009	0,013	0,012	0,012	0,011	0,010	0,010	0,009
5	0,127	0,135	0,127	0,127	0,124	0,123	0,100	0,115	0,114	0,111	0,101	0,083	0,095	0,083
6	0,016	0,017	0,015	0,015	0,014	0,016	0,012	0,015	0,015	0,014	0,013	0,011	0,014	0,013
7	0,010	0,013	0,009	0,009	0,008	0,011	0,008	0,010	0,010	0,010	0,010	0,008	0,010	0,007
8	0,012	0,013	0,010	0,010	0,009	0,009	0,007	0,010	0,010	0,011	0,010	0,006	0,009	0,008
9	0,011	0,012	0,010	0,011	0,011	0,010	0,009	0,010	0,011	0,011	0,010	0,008	0,009	0,008
10	0,087	0,102	0,089	0,084	0,084	0,078	0,063	0,079	0,080	0,074	0,069	0,064	0,058	0,063
11	0,144	0,147	0,149	0,146	0,149	0,125	0,120	0,153	0,140	0,127	0,115	0,111	0,110	0,098
12	0,027	0,029	0,027	0,027	0,026	0,027	0,022	0,027	0,026	0,025	0,026	0,024	0,022	0,025
13	0,008	0,009	0,008	0,007	0,007	0,008	0,006	0,008	0,008	0,008	0,007	0,008	0,010	0,006
14	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,011	0,014	0,015	0,015	0,015	0,014	0,014	0,013
min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
max	0,144	0,147	0,149	0,146	0,149	0,125	0,120	0,153	0,140	0,127	0,115	0,111	0,110	0,098
avg	0,036	0,039	0,036	0,036	0,035	0,034	0,028	0,035	0,034	0,032	0,030	0,027	0,028	0,026
stdev	0,047	0,050	0,048	0,047	0,047	0,042	0,038	0,046	0,044	0,041	0,037	0,034	0,034	0,031
RSD	129	127	133	131	134	125	133	131	128	125	122	125	121	120

Tablica 11. Vrijednosti anomalija i indeksi frakcionacije u uzorcima tartufa, te pridružene minimalne (min), maksimalne (max) i prosječne vrijednosti koncentracija (avg), kao i standardne devijacije (stdev), te relativne standardne devijacije (RSD) izražene u %.

Tartufi	Eu/Eu*	Ce/Ce*	(La/Lu) _{NASC}	(La/Sm) _{Tlo}	(Nd/Yb) _{Tlo}	(LREE/HREE) _{Tlo}
1	1,15	1,05	1,20	0,93	0,98	0,98
2	1,16	1,05	1,19	1,08	1,10	1,06
3	1,34	1,08	1,17	1,09	1,03	1,08
4	1,07	1,11	1,42	1,12	1,23	1,09
5	1,10	1,07	1,53	1,02	1,33	1,23
6	1,21	1,07	1,28	1,11	1,04	1,11
7	1,34	1,33	1,56	1,21	0,97	1,09
8	1,16	1,20	1,53	1,33	1,22	1,13
9	1,01	1,14	1,41	0,97	1,28	1,13
10	1,06	1,16	1,37	1,03	1,46	1,20
11	0,93	1,00	1,47	0,97	1,32	1,15
12	1,16	1,06	1,10	1,06	1,22	1,05
13	1,22	1,17	1,22	1,06	0,79	0,97
14	1,06	1,03	1,03	0,96	1,02	0,96
min	0,93	1,00	1,03	0,93	0,79	0,96
max	1,34	1,33	1,56	1,33	1,46	1,23
avg	1,14	1,11	1,32	1,07	1,14	1,09
stdev	0,12	0,09	0,17	0,11	0,18	0,08
RSD	10	8	13	10	16	7

Eu/Eu* – europijeva anomalija

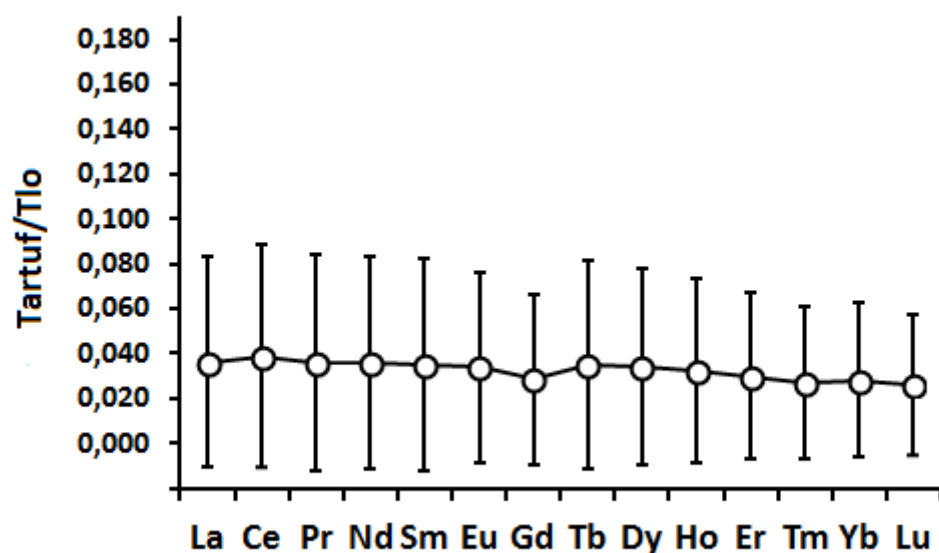
Ce/Ce* – cerijeva anomalija

(La/Lu)_{Tlo} – omjer normaliziranih koncentracija La i Lu

(La/Sm)_{Tlo} – omjer normaliziranih koncentracija La i Sm

(Nd/Yb)_{Tlo} – omjer normaliziranih koncentracija Nd i Yb

(LREE/HREE)_{Tlo} – omjer normaliziranih koncentracija lakih i teških elemenata rijetkih zemalja



Slika 4. Prikaz prosječnih normaliziranih vrijednosti koncentracija REE u uzorcima tartufa (normalizacija na vrijednosti koncentracija REE u tlu).

Tablica 12. Normalizirane vrijednosti koncentracija REE u uzorcima kore (normalizacija na vrijednosti koncentracija REE u tlu), te pridružene minimalne (min), maksimalne (max) i prosječne vrijednosti koncentracija (avg), kao i standardne devijacije (stdev), te relativne standardne devijacije (RSD) izražene u %.

Kora	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	0,002	0,002	0,004	0,002	0,007	0,008	0,001	0,002	0,002	0,000	0,001	0,017	0,005	0,010
2	0,005	0,004	0,006	0,004	0,009	0,005	0,002	0,005	0,004	0,002	0,003	0,014	0,007	0,011
3	0,007	0,006	0,009	0,006	0,012	0,009	0,004	0,005	0,008	0,005	0,006	0,021	0,008	0,012
4	0,032	0,034	0,030	0,028	0,029	0,028	0,021	0,024	0,022	0,022	0,021	0,034	0,025	0,028
5	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,009	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,007	0,007	0,008
6	0,006	0,006	0,005	0,005	0,005	0,007	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,006	0,005
7	0,007	0,007	0,007	0,007	0,006	0,021	0,007	0,007	0,006	0,007	0,007	0,005	0,008	0,006
8	0,004	0,004	0,003	0,004	0,003	0,005	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002
9	0,003	0,002	0,002	0,003	0,002	0,005	0,002	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
10	0,006	0,008	0,005	0,005	0,005	0,013	0,004	0,004	0,005	0,005	0,004	0,004	0,005	0,005
11	0,006	0,005	0,006	0,007	0,007	0,026	0,008	0,009	0,008	0,006	0,007	0,006	0,007	0,006
12	0,005	0,002	0,004	0,003	0,003	0,014	0,006	0,005	0,005	0,005	0,003	0,004	0,003	0,002
13	0,014	0,015	0,014	0,013	0,011	0,012	0,011	0,010	0,010	0,010	0,009	0,009	0,008	0,007
14	0,006	0,006	0,005	0,005	0,004	0,005	0,027	0,004	0,005	0,005	0,004	0,005	0,004	0,005
min	NaN	0,002	0,002	0,002	0,002	0,005	0,001	0,002	0,002	0,000	0,001	0,002	0,002	0,002
max	0,032	0,034	0,030	0,028	0,029	0,028	0,027	0,024	0,022	0,022	0,021	0,034	0,025	0,028
avg	0,008	0,008	0,008	0,007	0,008	0,012	0,008	0,007	0,007	0,006	0,006	0,010	0,007	0,008
stdev	0,008	0,008	0,007	0,007	0,007	0,008	0,007	0,005	0,005	0,005	0,005	0,009	0,006	0,007
RSD	97	104	93	93	86	65	95	82	73	86	81	93	80	84

Tablica 13. Vrijednosti anomalija i indeksi frakcionacije u uzorcima kore, te pridružene minimalne (min), maksimalne (max) i prosječne vrijednosti koncentracija (avg), kao i standardne devijacije (stdev), te relativne standardne devijacije (RSD) izražene u %.

Kora	Eu/Eu*	Ce/Ce*	(La/Lu) _{Tl0}	(La/Sm) _{Tl0}	(Nd/Yb) _{Tl0}	(LREE/HREE) _{Tl0}
1	3,22	0,72	0,25	0,36	0,43	0,72
2	1,10	0,75	0,41	0,49	0,56	0,74
3	1,24	0,84	0,56	0,54	0,75	0,81
4	1,12	1,08	1,16	1,10	1,13	1,15
5	1,15	1,08	0,86	0,99	1,03	0,99
6	1,46	1,01	1,14	1,13	0,92	1,12
7	3,07	1,04	1,11	1,15	0,86	1,36
8	1,35	1,01	1,76	1,42	1,27	1,33
9	2,25	0,94	1,24	1,33	1,64	1,18
10	3,10	1,44	1,27	1,21	0,99	1,47
11	3,53	0,89	0,99	0,91	1,00	1,34
12	3,12	0,52	2,20	1,50	1,06	1,38
13	1,14	1,10	1,96	1,28	1,59	1,41
14	0,46	1,16	1,18	1,23	1,26	1,74
min	0,46	0,52	0,25	0,36	0,43	0,72
max	3,53	1,44	2,20	1,50	1,64	1,74
avg	1,95	0,97	1,15	1,05	1,03	1,20
stdev	1,04	0,22	0,55	0,35	0,34	0,30
RSD	53	23	48	34	33	25

Eu/Eu* – europijeva anomalija

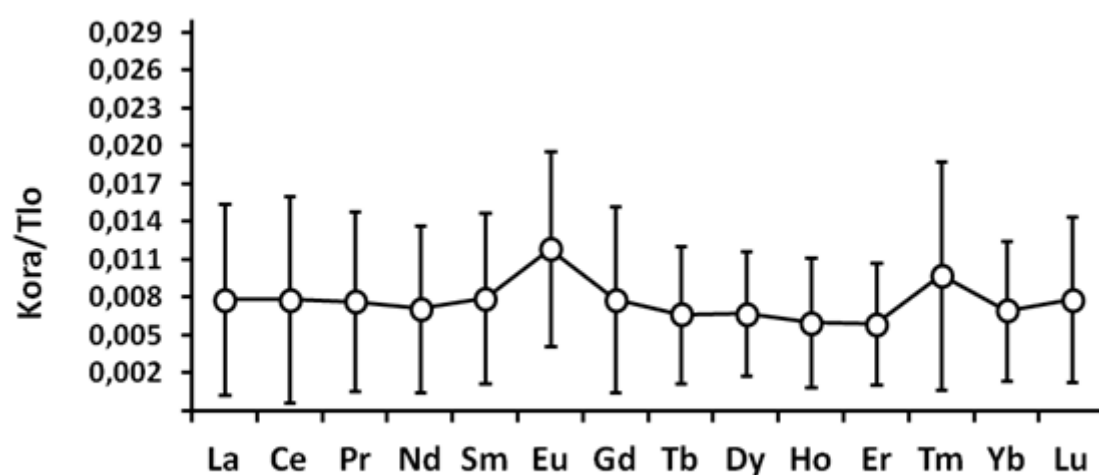
Ce/Ce* – cerijeva anomalija

(La/Lu)_{Tl0} – omjer normaliziranih koncentracija La i Lu

(La/Sm)_{Tl0} – omjer normaliziranih koncentracija La i Sm

(Nd/Yb)_{Tl0} – omjer normaliziranih koncentracija Nd i Yb

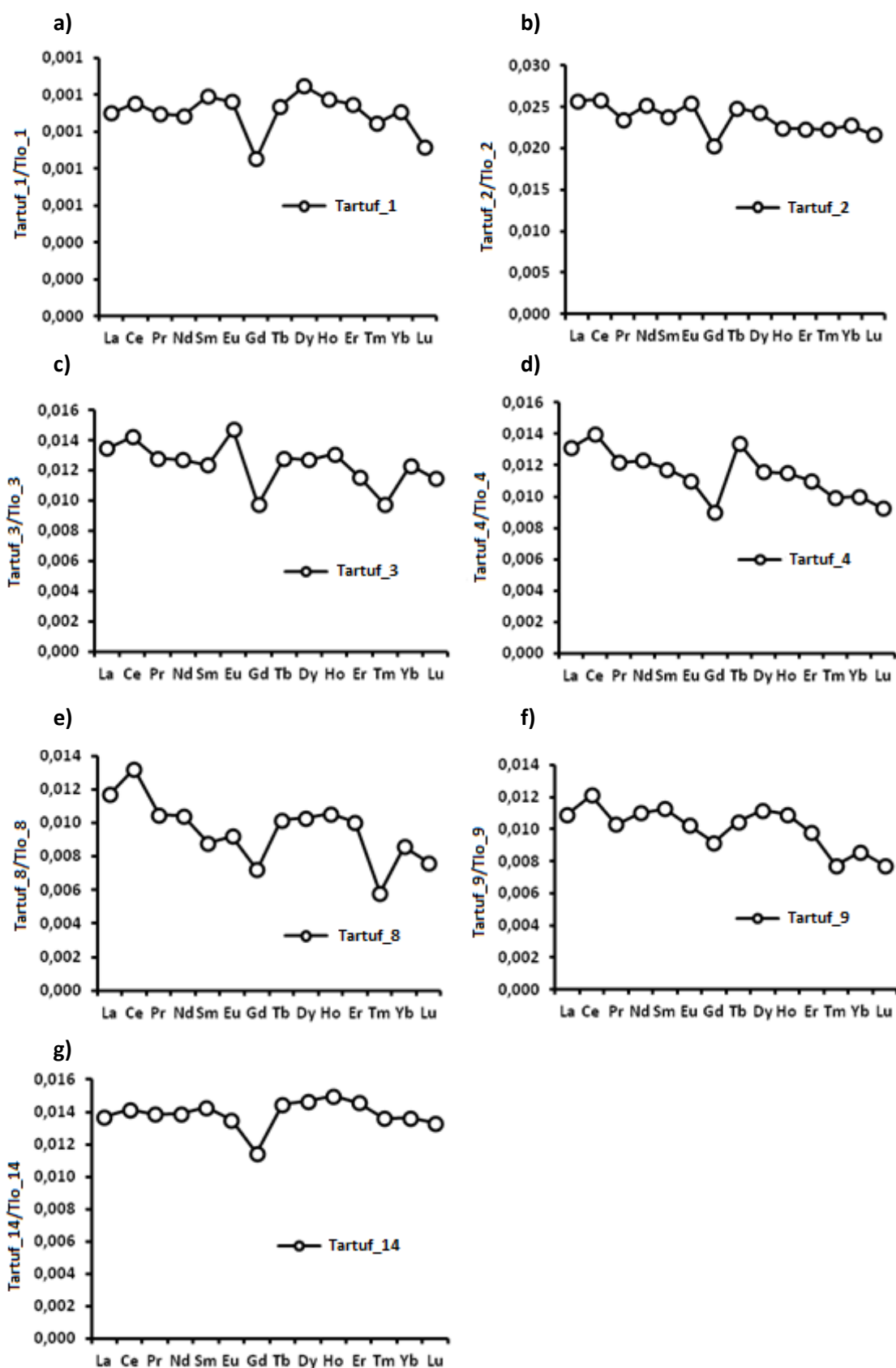
(LREE/HREE)_{Tl0} – omjer normaliziranih koncentracija lakih i teških elemenata rijetkih zemalja



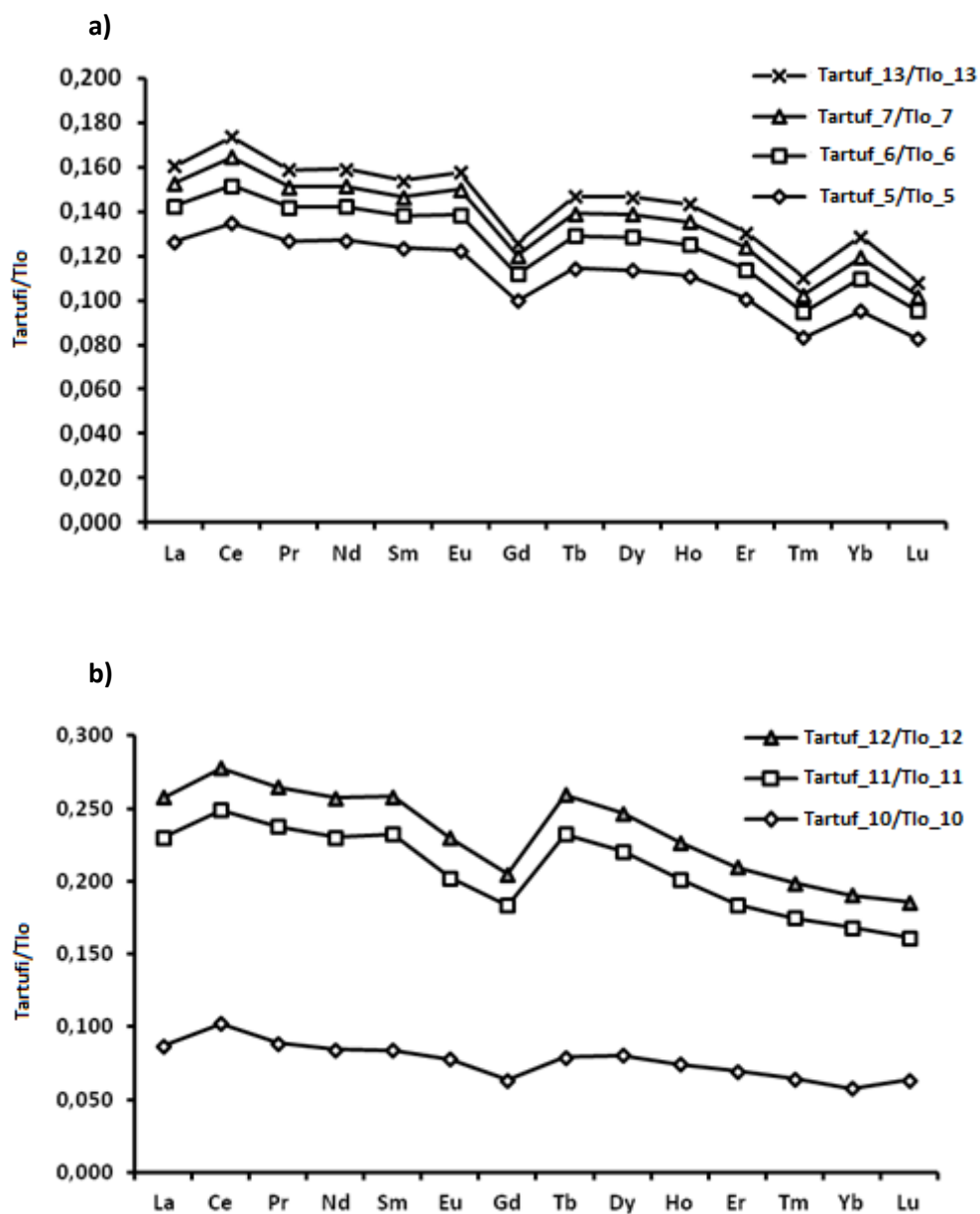
Slika 5. Prikaz prosječnih normaliziranih vrijednosti koncentracija REE u uzorcima kore (normalizacija na vrijednosti koncentracija REE u tlu).

4.5.2. Normalizirane koncentracije REE pojedinačnih uzoraka tartufa

Radi boljeg uvida u utjecaj podloge na raspodjelu REE u tartufima, u nastavku su prikazane normalizirane koncentracije REE pojedinačnih uzoraka tartufa s različitih lokacija, pri čemu su za normalizaciju korištene koncentracije REE u pridruženom tlu (Slika 6.), dok grafovi na Slici 7. prikazuju normalizirane koncentracije REE dvaju skupina uzoraka tartufa s iste lokacije. Moguće je uočiti izrazitu varijabilnost u raspodjeli normaliziranih vrijednosti REE između različitih lokacija, te veliku sličnost među krivuljama uzoraka s istih lokacija.



Slika 6. Normalizirane koncentracije REE pojedinačnih uzoraka tartufa (prema koncentraciji REE u pridruženom tlu) na različitim lokacijama: **a)** Drniš; **b)** i **c)** NP Krka; **d)** Ivanec; **e)** Velika; **f)** Jastrebarsko; **g)** NP Brijuni. Uočava se izrazita varijabilnost u raspodjeli normaliziranih vrijednosti REE u tartufima s različitih lokacija



Slika 7. Normalizirane koncentracije REE (prema koncentracijama REE u pridruženom tlu) dvaju skupina uzoraka tartufa s iste lokacije: **a)** Novi Marof; **b)** PP Papuk. Uočava se velika sličnost u raspodjeli REE u tartufima s istih lokacija.

5. RASPRAVA

Akumulacija REE u žive organizme poprilično je kompleksna jer je pod utjecajem različitih okolišnih i bioloških faktora: litološki, edafski (karakteristike tla), klimatski, topografski, hidrološki, fiziološki i genetski. Time objašnjavamo varijacije u koncentracijama REE u biljkama i gljivama ovisno o lokaciji (Slika 5. i Slika 4., redom). Isto su potvrdila istraživanja od Migaszewski (2014). Već duže vrijeme, s obzirom na sve veću upotrebu REE (pogotovo u poljoprivredi) naglašava se važnost detekcije pozadinskih koncentracija lantanoida u okolišu, kao i njihovog transporta kroz ekosustav (Aruguete 1998). No, unatoč saznanjima da mogu ući u biološke sustave u ionskim formama jer su kemijski slični Ca, njihova točna biološka uloga nije bila poznata (Evans 1990). Sličnost sa Ca je prvenstveno strukturna, ionski polumjeri su veoma slični, kao i koordinacijska kemija. Budući da gljive, kao i ostali eukariotski organizmi, imaju puno enzima koordiniranih Ca ionima, smatra se da lantanoidi mogu zamijeniti ulogu Ca iona (Aruguete 1998), odnosno zauzeti njihovo mjesto.

5.1. Elementi rijetkih zemalja u tlu

Prosječne koncentracije Σ REE u uzorcima tla (158 mg kg^{-1}) nešto su niže od već zabilježenih vrijednosti prema Fiket i sur. (2016) za tla u Hrvatskoj (191 mg kg^{-1}), kao i onih prema Fiket i sur. (2017) (181 mg kg^{-1}). Unatoč nešto nižim vrijednostima od svjetskog prosjeka (194 mg kg^{-1}), dobivene koncentracije analiziranih uzoraka tla ipak odgovaraju rasponu srednjih vrijednosti europskih tala (Fedele i sur. 2008).

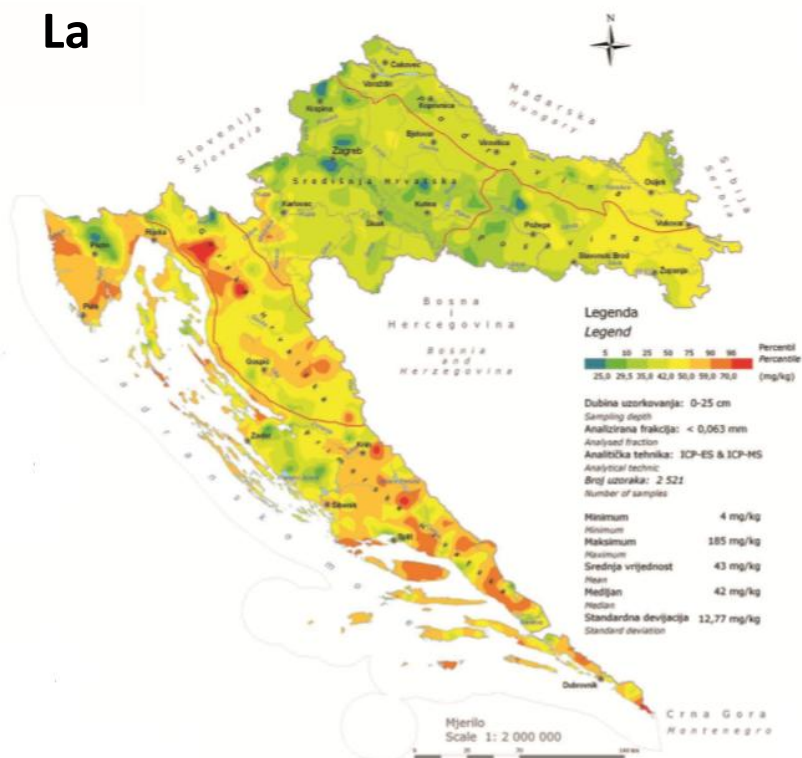
Općenito je uočena dominacija LREE nad HREE (s prosječnom vrijednosti LREE/HREE od 14,5; Tablica 3) što je i tipično za tla razvijena u području sedimentnih i karbonatnih stijena (Chen i Yang 2010; Dolegowska i Migaszewski 2013). U slučaju NASC normalizacije uzorci pokazuju tek malu dominaciju LREE naspram HREE s rasponom LREE/HREE od 1,16 do 1,85 te prosjekom 1,36 što je u skladu s podacima prema Dolegowska i Migaszewski (2013) te Fiket i sur. (2017). Takvo obogaćenje rezultat je povećanog afiniteta LREE za adsorpcijom na čestice gline dok HREE radije ostaju u otopini (Byrne i Kim 1990; Ramesh i sur. 1999; Johannesson i Hendry 2000; Caccia i Millero 2007). Ako se usporede dobiveni podaci za La i Y s onima iz Geokemijskog atlasa Republike Hrvatske (Slika 9. i Slika 10., Halamić i Miko 2009) mogu se uočiti podudarnosti ili određena odstupanja. Slika 8. prikazuje kartu potencijalnih industrijskih onečišćivača kao što su postrojenja crne metalurgije i obojenih metala, cementna industrija, termoelektrane, rafinerije, proizvodnja deterdženata, umjetnih

gnojiva i agrokemijskih sredstava te kemijska industrija, u svrhu lakše interpretacije prostorne raspodjele pojedinih kemijskih elemenata (Geokemijski atlas Republike Hrvatske, Halamić i Miko 2009).



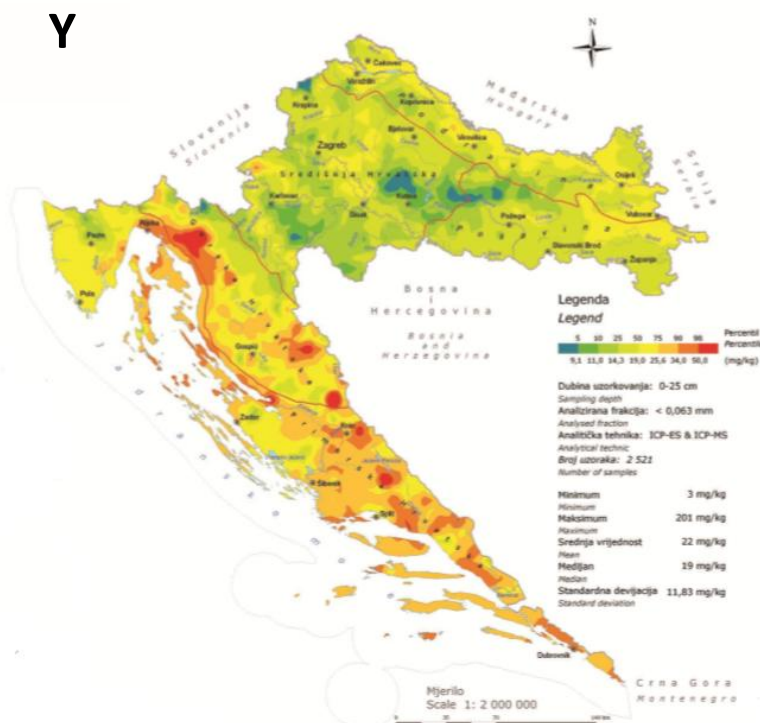
Slika 8. Karta potencijalnih industrijskih onečišćivača. Preuzeto i prilagođeno (Geokemijski atlas Republike Hrvatske).

La



Slika 9. Prostorna raspodjela lantana po regijama (mg kg^{-1}). Preuzeto i prilagođeno (Geokemijski atlas Republike Hrvatske).

Y



Slika 10. Prostorna raspodjela itrija po regijama (mg kg^{-1}). Preuzeto i prilagođeno (Geokemijski atlas Republike Hrvatske).

La se prema učestalosti u Zemljinoj kori nalazi na 28. mjestu. Najviše ga ima u šejlovima (oko 20 mg kg^{-1}), zatim u pješčenjacima (oko $7,5 \text{ mg kg}^{-1}$) te najmanje u karbonatima (oko 4 mg kg^{-1}). U tlima je srednji sadržaj La oko 30 mg kg^{-1} , a pojavljuje se u svim mineralima koji sadrže i Ce (Halamić i Miko 2009). Sjeverni dijelovi Hrvatske jasno se razlikuju od gorskih i primorskih po koncentraciji La u tlu, pri čemu je sjeverna Hrvatska siromašnija koncentracijom tog elementa u tlima. U tlima središnje Hrvatske raspon La se kreće od 9 do 73 mg kg^{-1} , s vrijednošću medijana od 37 mg kg^{-1} , što je pak u razini medijana za čitavu državu (42 mg kg^{-1}). Južni dijelovi regije imaju povećane koncentracije La, veći dio regije ima koncentracije La u tlu u razini medijana. U Posavini se izmjerene koncentracije La kreću od 12 do 71 mg kg^{-1} s medijanom od 40 mg kg^{-1} , a u Podravini koncentracija La u tlima u rasponu je od 22 do $56,6 \text{ mg kg}^{-1}$ s vrijednošću medijana od 39 mg kg^{-1} . Primorska Hrvatska, zajedno s gorskom regijom, odlikuje se s najvećim koncentracijama La od 4 do 126 mg kg^{-1} uz medijan koji iznosi 52 mg kg^{-1} . Povećane koncentracije, premda ne i apsolutni maksimumi, svojstvene su za srednju i južnu Dalmaciju. Apsolutno najveće koncentracije La u tlu zabilježene su u području gorske Hrvatske i iznose do 185 mg kg^{-1} . Koncentracija La kreće se u rasponu od $11,5$ do 185 mg kg^{-1} , a medijan je 46 mg kg^{-1} , što je tek neznatno više u odnosu na čitavu Hrvatsku (42 mg kg^{-1}), a pogotovo u odnosu na europski prosjek ($23,5 \text{ mg kg}^{-1}$) (Halamić J. i Miko S. 2009).

U slučaju La, uzorak 7 ($15,7 \text{ mg kg}^{-1}$; Novi Marof) blago odstupa, a uzorci 2 i 3 ($37,7 \text{ mg kg}^{-1}$ i $33,4 \text{ mg kg}^{-1}$, redom; područje NP Krke) poprilično odstupaju od vrijednosti prikazanih na Slici 9. (od $35,0$ do $42,0 \text{ mg kg}^{-1}$ i od $50,0$ do $50,9 \text{ mg kg}^{-1}$, redom). Moguća je povezanost odstupanja uzoraka 2 i 3 s lokacijama obojene metalurgije i proizvodnje umjetnih gnojiva (Slika 8.). Ostali uzorci prate vrijednosti zabilježene u Geokemijskom atlasu (Slika 9.).

Y je litofilni element u tragovima, geokemijski je povezan s kalcijem, a po učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 29. mjestu. Srednji sadržaj Y u magmatskim stijenama je 33 mg kg^{-1} , u sedimentnim stijenama šejlovi imaju srednju vrijednost ovog elementa 18 mg kg^{-1} , pješčenjaci 9 mg kg^{-1} , a karbonati 4 mg kg^{-1} . U tlima srednja vrijednost iznosi 50 mg kg^{-1} . I na temelju itrija se Hrvatska jasno dijeli na dvije regije, sjevernu Hrvatsku i Dinarsku, odnosno Primorsku Hrvatsku. Raspon izmjerenih koncentracija u sjevernoj Hrvatskoj kreće se od 3 do 47 mg kg^{-1} s medijanom od 14 mg kg^{-1} , što je najmanja koncentracija u odnosu na ostale regije u Hrvatskoj. Izmjerene koncentracije ovog elementa u Posavini su u rasponu od 4 do 24 mg kg^{-1} s vrijednošću medijana od 18 mg kg^{-1} , a u Podravini od 8 do 48 mg kg^{-1} s vrijednošću medijana od 19 mg kg^{-1} , što je identično medijanu za čitavu Hrvatsku. Koncentracija itrija u

primorskoj regiji vrlo je visoka i kreće se u rasponu od 4 do 151 mg kg⁻¹ uz medijan 28 mg kg⁻¹. Gorska Hrvatska sadržava apsolutno najveće koncentracije itrija u tlu na području čitave Hrvatske. Raspon koncentracija je od 5,3 do 201 mg kg⁻¹, a medijan nešto niži nego u Primorskoj Hrvatskoj i iznosi 21 mg kg⁻¹, što je europski prosjek (Halamić J. i Miko S. 2009).

U slučaju Y ponovno se podaci poprilično podudaraju. Manja odstupanja uočena su kod uzoraka: 3 (nešto niže vrijednosti; 24,0 mg kg⁻¹; NP Krka), 4, 10, 13 (nešto više vrijednosti, redom: 24,7 mg kg⁻¹ za Ivanec, 21,8 mg kg⁻¹ za područje Papuka, 26,8 mg kg⁻¹ za Novi Marof) i 14 (29,8 mg kg⁻¹ za NP Brijuni, što treba uzeti sa zadržkom jer su vrijednosti uspoređene s onima u Puli) od vrijednosti prikazanih na Slici 10. (od 25,6 do 34,0 mg kg⁻¹; od 14,3 do 19,0 mg kg⁻¹; od 19,0 do 25,6 mg kg⁻¹; redom).

5.2. Elementi rijetkih zemalja u tartufima

Prosječna koncentracija ukupnih REE u uzorcima tartufa (5,39 mg kg⁻¹; Tablica 5) je viša od onih zabilježenih u ektomikoriznim i saprobnim makroskopskim gljivama (do 0,36 mg kg⁻¹) (Borovička i sur. 2011) te podzemnim gljivama (1,39 mg kg⁻¹) (Mleccek i sur. 2015), a niža od zabilježenih u gljivama prema Fiket i sur. (2017) (6,17 mg kg⁻¹).

Koncentracije REE u tartufima (Ce > La > Nd > Y > Pr > Sm > Dy > Gd > Er > Yb > Eu > Ho > Tb > Tm = Lu), za razliku od onih dobivenih u biljkama, prate redoslijed koncentracija REE u tlu (Ce > La > Nd > Y > Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Yb > Eu > Ho > Tb > Tm > Lu) s iznimkom za Dy i Lu. Prosječna vrijednost LREE/HREE omjera u tartufima ($LREE/HREE_{average} = 16,2$; Tablica 5) je vrlo slična onima u uzorcima kore ($LREE/HREE_{average} = 15,5$; Tablica 7) i nešto viša nego u tlu ($LREE/HREE_{average} = 14,5$; Tablica 3). Prosječne, kao i normalizirane (prema koncentracijama REE u tlu) vrijednosti LREE/HREE omjera više su od onih zabilježenih za gljive i tla prema Fiket i sur. (2017) te ukazuju na postojanje blage frakcionacije pri uzimanju REE iz okolnog tla (Tablica 11; sve vrijednosti >1 govore u prilog postojanju frakcionacije). Poznato je da su bioakumulacijske sposobnosti gljiva vrsno specifične (Kalač i Svoboda 2000; Kalač 2010), ali variraju među različitim dijelovima plodnog tijela (Dilna Damodaran i sur. 2011).

Da bi se dodatno razjasnili uvjeti akumulacije REE u tartufima, izračunat je faktor obogaćenja (AR eng. *Accumulation Ratio*) kao omjer koncentracije određenog elementa u uzorcima tartufa i koncentracije tog istog elementa u uzorcima tla ($AR = c_{tartuf}/c_{tlo}$). Vrijednosti AR za

pojedinačne elemente kreću se u rasponu od 0,001 do 0,153 s najvišom prosječnom vrijednosti za Ce. Prosječne AR vrijednosti za LREE i HREE iznose 0,037 i 0,032 što dovodi do zaključka o nedostatku značajne frakcionacije pri unosu REE u tartufe, uz iznimku Ce, nakon kojeg slijede La, Nd i Pr za koje AR vrijednosti ukazuju na umjerenu akumulaciju (Prilog 1.) (AR reda veličine 10^{-2} označava manjak značajne akumulacije, dok je 10^{-1} već umjerena akumulacija). Potonje također ukazuje na manjak značajnije akumulacije elemenata rijetkih zemalja u tartufima, čak i na lokacijama gdje su u tlu zabilježene nešto više koncentracije.

Prema Fiket i sur. 2017. gdje su istražene koncentracije REY u mahovinama i gljivama hrvatske prašume umjerenog pojasa, zaključeno je da su koncentracije utjecane prvenstveno kemijskom komponentom pripadajućeg tla te da različito obogaćenje u gljivama može biti pripisano jakom utjecaju sadržaju organske tvari u tlu koja pridonosi pokretljivosti, kao i biodostupnosti REY. Također, prema Aruguete (1998) zaključeno je da su glavni abiotički faktori koji uzrokuju različite koncentracije metala u gljivama ovisno o lokaciji: (1) karakteristike tla, uključujući pH i mineralni sastav te (2) vanjski utjecaj u vidu odlaganja dodatnih količina metala u okoliš.

Velika varijabilnost u rasponu koncentracija REY u tlima i tartufima, ali i normaliziranih vrijednosti prikazanih na Slikama 3. i 4., potvrđuju raznolikost faktora koji utječu na raspodjelu REY u gljivama.

Jedan od najvažnijih faktora koji utječe na dostupnost REE biljkama je mikoriza. Eksudati korijena zajedno s fungalnim hifama i samim korijenom povećavaju dostupnost minerala, kao i njihovu topljivost unutar rizosfere (Tyler i Olsson 2005). Također, kisele i kelirajuće tvari otpuštaju se u tlo radi otapanja fosfatnih minerala, silikatnih čestica i drugih izvora REE (Fu i sur. 2001). Endomikorizne gljive, posebice arbuskularne mikorizne gljive (AM) pozitivno utječu na toleranciju biotičkog i abiotičkog stresa biljke domaćina na način da omogućavaju unos mineralnih nutrijenata, uključujući i REE, ali mogu biti i barijera istim. U ektomikoriznim gljivama Ca ioni često su zamijenjeni lantanidima (Aruguete i sur. 1998).

5.3. Elementi rijetkih zemalja u uzorcima kore

Konceptualni model frakcionacije REE u biljkama (Liang i sur. 2008) uključuje sljedeće mogućnosti fiksacije i transfera REE u sustavu biljka-tlo: (1) REE ulaze u ksilem u formi slobodnih iona (metalni kompleksi bivaju blokirani u korijenu), (2) selektivna adsorpcija i precipitacija odvijaju se u staničnim stijenkama (adsorpcija dominira pri nižem pH, dok pri višem pH prevladava precipitacija), (3) LREE/HREE frakcionacija u arealnim dijelovima biljke (metali s većim kapacitetima za reakcije kompleksacije su mobilniji i transportirani u vanjske dijelove biljke).

REE fiziološki interagiraju s Ca, imaju utjecaja na fotosintezu, citoplazmatsku membranu, metabolizam hormona i aktivnost enzima (Zhengy i sur. 2004).

Koncentracije REY u uzorcima kore (Ce > La > Nd > Y > Sm > Pr > Dy > Yb > Gd > Er = Eu > Tm > Lu > Tb > Ho) ne prate u potpunosti redoslijed koncentracija REY u uzorcima tla (Ce > La > Nd > Y > Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Yb > Eu > Ho > Tb > Tm > Lu). Te razlike ukazuju na određeni stupanj frakcionacije u biljkama, a sličnosti u distribuciji REY u biljkama i u tlu, ukazuju pak na zajednički geogeni izvor. Rezultati dobiveni za drvenaste biljke poprilično se razlikuju od onih prema Fiket i sur. (2017) za mahovine (Ce > La > Nd > Y > Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Eu, Yb > Ho, Tb > Lu, Tm) koji su podudarni s pripadajućim uzorcima tla (s izuzetkom Eu). Faktor obogaćenja (AR) je izračunat za različite uzorke kore prema već spomenutoj formuli, te su vrijednosti u rasponu od $<10^{-4}$ do 0,034 s najvećom prosječnom vrijednosti za Eu. Prosječne vrijednosti AR_{LREE} i AR_{HREE} iznose 0,008 i 0,007 što ponovno ukazuje da nije prisutna značajnija frakcionacija REE u uzorcima kore (Prilog 2.) (napomena: AR reda veličine 10^{-2} označava manjak značajne akumulacije, dok je 10^{-1} već umjerena akumulacija).

5.4. Ce i Eu anomalije

Eu i Ce anomalije temelje se na nižim ili višim koncentracijama tih elemenata u tlu u usporedbi s ostalim REE i to zahvaljujući različitim oksidacijskim stanjima. Varijacije pH ili pak različitih redoks potencijala tla mogu utjecati na adsorpcijske mehanizme. Uvjeti koji vode do Ce anomalije nisu uniformni, s obzirom da su zabilježeni različiti razmjeri te anomalije u različitim vrstama te čak među različitim jedinkama iste vrste (Wytenbach i sur.

1998). Ce dominira u lišću i korijenju, ali je u manjku u stabljici u usporedbi s ostalim REE (Fu i sur. 1998; Brioschi i sur. 2013). U uzorcima biljnog soka zabilježene su pozitivne Ce anomalije, što se može povezati s koloidnima Fe-oksihidroksidnim česticama (Brioschi i sur. 2013). Negativna Ce anomalija, time i reducirani unos Ce u biljke, zabilježeni su u prijašnjim studijama (Wyttenbach i sur. 1998; Fu i sur. 2001; Xu i sur. 2003). Izdvojenost Ce od ostalih REE može se povezati s njegovom +4 valencijom što mu smanjuje mogućnosti za zamjenu s ostalim REE (Henderson 1984; Wyttenbach i sur. 1996). I u našem slučaju zabilježena je blago negativna do pozitivna anomalija u uzorcima kore (Tablica 13). Zanimljivo je da Fe i Mn oksidi pokazuju pozitivnu Ce anomaliju i imaju sposobnost zadržavanja Ce (Ma i sur. 2002; Laveuf i Cornu 2009).

Eu anomalija ovisi o tipu tla. Primjerice vapnenci pokazuju značajno pozitivne Eu anomalije, blago pozitivne zabilježene su u granitnim tlima, dok nikakve značajne anomalije nisu pronađene u karbonatnim tlima (Brioschi i sur. 2013). U biljci, Eu anomalija je veća u korijenju i lišću nego u stabljici što se vjerojatno može objasniti sudjelovanjem ovog elementa u metaboličkim funkcijama zbog sličnosti s Ca u membranskim kanalima (Ding i sur. 2006). Time se mogu objasniti i podaci dobiveni za Eu u kori biljaka (Tablica 13). Uočena je izražena Eu anomalija u kori za koju se pretpostavlja da je posljedica zamjene Eu s Ca pri unosu.

Lantanidi su sposobni zamijeniti Ca^{2+} ione jer su približno iste veličine, dapače zbog trovalentnosti posjeduju veći omjer naboja i volumena te time i veći afinitet od Ca^{2+} za određena vezna mjesta (Evans 1998). Nadalje, biljke mogu apsorbirati La^{3+} i Eu^{3+} koji se zatim vežu na membrane kloroplasta, mitohondrija, citoplazme i jezgre (Gao i sur. 2003).

5.5. Frakcionacija REY u uzorcima

Na temelju svih prikazanih indeksa frakcionacije (Tablica 9, 11 i 13) može se zaključiti kako je raspodjela REY u uzorcima tartufa ovisna o mnogobrojnim čimbenicima, ne samo o koncentracijama REY u tlu (Slike 4., 6. i 7.). Prema podacima u Tablicama 5 i 11 zaključeno je da nije prisutna značajna frakcionacija pri unosu REE u tartufe.

Raspodjela LREE i HREE u biljkama ovisi o vrsti biljke, ali je uobičajeno zabilježeno obogaćenje s HREE u korijenu što ide u prilog činjenici da biljke teže transportiraju HREE (Ding i sur. 2007). Nasuprot tome, u stabljikama i lišću uočeno je obogaćenje s LREE

(Brioschi i sur. 2013; Duraes i sur. 2014) što je u skladu i s našim dobivenim rezultatima (Tablica 7). Vrijednosti dobivene normalizacijom (Tablica 13) također ukazuju na blagu frakcionaciju (sve vrijednosti >1 idu u prilog postojanju frakcionacije).

Mobilnost REE povećava se sa smanjenjem pH, topljivost je slična pri istom redoks potencijalu, ali se mobilnost REE povećava sa smanjenjem redoks potencijala pri istom pH. Pretpostavlja se da mobilnosti La, Gd i Y ovise ponajviše o pH, dok otpuštanje Ce ovisi i o pH i o redoks potencijalu. Dodatno, postoji i pozitivna korelacija između otpuštanja REE i Fe i Mn (Cao i sur. 2001). Općenito gledajući, CEC, redoks potencijal, mobilnost, kao i dostupnost REE kationa u tlu veći su pri nižem pH (Shan i sur. 2002; Thomas i sur. 2014).

Dakle, unos REE u biljke ne kontroliraju samo biljke, već ovisi i o količini REE u tlu, zalihama vode u tlu, kao i o prisutnosti ostalih minerala (Weltje i sur. 2002, Brioschi i sur. 2013). Frakcionacija REE zapravo je rezultat manjeg transfera REE s rastućom atomskom masom i smanjenjem ionskog polumjera (Tyler i Olsson 2005). Unos neesencijalnih iona, zadržavanje istih u korijenju i redistribucija u specifične organe su specifični za vrste i ovise o mehanizmima za rezistenciju metala u vrstama, ali i svojstvima endoderme (Narhi i sur. 2014).

Poteškoće u istraživanju REE u biljkama proizlaze iz tri glavna razloga: 1) koncentracije REE u biljkama, posebice u nadzemnim dijelovima, su često vrlo niske; 2) tlo i rizosfera su poprilično složeni; 3) velika je raznolikost biljnih vrsta, kao i vrsta tala. Stoga, potrebna su daljnja istraživanja u kontroliranim uvjetima uz analitičke metode fizike visokih energija, kemije i biologije u svrhu otkrivanja kemijskih i bioloških mehanizama transfera, akumulacije i frakcionacije REE u biljkama (Liang 2008).

Bitno je naglasiti da je potrebno i dalje proučiti potencijal gljiva u mikoremedijaciji, kao i mikorizi, ali i korištenje REY u objašnjavanju prirodnog površinskog trošenja, porijekla sedimenata, paleokolišnih promjena, identifikaciji antropogenog utjecaja te za praćenje geokemijskih promjena i procesa u širokom spektru sedimentnih okoliša.

6. ZAKLJUČAK

- Koncentracije REY u uzorcima tla su u skladu s očekivanim vrijednostima za određena područja, uz iznimku uzoraka s lokacija: NP Krka, PP Papuk, NP Brijuni, Novi Marof i Ivanec. Kod svih uzoraka zabilježena je dominacija LREE nad HREE, najviša u tartufima, zatim u tlima te u uzorcima kore biljaka.
- U uzorcima kore je uočena izražena Eu anomalija, što je vjerojatno posljedica zamjene s Ca pri unosu. Prosječna koncentracija ukupnih REY u uzorcima tartufa viša je od prethodno zabilježenih u ektomikoriznim i saprobnim makroskopskim, kao i podzemnim gljivama.
- Dodatno, redoslijed koncentracija REY u tartufima, za razliku od onih u kori biljaka, veoma je sličan redoslijedu koncentracija REY u tlu (uz iznimke za Dy i Lu). Uz izračunate prosječne AR_{LREE} i AR_{HREE} vrijednosti za tartufe i biljke zaključeno je da nije prisutna značajna frakcionacija pri unosu REY u iste, no iz normaliziranih vrijednosti (prema vrijednostima u tlu) moguće je uočiti ipak postojanje blage frakcionacije pri uzimanju REY iz tla.
- Rezultati ukazuju na izrazitu varijabilnost u raspodjeli normaliziranih vrijednosti REY između različitih lokacija, te veliku sličnost među krivuljama uzoraka s istih lokacija, što je u skladu s prethodnim istraživanjima i zaključkom da su koncentracije u gljivama prvenstveno utjecane kemijskom komponentom pripadajućeg tla.
- Pomoću normaliziranih vrijednosti prema tlu, koncentracija REY pojedinačnih uzoraka tartufa koji su sakupljeni na različitim lokacijama te dvaju skupina uzoraka tartufa s iste lokacije moguće je uočiti prostornu varijabilnost elemenata rijetkih zemalja u tartufima na području Hrvatske. Unatoč povišenim koncentracijama na pojedinim lokacijama, akumulacija REY u tartufima je vrlo niska te je u skladu s literaturom.
- Povišene koncentracije pojedinih elemenata mogu se pripisati antropogenom utjecaju na tim područjima, ali to je potrebno dodatno istražiti.

7. DEFINICIJE POJMOVA KORIŠTENIH U RADU:

Adsorpcija (lat. *adsorptio*: pripijanje) – Proces je u kojem čestice plina ili kapljevine (atomi, molekule, ioni) bivaju privučene na površinu krutog tijela (URL 2).

Apsorpcija (lat. *absorptio*: srkanje, upijanje) – U kemijskom smislu proces je upijanja tvari. Apsorpcija plinova je fizikalno-kemijski proces otapanja plinova u tekućinama (rjeđe krutinama) čitavom masom materije koja upija, za razliku od adsorpcije koja se odvija samo na površini (URL 3).

Bioaktivnost (eng. *bioactivity*) – Definira se kao specifični učinak nakon izlaganja određenoj tvari, unosu te posljedičnom fiziološkom odgovoru.

Bioakumulacija – Postoji niz definicija koje obuhvaćaju nakupljanje onečišćivača u organizmu ili tvari koje nisu osnovni sastojak, kao ni hranjiva tvar tog organizma neposrednom adsorpcijom ili putem hranidbenih lanaca.

Biodostupnost (eng. *bioaccessibility*) – Definira se kao količina unesene hranjive tvari koja je potencijalno dostupna za apsorpciju.

Ekološka valentnost – Amplituda variranja pojedinih ekoloških čimbenika u čijem je opsegu moguć opstanak neke vrste. Širinom amplitude označuje se koliko velike razlike u vanjskim čimbenicima određena vrsta može podnijeti.

Eksudati – djeluju kao glasnici te stimuliraju interakcije između korijena i organizama koji nastanjuju tlo. Također, čine tlo kiselijim ili alkalnijim, ovisno o tvarima koje korijenje uzima iz tla. Izlučuje ih korijen i uključuju aminokiseline, ugljikohidrate, šećere, vitamine, sluzi i proteine.

Ektomikoriza – Tip mikorize kod kojeg hife micelija obavijaju korijenove završetke ne ulazeći u unutrašnjost biljnih stanica. Za zdravlje i stabilnost šuma u umjerenim i hladnim područjima veoma je značajna ektomikoriza između drveća i mnogih vrsta gljiva, npr. iz rodova vrganja, krasnica, koprenki i tartufa (URL 4).

Endoderma – Unutarnje, najčešće primarno i jednoslojno biljno tkivo, razvijeno u korijenu kao granični sloj primarne kore prema središnjem cilindru (URL 5).

Esencijalan (lat. *essentialis*) – Odnosi se one tvari koje organizam ne može sam sintetizirati i stoga ih je potrebno unijeti putem prehrane radi pravilnog funkcioniranja organizma; neophodan, nezamjenjiv.

Eurivalentne vrste – Vrste koje imaju široku sposobnost prilagođavanja, dakle široku ekološku valentnost koja im omogućava opstanak u vrlo različitim okolišima (URL 6)

Frakcionacija – rastavljanje smjesa tvari na pojedine sastojke, frakcije, primjenom nekog kemijskog separacijskog postupka ili tehnološke operacije (Hrvatska enciklopedija). Također, izdvajanje izotopa istovrsnog elementa.

Hipogejne gljive (eng. *Hypogeous fungi*) – gljive koje stvaraju plodišta ispod razine tla, podzemne (Kirk i sur. 2008)

HREE (eng. *Heavy Rare Earth Elements*) – elementi rijetkih zemalja s atomskom molekulskom masom većom od 153 te efektivnim ionskim polumjerom manjim od 95 pm (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu i s obzirom na mali ionski polumjer Y se također često ubraja u ovu podskupinu, unatoč maloj molekulskoj masi) (Tyler 2004)

HR-ICP-MS (eng. *High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) – Spektrometrija masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu tip je masene spektrometrije gdje se uz pomoć induktivno spregnute plazme ionizira uzorak. Koristi se zbog sposobnosti detekcije metala, kao i nekih nemetala u tekućim uzorcima pri jako niskim koncentracijama. Također može detektirati različite izotope istog elementa.

Keliranje (grč. *chele*: kliješta jastoga) – čvrsti stisak među molekulama. Tip veze iona i molekula s ionima metala. Uključuje jednu ili više koordinacijskih veza između polidentatnog liganda (sadrži više veza) i centralnog atoma. Ligandi se nazivaju kelirajući agensi, kelirajuće tvari ili kelatori.

Kelirajući agensi – Organske su tvari koje imaju sposobnost vezanja iona metala u kompleksne prstenaste strukture zvane kelatima.

Konidije (lat. *Conidium*, grč. *κόνις*: prašina) – konidiospore; vrsta spora u gljiva (npr. žitna hrđa, plijesni). Razvijaju se egzogeno (izvana) na vršcima hifa pri čemu nastaju egzospore koje nakon sazrijevanja otpadaju te ih, kao sitan prah, raznosi vjetar. Za razliku od egzospora, endospore nastaju u unutrašnjosti sporangija (URL 8)

Koordinacijska kemija – Istražuje interakciju središnjeg (u pravilu metalnog) atoma s atomima, ionima ili molekulama koji ga okružuju. Koordinacijski broj upravo označava taj broj čestica poredanih oko središnje čestice u kristalnoj rešetki, odnosno broj atomskih skupina ili iona oko središnjeg atoma kod kompleksnih spojeva (URL 9)

Ksilem – (grč. *ξύλον*; ksilon = drvo) – Jedan od dva tipa transportnog tkiva kod vaskularnih biljaka (drugi je floem). To je sustav cjevastih snopića u provodnim žilama, a osnovna mu je funkcija transport vode i otopljenih mineralnih tvari u sve dijelove biljke (od korijena). Za razliku od ksilema, floem služi za provođenje asimilata dobivenih fotosintezom u suprotnom smjeru (od korijena) (URL 10).

LREE (eng. *Light Rare Earth Elements*) – elementi rijetkih zemalja s atomskom molekulskom masom manjom od 153 te efektivnim polumjerom većim od 95 pm (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) (Tyler 2004)

Makrogljive (eng. *Macrofungi*) – gljive čija su plodišta vidljiva golim okom, tj. veća su od 1 mm (Arnolds 1992)

Mikoriza (miko- + grč. *ρίζα*: korijen) – simbiotska (mutualistička) veza gljive i biljke, kod koje se micelij gljive povezuje s korijenovim sustavom biljke. Gljiva u toj simbiozi znatno povećava apsorpcijski sustav biljke pomažući joj u opskrbi vodom i mineralnim tvarima (ponajviše fosfatima i nitratima), povezuje više biljnih organizama omogućujući prijenos hranjivih tvari među njima, te štiti korijenov sustav od patogenih gljiva i mikroorganizama, kao i od štetnih kemijskih utjecaja u tlu (teških metala, otrovnih tvari, povećane kiselosti). S druge strane, biljka opskrbljuje gljivu ugljikohidratima koje je sama proizvela (URL 4).

MREE (eng. *Middle Rare Earth Elements*) – pojam koji se ponekad koristi u literaturi, označava elemente rijetkih zemalja s atomskom molekulskom masom i veličinom efektivnog ionskog polumjera između graničnih vrijednosti za razlikovanje LREE i HREE (slabo definirana grupa elemenata) (Tyler 2004)

Multielementna analiza – Suvremeni razvoj elementne analize usmjeren je prema potpuno automatiziranoj, simultanoj multielementnoj analizi. To se postiže povezivanjem masenog spektrometra visokog razlučivanja sa spektrometrom emisije ultraljubičastog i vidljivog zračenja uz pobudu induktivno spregnutom ili mikrovalnom plazmom (URL 11).

Plodište (eng. *Fruit body, Sporocarp*) – također i plodno tijelo, sporokarp. Organ gljive na kojem se razvijaju spore kojima se gljiva razmnožava i rasprostire (Kirk i sur. 2008)

REE (eng. *Rare Earth Elements*) – elementi rijetkih zemalja, uključuju lantanoide (Ce-Lu) zajedno s La i Y (Tyler 2004)

Rizosfera – Zona tla uz korijen biljke, uključuje tkivo i površinu korijena pod čijim je direktnim utjecajem. Složen je, dinamičan okoliš te biološki najaktivniji sloj tla koji se od okolnog tla razlikuje po svojim kemijskim, biološkim i fizikalnim svojstvima. Najznačajnije zajednice u rizosferi su bakterije i gljive.

Saprobionti – Razlagači uginulih biljaka i gljiva. Ova strategija je najčešća kod gljiva. Razgrađuju mrtve dijelove biljaka i biljne ostatke te tako omogućavaju kruženje tvari u prirodi.

Sekundarna infekcija – Konidije uzrokuju sekundarnu infekciju, a mogu biti raznesene kišom, ili pokatkad vjetrom. Širenje zaraze pomoću konidija odvija se kontinuirano, ali i u intervalima, ovisno o uvjetima potrebnim za infekciju u napadnutoj biljci micelij se širi te na tim zaraženim biljnim dijelovima gljiva sporulira (Jurjević i sur. 2001).

Simbioza (grčki *συνβίωσις*: zajednički život) – Oblik je životne prilagodbe kao trajna ili privremena životna zajednica dvaju organizama različitih vrsta od koje članovi zajednice (*simbionti*) mogu imati koristi ili štetu.

Stenovalentne vrste – Vrste koje imaju usku ekološku valentnost, ekološki su više specijalizirane. Valentnost se može odnositi na pojedine čimbenike, npr. podnošljivost temperature (stenotermnost-euritermnost), izbirljivost u hrani (stenofagnost-eurifagnost). Evulucija organskog svijeta išla je ka sve većoj ekološkoj specijalizaciji (URL 6).

Valencija – Svojstvo atoma nekog elementa da se veže s točno određenim brojem atoma nekog drugog elementa. Valencije elemenata se označuju rimskim brojevima.

Vezikularno-arbuskularna mikoriza (AR) – Tip mikorize kod kojeg hife prodiru u biljne stanice tvoreći razgranate i vrećaste strukture (URL 4).

8. LITERATURA

Agarwal N., Kalra V. K. (1983): Interaction of lanthanide cations and uranyl ion with the calcium/proton antiport system in *Mycobacterium phlei*. *Biochim Biophys Acta* 727: 285–292.

Arnolds E. (1992): The analysis and classification of fungal communities with special reference to macrofungi. U (Winterhoff, W., ur.): *Fungi in vegetation science*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, str. 7–47.

Arnolds E. (1999): Conservation and management of fungi in Europe. U: Synge, H. i Akeroyd, J. (ur.) *Planta Europa, Proceedings of the second European conference on the conservation of wild plants*. Uppsala, str. 129–139.

Arnolds, E. (2001): The future of fungi in Europe: treats, conservation and management. U: Moore, D., Nauta, M. M., Evans, S. E. i Rotheroe, M. (ur.): *Fungal conservation – issues and solutions*. Cambridge University Press, Cambridge, str. 64–80.

Aruguete D. M., Aldstadt J. H., Mueller G. M. (1998): Accumulation of several heavy metals and lanthanides in mushrooms (Agaricales) from the Chicago region. *Science of the Total Environment*, 224 (1-3): 43–56.

Ascenzi P., Bettinelli M., Boffi A., Botta M., Simone G.D., Luchinat C., Marengo E., Mei H., & Aime S. (2020): Rare earth elements (REE) in biology and medicine. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*, 31: 821–833.

Bazilio A., Weinrich J. (2012): *The Easy Guide to: Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*. University of Massachusetts.

Benjami M.M., Honeyman B.D. (1992): Trace metals. In: Butcher S.S., Charlson R.J., Orians G.H. and Wolfe G.V. (eds), *International Geophysics*. Academic Press 317–352.

Borovička J., Kubrova J., Randa Z., Dunn C., (2011): Uranium, thorium and rare earth elements in macrofungi: what are genuine concentrations? *BioMetals* 24(5): 837–845.

Borrego J., López-González N., Carro B., Lozano-Soria O. (2004): Origin of anomalies in light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (south-western Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 49: 1045–1053.

- Brioschi L., Steinmann M., Lucot E., Pierret M.C., Stille P., Prunier J., Badot P.M. (2013): Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE. *Plant Soil* 366: 143-163.
- Bujakiewicz A. (1992): Macrofungi on soil in deciduous forests. U: Winterhoff, W. (ur.): *Fungi in vegetation science*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 49–78.
- Callender E. (2005): Heavy metals in the environment-historical trends. U: Lollar B.S. (ur.), *Environmental geochemistry Volume 9, Treatise on Geochemistry*, Elsevier-Pergamon (Oxford, UK), str. 67-105.
- Cao X., Chen Y., Wang X., Deng, X. (2001): Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. *Chemosphere* 44: 655–661.
- Colpaert J. V., Muller L. A. H., Lambaerts M., Adriaensen K., Vangronsveld J. (2004): Evolutionary adaptation to Zn toxicity in populations of Suilloid fungi. *New Phytol.* 162: 549–559.
- Colpaert J. V. i Van Assche J. A. (1987): Heavy metal tolerance in some ectomycorrhizal fungi. *Functional Ecol.* 1: 415–421.
- Ding S., Liang T., Zhang C., Yan J., Zhang Z., Sun Q. (2005): Role of ligands in accumulation and fractionation of rare earth elements in plants. - *Biol. Trace Element Res.* 107: 73–86.
- Ding S. M., Liang T., Zhang C. S., Wang L. J., Sun Q. (2006): Accumulation and fractionation of rare earth elements in a soil-wheat system. *Pedosphere* 16: 82-90.
- Ding S., Liang T., Yan J., Zhang Z., Huang Z., Xie Y. (2007): Fractionations of rare earth elements in plants and their conceptive model. *Sci. China, Ser. C Life Sci.* 50: 47–55.
- Di Toro D. M., Mahony J. D., Hansen D. J., Scott K. J., Hicks M. B. and Mayer S. M. (1990): Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry* 9: 1487–1502.
- Dobranksy S. (2013): Rare earth elements and U.S. foreign policy: the critical ascension of REEs in global politics and U.S. national security. U: APSA 2012 Annual Meeting. str. 1–45.
- Durães N., Da Silva E.F., Bobos I., Ávila P. (2014): Rare earth elements fractionation in native vegetation from the Moncorvo iron mines, NE Portugal. *Proc. Earth Planet Sci.* 10: 376–382.

- Dirilgen N. (2001): Accumulation of heavy metals in freshwater organisms: assessment of toxic interactions. *Turkish Journal of Chemistry* 25(2): 173–179.
- Ene C. D., Ruta L. L., Nicolau I., Popa C. V., Iordache V., Neagoe A. D., Farcasanu I. C. (2015): Interaction between lanthanide ions and *Saccharomyces cerevisiae* cells. *J Biol Inorg Chem* 20: 1097–1107.
- Evans C. H. (1983): Interesting and useful biochemical properties of lanthanides. *Trends Biochem. Sci.* 8: 445–449.
- Falandysz J., Borovička J. (2013): Macro and trace mineral constituents and radionuclides in mushrooms: health benefits and risks. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 97: 477–501.
- Fiket Ž., Mikac N., Kniewald G. (2016): Mass Fractions of Forty-Six Major and Trace Elements, Including Rare Earth Elements, in Sediment and Soil Reference Materials Used in Environmental Studies. *Geostandards and Geoanalytical Research* 41(1): 123–135.
- Fiket Ž., Medunić G., Furdek Turk M., Ivanić M., Kniewald G. (2017): Influence of soil characteristics on rare earth fingerprints in mosses and mushrooms: example of a pristine temperate rainforest (Slavonia, Croatia). *Chemosphere* 179: 92–100.
- Frančišković S. (1950): Naši tartufi. *Šumarski list* 1-2: 23–38.
- Fu F., Akagi T., Shinotsuka K. (1998): Distribution pattern of rare earth elements in fern: implication for intake of fresh silicate particles by plants. *Biol. Trace Element Res.* 64: 13-26.
- Fu F., Akagi T., Yabuki S., Iwaki M. (2001): The variation of REE (rare earth elements) patterns in soil-grown plants: a new proxy for the source of rare earth elements and silicon in plants. *Plant Soil* 235: 53–64.
- Gadd G. M. (1990): Fungi and yeasts for metal binding, U: Ehrlich H., Brierley C. L. (ur.) *Microbial Mineral Recovery*. McGraw-Hill, New York, str. 249–275.
- Gadd G. M. (1992a): Microbial control of heavy metal pollution, U: Fry J. C., Gadd G. M., Herbert R. A., Jones C. W., Watson-Craik I. (ur.) *Microbial Control of Environmental Pollution*. Cambridge University Press, Cambridge, str. 59–88.
- Gadd G.M. (1994): Interactions of Fungi with Toxic Metals. U: Powell K. A., Renwick A., Peberdy J. F. (ur.) *The Genus Aspergillus: from Taxonomy and Genetics to Industrial Application*. Plenum Press, New York, str. 361–374.

- Gao Y., Zeng F., Yi A., Ping S., Jing L. (2003): Research of the entry of rare earth elements Eu^{3+} and La^{3+} into plant cell. *Biol. Trace Element Res.* 91: 253–265.
- Halamić J., Miko S. (2009): *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*. Hrvatski geološki institut, Zagreb.
- Hanchar J. M., van Westrenen W. (2007): Rare earth element behavior in Zircon–melt systems. *Elements* 3(1): 37–42.
- Hannigan R., Dorval E., Jones C. (2010): The rare earth element chemistry of estuarine surface sediments in Chesapeake Bay. *Chemical Geology* 272: 20–30.
- Henderson P. (1984): *Developments in Geochemistry, Volume 2: Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier, 510.
- Hill J. S. (2007): *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Application*. 2. Edition.
- Hrka J. (1988): Tartufi. *IKRO Mladost* 1–75.
- Hrka J. (1984): Općenito o tartufima, njihovim nalazištima i uzgoju na umjetan način. *Šumarski list* 11-12: 522–535.
- Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020. Pristupljeno 22. 5. 2020. <<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=32802>>.
- Hu Z., Richter H., Sparovek G., Schnug E. (2004): Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review. *J. Plant Nutr.* 27: 183–220.
- Jaireth S., Hoatson D.M., Miezeitis Y. (2014): Geological setting and resources of the major rare-earth-element deposits in Australia. *Ore Geol. Rev.* 62: 72–128.
- Jones D.L. (1997): Trivalent metal (Cr, Y, Rh, La, Pr, Gd) sorption in two acid soils and its consequences for bioremediation. *Eur. J. Soil Sci.* 48: 697–702.
- Jurjević Ž., Cvjetković B., Miličević T. (2001): Biologija i epidemiologija mikrogljive *Venturia inaequalis* (Cooke) Winter. *Agriculturae Conspectus Scientificus* 66(2): 95–101.
- Kalač P. (2009): Chemical composition and nutritional value of European species of wild growing mushrooms: a review. *Food Chem.* 113: 9–16.

Kalač P., (2010): Trace element contents in European species of wild growing edible mushrooms: a review for the period 2000–2009. *Food Chem.* 122: 2–15.

Kirk P. M., Cannon P. F., Minter D. W., Stalpers J. A. (2008): *Dictionary of the Fungi*: 10th ed. CABI, Wallingford, UK.

Kovaříková M., Tomášková I., Soudek P. (2019): Rare earth elements in plants. *Biologia plantarum* 63: 20–32.

Kulaksız S., Bau M. (2007): Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 260: 361–371.

Laveuf C., Cornu S. (2009): A review on the potentially of rare earth elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma* 154: 1–12.

Libes S. (1992) *An introduction to marine biogeochemistry*. Wiley, New York str.734. Liang T., Zhang S., Wang L., Kung H. T., Wang Y., Hu A., Ding S. (2005): Environmental biogeochemical behaviors of rare earth elements in soil-plant systems. *Environ. Geochem. Health* 27: 301–311.

Liang T., Ding S., Song W., Chong Z., Zhang C., Li H. (2008): A review of fractionations of rare earth elements in plants, *Journal of Rare Earths*, 26(1): 7–15.

Ma Y. J, Huo R. K, Liu C. Q (2002): Speciation and fractionation of rare earth elements in a lateric profile from southern China: identification of the carriers of Ce anomalies. *Proceedings of the Goldschmidt Conference*, Davos, Switzerland.

Ma L., Liu C., Qu C., Yin S., Liu J., Gao F., Hong F. (2008): Rubisco activase mRNA expression in spinach modulation by nanoanatase treatment. *Biol. Trace Element Res.* 122: 168–178.

Matočec N., Antičić O., Mrvoš D., Piltaver A., Hatić D., Bukovec D. (2000): An estimate of fir forest health based on mycobioindication: the Križ stream catchment area, Gorski Kotar, Croatia, a case study. *Natura Croatica* 9(1): 15–33.

Matzke-Hajek G., Hofbauer N., Ludwig G. (2016): *Rote Liste gefährdeter Tiere, Pflanzen und Pilze Deutschlands. Band 8: Pilze (Teil 1)—Großpilze.*—Münster (Landwirtschaftsverlag).—*Naturschutz und Biologische Vielfalt* 70(8): 440.

- Mil-Homens M., Vale C., Raimundo J., Pereira P., Brito P. And Caetano M. (2014): Major factors influencing the elemental composition of surface estuarine sediments: The case of 15 estuaries in Portugal. *Marine Pollution Bulletin* 84: 135–146.
- Mleczek M., Niedzielski P., Kalač P., Siwulski M., Rzymiski P., Gasecka M. (2015): Levels of platinum group elements and rare-earth elements in wild mushroom species growing in Poland. *Food Addit. Contam. Part A* 33(1): 86–94.
- Nica D., Bura M., Gergen I., Harmanescu M., Bordean D. M. (2012): Bioaccumulative and conchological assessment of heavy metal transfer in a soil-plant-snail food chain. *Chemistry Central Journal*. 6(1): 55.
- Närhi P., Middleton M., Sutinen R. (2014): Biogeochemical multielement signatures in common juniper at Mäkärärova, Finnish Lapland: implications for Au and REE exploration. *J. geochem.Explor.* 138: 50–58.
- Orisakwe O. E., Nduka J. K., Amadi C. N., Dike D. O., Bede O. (2019): Heavy metals health risk assessment for population via consumption of food crops and fruits in Owerri, South Eastern, Nigeria. *Chemistry Central Journal* 6(1): 77.
- Olmez I., Sholkovitz E. R., Hermann D., Eganhouse R.P. (1991): Rare earth element geochemistry of southern California: A new anthropogenic indicator. *Environmental Science and Technology* 25: 310–316.
- Pacione G. (1985): *La coltivazione moderna e redditizia del tartufo*. Giovani De Vecchi Editore, Milano.
- Paškvan R. (1956): O uzgoju tartufa općenito, sa osvrtom na uzgoj bijelog tartufa u Istri. *Agronomski glasnik* 6(1): 23–31.
- Protano G., Riccobono F. (2002): High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu–Pb–Zn mining area. *Environmental Pollution* 117: 499–514.
- Rama Rao N., Mani Kiran S. S., Prasanthi N. L. (2010): Pharmaceutical Impurities: An Overview, *Indian H. Pharm. Educ. Res.* 44(3): 301–310.
- Ridgway J., Breward N., Langston W. J., Lister R., Rowlatt S. M., Rees J. G. (2003): Distinguishing between natural and anthropogenic sources of metals entering the Irish Sea. *Applied Chemistry* 18(2): 283–309.

Rollinson H. (1993): Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Scientific and Technical, UK.

Rosbach M., Stieghorst C., Polkowska-Motrenko H. i sur. (2019): Elemental analysis of summer truffles *Tuber aestivum* from Germany. J Radioanal Nucl Chem **320**: 475–483.

Schmit J. P., Lodge D. J., (2005): Classical methods and modern analysis for studying fungal diversity. U: Dighton J., White J. F., Oudemans P. (ur.) The Fungal Community: its organization and role in the ecosystem, 3rd ed., CRC Press, str. 193–214.

Shan X. Q., Lian J., Wen B. (2002): Effect of organic acids on adsorption and desorption of rare earth elements. Chemosphere 47: 701–710.

Shan X. Q., Wang H., Zhang S., Zhou H., Zhen, Y., Yu H., Wen B. (2003a): Accumulation and uptake of light rare earth elements in a hyperaccumulator *Dicropiteris dichotoma*. Plant Sci. 165: 1343–1353.

Shan X. Q., Wang Z., Wang W., Zhang S., Wen B. (2003b): Labile rhizosphere soil solution fraction for prediction of bioavailability of heavy metals and rare earth elements to plants. Anal. Bioanal. Chem. 375: 400–7.

Sholkovitz E.R. (1993): The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary. Geochimica et Cosmochimica Acta 57: 2181–2190.

Sholkovitz E. and Szymczak R. (2000): The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and the Gulf of Papua systems. Earth and Planetary Science Letters 179: 299–309.

Shtangeeva I. (1993): Behaviour of chemical elements in plants and soils. Chemistry and Ecology 11(2): 85–95.

Stille P., Pierret M. C., Steinmann M., Chabaux F., Boutin R., Aubert D., Pourcelot L., Morvan G. (2009): Impact of atmospheric deposition, biogeochemical cycling and water-mineral interaction on REE fractionation in acidic surface soils and soil water (the Strengbach case). Chem. Geol. 264: 173–186.

Streiblová E., Gryndlerová H., Valda S., Gryndler M. (2010): *Tuber aestivum*-hypogeous fungus neglected in the Czech Republic. A review. Czech Mycol 61(2): 163–173

Thomas R. (2003): Practical Guide to ICP-MS. Gaithersburg, Maryland, U.S.A.

- Thomas P. J., Carpenter D., Boutin C., Allison J. E. (2014): Rare earth elements (REEs): effects on germination and growth of selected crop and native plant species. *Chemosphere* 96: 57–66.
- Tikvić I., Ugarković D., Zečić Ž., Korićan P., Gašpar D. (2017): Prirodna nalazišta tartufa u Hrvatskoj i ekološki problemi njihovog razvoja. *Šumarski list* 141: 5–6.
- Trappe M. J., Minc L. D., Kittredge K. S., Pink J. W. (2014): Cesiumradioisotope content of wild edible fungi, mineral soil, and surface litter in western North America after the Fukushima nuclear accident. *Can. J. For. Res.* 44: 1441–1452.
- Tyler, G. (2004): Rare earth elements in soil and plant systems - a review. *Plant Soil* **267**: 191–206.
- Tyler G. (2004a): Rare earth elements in soil and plant systems – a review. *Plant Soil* 267: 191–206.
- Tyler G. (2004b): Ionic charge, radius, and potential control root/soil concentration ratios of fifty cationic elements in the organic horizon of a beech (*Fagus sylvatica*) forest podzol. *Sci. total Environ.* 329: 231–239.
- Tyler G., Olsson T. (2005): Rare earth elements in forest-floor herbs as related to soil conditions and mineral nutrition. *Biol. Trace Element Res.* 106: 177–191.
- Valverde M. E., Hernández-Pérez T., Paredes-López O. (2015): Edible mushrooms: improving human health and promoting quality life. *International journal of microbiology* 2015(7): 14.
- van den Berg G. A., Loch J. P. G., van der Heijdt L. M., Zwolsman J. J. G. (1999): Mobilisation of heavy metals in contaminated sediments in the river Meuse, The Netherlands. *Water Air and Soil Pollution* 116: 567–586.
- Vlašić M. (2018): Tartufi u nizinskim šumama dijela Podravine i mogućnosti njihovog umjetnog uzgoja. Specijalistički rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet.
- Wedén C., Danell E., Tibell L. (2005): Species recognition in the trufe genus *Tuber*—the synonyms *Tuber aestivum* and *Tuber uncinatum*. *Environ. Microbiol.* 7: 1535–1546.
- Weltje L., Heidenreich H., Zhu W., Wolterbeek H.T., Korhammer S., De Goeij J. J., Markert B. (2002): Lanthanide concentrations in freshwater plants and molluscs, related to those in

surface water, pore water and sediment. A case study in The Netherlands. *Sci. total Environ.* 286: 191–214.

Wu Z. H., Wang X. R., Zhang Y. F., Dai, L. M., Chen, Y. J. (2001): Effects of apatite and calcium oxyphosphate on speciation and bioavailability of exogenous rare earth elements in the soil-plant system. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 13: 49–56.

Wytenbach A., Tobler L., Furrer V. (1996): The concentration of rare earth elements in plants and in the adjacent soils. *J Radioanal Nucl Ch* 204: 401–423.

Wytenbach A., Furrer V., Schleppi P., Tobler L. (1998): Rare earth elements in soil and in soil grown plants. *Plant Soil* 199: 267–273.

Xu X, Zhu W, Wang Z, Witkamp G. J. (2003): Accumulation of rare earth elements in maize plants (*Zea mays* L.) after application of mixtures of rare earth elements and lanthanum. *Plant Soil* 252: 267–277.

Yamada, T., 2013: Mushrooms: radioactive contamination of widespread mushrooms in Japan. In: *Agricultural Implications of the Fukushima Nuclear Accident*. Springer Japan, Tokyo 163–176.

Zanin Y.N., Zamirailova A. G. (2009): Rare earth elements in supergene phosphorites. *Geochemistry Int.* 47: 282–296.

Zhao J, Jin J. C., Zhou Z. Q., Xia C. F., Yang X. G., Jiang F. L., Dai J., Liu Y. (2013): High concentration of gadolinium ion modifying isolated rice mitochondrial biogenesis. *Biol Trace Elem Res* 156: 308–315.

Zhimang G., Xiaorong W., Xueyuan G., Jing C., Liansheng W., Lemei D., Yijun C. (2001): Effects of fulvic acid on the bioavailability of rare earth elements and GOT enzyme activity in wheat (*Triticum aestivum*). *Chemosphere* 44: 545–551.

Internetski izvori:

URL 1: <https://en.wikipedia.org/wiki/Ascomycota> (pristupljeno 7.10.2020.)

URL 2: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=566> (adsorpcija; pristupljeno: 7.10.2020.)

URL 3: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=3445> (apsorpcija; pristupljeno: 7.10.2020.)

URL 4: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=40729> (mikoriza; ektomikoriza; vezikularno-arbuskularna mikoriza; pristupljeno: 7.10.2020.)

URL 5: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=17893> (endoderma; pristupljeno: 7.10.2020.)

URL 6: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=17338> (eurivalentne vrste; stenovalentne vrste; pristupljeno: 7.10.2020.)

URL 7: https://en.wikipedia.org/wiki/Inductively_coupled_plasma_mass_spectrometry (HR-ICP-MS; pristupljeno: 7.10.2020.)

URL 8: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=32802> (konidije; pristupljeno: 7.10.2020.)

URL 9: <https://proleksis.lzmk.hr/53650/> (koordinacijska kemija; pristupljeno 7.10.2020.)

URL 10: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=34356> (ksilem; pristupljeno: 7.10.2020.)

URL 11: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=17688> (elementna analiza; multielementna analiza; pristupljeno: 7.10.2020.)

9. PRILOZI

Prilog 1. Izračunate vrijednosti faktora obogaćenja (AR) za uzorke tartufa ($AR = c_{\text{tartuf}}/c_{\text{tlo}}$; $AR = LREE_{\text{tartuf}}/LREE_{\text{tlo}}$) te pridružene minimalne (min), maksimalne (max) i prosječne vrijednosti (avg).

$AR=c_{\text{tartuf}}/c_{\text{tlo}}$	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	LREE	HREE
1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
2	0,024	0,026	0,026	0,023	0,025	0,024	0,026	0,020	0,025	0,024	0,022	0,022	0,022	0,023	0,022	0,025	0,023
3	0,014	0,013	0,014	0,013	0,013	0,012	0,015	0,010	0,013	0,013	0,013	0,012	0,010	0,012	0,011	0,013	0,012
4	0,012	0,013	0,014	0,012	0,012	0,012	0,011	0,009	0,013	0,012	0,012	0,011	0,010	0,010	0,009	0,013	0,011
5	0,105	0,127	0,135	0,127	0,127	0,124	0,123	0,100	0,115	0,114	0,111	0,101	0,083	0,095	0,083	0,129	0,105
6	0,015	0,016	0,017	0,015	0,015	0,014	0,016	0,012	0,015	0,015	0,014	0,013	0,011	0,014	0,013	0,016	0,014
7	0,011	0,010	0,013	0,009	0,009	0,008	0,011	0,008	0,010	0,010	0,010	0,010	0,008	0,010	0,007	0,011	0,010
8	0,011	0,012	0,013	0,010	0,010	0,009	0,009	0,007	0,010	0,010	0,011	0,010	0,006	0,009	0,008	0,012	0,010
9	0,011	0,011	0,012	0,010	0,011	0,011	0,010	0,009	0,010	0,011	0,011	0,010	0,008	0,009	0,008	0,011	0,010
10	0,063	0,087	0,102	0,089	0,084	0,084	0,078	0,063	0,079	0,080	0,074	0,069	0,064	0,058	0,063	0,090	0,072
11	0,128	0,144	0,147	0,149	0,146	0,149	0,125	0,120	0,153	0,140	0,127	0,115	0,111	0,110	0,098	0,145	0,126
12	0,025	0,027	0,029	0,027	0,027	0,026	0,027	0,022	0,027	0,026	0,025	0,026	0,024	0,022	0,025	0,028	0,025
13	0,008	0,008	0,009	0,008	0,007	0,007	0,008	0,006	0,008	0,008	0,008	0,007	0,008	0,010	0,006	0,008	0,008
14	0,015	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,011	0,014	0,015	0,015	0,015	0,014	0,014	0,013	0,014	0,014
min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
max	0,128	0,144	0,147	0,149	0,146	0,149	0,125	0,120	0,153	0,140	0,127	0,115	0,111	0,110	0,098	0,145	0,126
avg	0,032	0,036	0,039	0,036	0,036	0,035	0,034	0,028	0,035	0,034	0,032	0,030	0,027	0,028	0,026	0,037	0,032

LREE – zbroj koncentracija lakih elemenata rijetkih zemalja

HREE – zbroj koncentracija teških elemenata rijetkih zemalja

Prilog 2. Izračunate vrijednosti faktora obogaćenja (AR) za uzorke kore ($AR = c_{kora}/c_{tlo}$; $AR = LREE_{kora}/LREE_{tlo}$) te pridružene minimalne (min), maksimalne (max) i prosječne vrijednosti (avg).

$AR=c_{kora}/c_{tlo}$	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	LREE	HREE
1	0,002	0,002	0,002	0,004	0,002	0,007	0,008	0,001	0,002	0,002	0,000	0,001	0,017	0,005	0,010	0,003	0,003
2	0,004	0,005	0,004	0,006	0,004	0,009	0,005	0,002	0,005	0,004	0,002	0,003	0,014	0,007	0,011	0,004	0,005
3	0,006	0,007	0,006	0,009	0,006	0,012	0,009	0,004	0,005	0,008	0,005	0,006	0,021	0,008	0,012	0,007	0,008
4	0,023	0,032	0,034	0,030	0,028	0,029	0,028	0,021	0,024	0,022	0,022	0,021	0,034	0,025	0,028	0,031	0,023
5	0,009	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,009	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,007	0,007	0,008	0,007	0,008
6	0,005	0,006	0,006	0,005	0,005	0,005	0,007	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,006	0,005	0,006	0,005
7	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,006	0,021	0,007	0,007	0,006	0,007	0,007	0,005	0,008	0,006	0,007	0,007
8	0,003	0,004	0,004	0,003	0,004	0,003	0,005	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	0,004	0,003
9	0,003	0,003	0,002	0,002	0,003	0,002	0,005	0,002	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
10	0,003	0,006	0,008	0,005	0,005	0,005	0,013	0,004	0,004	0,005	0,005	0,004	0,004	0,005	0,005	0,006	0,005
11	0,008	0,006	0,005	0,006	0,007	0,007	0,026	0,008	0,009	0,008	0,006	0,007	0,006	0,007	0,006	0,006	0,007
12	0,006	0,005	0,002	0,004	0,003	0,003	0,014	0,006	0,005	0,005	0,005	0,003	0,004	0,003	0,002	0,003	0,004
13	0,009	0,014	0,015	0,014	0,013	0,011	0,012	0,011	0,010	0,010	0,010	0,009	0,009	0,008	0,007	0,014	0,009
14	0,005	0,006	0,006	0,005	0,005	0,004	0,005	0,027	0,004	0,005	0,005	0,004	0,005	0,004	0,005	0,006	0,005
min	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,005	0,001	0,002	0,002	0,000	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
max	0,023	0,032	0,034	0,030	0,028	0,029	0,028	0,027	0,024	0,022	0,022	0,021	0,034	0,025	0,028	0,031	0,023
avg	0,007	0,008	0,008	0,008	0,007	0,008	0,012	0,008	0,007	0,007	0,006	0,006	0,010	0,007	0,008	0,008	0,007

LREE – zbroj koncentracija lakih elemenata rijetkih zemalja

HREE – zbroj koncentracija teških elemenata rijetkih zemalja

10. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Lana Vujica

Datum rođenja: 12.12.1996.

E-mail: lana_vujica@hotmail.com

Obrazovanje:

2018.-2020. mag. oecol.

Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu,
Biološki odsjek
Zagreb, Hrvatska

2015.-2018. univ. bacc. oecol.

Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu,
Biološki odsjek
Zagreb, Hrvatska

2011.-2015. maturant Opće gimnazije

Vitez, Bosna i Hercegovina

Iskustvo:

siječanj 2018.-lipanj 2018. Laboratorijska stručna praksa

Aquatika-Slatkovodni akvarij Karlovac

ožujak 2018.-srpanj 2018. Demonstratura (kolegij Vertebrata)

Prirodoslovno-matematički fakultet
Zoologijski zavod

2019.-2020. Laboratorijska stručna praksa i izrada diplomskog rada

Institut Ruđer Bošković

Konferencije i seminari:

POWER Conference (Brussels, Belgium, 09.10.2019–10.10.2019.)

Adressing Water Challenges by Citizen Engagement.

2. Međunarodni multidisciplinarni kongres - Urbana utopij (Zagreb, Hrvatska, 10.11.2017.–12.11.2017.)

Pristupi planiranju urbanih prostora

Drugi simpozij studenata bioloških usmjerenja (Zagreb, Hrvatska, 02.04.2016.)

Počasti i nagrade:

Dekanova nagrada, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu (20.04.2018.)

Pohvalnica za izuzetan uspjeh u studiju.

STEM stipendije Ministarstvo znanosti i obrazovanja (2017.)

Stipendija za izvrsnost Sveučilišta u Zagrebu (2020.)

Climathon Zagreb EIT KIC Climate Hub (26.10.2018.) TreeSPot Team, osvojeno drugo mjesto.

Mreže i članstva:

Hrvatsko mikroskopijsko društvo (Zagreb, Hrvatska, 2019–trenutno)

Sekcija za održivi razvoj (Udruga studenata biologije, BIUS) (Zagreb, Hrvatska, 2019–trenutno) Osnivač i bivši voditelj.