



UNIVERZITET U NIŠU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET U NIŠU



Vladimir D. Dimitrijević

**Distribucija biometala u sistemu zemljište-
biljka na modelu *Urtica dioica* L. i njena
upotreba kao potencijalnog biosorbenta**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Niš, 2026.



UNIVERSITY OF NIŠ
FACULTY OF SCIENCES AND MATHEMATICS



Vladimir D. Dimitrijević

**Distribution of biometals in the soil-plant
system on a *Urtica dioica* L. model and its usage
as a potential biosorbent**

DOCTORAL DISSERTATION

Niš, 2026.

Подаци о докторској дисертацији

Ментор: др Маја Станковић, редовни професор Природно-математичког факултета у Нишу, Универзитета у Нишу

Наслов: Дистрибуција биометала у систему земљиште-биљка на моделу *Urtica dioica* L. и њена употреба као потенцијалног биосорбента

Резиме: Савремени начин живота и недовољан унос есенцијалних биометала утиче на појаву здравствених проблема код све млађе популације. Трендови у конзумацији здраве хране намећу сталну потребу за проналажењем нових, као и за преиспитивањем већ постојећих извора биометала. У овој докторској дисертацији испитиван је садржај и међусобна корелација биометала и токсичног метала олова у коприви (*Urtica dioica* L.) и земљишту на коме је биљка расла, применом ИЦП – ОЕС технике. Коприва са свих проучаваних локалитета показала се као одличан додаток исхрани и извор свих проучаваних биометала, без опасности од токсичног дејства олова. Резултати одређивања садржаја витамина Ц након третмана кључалом водом током различитих временских интервала показали су да конзумирање чаја или чорбе на бази коприве може допринети делимичном испуњењу препоручених дневних потреба за витамином Ц. Разматрана је и потенцијална употреба материјала на бази коприве након непотпуног сагоревања као биосорбента на одговарајућим модел растворима који су садржали катјоне бакра. Експериментални подаци су показали да Freundlich-ов модел даје најпоузданији опис адсорпционог процеса. Утврђено је да модел псеудо-другог реда најбоље описује резултате у целом опсегу концентрација катјона бакра, док се Elovich-ев модел може применити у ужем опсегу. Компетитивна адсорпција испитивана је у тернарном систему и утврђено је да успешност уклањања катјона опада у низу $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$. ФТИР и СЕМ – ЕДС анализе показале су да током процеса адсорпције не долази до значајних промена у структури и морфологији коришћеног биосорбента, чиме је потврђена његова погодност за ефикасну регенерацију и поновну употребу за уклањање токсичних катјона из загађених водених система.

Научна област: Хемијске науке

Научна дисциплина: Општа и неорганска хемија

Кључне речи: *Urtica dioica* L., коприва, биометали, токсични метали, фиторемедијација, биосорпција

УДК: (581.55+546.3):66.081.3

CERIF класификација: Р 003 и Р 360, Хемија и Неорганска хемија

Тип лиценце
Креативне
заједнице:

CC BY-NC-ND

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor:	Maja Stanković, PhD, Full professor, Faculty of Sciences and Mathematics, University of Niš
Title:	Distribution of biometals in the soil-plant system on a <i>Urtica dioica</i> L. model and its usage as a potential biosorbent
Abstract:	<p>The modern lifestyle and insufficient intake of essential biometals affects the appearance of health problems in the younger population. Trends in the consumption of healthy foods create a continuous need to identify new and reassess existing sources of biometals. In this doctoral dissertation, the content and mutual correlation of biometals and the toxic metal lead in nettle (<i>Urtica dioica</i> L.) and in the soil where the plant grew were investigated using the ICP – OES technique. Nettle from all investigated localities proved to be a beneficial dietary supplement and a valuable source of all studied biometals, without the risk of lead toxicity. The results of determination of vitamin C content after treatment with boiling water during different time intervals indicated that consumption of nettle-based tea or soup can contribute to partial fulfillment of the recommended daily vitamin C needs.</p> <p>The potential use of nettle-based materials after incomplete incineration as a biosorbent on appropriate model solutions containing copper cations was also considered. Experimental data showed that the Freundlich model gives the most reliable description of the adsorption process. It was found that the pseudo-second-order model best describes the results in the entire range of copper cation concentrations, while the Elovich model can be applied in a narrower range. Competitive adsorption was investigated in the ternary system and it was shown that the success of cation removal efficiency decreases in the order $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$. FTIR and SEM – EDS analyses showed that no significant changes in the structure and morphology of the applied biosorbent occur during the adsorption process, thereby confirming its suitability for efficient regeneration and reuse for the removal of toxic cations from polluted water systems.</p>
Scientific Field:	Chemistry
Scientific Discipline:	General and Inorganic chemistry
Key Words:	<i>Urtica dioica</i> L., nettle, biometals, toxic metals, phytoremediation, biosorption
UDC:	(581.55+546.3):66.081.3

CERIF
Classification:

P 003 and P 360, Chemistry and Inorganic Chemistry

Creative
Commons
License Type:

CC BY-NC-ND



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ**

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	монографска
Тип записа, ТЗ:	текстуални / графички
Врста рада, ВР:	докторска дисертација
Аутор, АУ:	Владимир Д. Димитријевић
Ментор, МН:	Маја Станковић
Наслов рада, НР:	Дистрибуција биометала у систему земљиште-биљка на моделу <i>Urtica dioica</i> L. и њена употреба као потенцијалног биосорбента
Језик публикације, ЈП:	српски
Језик извода, ЈИ:	енглески
Земља публикавања, ЗП:	Србија
Уже географско подручје, УГП:	Србија
Година, ГО:	2026.
Издавач, ИЗ:	ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Ниш, Вишеградска 33.
Физички опис рада, ФО: (поглавља/страница/ цитата/табела/слика/графика/прилога)	7 поглавља, 157 страна, 263 цитата, 10 табела, 42 слике, 12 прилога
Научна област, НО:	хемијске науке
Научна дисциплина, НД:	општа и неорганска хемија
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	<i>Urtica dioica</i> L., коприва, биометали, токсични метали, фиторемедијација, биосорпција
УДК	(581.55+546.3):66.081.3
Чува се, ЧУ:	библиотека
Важна напомена, ВН:	Израда ове докторске дисертације је финансирана од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије, у оквиру пројекта ТР34008, а завршена на основу уговора о реализацији и финансирању научноистраживачког рада НИО број 451-03-34/2026-03/200124 од стране Министарства науке, технолошког развоја и иновација Републике Србије.

Извод, **ИЗ:**

Савремени начин живота и недовољан унос есенцијалних биометала утиче на појаву здравствених проблема код све млађе популације. Трендови у конзумацији здраве хране намећу сталну потребу за проналажењем нових, као и за преиспитивањем већ постојећих извора биометала. У овој докторској дисертацији испитиван је садржај и међусобна корелација биометала и токсичног метала олова у коприви (*Urtica dioica* L.) и земљишту на коме је биљка расла, применом ИЦП – ОЕС технике. Коприва са свих проучаваних локалитета показала се као одличан додаток исхрани и извор свих проучаваних биометала, без опасности од токсичног дејства олова. Резултати одређивања садржаја витамина Ц након третмана кључалом водом током различитих временских интервала показали су да конзумирање чаја или чорбе на бази коприве може допринети делимичном испуњењу препоручених дневних потреба за витамином Ц.

Разматрана је и потенцијална употреба материјала на бази коприве након непотпуног сагоревања као биосорбента на одговарајућим модел растворима који су садржали катјоне бабра. Експериментални подаци су показали да Freundlich-ов модел даје најпоузданији опис адсорпционог процеса. Утврђено је да модел псеудо-другог реда најбоље описује резултате у целом опсегу концентрација катјона бабра, док се Elovich-ев модел може применити у ужем опсегу. Компетитивна адсорпција испитивана је у тернарном систему и утврђено је да успешност уклањања катјона опада у низу $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$. ФТИР и СЕМ – ЕДС анализе показале су да током процеса адсорпције не долази до значајних промена у структури и морфологији коришћеног биосорбента, чиме је потврђена његова погодност за ефикасну регенерацију и поновну употребу за уклањање токсичних катјона из загађених водених система.

Датум прихватања теме, **ДП:**

10.03.2025.

Датум одбране, **ДО:**

Чланови комисије, **КО:**

Председник:

Члан:

Члан:

Члан:

Члан, ментор:

Образац Q4.09.13 - Издање 1



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ**

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :	
Identification number, INO :	
Document type, DT :	monograph
Type of record, TR :	textual / graphic
Contents code, CC :	doctoral dissertation
Author, AU :	Vladimir D. Dimitrijević
Mentor, MN :	Maja Stanković
Title, TI :	Distribution of biometals in the soil-plant system on a <i>Urtica dioica</i> L. model and its usage as a potential biosorbent
Language of text, LT :	Serbian
Language of abstract, LA :	English
Country of publication, CP :	Serbia
Locality of publication, LP :	Serbia
Publication year, PY :	2026.
Publisher, PB :	author's reprint
Publication place, PP :	Niš, Višegradska 33.
Physical description, PD : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	7 chapters, 157 pages, 263 references, 10 tables, 42 figures, 12 appendixes
Scientific field, SF :	Chemistry
Scientific discipline, SD :	General and Inorganic chemistry
Subject/Key words, S/KW :	<i>Urtica dioica</i> L., nettle, biometals, toxic metals, phytoremediation, biosorption
UC	(581.55+546.3):66.081.3
Holding data, HD :	library
Note, N :	PhD research was funded by the Ministry of Education, Science and Technological Development of Republic of Serbia, within the project TR34008, and completed on the basis of the contract on the realization and financing of scientific research work by SRO, No. 451-03-34/2026-03/200124 by the Ministry of Science, Technological Development and Innovation of Republic of Serbia.

Abstract, AB :	<p>The modern lifestyle and insufficient intake of essential biometals affects the appearance of health problems in the younger population. Trends in the consumption of healthy foods create a continuous need to identify new and reassess existing sources of biometals. In this doctoral dissertation, the content and mutual correlation of biometals and the toxic metal lead in nettle (<i>Urtica dioica</i> L.) and in the soil where the plant grew were investigated using the ICP – OES technique. Nettle from all investigated localities proved to be a beneficial dietary supplement and a valuable source of all studied biometals, without the risk of lead toxicity. The results of determination of vitamin C content after treatment with boiling water during different time intervals indicated that consumption of nettle-based tea or soup can contribute to partial fulfillment of the recommended daily vitamin C needs.</p> <p>The potential use of nettle-based materials after incomplete incineration as a biosorbent on appropriate model solutions containing copper cations was also considered. Experimental data showed that the Freundlich model gives the most reliable description of the adsorption process. It was found that the pseudo-second-order model best describes the results in the entire range of copper cation concentrations, while the Elovich model can be applied in a narrower range. Competitive adsorption was investigated in the ternary system and it was shown that the success of cation removal efficiency decreases in the order $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$. FTIR and SEM – EDS analyses showed that no significant changes in the structure and morphology of the applied biosorbent occur during the adsorption process, thereby confirming its suitability for efficient regeneration and reuse for the removal of toxic cations from polluted water systems.</p>										
Accepted by the Scientific Board on, ASB :	10.03.2025.										
Defended on, DE :											
Defended Board, DB :	<table border="1"> <tr> <td data-bbox="400 1272 611 1317">President:</td> <td data-bbox="611 1272 1465 1317"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="400 1317 611 1361">Member:</td> <td data-bbox="611 1317 1465 1361"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="400 1361 611 1406">Member:</td> <td data-bbox="611 1361 1465 1406"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="400 1406 611 1451">Member:</td> <td data-bbox="611 1406 1465 1451"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="400 1451 611 1498">Member, Mentor:</td> <td data-bbox="611 1451 1465 1498"></td> </tr> </table>	President:		Member:		Member:		Member:		Member, Mentor:	
President:											
Member:											
Member:											
Member:											
Member, Mentor:											

Образац Q4.09.13 - Издање 1

Ova doktorska disertacija je urađena u laboratorijama Departmana za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja TR34008, a završena na osnovu ugovora o realizaciji i finansiranju naučnoistraživačkog rada NIO broj 451-03-34/2026-03/200124 od strane Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije..

Neizmerno sam zahvalan dragim kolegama, članovima svoje Katedre, prof. dr Draganu Đorđeviću, docentu dr Milici Nikolić i mentorki prof. dr Maji Stanković na nesebičnoj pomoći i podršci tokom izrade ove doktorske disertacije. Takođe se zahvaljujem ostalim članovima komisije, prof. dr Bratislavu Todoroviću i prof. dr Bojanu Zlatkoviću, na stručnoj pomoći i sugestijama koje su doprineli da doktorska disertacija poprimi svoj konačni oblik. Profesoru Bojanu Zlatkoviću se zahvaljujem na pomoći prilikom sakupljanja i identifikaciji biljnog materijala koji je korišćen.

Veliku zahvalnost dugujem svojim dragim profesorima, prof. dr Ružici Nikolić i vanrednom profesor dr Nenadu Krstiću, koji su mi bili mentori u početnom delu doktorske disertacije i koji su svojim idejama i usmeravanjima pomogli da završim eksperimentalni deo disertacije i objavim više naučnih radova u vrhunskim svetskim časopisima.

Ispitivanje sadržaja metala u uzorcima koprive sprovedeno je u laboratorijama Instituta za rudarstvo i metalurgiju iz Bora, određivanje elementalnog sastava uzoraka zemljišta na Medicinskom fakultetu iz Niša, karakterizacija biosorbenta na Tehnološkom fakultetu iz Leskovca na čemu sam zahvalan kolegama iz navedenih ustanova. Zahvalnost za statističku obradu podataka dugujem naučnoj savetnici dr Biljani Arsić, a za pomoć oko jodometrijskih titracija prof. dr Danijeli Kostić. Zahvalnost dugujem i članovima Katedre za primenjenu hemiju i hemiju životne sredine, na čelu sa prof. dr Aleksandrom Bojićem, koji su mi pomogli u određivanju koncentracije katjona u model sistemima tokom procesa biosorpcije i Katedre za analitičku hemiju, pre svih prof. dr Aleksandri Petrović i prof dr Snežani Tošić, na ispitivanju sadržaja metala u zemljištu i koprivi.

Naposletku, od srca se zahvaljujem svojoj porodici, supruzi Ivani, ćerki Nedi i sinu Nikoli na nesebičnoj podršci, razumevanju, strpljenju i ljubavi.

Hvala vam što ste verovali u mene!

Korišćene skraćenice

ICP – OES - *Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*, Induktivno spregnuta plazma-optička emisiona spektroskopija

FTIR - *Fourier transform infrared spectroscopy*, Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom

SEM – EDS - *Scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy*, Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske-disperzivnom spektroskopijom

DHA - *Dehydroascorbic acid*, Dehidroaskorbinske kiseline

PCA - *Principal component analysis*, Analiza glavnih komponenti

MANOVA - *Multivariate analysis of variance*, Multivarijantna analiza varijanse

DA - *Discriminant analysis*, Diskriminantna analiza

BSE - *Backscattered electrons*, Rasejani elektroni

SE - *Secondary electrons*, Sekundarni elektroni

AAS - *Atomic absorption spectrometry*, Atomska apsorpciona spektrofotometrija

S/N - *Signal/noise*, Signal/šum

HMN - *Herbarium Moesiacum Niš*, Herbarijum na Departmanu za biologiju i ekologiju, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu

RE - *Removal efficiency*, Efikasnost uklanjanja

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKE OSNOVE.....	4
2.1. Kopriva (<i>Urtica dioica</i> L.).....	5
2.2. Sadržaj askorbinske kiseline, biometala i teških metala u biljnoj vrsti (<i>U. dioica</i>).....	8
2.2.1. L-askorbinska kiselina (vitamin C).....	8
2.2.2. Biometali.....	12
2.3. Ispitivanje kvaliteta zemljišta kroz sadržaj biometala i teških metala u njemu.....	35
2.3.1. Sadržaj teških metala u zemljištu u Republici Srbiji.....	36
2.4. Procesi prečišćavanja zagađenih područja.....	37
2.4.1. Bioremedijacija.....	37
2.4.2. Biosorpcija.....	40
2.5. Tehnike korišćene za određivanje ispitivanih parametara u koprivi (<i>U. dioica</i>).....	46
2.5.1. Određivanje sadržaja L-askorbinske kiseline (vitamina C) jodometrijskom titracijom.....	46
2.5.2. Određivanje koncentracije metala u biljnim uzorcima.....	47
2.5.3. Semikvantitativna tehnika za određivanje morfologije površine zemljišta i biljnog materijala na bazi koprive koji je korišćen kao biosorbent – skenirajuća elektronska mikroskopija (<i>Scanning Electron Microscopy</i>) sa energetsko-disperzivnom spektroskopijom (<i>Energy-Dispersive Spectroscopy</i>) (<i>SEM – EDS</i>).....	51
2.5.4. Primjenjene tehnike u praćenju procesa biosorpcije.....	54
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	64
3.1. Biljni materijal korišćen u doktorskoj disertaciji.....	65
3.2. Lokaliteti sakupljanja biljnog materijala i zemljišta.....	66
3.3. Priprema biljnog materijala i zemljišta nakon terenskog uzorkovanja.....	73
3.4. ICP – OES tehnika.....	74
3.4.1. Priprema zemljišta i biljnog materijala za ICP – OES analizu.....	74
3.4.2. ICP – OES analiza.....	75
3.4.3. Statistička obrada rezultata ICP – OES analize zemljišta.....	75
3.5. Jodometrijska titracija.....	76
3.5.1. Priprema biljnog materijala i reagensa za određivanje vitamina C u koprivi jodometrijskom titracijom.....	76
3.5.2. Određivanje sadržaja vitamina C u koprivi jodometrijskom titracijom.....	76
3.6. SEM – EDS tehnika.....	77
3.6.1. Priprema zemljišta za SEM – EDS tehniku analize.....	77
3.6.2. SEM – EDS analiza.....	77
3.7. Biosorpcija.....	77
3.7.1. Priprema biljnog materijala za biosorpciju.....	77
3.7.2. FTIR karakterizacija biosorbenta.....	78

3.7.3.	SEM – EDS karakterizacija biosorbenta.....	78
3.7.4.	AAS tehnika.....	78
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	80
4.1.	Određivanje sadržaja metala ICP-OES tehnikom	81
4.1.1.	Makroelementi (Na, K, Ca, Mg)	81
4.1.2.	Mikroelementi (Zn, Cu, Fe)	86
4.1.3.	Elementi u tragovima (Mn, Cr).....	91
4.1.4.	Toksični metali (Pb).....	94
4.1.5.	Analiza odnosa elemenata u zemljištu koji se mogu ekstrahovati toplom vodom, hladnim i toplim rastvorom 6 M HCl.....	95
4.1.6.	Statistička analiza zemljišta	96
4.2.	Određivanje sadržaja vitamina C jodometrijskom titracijom	100
4.3.	SEM – EDS tehnika za određivanje sastava zemljišta.....	104
4.4.	Biosorpcija	107
4.4.1.	FTIR karakterizacija biosorbenta.....	107
4.4.2.	SEM – EDS karakterizacija biosorbenta.....	109
4.4.3.	Uticaj koncentracije biosorbenta.....	111
4.4.4.	Uticaj predpripreme materijala na adsorpcioni proces.....	112
4.4.5.	Uticaj inicijalne koncentracije katjona Cu ²⁺	113
4.4.6.	Sorpciona kinetika.....	114
4.4.7.	Adsorpcione izoterme	116
4.4.8.	Adsorpciono ponašanje biosorbenta u ternarnim sistemima.....	118
5.	ZAKLJUČAK.....	120
6.	LITERATURA	125
	PRILOZI	143
	BIOGRAFIJA	158
	BIBLIOGRAFIJA.....	160

1. UVOD

U skladu sa sve većom konzumacijom zdrave hrane, kao i rastućim zahtevima za očuvanjem kvaliteta životne sredine, nameće se potreba za stalnim pronalaženjem novih izvora, ali i ponovnim i dodatnim analizama već poznatih izvora biometala, antioksidanasa i drugih supstanci koje mogu pozitivno uticati na zdravlje ljudi. Moderan način života nosi svoje posledice. Preveliki stres na svakodnevnom nivou, kao i previše obaveza koje svako pokušava da uskladi, odražavaju se na zdravstvene probleme koji počinju da se javljaju kod sve mlađe populacije. Jedan od značajnih problema koji se kao posledica može javiti je neizbalansiran nivo biometala u organizmu.

Biometali su kofaktori u različitim enzimima i kao takvi spadaju u esencijalne supstance za odvijanje brojnih procesa u organizmu. Narušeni balans biometala (njihova homeostaza) se javlja usled nedovoljnog unosa istih putem ishrane, ali i raznih bolesti, pri čemu dolazi do narušavanja sistema za njihovu regulaciju, pa je iz tog razloga važno da njihov sadržaj u organizmu bude u tačno utvrđenim granicama.

Gvožđe spada među funkcionalno najvažnije bioelemente jer je esencijalni deo enzima i proteinskih kompleksa zaduženih za ćelijsko disanje. Natrijum je glavni sastojak ekstracelularne tečnosti, kalijum je dominantno zastupljen u intracelularnoj tečnosti, a kalcijuma, od svih biometala, ima najviše u organizmu. Cink je jedan od najzastupljenijih intracelularnih mikroelemenata, neophodan za normalan rast jer je kofaktor u više od 300 enzima. Bakar je sastavni deo enzima koji su zaduženi za oksido-redukcione procese, dok je hrom važan u metabolizmu glukoze (Jacemirskij, 1980; Ražić i saradnici, 2005; Todorovska i saradnici, 2009; Nikolić i saradnici, 2011; Krstić i saradnici, 2014; Milojković i saradnici, 2014; Krstić i saradnici, 2015; Nešić i saradnici, 2015; Pešić i saradnici, 2015).

Kopriva je od davnina privlačila pažnju ljudi, jer su vrlo rano otkrivena njena lekovita svojstva i kao takva našla je široku primenu u narodnoj medicini. Spada u biljke koje rastu na različitim podlogama i u različitim geološkim zonama, bez nekih posebnih uslova koji su joj potrebni za rast. U modernoj fitoterapiji koristi se list, nadzemni deo biljke, koren i plod (Mack, 1995; Leporatti i saradnici, 2003; Arsić i saradnici, 2004; Jaric i saradnici, 2007; Kregiel i saradnici, 2018).

Rapidna ekspanzija i ubrzan razvoj hemijske industrije u dvadesetom veku usloveli su povećanje količine i kompleksnosti toksičnih otpadnih materija. U isto vreme, odgovarajuće nadležne institucije počele su da se bave problemom zagađenja životne sredine, a industrijske kompanije kontrolisanjem izlivanja i otpuštanja toksičnih otpadnih materija u životnu sredinu. Pronalaženje novih materijala koji mogu vršiti remedijaciju zagađenih delova životne sredine je stoga postalo potreba i izazov. Nastojanje je da to budu ili veštački materijali čija je

proizvodnja ekonomski isplativa, a sami procesi ne preterano komplikovani, ili da to budu lako dostupni prirodni materijali.

Tako je otkriveno da, pored jako uspešne primene u fitoterapiji u lečenju stanja poput anemije, dijabetesa, problema sa bubrezima, urinarnim traktom i jetrom, kopriva pokazuje i odlična bioremedijaciona svojstva (Shaw, 1989). Postoje brojne studije o korišćenju koprive kao ekonomski isplativog izvora za uklanjanje katjona toksičnih metala (M^{2+}) iz vodenih rastvora (Malone i saradnici, 1974; Moffat, 1995; Mousavy i saradnici, 2010, 2011).

Analizom i međusobnom korelacijom sadržaja pojedinih metala i njihove distribucije u sistemu zemljište-biljka, može se doći do informacija o kvalitetu biljnog materijala. Na osnovu dobijenih rezultata o sadržaju metala utvrđuje se njihova biodostupnost (koeficijenti usvajanja metala iz zemljišta od strane biljaka), a daljim analizama jedinjenja u kojima se pojavljuju u biljci i faktora koji utiču na resorpciju, može se odrediti procenat ispunjenja dnevnih potreba traženih elemenata konzumiranjem ispitivanih biljnih vrsta.

Ovakvim analizama određuje se i sadržaj toksičnih metala u cilju otkrivanja njihove koncentracije u uzorcima. Podaci dobijeni na ovaj način nam ukazuju, s jedne strane, na potencijalne opasnosti koje nosi upotreba određenih biljaka u ishrani, a sa druge strane, pomažu u otkrivanju biljaka koje mogu biti pogodne za fitoremedijaciju zagađenog zemljišta. Otkrivanja biljaka koje će lako uklanjati kontaminante iz zagađenog zemljišta, a ujedno neće predstavljati problem za ekosistem posle upotrebe je imperativ svakog novog istraživanja. Takođe, potencijalno se javlja mogućnost predviđanja povećanja sadržaja metala i pri samom uzgajanju biljke, ali i mogućnost upotrebe biomase (posle određenog vida obrade) kao biosorbenta u prečišćavanju otpadnih voda.

U skladu sa navedenim, ciljevi ove doktorske disertacije su:

- da se utvrdi sadržaj biometala u zemljištu i koprivi, kao i zavisnost sadržaja istih od tipa zemljišta na kome je rasla biljka,
- da se utvrdi biodostupnost biometala,
- da se utvrdi da li se kopriva (*Urtica dioica* L.), koja raste na svim podlogama u našoj zemlji može koristiti i kao izvor drugih biometala u ljudskoj ishrani,
- da se utvrdi sadržaj i biodostupnost pojedinih toksičnih metala, kao i procenat usvajanja od strane biljaka iz zemljišta, da bi se ispitalo potencijalno korišćenje ispitivanih biljnih vrsta u fitoremedijaciji zagađenog zemljišta,
- da se ispita potencijalna upotreba biljnog materijala dobijenog od koprive kao ekonomski isplativog i lako dostupnog biosorbenta.

2. TEORIJSKE OSNOVE

2.1. Kopriva (*Urtica dioica* L.)

Kopriva (*U. dioica*) se ubraja u cenjene lekovite biljke sa dobro dokumentovanim terapijskim svojstvima. To je zeljasta, višegodišnja, korovska biljka sa istaknutim dlačicama koje žare. Pripada porodici Urticaceae. Raste u gustim populacijama na zemljištu bogatom nutrijentima uz dosta sunčeve svetlosti. Naročito je važno da je zemljište bogato azotom. Vrlo je otporna na niske temperature i raste u urbanim i ruralnim sredinama, ali i na poluprirodnim i prirodnim staništima (Tucakov, 1997; Yener i saradnici, 2009; Filipović i saradnici, 2011). Ima je u regionima sa umerenom klimom na prostorima Azije, Evrope, Severne Afrike i Severne Amerike, do 1800 metara nadmorske visine. U Nepal u se javlja odstupanje od pravila, tako da se kopriva može naći i u vlažnim područjima od 500 do 4500 metara nadmorske visine (Devkota i saradnici, 2022).

Raste do visine od 2 m i prekrivena je mekanim trihomima (“dlačicama”) sa kukastim izbočinama (Slika 1). Na lišću su “dlačice” predstavljene bodljastim trihomima, sa obe strane, koje dovode do neprijatne reakcije žarenja kože kada se dodirnu. Prilikom dodira takvih trihoma dolazi do pucanja balončića na vrhu i oslobađanja sitnih iglica koje probijaju kožu i ubrizgavaju mešavinu histamina, serotonin, mravlje kiseline, leukotriena i acetylholina (Manandhar, 2002; Grauso i saradnici, 2020). Ovaj odbrambeni mehanizam štiti koprivu od potencijalnih predatora. U narodu je poznata izreka “ožarila me kopriva” baš zbog navedenog efekta prilikom dodirivanja sveže biljke koprive. Međutim, ovakav efekat na koži je korišćen u narodnoj medicini za ublažavanje bola u zglobovima, iako ljudi nisu mogli da daju stručno objašnjenje tog efekta.



Slika 1. Kopriva (*U. dioica*) u njenom prirodnom staništu u Srbiji (fotografije napravljene prilikom prikupljanja biljnog materijala)

Kopriva se vekovima koristi u tradicionalnoj medicini, kao i u ishrani ljudi. Od prerađenih listova i stabljika se priprema salata, ali i čaj (Devkota i saradnici, 2022). Takođe, koristi se i u kombinaciji sa drugim biljkama, kao što su kukuruz, proso ili pšenično brašno, uz dodatak salate i čilija, za pripremu obroka (Singh, 1989; Davkota, 2022). U Nepal, koren koprive se koristi kao diuretik, u lečenju astme, kašlja ili prehlade (Manandhar, 2002). Groznica se, takođe, može lečiti upotrebom koprive, dok se sok od iscedene biljke smatra odličnim za tretman rana, posekotina i opekotina. List koprive je našao primenu i u lečenju žutice, kao i lek za menstrualne tegobe. U Indiji se kopriva koristi kao pomoćno sredstvo u lečenju epilepsije, ali i za probleme na koži kao što su čirevi i plikovi (Devkota i saradnici, 2022).

Vodeni ekstrakti lista koprive tradicionalno se koriste u Turskoj u lečenju dijabetesa i kancera, dok su brojna istraživanja potvrdila potencijal koprive kao pomoćnog sredstva u terapiji ovih bolesti (Özyurt i saradnici, 2004; Haouari i saradnici, 2007; Devkota i saradnici, 2022).

Vodeno-alkoholni ekstrakti lista koprive pokazuju antioksidativnu aktivnost putem inhibicije lipidne peroksidacije i oksidacije fenolnih jedinjenja. Antialergijska aktivnost je vezana za liofilizirane ekstrakte lista koprive i to kontrolom H₁ receptora koji oslobađaju histamin iz ćelija. Nikotin, adenin, sinefrin i ostol su jedinjenja odgovorna za antiinflamatornu i antialergijsku aktivnost koprive (Stanojević i saradnici, 2013).

Fitohemijskim ispitivanjima utvrđeno je da u listu ima hlorofila, acetilholina, histamina, 5-hidroksitriptamina (serotonina), flavonoida, karotenoida, minerala i vitamina (C, B-grupe, K1 i dr.), masnih kiselina, zatim triterpena, sterola (β -sitosterol), mineralnih materija, raznih organskih kiselina (hlorogena i kafeinska), tanina i dr. U žarama ima amina (histamin, serotonin i dr.). List sadrži i jedan sastojak sa antidijabetskim svojstvima – glukokinin. Upotrebljava se za izradu raznih fitoterapeutskih preparata (čajevi, tinkture, ekstrakti, sirupi i dr.) koji su indikovani kod anemije, reumatizma, poremećaja metabolizma, u lečenju dijabetesa, kamena u bešici, kod spoljašnjih i unutrašnjih krvarenja, kao sredstvo za jačanje. Plod koprive sadrži proteine, sluzi, masno ulje (bogat linolnom kiselinom), tokoferol i drugo. Upotrebljava se kao fitostimulans, odnosno, kao roborans i tonik. Pošto su bogati gvožđem, listovi koprive se koriste u lečenju anemije, kao i u popravljanju opšteg stanja organizma. Fitopreparati na bazi korena koprive primenjuju se kod benigne hiperplazije prostate, a dejstvo se pripisuje prisutnom β -sitosterolu (Arsić i saradnici, 2004; Kukrić i saradnici, 2012; Stanojević i saradnici, 2013).

Savremena fitoterapija je prepoznala vrednost tradicionalne upotrebe ove biljke, tako da su danas u upotrebi različiti fitopreparati na bazi koprive. Kao lekovite sirovine koriste se: list ili nadzemni deo (*Urticae folium*, *Urticae herba*), koren (*Urticae radix*) i plod, tj. takozvano seme (*Urticae fructus*, *Urticae semen*) (Arsić i saradnici, 2004). U tradicionalnoj medicini na Balkanu listovi se koriste u lečenju dijareje, vaginalnih tegoba, kao i problema sa unutrašnjim ili spoljnim krvarenjem (Tucakov, 1997).

Kopriva iz zemljišta na kome raste preuzima izvesne količine biometala u formi hidroksida, hlorida, karbonata ili u vidu hidratnih kompleksa, u zavisnosti od njihove koncentracije i biodostupnosti (Petrović i saradnici, 2015). Sadržaj biometala je u direktnoj vezi sa geohemijskim karakteristikama tla na kome je biljka rasla. Biodostupnost metala zavisi od samog oblika u kome se pojavljuju u zemljištu, odnosno od njihovog načina vezivanja za konstituente zemljišta. Biljka apsorbuje metale iz zemljišta preko korena, ali i preko listova, kada dolazi do kontakta sa metalima putem atmosferskih padavina, prašine iz vazduha, kao i zbog upotrebe različitih sredstava za zaštitu biljaka i veštačkih đubriva (Pytlakowska i saradnici, 2012).

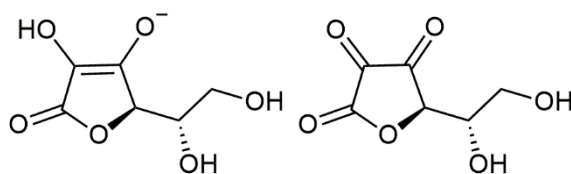
Pored biometala kopriva ima tendenciju akumulacije i toksičnih metala iz zemljišta. Olovo i kadmijum su po svojim fizičkim karakteristikama (naelektrisanje, radijus jona i dr.) slični biometalima, i kao takvi mogu ih zameniti u nekim biomolekulima (Ražić i saradnici, 2005). Retko su prisutni u koncentracijama koje mogu dovesti do zdravstvenih problema prilikom upotrebe koprive u ishrani, ali ipak treba pratiti njihovu koncentraciju (Başgel i Erdemoğlu, 2005; Ražić i saradnici, 2005; Dimitrijević, 2008; Nica i saradnici, 2012).

2.2. Sadržaj askorbinske kiseline, biometala i teških metala u biljnoj vrsti (*U. dioica*)

2.2.1. L-askorbinska kiselina (vitamin C)

Vitamini su jako važni za normalno funkcionisanje organizma, ali većinu ljudski organizam ne može proizvesti sam, pa se moraju uneti ishranom. Vitamin C (L-askorbinska kiselina) otkriven je 1923. godine za šta je mađarski biohemičar Szent-Györgyi dobio Nobelovu nagradu (Bhoot i saradnici, 2023). Vitamin C je jedan od najvažnijih mikronutrijenata iz hrane, rastvoran je u vodi i u određenim okolnostima može se ponašati kao koenzim ili redukcionni agens, odnosno antioksidans. Predstavlja jedan od najjeftinijih lekova za prevenciju raznih bolesti, čak i kancera, autoimunih bolesti, kao i raznih vrsta trovanja (Subroto i saradnici, 2021).

Postoje dva oblika askorbinske kiseline, oksidovani (dehidroaskorbinska kiselina) i redukovani (askorbat) (Slika 2). Lako se oksiduje kiseonikom, alkalijama i na visokim temperaturama (Lykkesfeldt i Tveden-Nyborg, 2019; Bhoot i saradnici, 2023).



Slika 2. Redukovani i oksidovani oblik askorbinske kiseline

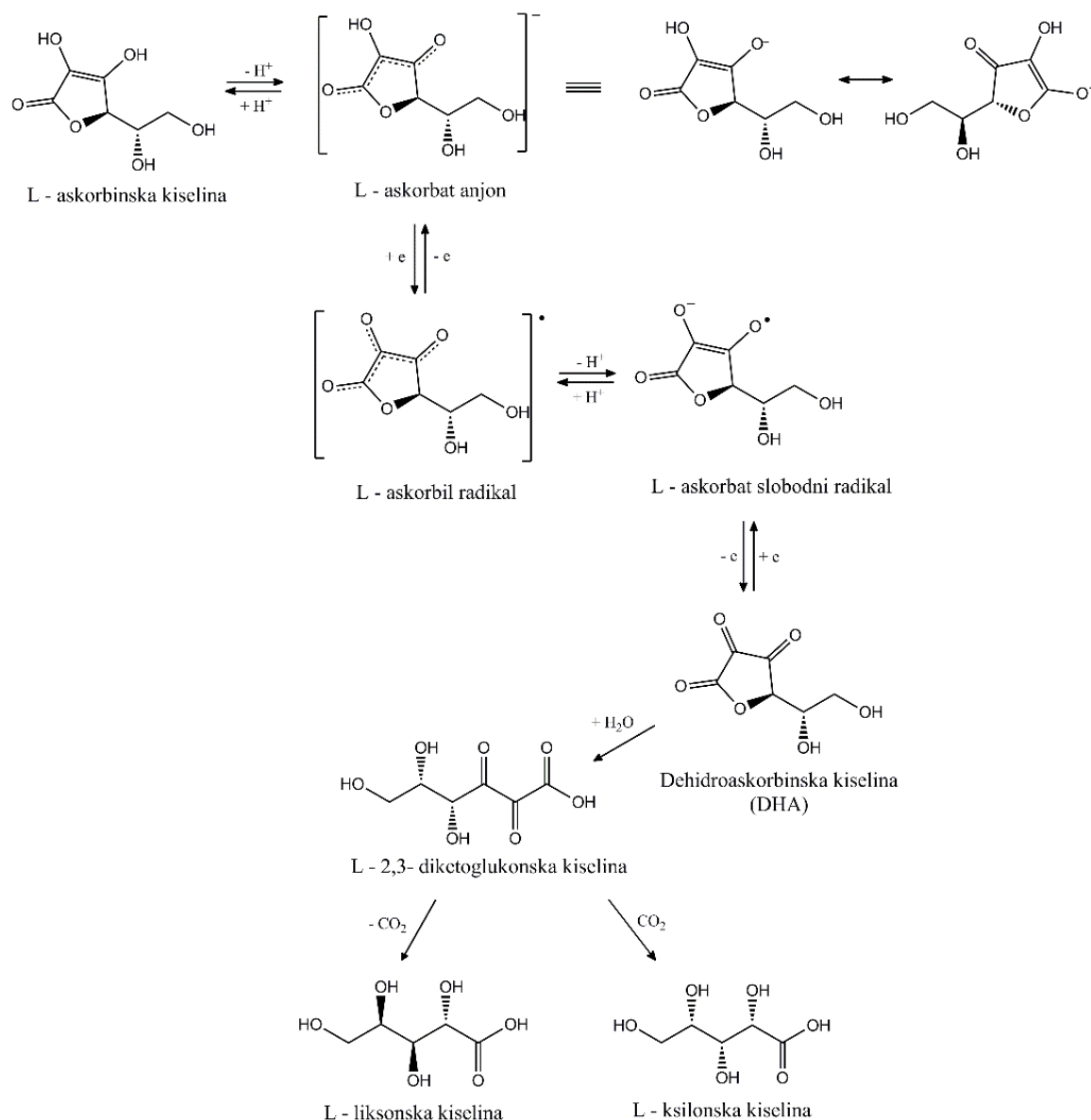
Askorbinska kiselina je neophodna u sintezi i metabolizmu vitamina B9 (folata) i tirozina. Hidroksilacija prolina i glicina se, takođe, odvija uz njegovu pomoć. Olakšava metabolizam katehol amina, karnitina i lizina. Takođe, pomaže u smanjenju nivoa holesterola. Kao antioksidans ima zadatak u odbrani organizma od negativnih efekata toksina i slobodnih radikala (Bhoot i saradnici, 2023).

Većina biljaka sintetise vitamin C iz glukoze ili galaktoze. Ljudi i drugi primati, kao i leteći sisari, neke vrste riba i ptice nemaju ovu sposobnost zbog nedostatka odgovarajućeg enzima (glukonolakton oksidaza). Evolutivno prilagođavanje razvilo je mehanizme bolje apsorpcije i neke mehanizme recikliranja i ponovnog uzimanja kod vrsta koje ga ne mogu sintetisati samostalno (Lykkesfeldt i Tveden-Nyborg, 2019; Bhoot i saradnici, 2023).

Zahvaljujući svojoj enediolnoj strukturi, koja omogućava rezonantnu stabilizaciju oksidovanog oblika, askorbinska kiselina predstavlja efikasan donor elektrona u brojnim biološkim reakcijama. Tokom neutralizacije slobodnih radikala ili delovanja u ulozi kofaktora,

askorbinska kiselina se oksiduje u relativno stabilan askorbil radikal, pri čemu se dva askorbil radikala mogu pri fiziološkom pH disproporcionisati u jedan molekul askorbinske kiseline i jedan molekul dehidroaskorbinske kiseline (DHA). Dehidroaskorbinska kiselina se u većini ćelijskih tipova efikasno i brzo intracelularno redukuje nazad u askorbinsku kiselinu, čime se održava stabilan intracelularni bazen vitamina C i njegov antioksidativni kapacitet.

Farmakokinetiku vitamina C kod ljudi karakteriše stroga regulacija apsorpcije, distribucije i eliminacije. Intestinalna apsorpcija redukovanog oblika vitamina C odvija se primarno putem natrijum-zavisnog transportera (*sodium-dependent vitC transporter* (SVCT) *family*) SVCT1, dok je distribucija u tkiva omogućena transportom preko SVCT2, koji obezbeđuje visoke intracelularne koncentracije askorbata čak i pri niskim nivoima u plazmi. Kada redukcija DHA nije moguća, dolazi do hidrolize do 2,3-diketogulonske kiseline, koja dalje podleže dekarboksilaciji i fragmentaciji, pri čemu nastaju L-ksilonska i L-liksonska kiselina. Kod ljudi se ovi metaboliti javljaju isključivo kao prolazni, krajnji produkti razgradnje vitamina C, bez značajne metaboličke uloge, za razliku od biljaka i mikroorganizama. Smatra se da se oni u ograničenoj meri mogu dalje razgraditi ili se eliminišu putem bubrega, dok je bubrežna reapsorpcija askorbinske kiseline ključni mehanizam održavanja homeostaze vitamina C i osnova njegove nelinearne farmakokinetike pri visokim unosima (Slika 3) (Linster i Van Schaftingen, 2007; Lykkesfeldt i Tveden-Nyborg, 2019; Smirnoff, 2019).



Slika 3. Apsorpcija, distribucija, metabolizam i eliminacija vitamina C iz organizma

Vitamin C kod ljudi povećava apsorpciju gvožđa tako što redukuje Fe^{3+} u Fe^{2+} i gradi rastvorne komplekse u kiseloj sredini, koji ostaju stabilni i pri alkalnijem pH u dvanaestopalačnom crevu. Takođe, ovo povećanje apsorpcije vrši se i tako što se stimuliše sinteza feritina, inhibira razgradnja lizozomskog feritina, a smanjuje se i gubitak gvožđa na ćelijskom nivou. Vitamin C, takođe, inhibira negativan uticaj koji čajevi ili kalcijum-fosfatni kompleksi mogu imati na apsorpciju gvožđa. Uticaj askorbinske kiseline na apsorpciju nehem gvožđa (gvožđe koje potiče iz biljne hrane, teže dostupno) direktno je proporcionalan količini prisutne kiseline. Paralelno sa apsorpcijom nehem gvožđa povećava se i apsorpcija neorganskog, rastvornog gvožđa, dok je uticaj na nerastvorna jedinjenja gvožđa (trovalentni gvožđe oksid i hidroksid) mnogo manji (Lynch i Cook, 1980; Lane i Richardson, 2014).

Vitamin C mora biti u takvom obliku u hrani da ima visoku biodostupnost, jer u suprotnom, bez obzira na njegovo visoko prisustvo, ljudski organizam neće moći da ga preuzme i iskoristi. Vrsta hrane sa kojom se vitamin C unosi, kao i stanje digestivnog trakta u trenutku unošenja, utiču na stepen iskorišćenja (Subroto i saradnici, 2021).

Najkritičniji faktor koji utiče na stabilnost vitamina C je temperatura, pa je pasterizacija i obrada hrane na visokim temperaturama pogubna za njegovo očuvanje. Vreme čuvanja namirnica ili preparata pre unošenja u organizam takođe utiče na stabilnost vitamina C, jer tokom skladištenja dolazi do njegovog postepenog razlaganja, pri čemu se dnevno gubi oko 2 % sadržaja. Prisustvo kiseonika u proizvodnom procesu je jedan od najvećih problema u industriji citrusa, jer lako oksiduje vitamine, čime ih uništava, pa tako 1 cm³ vazduha uništava 3,3 mg vitamina C. Postupak deaeracije i anaerobnog čuvanja (zapečaćene ambalaže gde kiseonik ne može da prodre u unutrašnjost) su načini da se ovakav proces izbegne ili bar smanji. Reakcija sa kiseonikom je katalizovana katjonima, pre svega jonima gvožđa i bakra, pa je i uklanjanje viška slobodnih jona, naročito sa površine namirnica ili iz procesnog okruženja, od ključne važnosti za očuvanje vitamina C u namirnicama ili preparatima (Roig i saradnici, 1995).

Preporučena dnevna doza vitamina C je 60 mg i ova količina je dovoljna za prevenciju deficita vitamina C. Interesantan podatak je da bi uzimanje 60 mg dnevno moglo da spreči pojavu bolesti skorbut 30-45 dana kada bi unos vitamina potpuno izostao (Levine i saradnici, 1996; Naidu, 2003; Thomas i saradnici, 2013).

Preporučene dnevne potrebe kod dece i odraslih variraju u zavisnosti od životnog doba, pola, ali i raznih drugih faktora i predstavljene su u tabeli 1 (Bhoot i saradnici, 2023).

Tabela 1. Preporučene dnevne potrebe za vitaminom C za različite starosne grupe

Starosna grupa	Muški pol	Ženski pol	Trudnica	Dojilja
0-6 meseci	40 mg	50 mg	/	/
7-12 meseci	50 mg		/	/
1-3 godine	15 mg		/	/
4-8 godina	25 mg		/	/
9-13 godina	45 mg		/	/
14-18 godina	75 mg	65 mg	80 mg	115 mg
Više od 19 godina	90 mg	75 mg	85 mg	120 mg

Neka istraživanja su, ipak, pokazala da treba uneti više ovog vitamina da bi se osiguralo da su svi sistemi u telu kojima je potreban adekvatno zasićeni. Tako se došlo do doze od 200

mg, koja zadovoljava sve navedene kriterijume, dok unošenje preko 400 mg nema nikakvog efekta na dalje povećanje saturacije. Bezbedne doze su do 1000 mg dnevno. Unošenje vitamina C u dozama iznad gornje dozvoljene granice ne može dovesti do hipervitaminoze zbog njegove rastvorljivosti u vodi i efikasnog izlučivanja, ali može da dovede do gastrointestinalnih smetnji (dijareja i abdominalni grčevi). Dugotrajni visok unos može povećati urinarno izlučivanje oksalata i time povećati rizik od formiranja kalcijum-oksalatnih kalkulusa (kamena u bubregu). Takođe, visoke doze askorbinske kiseline mogu interferirati sa laboratorijskim dijagnostičkim testovima (npr. glukoza u krvi, kreatinin), kao i uticati na metabolizam gvožđa (povećavajući njegovu apsorpciju i potencijalno pogoršavajući stanje kod osoba sa hemohromatozom) (Levine i saradnici, 1996; Naidu, 2003; Thomas i saradnici, 2013).

2.2.2. Biometali

Osnovna, najgrublja podela biološki važnih elemenata je na:

- glavne (biogene) elemente (H, C, N, O, P, S),
- makroelemente i jone (Na, K, Ca, Mg),
- mikroelemente (elemente u tragovima – *trace elements*) (Zn, Cu, Fe),
- ultramikroelemente (*ultra trace elements*) (F, I, Se, Si, B, Mn, Mo, Co, Cr, V, Ni).

Mangan, kobalt i molibden se u literaturi različito svrstavaju u mikro ili ultramikroelemente zato što neki autori polaze od dokazane esencijalne i biohemijske funkcije i svrstavaju ih u mikro, a neki od toga da su izuzetno male dnevne potrebe za njima kao i zastupljenost u tkivima i svrstavaju ih u ultramikroelemente (Mertz, 1981, 1984; Nielsen, 1998; Fraústo da Silva i Williams, 2001; Soetan i saradnici, 2010; Krstić, 2013; Nelson i Cox, 2017).

Glavni i makroelementi čine oko 99,6 % ukupnog mineralnog sastava organizma čoveka, dok mikroelementi i ultramikroelementi zajedno čine svega 0,4 %. Dnevna potreba za makroelementima određena je u gramima, za mikroelemente ta potreba izražena u miligramima ili pak mikrogramima, dok se sadržaj ultramikroelemenata meri u tragovima (Vučetić i saradnici, 1998; Crichton, 2008; Krstić, 2013).

Šest biogenih elemenata, ugljenik, vodonik, azot, kiseonik, fosfor i sumpor, predstavljaju temelj građe i funkcionisanja biosistema, jer ulaze u sastav proteina i nukleinskih kiselina i čine osnovu života na Zemlji. Dvanaest drugih elemenata imaju veoma bitnu ulogu za životnu aktivnost organizma. U tu grupu se ubrajaju samo 2 nemetala (hlor i jod) i čak 10 metala (Na, K, Mg, Ca, Fe, Co, Cu, Zn, Mn i Mo) (Jacimirskij, 1980; Crichton, 2008; Krstić, 2013).

Ljudska aktivnost utiče na biogeochemijsko kruženje metala u prirodi povećavajući im biodostupnost. Pod metalnim elementima podrazumevaju se hemijski elementi koji u čistom obliku pokazuju fizičke i hemijske osobine metala - dobra električna i toplotna provodljivost, kao i velika sklonost ka građenju hemijskih jedinjenja sa baznim osobinama. Metali čine preko 90 od 118 do danas poznatih elemenata u Periodnom sistemu elemenata (Jacimirskij, 1980; Krstić, 2013; Ghosh i saradnici, 2016).

Svaki metal koji poseduje biološku funkciju može se smatrati biometalom, pa se u tu grupu svrstavaju natrijum, kalijum, magnezijum, gvožđe, kobalt, bakar, cink, molibden, mangan i kalcijum (Jacimirskij, 1980; Krstić, 2013). Takvi metali nalaze široku primenu u lečenju raznih bolesti, ali i prevenciji istih kroz konzumaciju raznih suplemenata ili lekova (Ghosh i saradnici, 2016). Pojedini autori proširuju spisak bioelemenata i uključuju vanadijum, hrom i nikel (Jacimirskij, 1980).

U organizmu se biometali nalaze kao neorganska jedinjenja, joni ili u obliku neorganskih komponenti u sastavu organskih biomolekula. Njihov sadržaj u organizmu se mora održavati u određenim granicama, jer i nedostatak i višak biometala izaziva zdravstvene probleme. Ukoliko dođe do poremećaja, neophodno je pristupiti lečenju, kako bi se narušeni balans vratio u normalu (Jacimirskij, 1980; Ghosh i saradnici, 2016).

Neki biometali poput gvožđa i magnezijuma su neizostavan deo određenih biomolekula i daju stabilnost trodimenzionalnoj strukturi istih, dok su drugi (bakar, cink, kobalt, mangan) kofaktori odgovarajućih enzima i utiču na njihovu aktivnost i biološki potencijal. Natrijum i kalijum imaju funkciju u razmeni jona kroz ćelijske membrane. Bez kalcijuma bi pojedini biohemijski procesi (kontrakcija mišića, sekrecija hormona, deoba ćelija, metabolizam glikogena i dr.) u organizmu bili nemogući. Gvožđe, bakar, hrom, vanadijum i kobalt imaju više stabilnih oksidacionih stanja u fiziološkim uslovima, pa zato učestvuju u redoks reakcijama (Ghosh i saradnici, 2016).

U organizmu čoveka prosečne telesne mase od 70 kg se, osim biogenih, u većim količinama nalazi šest elemenata, i to: kalcijum (oko 1000-1200 g), kalijum (oko 250 g), natrijum (oko 70 g), magnezijum (oko 42 g), gvožđe (oko 5 g) i cink (oko 3 g). Ostala četiri esencijalna biometala nalaze se u količini manjoj od 1 g (količina bakra iznosi približno 0,25 g, a ostalih elemenata je manja od 0,15 g). Većina biometala nalazi se u IV periodu, dok se samo natrijum i magnezijum nalaze u III, a molibden u V periodu Periodnog sistema elemenata (Jacimirskij, 1980; Krstić, 2013).

2.2.2.1. Makroelementi značajni za normalno funkcionisanje organizma

2.2.2.1.1. Natrijum i kalijum (Na i K)

Natrijum se u Zemljinoj kori najviše javlja u obliku različitih alumosilikata i minerala halita (NaCl), čilske šalitre (NaNO₃), kriolita (Na₃AlF₆) i boraksa (Na₂B₄O₇ × 10H₂O). Slana zemljišta, bogata pre svega jonima Na⁺ i Cl⁻, zauzimaju 3,1 % ukupnog zemljišta na planeti.

Kalijuma u Zemljinoj kori ima čak oko 2,1 %. Skoro 18 % Zemljine kore čine minerali iz grupe feldspata, u kojima je kalijum bitan sastojak, a koji su sastavni deo različitih magmatskih stena. Najpoznatiji feldspat je ortoklas ((K,Na)AlSi₃O₈). Najčešći minerali kalijuma su silvin (KCl), leucit (KAlSi₂O₆) i muskovit (KAl₃Si₃O₁₀(OH,F)₂). Kalijum ulazi u sastav i različitih složenih sulfata i fosfata, koji se javljaju kao posebne mineralne vrste (Nikolić i Đorđević, 2009; Wu, 2018).

Prilikom raspada magmatskih stena usled alteracije stenskog materijala, veliki deo kalijuma se gubi izluživanjem, ali, kako se voda koja sadrži ovaj metal kreće ka moru, najveći deo kalijuma postaje deo minerala koji formiraju sedimentne stene. Natrijum je u litosferi prisutan u približno istoj koncentraciji kao kalijum, ali, kada jednom dospe u rastvor usled raspadanja stena, najveći deo i ostaje u rastvoru (Rich, 1968).

Vrsta vezivanja unutar kristalne strukture, veličina i uređenost kristala određuju brzinu oslobađanja kalijuma. Većina K⁺ jona koji je dostupan biljkama nalazi se u obliku lako izmenljivih katjona na površini glinenih minerala. Kada se uklanja sa površine glinenih minerala on se nadoknađuje različitom brzinom u zavisnosti od prisutne količine i tipa minerala prisutnog u zemljištu. Kalijum je jedini monovalentni katjon esencijalan za više biljake. Njegova uloga ogleda se u aktivaciji enzima, regulaciji naelektrisanja i osmotskog pritiska. Oko 90 % kalijuma nalazi se u vakuolama i služi za regulaciju osmotskog pritiska. Nespecifične funkcije kalijuma, poput regulacije osmotskog pritiska, mogu u ograničenoj meri biti zamenjene natrijumom kod pojedinih biljnih vrsta i u specifičnim uslovima. (Rich, 1968; Wakeel i saradnici, 2011).

Natrijum nije esencijalni element za biljke. Njegove rastvorljive soli obezbeđuju lako dostupne Na⁺ jone, koji učestvuju u regulaciji osmotskog pritiska tokom usvajanja vode iz zemljišta. Usled sličnosti jonskih prečnika katjona Na⁺ i K⁺ javlja se mogućnost akumuliranja katjona Na⁺ u citosolu (citoplazmatskoj matrici), što dovodi do deficita katjona K⁺ i narušavanja rada više od 50 enzima u biljkama. Niske do umerene koncentracije natrijuma mogu biti korisne, ali je preveliki salinitet zemljišta toksičan za biljku. Korenov sistem mora eliminisati skoro sve Na⁺ i Cl⁻ jone prilikom apsorpcije vode. Samo 2-3 % ovih jona preuzetih

iz zemljišta dospeva do biljke. Koncentracija natrijuma u citosolu koja je toksična za biljku je i dalje predmet brojnih diskusija, pa tako neki autori predlažu da je taj nivo 30 mmol dm^{-3} a neki da je između 50 i 200 mmol dm^{-3} (Tester i Davenport, 2003; Kronzucker i Britto, 2011; Munns i saradnici, 2019). Negativan uticaj ogleda se kroz smanjenje rasta, brzine klijanja, prinosa, samog izgleda listova, kao i sadržaja hlorofila u njima (Wu, 2018).

Natrijum i kalijum su vrlo važni u očuvanju ljudskog zdravlja. Imaju ulogu u održanju osmotskog pritiska krvi, kao i u polarizaciji različitih biomembrana. Esencijalni su u prenošenju nervnog, ali i srčanog impulsa u organizmu. Imaju nezamenljivu ulogu u normalnom funkcionisanju mozga.

Ukupno u organizmu odraslog čoveka (prosečne mase 70 kg) ima oko 100 g natrijuma i oko 150 g kalijuma (Ghost i saradnici, 2016).

Oko trećine ukupnog Na u organizmu nalazi se u kostima, dok se preostali deo većinom nalazi u ekstracelularnoj tečnosti organizma (koncentracija u ekstracelularnoj tečnosti $135\text{-}145 \text{ mmol dm}^{-3}$, u intracelularnoj oko 10 mmol dm^{-3}). Glavni je katjon ekstracelularne tečnosti i kao takav doprinosi održanju osmotskog pritiska ovih sistema (poput krvne plazme). Deo je fosfatnog i bikarbonatnog puferskog sistema i time doprinosi kiselinsko-baznoj ravnoteži. Natrijum-hlorid je izvor hlorida neophodnih za stvaranje želudačnog soka (Nikolić i Đorđević, 2009; Strazzullo i Leclercq, 2014; Ghost i saradnici, 2016).

Kalijum je intracelularni jon i $90\text{-}95 \%$ ukupno prisutnog elementa se nalazi u mišićima i ćelijama kostiju. U intracelularnoj tečnosti prisutan je u koncentraciji oko 150 mmol dm^{-3} , dok ga u ekstracelularnoj ima svega $3,5\text{-}5,5 \text{ mmol dm}^{-3}$. Njegovu koncentraciju određuje aktivnost enzima natrijum-kalijum adenozintrifosfataze (natrijum-kalijum ATP-aze). Utiče na aktivnost svih mišića, pa i srčanog. Određuje potencijal mirovanja i doprinosi neuromišićnoj razdražljivosti. Ulazi u sastav fosfatnog puferskog sistema. Aktivator je enzima, igra važnu ulogu u biosintezi proteina, kao i u pretvaranju šećera iz krvi u glikogen (Nikolić i Đorđević, 2009; Ghost i saradnici, 2016; McLean i Wang, 2021).

Natrijum se u ljudski organizam unosi najviše preko kuhinjske soli. Dnevne potrebe su $5\text{-}15 \text{ g}$ (kod odojčeta 25 mg kg^{-1} telesne mase). Kalijuma ima u velikom broju namirnica i lako ga je uneti ishranom. Dobri izvori ovog biometala su voće (banana, grožde, trešnja, šljiva, kruška i dr.), povrće (krompir, paradajz, cvekla, zeleni luk, brokoli i dr.), govedina, mleko i čokolada. Preporuke Svetske zdravstvene organizacije su da dnevni unos kalijuma bude iznad $3,5 \text{ g}$ za odrasle, dok se unos za decu mora prilagoditi njihovom uzrastu, polu i dnevnim aktivnostima (Nikolić i Đorđević, 2009; McLean i Wang, 2021).

Nedostatak natrijuma može se javiti usled prekomernog znojenja, dijareje i hronične

upale bubrega i dovodi do pada krvnog pritiska, malaksalosti, grčeva mišića nogu i ruku, a mogu se javiti čak i psihički poremećaji. Prekomerna upotreba kuhinjske soli, odnosno unošenja prevelikih količina natrijuma u organizam, dovodi do povećanja krvnog pritiska.

Nedostatak kalijuma može se javiti zbog povećanog unosa natrijuma, ali i zbog obilnog znojenja, dijareje, povraćanja, hirurških intervencija, zapaljenskih procesa, dijabetesa, poremećenog rada nadbubrežnih žlezda, alkoholizma i anoreksije. Posledica hipokalijemije je opšta slabost organizma, gubljenje apetita, kao i bolovi u stomaku, poremećen rad srca, paraliza, spazam mišića, visok krvni pritisak, pojačana žeđ i konfuzija, a u najtežim slučajevima može da dođe i do kome (Jacimirskij, 1980; Nikolić i Đorđević, 2009).

2.2.2.1.2. Kalcijum (Ca)

Zemljišta bogata zemnoalkalnim metalima potiču od primarnih silikatnih minerala (feldspati, liskuni i dr.) i sekundarnih minerala gline (hidroliskuni i montmorionit) u čijoj su kristalnoj rešetki kalcijum i magnezijum sastavni delovi. Kalcijum i magnezijum su prisutniji u baznim, nego u kiselim magmatskim stenama, pa ih tako, na primer, ima više u dijabazi nego u granitu. Najpoznatiji sedimenti kalcijuma i magnezijuma su (kalcit – CaCO_3 i dolomit – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Kalcijumove soli preovladavaju u zemljištu i to dobrim delom u obliku zemljišnog rastvora (Jakovljević i Pantović, 1991).

Kalcijum se u prirodi uglavnom sreće u obliku karbonata (CaCO_3), sulfata (CaSO_4), fosfata ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) i silikata. U Zemljinoj kori prisutan je oko 3,5 %. Kalcijum-karbonat se najčešće javlja kao mineral kalcit, a može se pojaviti i kao aragonit. Krečnjački sedimenti se razlikuju po stepenu iskristalisanosti, koja im daje različitu čvrstinu (od tufa do mermera). Njihovo poreklo je različito. Nastaju ili taloženjem iz koncentrovanih rastvora, kada se dobijaju hemijski sedimenti, ili taloženjem u vodenim bazenima (sa skeletima izumrlih organizama), kada se dobijaju organogeni sedimenti. Postoje i glinoviti sedimenti kroz koje se prožima CaCO_3 (npr. les). Zemljišta nastala na karbonatnim podlogama su, po pravilu, bogata kalcijumom i pokazuju pozitivna agronomska svojstva. Kiselim zemljištima se često dodaje kalcijum u formi kreča da bi se neutralisalo, ali istovremeno u njima ima funkciju flokulatora u formiranju granula zemljišta. Izuzev u slučajevima kada je prisutan u znatnim količinama kao slobodni CaCO_3 ili $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ više od polovine kalcijuma iz zemljišta ulazi u katjonski kapacitet izmene (*cation exchange capacity*) što predstavlja glavni rezervoar za skladištenje kalcijuma dostupnog biljkama. Zalihe kalcijuma dostupnog biljkama se dopunjuju raspadanjem minerala u kiseloj sredini, kao i u reakcijama sa organskom materijom u zemljištu (McLean, 1975; Jakovljević i Pantović, 1991; Milojković i saradnici, 2014).

Kalcijum je esencijalan nutrijent biljaka. Ima strukturnu ulogu u ćelijskom zidu i membranama biljaka kao kontrajon neorganskim i organskim anjonima iz vakuola, ali i kao intracelularni prenosilac signala u citosolu. Biljke ga preuzimaju iz zemljišta preko korenovog sistema i transportuju do izdanaka preko transportnog tkiva ksilema. Kalcijum ulazi u ćelije biljaka preko Ca^{2+} -propustnih jonskih kanala njihovih membrana plazme. Pošto je visoka koncentracija Ca^{2+} citotoksična, submikromolarna koncentracija se čuva u nestimulisanim ćelijama od strane Ca^{2+} -ATPaze ili $\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}$ antiportera (membranski protein koji je deo sekundarnog aktivnog transporta). Ovi enzimi transportuju kalcijum ili do vakuola ili do endoplazmatičnog retikuluma. Više biljke generalno imaju veću potrebu za kalcijumom i ona se kreće u rasponu 1-50 mg Ca po gramu suve mase. Ove vrednosti su približno istog reda veličine kao i potrebe za kalijumom. S obzirom da je koncentracija kalcijuma u zemljišnom rastvoru više od 10 puta veća od potreba biljaka za ovim elementom, mehanizam preuzimanja od strane korenovog sistema je mnogo manje efikasan nego za kalijum. Voće i mlado lišće su delovi biljaka koji imaju prirodno niski sadržaj kalcijuma. Glavni faktori koji utiču na njegovu distribuciju su vlažnost, pritisak u korenovom sistemu i fitohormonska aktivnost same biljke (Kirkby i Pilbeam, 1984; White i Broadley, 2003).

Ljudski organizam sadrži oko 1 kg kalcijuma od koga je čak 99 % deponovano u kostima u obliku hidroksiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Preostali deo, nalazi se u telesnim tečnostima i mekim tkivima (oko 38 % vezan za proteine, 55 % u jonizovanom obliku u telesnim tečnostima i 6-12 % u nejonizovanom obliku u serumu). Neophodan je za koagulaciju krvi, kao i za jačanje skeleta i održavanje normalne funkcije istog. Takođe, kofaktor je u raznim enzimima, poput adenil ciklaze, ciklično nukleotidne fosfodiesteraze, nitrit oksidne sintetaze i Ca^{2+} /kalmodulin-zavisne protein kinaze II. Ima funkciju signalnog molekula pri kontrakciji mišića i prenošenju nervnog impulsa, kao i prilikom transkripcije gena. Neophodan je u sintezi enzima neophodnih za proces varenja. Održava ćelijski i subćelijski membranski potencijal.

Koncentracija kalcijuma u krvi i ekstracelularnim tečnostima je 1-2 mmol dm^{-3} . U stanju mirovanja koncentracija u intracelularnim tečnostima je 100 nmol dm^{-3} ili čak i niža od toga, dok se ona prilikom aktivacije podiže na oko 100 $\mu\text{mol dm}^{-3}$. Pored normalnih bioloških procesa neophodnim organizmu, signal za aktivaciju mogu dati i neke bakterije i virusi i koristiti ga za svoju replikaciju ili druge biološke funkcije (Vučetić i saradnici, 1998; Milojković i saradnici, 2014; Ghosh i saradnici, 2016; Pu i saradnici, 2016).

Kalcijum smanjuje apsorpciju gvožđa u organizmu, kako iz hema, tako i iz helatnih kompleksa, time što smanjuje transport gvožđa kroz ćelije sluzokože creva. Zbog toga se

ishrana mora planirati tako da se hrana bogata kalcijumom unosi u kombinaciji sa obrocima siromašnim gvožđem (Gleerup i saradnici, 1995; House, 1999).

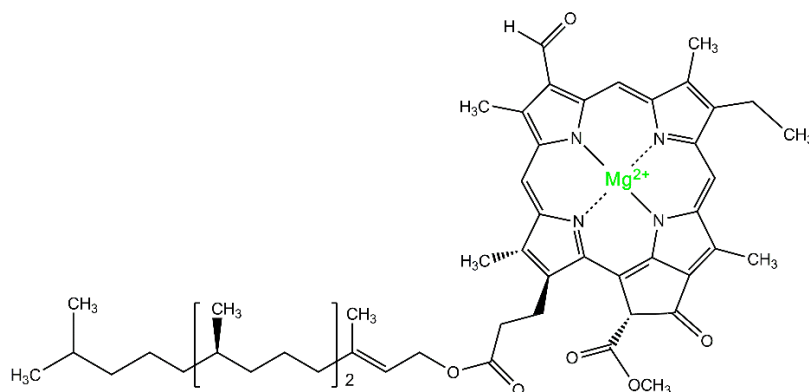
Prirodni izvori kalcijuma u ljudskoj ishrani, pored najpoznatijih kao što su mleko i mlečni proizvodi, su i badem, semenke, soja, kakao, kao i lisnato zeleno povrće. Ima ga i u semenu susama i morskoj ribi. Ipak, najveći izvor kalcijuma su odgovarajući suplementi (kalcijumove soli) (Vučetić i saradnici, 1998; Milojković i saradnici, 2014).

Poremećaji u metabolizmu kalcijuma dovode do poremećaja u mineralizaciji koštanog tkiva (kostiju i zuba), smanjenje koagulacije krvi, pojačane razdražljivosti i različitih oblika hiperkalcijemije, odnosno, hipokalcijemije (Vučetić i saradnici, 1998; Milojković i saradnici, 2014). Takođe, nedostatak kalcijuma može dovesti i do neurodegenerativnih promena (Vučetić i saradnici, 1998; Milojković i saradnici, 2014; Ghosh i saradnici, 2016).

2.2.2.1.3. Magnezijum (Mg)

Magnezijum se lako izlučuje iz svih minerala bogatih ovim elementom. Zemljišta nastala iz granita, peščara i većine škriljaca imaju relativno malo ukupnog magnezijuma. Za razliku od njih, zemljišta nastala iz morskih magmatskih stena sadrže znatne količine. Takođe, relativno visok sadržaj magnezijuma pokazuju zemljišta nastala iz serpentinskog materijala, ili iz onog koji je bogat dolomitom ili magnezitom (MgCO_3). Količina izmenljivog magnezijuma vezuje se za prisutne minerale gline. Nizak sadržaj magnezijuma imaju zemljišta bogata kaolinitom, pošto je on podložan sporij alteraciji tokom pedogenetskih procesa, dok ona koja sadrže hlorit (opšte formule $(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), varmukolit ($(\text{Mg,Fe}^{2+},\text{Al})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10} \times 4\text{H}_2\text{O}$) i montmorilonit ($(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \times n\text{H}_2\text{O}$) pokazuju suprotna svojstva (Mayland i Wilkinson, 1989).

Magnezijum je u biljkama uključen u brojne biohemijske i fiziološke procese, esencijalni je element za njihov rast i razvoj i igra ključnu ulogu u mehanizmu zaštite od abiotičkog stresa (niska ili visoka temperatura, nedostatak ili višak vode i dr.). Najpoznatija uloga magnezijuma je to što je on centralni metalni jon u molekulu hlorofila (Slika 4) i kao takav igra ključnu ulogu u fiksaciji ugljenik (IV)-oksida iz vazduha tokom procesa fotosinteze.



Slika 4. Magnezijum u molekulu hlorofila

Između 20 i 35 % ukupnog magnezijuma nalazi se u hloroplastima. Ostatak se nalazi u jonskom obliku u okviru ćelijske citoplazme i vakuola, gde je kofaktor u preko 300 enzima i ima funkciju u regulaciji ćelijske pH i balansa jona, kao i stabilizaciji ćelijskih membrana i ribozoma. Nedostatak magnezijuma može se lako uočiti i na starijem lišću. Čak i mali deficit utiče na formiranje biomase i osetljivost biljaka na stres iz okoline (Senbayram i saradnici, 2015).

Magnezijum je po zastupljenosti u ljudskom organizmu četvrti katjon, odmah iza kalcijuma, kalijuma i natrijuma. Organizam odraslog čoveka od 70 kg sadrži 20-24 g magnezijuma. Oko 60 % prisutnog magnezijuma ulazi u sastav kostiju, od koga je 1/3 u izmenljivoj formi, i predstavlja rezervoar ovog elementa u slučajevima visoke potrebe za njim. Skoro 35 % magnezijuma se nalazi u mišićima, mozgu, srcu, bubrezima i jetri, a samo 1 % u krvi (Swaminathan, 2003; Shechter, 2010; Krstić i Nikolić, 2015). Učešće Mg^{2+} u biološkim procesima nije zavisno samo od njegove koncentracije, već i od njegovih fizičko-hemijskih osobina. Inertniji je katjon od Na^+ , K^+ ili Ca^{2+} . Mnoge osobine magnezijuma su slične osobinama kalcijuma, mada je važno naglasiti da se soli magnezijuma lakše rastvaraju u vodi, pa je iz tog razloga magnezijum dostupniji organizmima (Krstić i Nikolić, 2015). Katjoni magnezijuma i kalcijuma su antagonisti u biološkim procesima (Milojković i saradnici, 2014). Magnezijumovi joni se utrkuju sa drugim katjonima sličnih dimenzija i naelektrisanja u organizmu. Važna uloga magnezijuma u živim organizmima je kompleksiranje sa nukleinskim kiselinama (Krstić i Nikolić, 2015). Neophodan je u regulaciji metabolizma neurotransmitera, a kofaktor je i u brojnim važnim enzimima.

Magnezijum doprinosi ravnoteži kalcijuma u organizmu delujući na hormone (paratiroidni hormon i kalcitonin) koji kontrolišu resorpciju i metabolizam kalcijuma (Vučetić i saradnici, 1998; Krstić i Nikolić, 2015).

Zeleno lisnato povrće, orasi, semenke i integralne žitarice, banane i paradajz su odlični izvori magnezijuma. Nedostatak ovog biometala kod ljudi dovodi do grčeva mišića, nesаницe, glavobolje, povišenog krvnog pritiska i poremećaja rada srca (Shechter, 2010; Krstić i Nikolić, 2015).

2.2.2.1.4. Gvožđe (Fe)

Gvožđe je esencijalan element za normalan rast i razvoj svih organizama, kako biljnih tako i životinjskih, iako je njegova biodostupnost ograničena. Kada je prisutan u višku, ima toksičan efekat jer katalizuje stvaranje slobodnih radikala na ćelijskom nivou, pa se njegova homeostaza mora držati u strogo kontrolisanim granicama (Eaton i Qian, 2002; Fraga i Oteiza, 2002; Papanikolaou i Pantopoulos, 2005). Unošenjem viška ovog metala dolazi do oksidativnog stresa kod biljaka, ali su biljke razvile efikasne sisteme minimalizacije štetnih efekata (Rout i Sahoo, 2015). Ulogu u živom svetu gvožđe ostvaruje preko sposobnosti da se lako kompleksira i okružuje najčešće sa šest O-, N-, ili S-donor atoma različitih biomolekula. Postojanost hemijskih vrsta gvožđa (Fe^{3+} , Fe^{2+}) zavisi od promene vrednosti redoks potencijala i kiselosti/baznosti sredine (Nikolić i Krstić, 2011).

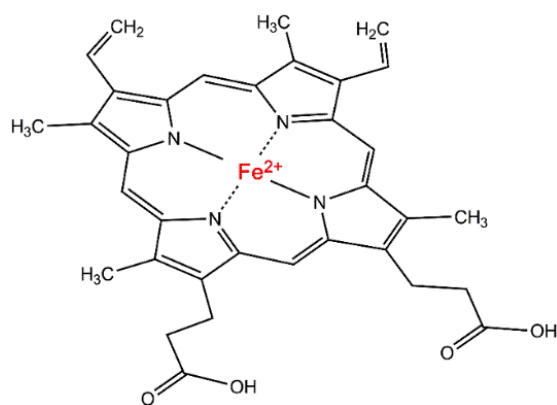
Gvožđe je jedan od glavnih sastojaka litosfere. Prosečan sadržaj u Zemljinoj kori je oko 5 %. Geohemija gvožđa je vrlo kompleksna i određena lakom promenom oksidacionog stanja kao rezultat promene fizičko-hemijskih uslova. Spada u vrlo reaktivne metale (Colombo i saradnici, 2014).

U alkalnim uslovima favorizovan je proces taloženja, dok kiseli i redukcionni uslovi potpomažu mobilnost gvožđa. U mineralima blizu površine Zemljine kore javlja se u oksidacionom stanju +3, dok u dubljim stenama dominira kao Fe^{2+} . U oksidacionom stanju +2 prisutan je u primarnim mineralima (hematit, magnetit i pirit) i nekim filosilikatima (gline), dok je stanje +3 pogodno za važne promene u pedogenetskim procesima u sklopu kojih gvožđe koordiniše sa vodom i hidroksilnim grupama. Gvožđe je relativno zastupljeno u mnogim obrađenim zemljištima sa prosečnim sadržajem 20-40 g kg^{-1} . Getit ($\alpha\text{-FeOOH}$) i hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) su najzastupljeniji minerali dobro dreniranih zemljišta od svih pedogenetskih formi oksihidroksida, odnosno oksida gvožđa. Pri uobičajenim Eh-pH odnosima zemljišta oni su u najstabilnijim formama (najmanje rastvorni). U lošije dreniranim zemljištima mogu se javiti i drugi oksidi u obliku uređenih kristalnih minerala (magnetit, lepidokrokit i dr.), kristalnih minerala manje uređenosti (npr. ferihidrit) i nekristalnih taloga. Lepidokrokit ($\gamma\text{-FeO(OH)}$) i ferihidrit ($\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2 \times n\text{H}_2\text{O}$) dominiraju u zemljištima gde su zastupljeni hladniji klimatski uslovi i kiselim zemljištima. Pirit (FeS_2) i siderit (FeCO_3) se, takođe, mogu naći u

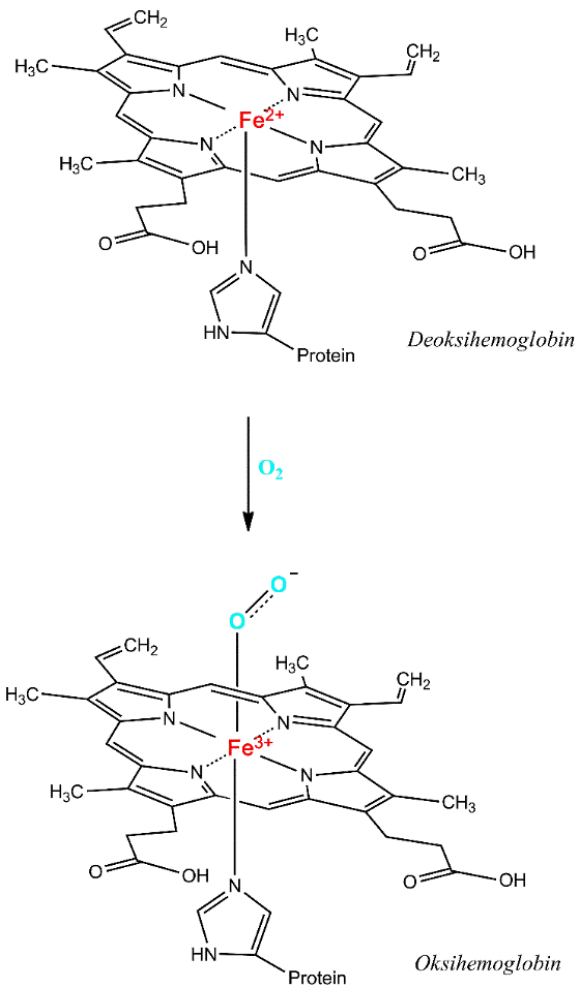
manjim količinama u kiselim zemljištima nastalim u redukcionim uslovima (Carrol, 1958; Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007; Colombo i saradnici, 2014; Chen i saradnici, 2023).

U biljkama, način transportovanja i upotrebljivost gvožđa zavisi od helatne forme u kojoj se nalazi. U biološkim sistemima gvožđe je uglavnom vezano za proteine (Miller i saradnici, 1995; Briat i saradnici, 2007; Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007). Fe-proteini, pre svega transferini, feritini i siderofore, uključeni su u transport, čuvanje i sisteme vezivanja gvožđa (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007). Biljke mogu uticati aktivnostima svog korenovog sistema na mikrobe (brojnost, raznolikost i aktivnost), dostupnost gvožđa, kao i na međusobne interakcije minerala gvožđa i mikroba, kako bi zadovoljile svoje potrebe za ovim esencijalnim mikronutrijentom (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007; Colombo i saradnici, 2014).

Iako je prisutan u zemljištu, biljke ga ne uzimaju u dovoljnim količinama, jer kalcijum karbonat, fosfat i druge soli ograničavaju njegovu dostupnost. U uslovima nedostatka gvožđa, koren biljaka može u zemljište da izlučuje organske kiseline i fitosiderofore (gvožđe-helatne aminokiseline), čime se povećavaju mobilnost i dostupnost gvožđa. Korenov sistem biljaka je sposoban da redukuje Fe^{3+} u Fe^{2+} ako je to potrebno. Pored Fe^{2+} , razne vrste biljaka mogu apsorbovati i Fe^{3+} ili gvožđe u obliku helata. Skoro čitava količina gvožđa u biljkama nalazi se u hloroplastima, dok se manji deo nalazi u citoplazmi i drugim organelama. Nedostatak gvožđa kod biljaka ispoljava se smanjenjem sadržaja hlorofila i pojavom hloroze, pri čemu listovi požute, što dovodi do smanjene fotosinteze neophodne za normalan rast i razvoj biljaka (Miller i saradnici, 1995; Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007; Nikolić i Krstić, 2011; Rout i Sahoo, 2015).



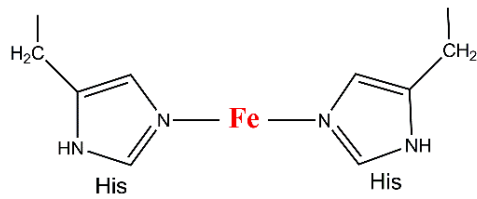
Slika 5. Struktura hema



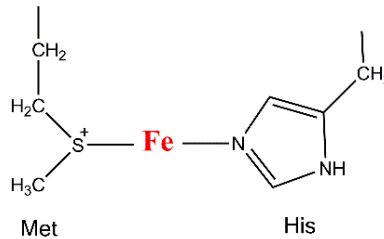
Slika 6. Vezivanje kiseonika za gvožđe u hemu

Gvožđe ulazi u sastav hemoproteina, gvožđe-sumpornih proteina, nehem proteina i ne gvožđe-sumpornih proteina. Kod hemoproteina je jedna ili više proteinskih jedinica vezana za gvožđe u okviru porfirinskog prstena, odnosno hem-grupu (Slike 5 i 6). Najpoznatiji hemoproteini su hemoglobin, mioglobin, citohromi i neki enzimi (Miller i saradnici, 1995; Nikolić i Krstić, 2011).

Citohromi imaju ulogu prenosioca elektrona u živim organizmima. Imaju proteinsku strukturu sa hemom kao prostetičkom grupom, gde se gvožđe, osim za četiri atoma azota iz porfirinskog prstena, koordiniše i sa aminokiselinama u aksijalnom položaju (najčešće metionin i histidin). Razlikuju se citohromi a, b i c (Slika 7).



Citohrom a i b



Citohrom c

Slika 7. Koordinacija gvožđa u citohromima a, b i c

Gvožđe-sumpor proteini predstavljaju posebnu grupu proteina gde je gvožđe vezano za neorganski sumpor u kompleksima (tzv. Fe-S klasteri) ili za sumpor iz cisteina. Pored sposobnosti da primaju elektrone, mogu da vezuju i organske supstrate preko O- ili N-atoma (Briat i saradnici, 2007; Nikolić i Krstić, 2011).

Oko 19 % ukupnog gvožđa nalazi se u obliku nehem proteina i srećemo ih u obliku nitritnih i sulfitnih reduktaza, mitohondrijalnim kompleksima, feredoksinu, itd. (Miller i saradnici, 1995).

U organizmu odraslog čoveka najveći deo gvožđa nalazi se u hemoglobinu (oko 66 %), dok su značajne količine prisutne i u feritinu, približno 30 %.

Preporučene dnevne potrebe zavise od uzrasta i pola (za odrasle iznose 8-10 mg) i znatno se povećavaju kod trudnica, dok su kod dece u razvoju i žena veće nego kod muškaraca. Namirnice bogate gvoždem uključuju crveno meso (govedina, jagnjetina), iznutrice (pre svega jetra), riba, mahunarke, ali i druge namirnice biljnog porekla (zeleno povrće, orašasti plodovi, semenke, itd.).

U mekim tkivima prosečnog odraslog čoveka koncentracija ukupnog gvožđa je oko 55 mg kg⁻¹. Tkiva kože sadrže oko 29 mg kg⁻¹, dok telesne tečnosti sadrže između 0,14 i 0,45 mg kg⁻¹. Skladištenje se vrši u obliku feritina i hemosiderina, a transportuje preko transferina, ferihroma i ferioksamina (Miller i saradnici, 1995; Briat i saradnici, 2007; Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007; Nikolić i Krstić, 2011).

Nedostatak gvožđa manifestuje se povećanim umorom, glavoboljama i vrtoglavicama, a usled ozbiljnijeg deficita gvožđa dolazi i do anemije. Prevelik unos i akumulacija ovog

elementa, takođe, može dovesti do narušavanja zdravlja pojavom hemohromatoze i sideroze, što za posledicu ima narušavanje normalnog rada organizma i oštećenja srca i jetre (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007).

2.2.2.1.5. Cink (Zn)

Cink je prilično ujednačeno zastupljen u magmatskim stenama ($40-120 \text{ mg kg}^{-1}$), dok se u sedimentnim pretežno nalazi u glinovitim formacijama ($80-120 \text{ mg kg}^{-1}$). U pešćarima, kao i krečnjačkim i dolomitom bogatim zemljištima, njegova koncentracija je znatno niža ($15-30 \text{ mg kg}^{-1}$, odnosno $10-25 \text{ mg kg}^{-1}$). Vrlo je pokretan prilikom alteracije stenskog materijala, a njegovi rastvorni oblici se lako talože u reakciji sa karbonatima, prilikom sorpcije mineralima ili organskim komponentama zemljišta, naročito u prisustvu anjona koji sadrže sumpor.

Cink se pojavljuje u mineralima koji formiraju stene kao rezultat nespecifičnih reakcija izmene katjona magnezijuma i gvožđa cinkom. Većina njegovih minerala sadrži više od 50 % cinka, a najpoznatiji je sfalerit ((Zn,Fe)S). Pored njega, zastupljeni su i cinkit (ZnO), goslarit ($\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$), smitsonit (ZnCO_3), hemimorfit ($\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$) i drugi. Koncentracija u zemljištu varira između 10 i 300 mg kg^{-1} , sa srednjom vrednošću oko $50-60 \text{ mg kg}^{-1}$. Obradivanje zemljišta u poljoprivredi povećava njegov sadržaj u površinskom sloju. Iako je vrlo pokretan u većini zemljišta, frakcije gline u neutralnoj i alkalnoj sredini mogu graditi vrlo stabilna i nereaktivna jedinjenja sa cinkom. U zemljišnom rastvoru cink se javlja kao slobodan jon i vezan u kompleksima (u katjonskom i anjonskom obliku) (Lindsay, 1972; Broadley i saradnici, 2007; Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007; Noulas i saradnici, 2018).

Cink igra veoma važnu ulogu u metabolizmu biljaka time što utiče na aktivnost hidrogenaze i karbonske anhidraze, stabilizaciju ribozomskih frakcija i sintezu citohroma. Biljni enzimi aktivirani cinkom uključeni su u metabolizam ugljenih hidrata, održavanje normalnog funkcionisanja ćelijskih membrana (očuvanje strukturne orijentacije makromolekula i sisteme za transport jona), sintezu proteina i dr. Cink utiče na kapacitet apsorpcije vode i njen transport i smanjuje negativne posledice uticaja toplote i soli (Hafeez i saradnici, 2013). Cink se iz zemljišta apsorbuje korenovim sistemom, koji preko ksilema vrši njegov transport do izdanaka, primarno kao katjon Zn^{2+} , ali i u vidu kompleksa sa organskim ligandima (Broadley i saradnici, 2007). Njegov nedostatak dovodi do razvoja abnormalnosti koje, ako deficit cinka potraje, postaju vidljive. Neke od njih su usporavanje rasta, hloroza, manji listovi, loš kvalitet plodova, kao i podložnost biljaka oštećenjima usled jake svetlosti, temperature ili gljivičnih infekcija (Broadley i saradnici, 2007; Hafeez i saradnici, 2013). Višak cinka takođe ima negativan uticaj na biljku i dovodi do oksidativnog stresa. Ovo se ogleda u

formiranju reaktivnih kiseoničnih vrsta (O_2^{\bullet} i H_2O_2) uz istovremeno indukovanje poremećaja metaboličkih procesa, kao što su antioksidativni odbrambeni sistem ili transport elektrona u procesu fotosinteze. Obim oštećenja biljke povišenim koncentracijama cinka u znatnoj meri zavisi od uslova sredine i dostupnosti drugih toksičnih metala sa kojima on interaguje. Biljke koje vrše hiperakumulaciju toksičnih metala mogu se uzgajati i iskoristiti u cilju uklanjanja viška cinka iz zemljišta. Takođe, ovakav vid fitoremedijacije pomogao bi ponovnoj upotrebi zemljišta sa povećanim sadržajem cinka i sprečavanje negativnog uticaja na druge biljke (Tsonev i Lidon, 2012).

Sadržaj od 2-3 g u ljudskom telu svrstava cink među najzastupljenije dvovalentne katjone i na drugo mesto po zastupljenosti među d-metalima (posle Fe) (Chasapis i saradnici, 2020). Oko 60 % cinka nalazi se u mišićima, oko 30 % u kostima i oko 6 % u koži. Biološke funkcije cinka u ljudskom organizmu mogu se posmatrati u tri pravca - kao katalitička, strukturna i regulaciona. Katalitička uloga podrazumeva učešće u preko 100 enzima koji imaju funkciju katalizatora hemijskih reakcija. Cink je važan deo strukture proteina i ćelijskih membrana, što predstavlja njegovu strukturnu ulogu. Regulaciona uloga se ogleda u tome što proteini cinka regulišu ekspresiju gena u sklopu njihove transkripcije, reguliše prenos nervnih impulsa i oslobađanje hormona. Cink se pretežno nalazi u ćelijama, za razliku od gvožđa, i predstavlja jedan od najzastupljenijih intracelularnih esencijalnih mikroelemenata (Bhowmik i saradnici, 2010; Roohani i saradnici, 2013; Nyiranshuti i saradnici, 2016).

Biodostupnost cinka, kao funkcija upotrebljive količine ovog biometala u odnosu na unesenu količinu, direktno je zavisna od statusa cinka u organizmu, prisutnosti cinka u ishrani i dostupnosti rastvornog cinka unešenog kroz ishranu. Treba imati na umu i to da se procenat apsorpcije cinka iz hrane smanjuje sa povećanjem njegove koncentracije u istoj. Neki oblici fosfatnih kiselina (inozitol, heksa- i pentafosfati) mogu smanjiti njegovu biodostupnost vezujući ga u nerastvorne komplekse. Povećan unos gvožđa može smanjiti apsorpciju cinka, ali se to uglavnom odnosi na znatno povišen unos gvožđa u odnosu na optimalan, te se u uravnoteženoj ishrani ne očekuje negativan efekat na unos cinka, dok povećan unos proteina dodatno podstiče njegovu apsorpciju (Bo, 2000; Roohani i saradnici, 2013). Cink se apsorbuje u tankom crevu, pri čemu proces apsorpcije ne dovodi do zasićenja ovim metalom, jer se osim aktivnog transporta obavlja i pasivna difuzija. Opšte je prihvaćen podatak da je apsorpcija cinka u ljudskom organizmu oko 33 %, mada i taj podatak treba uzeti sa rezervom, jer je bolja apsorpcija kod osoba čiji je organizam u deficitu cinka nego kod onih koji su postigli zasićenje ovim elementom (Turnlund i saradnici, 1984; Roohani i saradnici, 2013).

Glavni izvori cinka su proizvodi životinjskog porekla i to govedina, svinjetina, mlada ovčeta i riba (Vučetić i saradnici, 1998).

Biološka uloga cinka u ljudskom organizmu ogleda se u njegovoj neophodnosti za normalan rast i razvoj, polno sazrevanje, održavanje reproduktivne funkcije i normalan tok procesa zarastanja rana (Vučetić i saradnici, 1998).

Najveće koncentracije cinka nalaze se u prostati i semenoj tečnosti muškarca, kao i u leukocitima i eritrocitima, dok su visoke koncentracije prisutne i u retini oka, jetri, bubrezima i kosi (Vučetić i saradnici, 1998; Roohani i saradnici, 2013; Nyiranshuti i saradnici, 2016). Postoje brojna istraživanja koja dokazuju i štetan efekat slobodnog cinka na centralni nervni sistem (Nyiranshuti i saradnici, 2016).

2.2.2.1.6. Bakar (Cu)

Bakar je, uz srebro, element koji je čoveku poznat od davnina, a njegova koncentracija u zemljištu značajno je porasla sa razvojem civilizacije, naročito od industrijske revolucije. Koncentracija bakra u Zemljinoj kori kreće se između 25 i 75 mg kg⁻¹. Naslage bakra mogu se naći u magmatskim stenama (naročito kiselim) i u glinovitim sedimentima, dok ga u karbonatnim stenama gotovo nema (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007; Aporil i saradnici, 2018).

Bakar pokazuje visok afinitet prema sumporu, te je najčešće zastupljen u sulfidnim mineralima kao što su halkopirit (CuFeS₂), bornit (Cu₅FeS₄), kovelit (CuS) i halkozin (Cu₂S). Drugu grupu minerala bakra čine oksidovani minerali, koji se najčešće formiraju iz bakarnih sulfida tokom oksidacije i supergenih procesa, a među njima su kuprit (Cu₂O), tenorit (CuO), malahit (Cu₂CO₃(OH)₂) i azurit (Cu₂(CO₃)₂(OH)₂).

Prosečan sadržaj bakra u zemljištu iznosi oko 20-30 mg kg⁻¹, pri čemu se kreće od približno 8 mg kg⁻¹ u kiselim peskovitim zemljištima do oko 80 mg kg⁻¹ u ilovastim zemljištima. Do akumulacije bakra dolazi u gornjih nekoliko centimetara zemljišta, ali ima tendenciju adsorpcije od strane organskih komponenti, karbonata, minerala gline i oksihidroksida mangana i gvožđa, čime može dospeti i u dublje slojeve. U zemljišnom rastvoru bakar se javlja kao Cu²⁺, Cu⁺ i to u obliku kompleksa, pri čemu je u većini zemljišta dominantna hidratna forma Cu(H₂O)₆²⁺, a mogu se javiti i hloridni kompleksi poput [CuCl₂]⁻. Efekti visokog sadržaja bakra na usvajanje nekih drugih mikronutrijenata ogledaju se u antagonističkom delovanju, pa se tako mogu javiti deficit gvožđa, cinka ili molibdena. Ponašanje, dostupnost za biljke i toksičnost nisu direktna funkcija koncentracije u zemljištu

već pre svega oblika u kome je prisutan (Jakovljević i Pantović, 1991; Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007).

Bakar je redoks aktivni prelazni metal neophodan biljkama za normalan rast i razvoj. Učestvuje u mnogim fiziološkim procesima jer je u stanju da se *in vivo* nalazi u oksidacionim stanjima +2 i +1. Katjon Cu^{2+} se najčešće vezuje za azot u bočnim lancima histidina, dok se Cu^+ vezuje za sumpor u cisteinu ili metioninu. Bakar je strukturni element proteina i ima ulogu u transportu elektrona tokom fotosinteze, odgovoru na oksidativni stres i dr. Kofaktor je u brojnim enzimima, poput Cu/Zn superoksid dismutaze, citohrom c oksidaze i amino oksidaze, dok u plastocijaninu učestvuje kao redoks-centar za transfer elektrona. Igra jako važnu ulogu u sintezi hlorofila (Yruela, 2005, 2009; Shekhawat i saradnici, 2009).

Koncentracija bakra u biljkama varira značajno u zavisnosti od osobina same biljke i mobilnosti oblika prisutnog metala. Usevi sadrže 3,8-6,7 mg kg^{-1} , lisnato povrće 3-8 mg kg^{-1} , dok je u travama koncentracija 2-10 mg kg^{-1} . Naročito visok sadržaj pokazuje detelina, 7-15 mg kg^{-1} . Od 35 do 90 % bakra nalazi se u hloroplastima, gde je više od 50 % prisutno u obliku plastocijanina.

Redoks ciklus između Cu^+ i Cu^{2+} utiče na inherentnu toksičnost bakra jer pomaže stvaranje slobodnih radikala koji dalje utiču na fiziološke procese, odnosno na smanjenje rasta biljaka, i time doprinose narušavanju strukture lipida, proteina i drugih organskih molekula. Na ovaj način može doći i do hloroze, nekroze, smanjenju fotosintetske aktivnosti, itd. Nedostatak ovog elementa utiče na smanjenje aktivnosti citohrom c oksidaze, što može poremetiti regulaciju koncentracije kiseonika u korenovim nodusima (kvržicama), kao i do smanjenja aktivnosti nitrogenaze. Višak bakra takođe negativno utiče na fiziološke procese, pa je za normalno funkcionisanje biljaka potreban izbalansiran unos, transport i raspoređivanje po odgovarajućim tkivima (Fernandes i Henriques, 1991; Yruela, 2005; Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007; Shekhawat i saradnici, 2009).

Toksični nivoi bakra u zemljištu javljaju se najčešće kao rezultat antropogenih aktivnosti jer se ispušta u životnu sredinu u raznim industrijskim procesima, poljoprivredi, tokom procesa rudarenja i prilikom odlaganja otpada. Biljke koje rastu na ovakvom zemljištu imaju smanjenu produkciju biomase i hlorozu (Yruela, 2005).

Bakar, čija je esencijalna uloga u ljudskom organizmu dokazana pre više od 100 godina, smatra se jednim od najvažnijih mikroelemenata za normalno funkcionisanje bioloških sistema (Vučetić i saradnici, 1998).

Aktivnost bakra se ogleda kako kroz polivalentnu strukturu, tako i kroz mogućnost formiranja brojnih kompleksnih jedinjenja sa različitim ligandima. Igra važnu ulogu u procesu

vezivanja kiseonika, redoks procesima, procesima prenosa elektrona, a ulazi i u sastav brojnih enzima, naročito onih koji su neophodni za oksido-redukcijske procese. Bitan je u sintezi hemoglobina, ćelijskom disanju, metabolizmu ugljenih hidrata, antioksidativnoj zaštiti, neutralisanju aktivnih kiseoničnih vrsta, itd. Bakar ulazi i u sastav proteina i stimuliše sazrevanje eritrocita, a ubrzava i usvajanje gvožđa u tankom crevu. Zajedno sa cinkom pojačava hipoglikemijski efekat. Stimuliše rast, kao i stvaranje pigmenata i keratina u kosi i mijelina u nervnom sistemu. Takođe, jako je važna uloga bakra u smanjenju upalnih procesa (Vučetić i saradnici, 1998; Weder i saradnici, 2002; Lawrance, 2010; Krstić i saradnici, 2015).

U ljudskom organizmu najveći deo bakra se nalazi u jetri, mozgu i krvi, dok se manji deo nalazi u drugim tkivima i skeletu. U normalnim fiziološkim uslovima ljudski organizam sadrži 80-120 mg bakra. Raspon koncentracije bakra je 0,7-7,8 mg kg⁻¹, pri čemu je najniža koncentracija u mišićima, a najviša u jetri. Koncentracija u krvi je 0,8-1,6 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007; Krstić i saradnici, 2015).

Katjoni bakra su uključeni u razne enzime koji regulišu redoks procese (tzv. redoks aktivni bakar) generišu vrste koje imaju veze sa patogenezom Alzheimer-ove bolesti (James i saradnici, 2012). Ako se javi deficit bakra, dolazi do pojave i drugih oboljenja poput, raznih vrsta tumora i zapaljenskih procesa (Vučetić i saradnici, 1998; Krstić i saradnici, 2015).

2.2.2.2. Mikroelementi značajni za normalno funkcionisanje organizma

2.2.2.2.1. Mangan (Mn)

Mangan je dvanaesti najzastupljeniji element i peti metal u Zemljinoj kori, a ujedno spada među najzastupljenije mikroelemente litosfere. Mineralne faze koje sadrže mangan ubrajaju se među najzastupljenije u Zemljinoj kori, odmah posle onih koje sadrže gvožđe. U zemljištu se mangan javlja kao izmenljivi katjon, u obliku oksida, vezan za organsku materiju i kao komponenta feromagnezijumovih silikatnih minerala. Biodostupnost mangana određena je zemljišnim pH, sadržajem organske materije, količinom vlage i aeracijom. Njegova koncentracija u zemljištu kreće se u rasponu 20-3000 mg kg⁻¹ sa prosečnim sadržajem oko 600 mg kg⁻¹.

Mangan se u prirodi javlja u više oksidacionih stanja, od +2 do +7, pri čemu je oksidaciono stanje +2 najstabilnije u prirodnim i biološkim uslovima. Od naelektrisanja umnogome zavise osobine katjona kao što su rastvorljivost, kinetika razmene liganda i stabilnost odgovarajućih kompleksa. Mn²⁺ nastaje tokom raspadanja matičnih stena usled alteracije stenskog materijala, i lako se oksiduje do Mn³⁺ i Mn⁴⁺ formirajući više od 30 zemljišnih minerala mangan (hidr)oksida (manganit - MnO(OH), hausmanit - Mn₃O₄, piroluzit - MnO₂ i dr.). Zbog svojih visokih oksidacionih potencijala i relativno velike aktivne površine, oksidi mangana, nesrazmerno njihovoj rasprostranjenosti, vrše kontrolu nad distribucijom, transportom i transformacijom drugih elemenata. Tako, mangan ima esencijalnu ulogu u skladištenju ugljenika i mehanizmima oksidacije zemljišne organske materije. Divalentni mangan apsorbuju minerali gline i organska materija i on predstavlja najznačajniji oblik za biljke (Santos i saradnici, 2021; Vojvodić, 2022; Obeng i saradnici, 2024).

Mangan ima značajnu ulogu u različitim procesima tokom životnog ciklusa biljaka, uključujući fotosintezu, uklanjanje reaktivnih kiseoničnih vrsta i odbranu od patogena. Kod biljaka, najznačajniji mangan-zavisni esencijalni metaloenzimi su mangan-superoksid dismutaza (Mn-SOD), oksalat oksidaza (OxOx) i manganov klaster u fotosistemu II, odnosno kompleks sa polinuklearnim metalnim centrom Mn₄CaO₅, koji je ključan za fotosintezu. Koncentracija mangana značajno varira u zavisnosti od tipa biljke, dela same biljke i vegetativnog perioda. Starije biljke obično imaju viši sadržaj ovog elementa. Mangan ima nisku koncentraciju u voću (1,3-1,5 mg kg⁻¹), a visoku u žitaricama (27-50 mg kg⁻¹), travi i detelini (71-127 mg kg⁻¹). Crni čaj pokazuje ekstremno visoke koncentracije u rasponu od 560 do 1366 mg kg⁻¹, što je posledica biodostupnosti mangana iz veoma kiselih zemljišta gde raste ova biljka. Kompleksne interakcije između korena i mikroorganizama utiču na fitodostupnost

mangana. Nedostatak mangana može biti ozbiljan problem u ishrani biljaka u zemljištima sa visokim pH i visokim parcijalnim pritiskom kiseonika, pošto u takvim uslovima biodostupnost mangana može pasti ispod nivoa koji je potreban za normalno funkcionisanje biljaka. Nedostatak raspoloživog mangana ima negativan uticaj na rast i razvoj biljaka sprečavajući funkcionalne uloge enzima u kojim je kofaktor. U zavisnosti od biodostupnosti mangana, biljke moraju ili da ga preuzmu i adekvatno iskoriste, ili da vrše detoksikaciju kada je metal prisutan u prekomernoj količini (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007; Schmidt i Husted, 2019; Alejandro i saradnici, 2020).

Mangan je esencijalni mikroelement neophodan za funkcionisanje živih organizama, jer učestvuje u oko 20 različitih enzimskih i proteinskih funkcija (Sigel i Sigel, 2000). Ima ulogu kofaktora u enzimima neophodnim za proizvodnju energije i pravilno iskorišćenje biotina, vitamina B₁ i vitamina C, a istovremeno je uključen u metabolizam glukoze, skladištenje glikogena u jetri, digestiju proteina i sintezu holesterola i masnih kiselina, kao i u sintezu DNK i RNK molekula. U ljudskom organizmu mangan je neophodan za rast i održavanje nervnog sistema, razvoj i održavanje kostiju i zglobova, funkciju ženskih polnih i tiroidnih hormona (Vučetić i saradnici, 1998).

Apsorpcija mangana odvija se u tankom crevu i na nju utiču drugi metali, poput magnezijuma, kalcijuma i gvožđa, jer koriste iste transportne proteine, pa njihovo prisustvo može dodatno usporiti apsorpciju i narušiti ravnotežu mangana u organizmu. Od 3 do 7 % mangana unetog hranom ostaje u organizmu. Transportuje se krvotokom do jetre, gde se vezuje za albumin i dalje transportuje ka drugim tkivima i organima. U jetri se vrši oksidacija Mn²⁺ u Mn³⁺. Ekskrecija se vrši manjim delom preko urina, a većim preko digestivnog trakta (40-70 %) (Krstić i saradnici, 2014; Kalisińska i Budis, 2019).

Prosečan odrasli organizam sadrži između 12 i 20 mg mangana i to najviše u kostima (oko 1 mg kg⁻¹), jetri (1,2-1,3 mg kg⁻¹), bubrezima (oko 1 mg kg⁻¹), pankreasu (oko 1 mg kg⁻¹) i mozgu (0,15-0,46 mg kg⁻¹).

Dobri izvori mangana su, pre svega, namirnice biljnog porekla, kao što su spanać i drugo povrće sa tamnozelenim listovima, celer, orah, badem i drugi orašasti plodovi, dok su od namirnica životinjskog porekla značajan izvor iznutrice (naročito jetra) (Vučetić i saradnici, 1998; Chen i saradnici, 2018).

Deficit mangana dovodi do slabe reproduktivne sposobnosti, gubitka koordinacije mišića, poremećaja u metabolizmu glukoze, itd. (Vučetić i saradnici, 1998). Hronično i akutno izlaganje zagađenju ovim metalom dovodi do brojnih oboljenja sa kognitivnim i psihijatrijskim

problemima, Parkinson-ove bolesti, disfunkcije motoričkih funkcija i sličnih poremećaja, čije posledice ga svrstavaju među neurotoksine (Das i saradnici, 2014).

2.2.2.2. Hrom (Cr)

Hrom se u povećanoj koncentraciji nalazi u mafičnim magmatskim stenama i sedimentima gline. Sadržaj hroma u stenama značajno varira u zavisnosti od njihovog petrogenetskog tipa. Najviše koncentracije karakteristične su za ultramafične stene (npr. peridotite i dunite), gde je sadržaj hroma približno 2000-3000 mg kg⁻¹, dok je u mafičnim stenama on niži i iznosi nekoliko stotina mg kg⁻¹. Najniži sadržaj je u kiselim magmatskim stenama i prosečnoj kontinentalnoj kori i uglavnom je ispod 100 mg kg⁻¹. Od 82 do sada poznata minerala hroma, 72 su identifikovana u kopnenim stenama, 15 u meteoritima, a 5 u oba. Hrom se javlja u više oksidacionih stanja od kojih su najstabilnija +3 i +6. Sadržaj hroma u zemljištu se procenjuje na oko 54 mg kg⁻¹, pri čemu je taj sadržaj pre svega određen njegovom koncentracijom u stenama iz kojih je zemljište nastalo. Raspadanje ultramafičnih magmatskih stena, koje karakteriše nizak sadržaj silicijuma i visok udeo tamnih minerala (više od 90 %, pre svega olivina i piroksena), povezano je sa povećanom količinom hroma u zemljištu i sedimentima. U oksidacionim uslovima može se formirati i šestovalentni hrom. Najveća koncentracija hroma u zemljištu je u obliku jona Cr³⁺, koji se lako kompleksira sa prisutnim mineralnim strukturama i formira mešovite okside sa gvožđem. U ovoj, najstabilnijoj, formi u prirodi se javlja kao hromit (FeOCr₂O₃), dok se u šestovalnoj formi vezuje za kiseonik i formira hromate (CrO₄²⁻) ili dihromate (Cr₂O₇²⁻), koji su vrlo toksični i kancerogeni za sve organizme. U zemljištima sa visokim sadržajem organske materije Cr⁶⁺ teži da se redukuje u Cr³⁺. Redoks reakcija se najčešće dešava u rizosferi gde su prisutni razni bakterijski enzimi za redukciju (reduktaze) (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007; Chrysochoou i saradnici, 2016; Ertani i saradnici, 2017; Liu i saradnici, 2017).

U normalnim uslovima sadržaj hroma u biljkama je niži od 1 µg g⁻¹ (Kapoor i saradnici, 2022). Hrom je malo dostupan biljkama i proces translokacije kroz biljku je dosta složen, pa se najčešće koncentriše u korenu. Mehanizam apsorpcije i translokacije hroma sličan je onom za gvožđe, pri čemu je šestovalentni hrom (CrO₄²⁻), zbog veće mobilnosti, znatno dostupniji biljkama, dok se trovalentni oblik (Cr³⁺) slabo usvaja i uglavnom zadržava u korenu. Biljci lako dostupan Cr⁶⁺ se u ćelijama redukuje u Cr³⁺. Biodostupnost hroma je funkcija tipa zemljišta na kome raste biljka i retencionog vremena (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007)

Hrom može imati toksičan efekat na rast i razvoj biljaka, koji se ispoljava poremećajima u klijanju, fotosintezi, usvajanju minerala i brojnim drugim fiziološkim procesima (Dey i saradnici, 2023).

Hrom u obliku Cr^{3+} ima potencijalnu biološku ulogu u ljudskom organizmu, dok je u šestovalentnom obliku (Cr^{6+}) izrazito toksičan i opasan po zdravlje ljudi. Šestovalentni hrom nalazi primenu u mnogim industrijama, uključujući industriju čelika, boja i kože, kao i u premazima za zaštitu drveta, te kao takav predstavlja ozbiljan zagađivač koji dospeva u vode, zemljište i vazduh (Jobby i saradnici, 2018). Neke industrijske grane koriste biosorbente za delimično uklanjanje hroma iz zagađenih voda, ali da bi se potpuno uklonio ovaj toksični oblik hroma, moraju se koristiti jonoizmenjivači, jer u suprotnom nivo do koga će biti uklonjen hrom iz vodotokova neće biti dovoljno nizak i predstavljace opasnost po floru i faunu, a samim tim i po ljude (Srinath i saradnici, 2002).

U svom trovalentnom obliku, hrom može poboljšati toleranciju glukoze kod osoba koje su u stanju proteinsko-kalorijske neuhranjenosti. Hrom ima funkcionalnu ulogu u metabolizmu glukoze tako što potencira delovanje insulina povećavajući njegovu osetljivost, vezivanje, kao i broj receptora za insulin na ciljnim ćelijama. Adekvatan unos hroma je neophodan i za održanje normalnog nivoa holesterola.

Prosečan odrasli ljudski organizam sadrži od 0,4 do 0,6 mg hroma, dok starije osobe imaju manju količinu ovog mikroelementa. Količina hroma u organizmu zavisi i od sredine i od geografske širine gde osoba živi. Sadržaj hroma varira kod sisara od 30 do 290 $\mu\text{g kg}^{-1}$, pri čemu se najveća količina nalazi u koži, a najmanja u srcu i jetri. Meka tkiva ljudi sadrže od 5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ u mišićima, do 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ u plućima. Njegova koncentracija u jetri opada, a u plućima raste sa godinama (Vučetić i saradnici, 1998; Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007).

Dobri izvori hroma su jetra, žumance jajeta, pivski kvasac, crni biber, govedina, živinsko meso, brokoli i ostrige, pri čemu količina hroma u hrani varira zavisno od lokacije sa koje hrana potiče (Vučetić i saradnici, 1998).

Ćelije sisara su jako osetljive na Cr^{6+} i LD_{50} iznosi 0,15 mg dm^{-3} . Posедуje mutageni, kancerogeni i genotoksični efekat. Zato ga je američka agencija za zaštitu životne sredine (*United States Environmental Protection Agency*, USEPA) stavila na listu najopasnijih zagađivača (Pushkar i saradnici, 2021).

2.2.2.3. Toksični metali

Toksični metali predstavljaju grupu hemijskih elemenata koji, čak i u relativno niskim koncentracijama, mogu imati štetne efekte na žive organizme zbog svoje postojanosti, bioakumulacije i sposobnosti da remete ključne biohemijske procese. Njihova toksičnost se ogleda u afinitetu ka sulfhidrilnim grupama proteina, inhibiciji enzimske aktivnosti, narušavanju redoks ravnoteže i indukciji oksidativnog stresa, što posledično može dovesti do oštećenja nervnog, bubrežnog i jetrenog tkiva, kao i do genotoksičnih i kancerogenih efekata. Toksični metali su predmet brojnih toksikoloških, epidemioloških i regulatornih studija, što ih čini jednim od fokusa savremenih istraživanja u oblasti zaštite životne sredine i javnog zdravlja (Jaishankar i saradnici, 2014; Briffa i saradnici, 2020; Balali-Mood i saradnici, 2021).

U životnu sredinu dospevaju kako putem prirodnih procesa, tako i ljudskom aktivnošću, pri čemu je antropogena aktivnost dovela do njihove široke rasprostranjenosti i zagađenja prirodnih ekosistema (Karri i saradnici, 2016).

2.2.2.3.1. Olovo (Pb)

Olovo se smatra jednim od najozbiljnijih toksičnih zagađivača životne sredine zbog svoje hemijske postojanosti i nemogućnosti prirodne razgradnje, što dovodi do njegove dugoročne akumulacije u zemljištu i sedimentima. Glavni izvori zagađenja olovom su antropogene aktivnosti, naročito industrijski procesi, rudarstvo, metalurška postrojenja i otpad povezan sa proizvodnjom i reciklažom baterija. U prirodnim uslovima, olovo reaguje sa komponentama vode i vazduha formirajući slabo rastvorna jedinjenja poput karbonata, sulfata i oksida, koja mogu uticati na njegovu mobilnost i biodostupnost. Neka od ovih jedinjenja doprinose formiranju pasivacionih slojeva na površini metala, što može usporiti korozione procese, ali ta zaštita zavisi od uslova sredine i nije trajna (Collin i saradnici, 2022).

Najvažnija ruda olova je galenit (PbS), a drugi česti minerali su anglezit (PbSO_4), ceruzit (PbCO_3), kao i sekundarni minerali piromorfit ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) i mimetit ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$) koji se javljaju u zonama bogatim fosforom i arsenom. Prosečna koncentracija olova u zemljištu iznosi oko 25 mg kg^{-1} , dok se vrednosti od približno 85 mg kg^{-1} u brojnim propisima smatraju gornjom graničnom vrednošću. Prirodni izvor olova u zemljištu su stene iz kojih je zemljište nastalo. Njegovo obilno prisustvo u sedimentima je funkcija sadržaja glinene frakcije, za koju se olovo vezuje, pa je zato njegova koncentracija veća u glinovitim sedimentima nego u peščarima ili krečnjačkim zemljištima. Pokazuje tendenciju vezivanja sa hidroksidima, naročito gvožđa i mangana. Takođe, lako se vezuje za karbonatne i fosfatne minerale.

Uglavnom se akumulira blizu Zemljine površine, zahvaljujući vezivanju za zemljišnu organsku materiju. Mobilnost olova je loša, ali se povećava u slučaju povećanja kiselosti zemljišta i formiranjem kompleksa sa organskom materijom. Sadržaj olova u zemljištu koji se smatra toksičnim je od 100 do 500 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007).

Olovo u biljkama potiče kako iz zemljišta, tako i od atmosferskog zagađenja. Uslovi životne sredine značajno utiču na oblik u kome se pojavljuje. Kada rastu u nezagađenim područjima, nivo olova u biljkama je relativno stabilan, manji je od 1 mg kg⁻¹ u žitaricama i voću, preko 1 mg kg⁻¹ u korenu i krtolama i preko 2 mg kg⁻¹ u lisnatom povrću. Pšenica i ječam sadrže vrlo niske koncentracije olova (pšenica oko 0,007, a ječam oko 0,013 mg kg⁻¹).

Ne spada u korisne već u ekstremno toksične elemente za biljke. Apsorpcija od strane korena je vrlo mala, a transfer kroz biljku je ograničen i zavistan od količine olova apsorbiranog preko korena. Veća koncentracija se pronalazi u starijim biljkama nego u izdancima i cvetovima. Ako ga biljka apsorbuje, vezuje se za proteine, menja njihovu konformaciju i inhibira njihovu funkciju. Može dovesti do oksidativnog stresa stimulisanjem formiranja slobodnih radikala i reaktivnih kiseoničnih vrsta. Toksičnost olova zavisi od ukupne koncentracije, ali i od oblika u kome se nalazi. Toksičnost organoolovnih kompleksa prevazilazi onu koja potiče iz neorganskih kompleksa. Uobičajeni simptomi prekomernog prisustva olova u biljkama su tamni listovi, uvenuće starijih listova, kao i kratki braon koren (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007; Liu i saradnici, 2009).

U ljudskom organizmu olovo se akumulira zbog svoje visoke biodostupnosti i izaziva toksične efekte na skelet, bubrege, nervni, kardiovaskularni i reproduktivni sistem. Ponaša se kao analog kalcijuma, pa se zato lako apsorbuje kada postoji deficit cinka, gvožđa ili kalcijuma (Balali-Mood i saradnici, 2021)

Najčešći rani simptomi trovanja olovom su promene u ponašanju, sporo učenje kod dece, promene na koži, anemija i dijareja. Deca lakše apsorbuju veće količine olova od odraslih, što je naročito opasno pošto je njihov organizam u fazi razvoja. Opasnost po zdravlje dece je toliko velika da je limit toksičnosti jako nizak. U savremenoj literaturi se kao referentna vrednost koncentracije olova u krvi kod dece koristi 35 µg dm⁻³, iznad koje se smatra da postoji povećan rizik po zdravlje i potreba za intervencijom, iako se naglašava da bezbedan prag izloženosti ne postoji (Karri i saradnici, 2016; Paulson i Brown, 2019; Collin i saradnici, 2022).

Negativno utiče na reproduktivni sistem muškaraca i na trudnoću kod žena. Za razliku od kože, iz koje se izlučuje za oko 30 dana, olovo se u mozgu zadržava 2-3 godine, zbog čega se smatra izrazitim neurotoksinom. Dugotrajna akumulacija olova dešava se uglavnom u kostima i zubima (Collin i saradnici, 2022).

Koncentracija olova u ljudskom organizmu je oko $1,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (od $0,18 \text{ mg kg}^{-1}$ u mekim tkivima do 11 mg kg^{-1} u kostima). Najveći sadržaj je u kosi (do 35 mg kg^{-1}) što se koristi kao biomarker izloženosti olovu. Od telesnih tečnosti krv sadrži oko 158 mg dm^{-3} , serum oko $0,3 \text{ mg dm}^{-3}$, a urin oko 17 mg dm^{-3} .

Tolerisani nivo izloženosti olovu je 20-280 μg dnevno za odrasle, odnosno 10-275 μg dnevno za decu, a limit toksičnosti mu je $> 500 \text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$ u krvi (Raikwar i saradnici, 2008).

2.3. Ispitivanje kvaliteta zemljišta kroz sadržaj biometala i teških metala u njemu

Zemljište predstavlja gornji sloj Zemljine kore i sastoji se od mineralnih čestica, organske materije, vode, vazduha i živih organizama. Jedna od osnovnih uloga zemljišta je da obezbedi uslove za život biljaka koje na njemu rastu. Ono je i sredina u kojoj se odvija razgradnja izumrlih biljaka i životinja. Veoma sporo se obrazuje, a brzo degradira, pre svega usled antropogenih aktivnosti, poput korišćenja pesticida, industrijskih i komunalnih otpadnih voda. Često je zemljište filter za prečišćavanje zagađivača iz otpadnih voda. Za formiranje 1 cm zemljišta u prirodnim uslovima potrebno je od 100 do 300 godina. Na plodnost zemljišta utiče više faktora, pre svega fizička, hemijska i biološka svojstva samog zemljišta, potom vodno-vazdušni režim, stepen korišćenja zemljišta, itd. (Aksentijević i saradnici, 2017).

Kvalitet zemljišta je jedan od tri najvažnija pokazatelja kvaliteta životne sredine, uz kvalitet vode i vazduha. On se ne sagledava isključivo kroz zagađenost i uticaj na životinje i ljude, već se posmatra i biološka aktivnost, odnosno korisnost zemljišta za biljni i životinjski svet uprkos zagađenju, kao i granice do kojih se ta biološka aktivnost može odvijati. Zemljište sadrži čvrstu, tečnu i gasovitu fazu i koristi se u veoma različite svrhe, pa je stoga njegovo ispitivanje znatno kompleksnije nego ispitivanje vazduha i vode (Bünemann i saradnici, 2018).

Teško je odrediti apsolutne parametre za određivanje kvaliteta zemljišta koji su univerzalni za ceo svet, jer menjanje klimatskih uslova, topografije terena, ali i brojnih drugih fizičkih uslova dovodi do velikih promena u sastavu istog. Zemljište sporo reaguje na korišćenje i eksploataciju pa je zato teško uočiti da se neka promena dešava sve dok oštećenje nije toliko da je teško za saniranje (Bünemann i saradnici, 2018).

Plodnost zemljišta predstavlja jedan od osnovnih pokazatelja njegovog kvaliteta. Ona se definiše kao njegova upotrebljivost za poljoprivredu kroz mogućnost snabdevanja biljaka potrebnim nutrijentima i vodom u količinama potrebnim za optimalan rast, a da pritom ne deluje toksično na biljku. Šira procena kvaliteta treba da uključi i fizičke i/ili biološke

karakteristike, kao što su topografija, prisutna vegetacija, klimatski uslovi i druge poznate osobine zemljišta. Uglavnom se posmatraju promenljive karakteristike zemljišta, odnosno one na koje se može uticati primenom odgovarajućih mera za popravljanje postojećeg stanja, ali ima i onih na koje dugogodišnja eksploatacija može da ima i trajnije negativne posledice. Sloj zemljišta koji se pri tome posmatra je uglavnom 0-30 cm od površine. U poslednje vreme sve više pažnje se polaže na tzv. zdravlje zemljišta. Tu se podrazumeva mogućnost da se biljke obezbeđuju potrebnim nutrijentima, ali bez negativnih posledica po zemljište ili životnu sredinu. Potrebno je zemljište posmatrati kao živ ekosistem koji je potrebno čuvati da bi biljke, životinje i ljudi mogli imati koristi od njega (Bünemann i saradnici, 2018).

2.3.1. Sadržaj teških metala u zemljištu u Republici Srbiji

U Republici Srbiji, u ravničarskim i brdovitim područjima, dominiraju sledeće grupe zemljišta: černozem, smonica, gajnjača, crvenica, parapodzola i ritska crnica. Svaka od navedenih grupa ima svoje kvalitete, odnosno vrednost za odgovarajuću upotrebu. Zakon o poljoprivrednom zemljištu („Službeni glasnik RS“, br. 62/2006, 65/2008 – dr. zakon, 41/2009, 112/2015, 80/2017 i 95/2018 – dr. zakon) uspostavio je pravni okvir za kontrolu kvaliteta i plodnosti poljoprivrednog zemljišta, koji je dodatno unapređivan kroz kasnije izmene i dopune (Aksentijević i saradnici, 2017).

Kriterijum za ocenu zagađenosti zemljišta elementima koji su potencijalno štetni po životnu sredinu (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Cu, Zn) su njihove maksimalno dozvoljene koncentracije u zemljištu, date u Pravilniku o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama za njihovo ispitivanje („Službeni glasnik RS“, br. 23/94) kao i u Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih, štetnih i opasnih materija u zemljištu („Službeni glasnik RS“, br. 30/2018 i 64/2019). Tokom 2018. i 2019. godine usvojeni su i podzakonski akti koji omogućavaju bolje praćenje stanja zemljišta.

Zemljišta u Republici Srbiji ugrožena su antropogenim (širenje gradova, zagađenje poreklom iz poljoprivrede i industrije) i prirodnim faktorima (erozija zemljišta i klimatske promene). Agencija za zaštitu životne sredine formirala je Katastar kontaminiranih područja koji joj omogućava praćenje stanja ugroženih područja (Agencija za zaštitu životne sredine, 2020).

Prema Izveštaju o stanju zemljišta u Republici Srbiji za period 2018-2019, povišene koncentracije nikla registrovane su pre svega u zemljištima centralne, zapadne i jugoistočne Srbije, kao i na području Braničevskog okruga i opštine Topola, gde su u pojedinim slučajevima zabeležena i prekoračenja remedijacionih vrednosti. Hrom se lokalno javlja u

zemljištima centralne Srbije, naročito na području Topole. Povećane koncentracije bakra evidentirane su u širem području centralne i zapadne Srbije, kao i Vojvodine, najčešće u blizini industrijskih zona, deponija i saobraćajnica, dok su u urbanim zonama (Beograd, Niš, Bor, Pančevo) zabeležena i pojedinačna prekoračenja remedijacionih vrednosti. Kadmijum se javlja kao značajan zagađivač u Braničevskom okrugu, jugoistočnoj Srbiji i pojedinim urbanim sredinama, gde su česta prekoračenja graničnih vrednosti. Olovo je dominantno prisutno u urbanim zonama i uz prometne saobraćajnice, naročito na koridorima sa intenzivnim saobraćajem i u industrijskim gradovima. Cink se javlja lokalno, uglavnom u urbanim sredinama, dok su prekoračenja remedijacionih vrednosti retka. Povišene koncentracije žive registrovane su sporadično, pretežno u centralnoj i zapadnoj Srbiji. Arsen predstavlja posebno izražen problem na lokalitetima sa istorijskim rudarskim aktivnostima, naročito u zoni jalovišta rudnika Stolice, gde su u površinskim slojevima zemljišta sistematski zabeležena prekoračenja remedijacionih vrednosti, što ukazuje na dugotrajan uticaj rudarsko-energetskih objekata na kvalitet zemljišta (Agencija za zaštitu životne sredine, 2020).

2.4. Procesi prečišćavanja zagađenih područja

2.4.1. Bioremedijacija

Bioremedijacija u užem smislu predstavlja proces u kojem se koristi potencijal mikroorganizama u cilju prečišćavanja kontaminiranog područja, a u širem i upotrebu biljaka u ove svrhe (fitoremedijacija). Može obuhvatiti mikrobiološku degradaciju i detoksikaciju zemljišta, površinskih i podzemnih voda, vazduha i čvrstog, tečnog i gasovitog otpada od štetnih supstanci. Takođe, obuhvata uklanjanje organskih zagađivača, poput nafte, naftnih derivata, pesticida, deterdženata, plastičnih polimera, fenola i organskih rastvarača, kao i toksičnih metala (žive, kadmijuma i olova) i drugih toksičnih elemenata i jedinjenja, poput arsena i cijanida, otrovnih gasova i radionuklida, pre svega uranijuma i plutonijuma (Bobić, 2005). Za razliku od organskih materija koje se razlažu do ugljenik(IV)–oksida i vode, većina metala ne podleže razgradnji putem mikrobiološke aktivnosti, pa se oni zadržavaju u zemljištu dugo posle otpuštanja. Prisustvo toksičnih metala može čak i da onemogući razlaganje prisutnih organskih materija. Dejstvo toksičnih metala zavisi od oblika u kome se zagađivač nalazi, što dalje utiče na njegovo ponašanje u zemljištu. Mobilnost zagađivača zavisi od pH zemljišta i vrste istih. Zagađenje zemljišta toksičnim metalima je jedno od najopasnijih, jer je teško ukloniti zagađivače, a za takve metode uglavnom treba izdvojiti velika finansijska sredstva (Adriano i saradnici, 1995; Adejumo i saradnici, 2011).

Sastav i sanitarno stanje zemljišta predstavljaju faktore od značaja za zdravlje ljudske populacije, sa direktnim, ali i indirektnim uticajem preko zagađenja površinskih i podzemnih voda, vazduha i životnih namirnica. Opterećenje površinskih slojeva zemljišta velikim količinama otpadnih materija koje se ne mogu razgraditi procesima samoprečišćavanja dovodi do degradacije zemljišta i poremećaja normalnih procesa u njemu, sa negativnim posledicama po ekosistem i zdravlje ljudi (Matić–Besarabić i saradnici, 2004).

Tehnologije bioremedijacije, stvaranjem optimalnih uslova za rast mikroorganizama i povećanjem njihove brojnosti, doprinose detoksifikaciji određenih zagađivača. Za uspešnije obavljanje procesa bioremedijacije potrebno je poznavanje karakteristika zagađivača, lokaliteta i prisutnih organizama. Pojedini, lako biodegradibilni zagađivači mogu se razgraditi i za manje od godinu dana, dok se oni velikih molekulskih masa razgrađuju znatno duže (Raičević i saradnici, 2007).

Izvori zagađenja zemljišta su dominantno posledica ljudskih aktivnosti i u osnovi se mogu svrstati u tri grupe:

1. Otpadne vode kao zagađivači zemljišta:

- industrijske otpadne vode,
- vode zagađene poljoprivrednim aktivnostima (veštačka đubriva, pesticidi, organske materije različitog porekla),
- otpadne vode iz domaćinstava i od održavanja higijene naselja.

2. Zagađivači poreklom iz atmosfere koji zemljište kontaminiraju ispiranjem, padavinama ili direktnom sedimentacijom:

- emisija iz industrijskih tehnoloških procesa,
- emisija usled sagorevanja fosilnih goriva (industrija, energetska postrojenja, individualna ložišta),
- emisija poreklom od motornih vozila,
- emisija prilikom sagorevanja različitog organskog materijala.

3. Čvrsti otpad različitog porekla:

- komunalni otpad,
- industrijski otpad,
- poljoprivredni otpad.

Kada zagađivači dospeju u zemljište na bilo koji od prethodno navedenih načina vrši se njihova karakterizacija i opisivanje lokaliteta (tip zemljišta, koncentracija zagađivača, pH, sadržaj organske materije, elementni sastav, itd.), pri čemu dalja sudbina zagađujućih materija

zavisi od niza fizičkih, hemijskih i bioloških faktora čiji se uticaji prepliću (Ugrinov i Stojanov, 2010).

Cilj remedijacionog procesa je da se spreči širenje zagađenja usled prodiranja u podzemne vode i ulaženja opasnih materija u lanac ishrane. Koja metoda prečišćavanja će se primeniti zavisi od vrste zagađenja, prirode terena i dr. (Ugrinov i Stojanov, 2010).

Bioremedijacija se može odvijati *in situ* i *ex situ*. *In situ* bioremedijacija se zasniva na tretiranju zagađenog zemljišta ili voda na istoj lokaciji gde je utvrđeno prisustvo zagađivača. *Ex situ* bioremedijacija zahteva iskopavanje zagađenog zemljišta ili ispumpanje zagađenih voda pre bioremedijacionog tretmana (Raičević i saradnici, 2007).

Fitoremedijacija je tehnologija koja koristi biljke za uklanjanje zagađujućih materija iz životne sredine. Pored toga što je ekonomična, energetska efikasna i ekološki prihvatljiva, fitoremedijacija se može primeniti na velike prostore i korisna je u uklanjanju širokog spektra zagađivača, poput metala, radionuklida i organskih supstanci. Fitoremedijacija može biti primenjena na više načina, obuhvatajući: fitoekstrakciju, fitostabilizaciju, rizofiltraciju i fitovolatilizaciju. Fitoekstrakcija je tehnika fitoremedijacije koja omogućava ekstrakciju metala iz zemljišta od strane korena biljke i njihov transport do izdanaka. Koren i izdanci se potom uklanjaju na odgovarajući način, čime se zemljište oslobađa od zagađivača. Fitoekstrakcija je više od deset puta jeftiniji način uklanjanja metala iz zemljišta od klasičnih remedijacionih tehnika. U fitostabilizaciji biljke svojim korenovim sistemom sprečavaju mobilnost i biodostupnost zagađivača. Biljke smanjuju količinu vode koja prolazi kroz zagađeno zemljište, sprečavaju eroziju i prenošenje zagađujućih materija na nezagađene delove i samim tim ograničavaju prostor koji je zahvaćen kontaminantima. Fitostabilizacija je najbolja za uklanjanje olova, arsena, kadmijuma, hroma, bakra i cinka. Ako je bitno ograničiti zagađenje i sprečiti prenošenje na vodotokove, ovo je jedan od najboljih načina. Rizofiltracija se primarno koristi za prečišćavanje zagađenih voda koje sadrže nisku koncentraciju zagađivača. Za fitovolatilizaciju je karakteristično da se zagađivači pretvaraju u isparljivi oblik. Biljke ih apsorbuju i transportuju do listova, a nakon toga oslobađaju u atmosferu kroz proces transpiracije (Cunningham i saradnici, 1995; USEPA, 2000; Raskin i Ensley, 2005).

Nezavisno od načina primene fitoremedijacije, neophodno je koristiti biljke koje pokazuju visok nivo tolerancije na toksične zagađivače, odnosno biljke koje imaju sposobnost hiperakumulacije (Cunningham i saradnici, 1995; Jadia i Fulaker, 2009). Identifikovano je više od 400 biljnih vrsta iz 45 familija, kod kojih je potvrđena sposobnost hiperakumulacije mikroelemenata, a koje su se pokazale veoma uspešnim u uklanjanju toksičnih metala iz zemljišta (Malik i saradnici, 2010; Adejumo i saradnici, 2011).

2.4.2. Biosorpcija

Vode su sve više zagađene širokim spektrom zagađivača koji dolaze iz industrije, poljoprivrede i iz procesa prerade otpadnih voda. Iako je većina zagađivača često prisutna u malim količinama, ipak predstavljaju opasnost, jer su toksični za vodene organizme i ljude. Neki od najproblematičnijih zagađivača su toksični metali, industrijske hemikalije i nusprodukti proizvodnog procesa, pesticidi i farmaceutski proizvodi (Derco i Vrana, 2018).

Razne metode poput hemijskog taloženja, korišćenja različitih membrana, jonoizmenjivača, ekstrakcija iz rastvora i elektrodijalize su efikasne, ali ekonomski neisplative jer zahtevaju skupe hemijske reagense, dosta energije, a proizvode i toksičan otpad koji bi zahtevao dodatne metode za uklanjanje ili odlaganje (Dhir i Kumar, 2010).

Hemijsko taloženje i elektrohemijski tretmani su se pokazali neefikasnim za koncentracije katjona ispod 50 mg dm^{-3} , pri čemu proizvode veliku količinu mulja čija dalja obrada nije jednostavna. Jonizmenjivači kao i korišćenje raznih membrana su izuzetno skupe tehnike (Das i saradnici, 2008). Nasuprot njima, adsorpcione tehnike su se dokazale kako u efikasnosti, tako i u pogledu ekonomske isplativosti i lakoće izvođenja procesa. Ovo se naročito odnosi na biosorpcione tehnike prečišćavanja. Alge, bakterije i gljive su neki primeri dobrih biosorbenata, a poslednjih godina se koristi i otpad iz industrije hrane (Das i saradnici, 2008; Dhir i Kumar, 2010). Biosorpcija iz vodenih rastvora zagađenih toksičnim metalima korišćenjem poljoprivrednog otpada (stabljike suncokreta, kore eukaliptusa, kukuruznih mekinja, kokosove ljuske, kao i ljuske kikirikija i oraha i dr.) je relativno nov proces, ali se dokazao kao uspešan (Dhir i Kumar, 2010).

U procesu biosorpcije postoji biosorbent kao čvrsta faza i neki rastvarač (najčešće voda), kao tečna faza u kojoj su rastvoreni zagađivači, najčešće katjoni. Sorbent pokazuje veliki afinitet za sorbat (rastvorene metalne jone), vezuje ga za sebe i tako uklanja iz rastvora. Proces se nastavlja sve do uspostavljanja ravnoteže između količine sorbovanog zagađivača i količine koja ostaje u rastvoru. Afinitet sorbenta prema sorbatu, kao i koncentracija sorbata direktno određuju kada će se ravnoteža uspostaviti i koliko će sorbata biti sorbovano. Upotreba nežive biomase je jedna od glavnih prednosti biosorpcije. Na ovaj način je potpuno razdvojen rast i razvoj biljke od njene upotrebe u sorpciji metala. Metali koji se mogu ukloniti ovim procesom se mogu podeliti na toksične metale, strateški važne metale, vredne metale i radionuklide, pri čemu su prvi i poslednji najopasniji zagađivači i najčešće uklanjani iz voda (Ahalya i saradnici, 2003).

Regeneracija biomase je jako bitna i omogućava da se proces ponavlja više puta sa istim materijalom. Ako je sorbovan metal važan za neki drugi proces lako se može izvršiti i njegova regeneracija. Mehanizam biosorpcije je zasnovan na fizičko-hemijskim interakcijama između funkcionalnih grupa sorbenta i metala. Postoje tri preovladavajuća mehanizma koja su zadužena za ovaj proces: fizička sorpcija, hemisorpcija i adsorpcija jona (razmena jona). Osim pomenutih, javljaju se i kompleksiranje ili mikroprecipitacija kao minorni procesi.

Faktori koji utiču na biosorpciju su:

- temperatura,
- pH,
- koncentracija biomase,
- prisustvo drugih jona u rastvoru.

Temperatura ima jako važan uticaj na proces, jer utiče na stabilnost jona u rastvoru, stabilnost biosorbenta, konfiguraciju i jonizaciju ćelijskog zida (Kadukova i Štofko, 2007). Ako preovladava fizička sorpcija, povećanje temperature će imati negativan uticaj na reakciju, pošto je to egzoterman proces. Kod hemisorpcije je obrnut slučaj i povećanje temperature utiče pozitivno (pošto je to endoterman proces). Temperatura u opsegu od 20-35 °C po pravilu nema značajan uticaj na biosorpciju (Ahalya i saradnici, 2003; Das i saradnici, 2008).

Kiselost rastvora predstavlja najvažniji parametar procesa. Od vrednosti pH zavisi oblik i rastvorljivost metala, kao i aktivnost funkcionalnih grupa ćelijskog zida biomase. Funkcionalne grupe ćelijskog zida mogu biti karboksilne, sulfatne, amino, fosfatne, hidroksilne, itd. Promena pH utiče na protonizaciju/deprotonizaciju istih, što ima veliki uticaj na njihovu reaktivnost i sposobnost da vezuju odgovarajuće jone za sebe. Za svaki metal postoji opseg optimalne vrednosti pH pri kojima treba da se izvodi proces biosorpcije, kako zbog same prirode katjona, tako i zbog kompetitivne biosorpcije između više prisutnih katjona (Ahalya i saradnici, 2003; Kadukova i Štofko, 2007; Das i saradnici, 2008).

Specifična biosorpcija i koncentracija biomase su obrnuto proporcionalne, pa tako porast jedne dovodi do smanjenja druge i obrnuto. Sa malom koncentracijom biomase dolazi do interferencije između mesta za vezivanje, odnosno postoji deficit mesta za vezivanje, pa je stoga proces sporiji (Ahalya i saradnici, 2003; Das i saradnici, 2008).

Neophodno je istražiti prisustvo drugih jona u otpadnoj vodi koja se želi prečistiti. Neki katjoni nisu sami po sebi zagađivači, ali mogu da smetaju u uklanjanju drugih, toksičnih, jona iz rastvora. Tako, na primer, dvovalentno gvožđe i cink ometaju biosorpciji uranijuma, dok prisustvo mangana, kobalta, bakra, kadmijuma, žive i olova ne ometa. Na biosorpciju kobalta utiče prisustvo uranijuma, žive, olova i bakra, litijum utiče na biosorpciju kadmijuma, a

aluminijum na uklanjanje olova, bakra, kadmijuma, cinka i hroma (Ahalya i saradnici, 2003; Kadukova i Štofko, 2007).

Za ispitivanje biosorpcione ravnoteže postoje dva osnovna modela adsorpcionih izoterma, Langmuir-ova i Freundlich-ova. Ova dva modela se koriste za procese na poznatoj pH i kada je prisutan samo jedan metal (Das i saradnici, 2008).

Langmuir-ov model kvantitativno objašnjava pojavu formiranja monosloja adsorbata na spoljnoj površini adsorbenta. Pretpostavka za ovaj model je da se vezivanje katjona odvija na homogenoj površini jednoslojnom adsorpcijom, bez ikakve interakcije među adsorbovanim jonima (Barbara i Gurnari, 2017; Dimitrijević i saradnici, 2019; Velinov i saradnici, 2019).

Obrazac po kome se vrši izračunavanje za Langmuir-ov model je:

$$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

gde je q broj miligrama metala po gramu biosorbenta, C_e je ravnotežna koncentracija metala u rastvoru (mg dm^{-3}), q_{max} predstavlja maksimalnu količinu adsorbata koja se može vezati po jedinici mase adsorbensa, tj. zasićenje svih dostupnih mesta za vezivanje (mg g^{-1}), dok je K_L Langmuir-ova konstanta ravnoteže, koja odražava afinitet adsorbata prema adsorbensu i povezana je sa slobodnom energijom adsorpcije ($\text{dm}^{-3} \text{mg}^{-1}$).

Parametri Langmuir-ovog modela adsorpcije mogu da se predstavljaju i u linearnoj formi:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e$$

Kada se predstavi grafička zavisnost $\frac{C_e}{q_e}$ i C_e dobija se prava linija. Vrednosti q_{max} i K_L se računaju iz nagiba, odnosno, odsečka na y-osi (Dimitrijević i saradnici, 2019; Velinov i saradnici, 2019). Ovaj model se najčešće koristi za opisivanje adsorpcione ravnoteže, međutim njegova mana je to što ne daje uvid u mehanizam procesa adsorpcije (Liu i Liu, 2008).

Freundlich-ova izoterma opisuje adsorpcione karakteristike heterogene površine. Jednačina koja je opisuje je:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

gde je K_F Freundlich-ova konstanta (empirijski parametar koji predstavlja meru relativnog adsorpcionog kapaciteta adsorbensa i zavisi od prirode adsorbata i adsorbensa) (mg g^{-1}), a n intenzitet adsorpcije.

Freundlich-ov model adsorpcije je empirijski model koji opisuje neravnomernu (heterogenu) adsorpciju i višeslojnu raspodelu afiniteta na površini adsorbensa. Model je posebno prikladan za opis fizičke adsorpcije, gde različita mesta imaju različite afinitete prema adsorbatu.

Može se predstaviti i u linearnom obliku:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

gde je $\frac{1}{n}$ funkcija snage adsorpcije u adsorpcionom procesu koja govori o heterogenosti površine (što je vrednost niža treba očekivati veću heterogenost). Ukoliko je vrednost ovog parametra manja od 1, u pitanju je normalna adsorpcija, kada adsorpciona mesta imaju različite energije, i kako se adsorpcija povećava, energija adsorpcije se smanjuje. Ako je vrednost ovog parametra iznad 1, onda se radi o kooperativnoj adsorpciji. Ako je, pak, vrednost $n = 1$ podela između dve faze je nezavisna od koncentracije. Ako je vrednost n između 1 i 10 to je indikator da je sorpcioni proces favorizovan (Hutson i Yang, 1997; Mohan i Karthikeyan, 1997; Voudrias i saradnici, 2002; Goldberg, 2005; Khambhaty i saradnici, 2009; Ayawei i saradnici, 2015).

Temkin-ov model adsorpcije opisuje adsorpcione izoterme pod pretpostavkom da slobodna energija adsorpcije opada linearno sa povećanjem pokrivenosti površine adsorbensa, reflektujući neravnomernu distribuciju afiniteta po površini.

Jednačina koja opisuje ovaj model može se predstaviti na sledeći način:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$$

gde je A_T Temkin-ova konstanta ravnoteže ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$), b_T Temkin-ova izotermska konstanta povezana sa promenom toplote sorpcije (J mol^{-1}), R je univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), a T apsolutna temperatura (K) (Ayawei i saradnici, 2015; Barbera i Gurnari, 2017; Dimitrijević i saradnici, 2019; Velinov i saradnici, 2019).

Dubinin-Radushkevich-ev model izoterme neki smatraju najboljim ukoliko se procenjuje poroznost biomase i energija adsorpcije ili, drugim rečima, implicitno pretpostavlja Gaussian-ovu raspodelu energija na heterogenoj površini. Model je naročito primenljiv pri niskim do srednjim koncentracijama adsorbata.

Jednačina kojom se ovaj model može predstaviti je:

$$q_e = (q_s) \exp(-K_{ad}\mathcal{E}^2)$$

$$\mathcal{E} = \left[RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \right]$$

gde je q_s teoretska vrednost zasićenja kapaciteta izoterme (mg g^{-1}), K_{ad} Dubinin-Radushkevich-eva konstanta ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$), a \mathcal{E} Polanyi-jev potencijal. Može biti predstavljena i u logaritamskom, linearnom obliku (Dąbrowski, 2001; Horsfall i saradnici, 2004; Günay i saradnici, 2007):

$$\ln q_e = \ln q_s - K_{ad}\mathcal{E}^2$$

Na osnovu vrednosti konstante K_{ad} može se izračunati srednja energija adsorpcije E koja se koristi za procenu tipa adsorpcije:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{ad}}}$$

Vrednosti za E ispod 8 kJ mol^{-1} ukazuju da se radi o fizičkoj, a ako je $8\text{-}16 \text{ kJ mol}^{-1}$ ukazuju na hemijsku adsorpciju.

Radi potpunijeg razumevanja procesa sorpcije katjona, pored ravnotežnih izotermi, neophodno je razmatrati i kinetiku sorpcije, koja omogućava opis brzine procesa i uvid u moguće kontrolne mehanizme. Kinetika sorpcije se najčešće opisuje primenom pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, koji predstavljaju empirijske modele zasnovane na prilagođavanju eksperimentalnih podataka. Pseudo-prvi red opisuje kinetiku sorpcije u slučajevima kada je brzina proporcionalna razlici između ravnotežne i trenutne količine adsorbata, dok pseudo-drugi red pretpostavlja da je brzina sorpcije povezana sa kvadratom te razlike. Iako se ovi modeli često koriste za razmatranje mogućih mehanizama procesa, njihova primena sama po sebi ne omogućava jednoznačno razlikovanje između difuziono kontrolisanih i hemijski kontrolisanih procesa.

Pseudo-prvi model može biti predstavljen sledećom jednačinom:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - kt$$

gde je q_e (mg g^{-1}) masa katjona adsorbovanih u tački ravnoteže, q_t (mg g^{-1}) masa metala adsorbovanog za vreme t , a k (min^{-1}) je konstanta reakcije pseudo-prvog reda.

Ako odnos $\ln(q_e - q_t)$ u odnosu na t daje pravu liniju pseudo-prvi red se može primeniti. Ako reakcija zaista prati kinetiku pseudo-prvog reda onda će $\ln q_e$ moći da se očita kao odsečak na y -osi, a k će biti jednako nagibu prave.

Jednačina koja prikazuje kinetiku pseudo-drugog reda je:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

gde je k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) konstanta reakcije pseudo-drugog reda. Za primenu ovog modela kinetike potrebno je da je odnos između $\frac{t}{q_t}$ i t linearan (Kowanga i saradnici, 2016; Simonin, 2016; Kariuki i saradnici, 2017).

Elovich-ev model opisuje mnoge reakcione mehanizme uključujući i zapreminsku i površinsku difuziju, kao i aktivaciju i deaktivaciju katalitičkih površina. Ovaj model adsorpcije je empirijski model koji se koristi za opis kinetike adsorpcije na heterogenim površinama, gde brzina adsorpcije opada eksponencijalno sa povećanjem pokrivenosti. Jednačina koja opisuje ovaj model može se predstaviti kao:

$$q_t = \frac{1}{\beta} (\ln \alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

gde je α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) početna brzina adsorpcije, a β (g mg^{-1}) konstanta povezana sa heterogenošću površine i promenom energije adsorpcije tokom procesa. Ako je moguće primeniti ovaj model onda će odnos q_t i t davati pravu, odnosno $\frac{1}{\beta}$ se može odrediti iz nagiba, a $\frac{1}{\beta} (\ln \alpha \beta)$ iz odsečka na y -osi (Steve i saradnici, 1998).

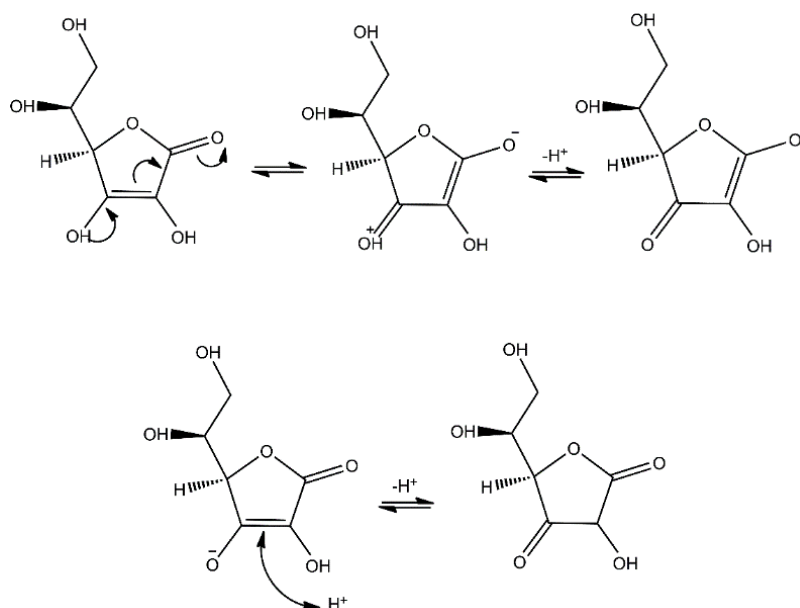
Na osnovu prethodno napisanog može se zaključiti da biosorpcija predstavlja jeftin, a izuzetno uspešan način prečišćavanja otpadnih voda. Proces je bez mnogo otpadnog mulja ili skupih hemijskih reagenasa, a ima i mogućnost da se biosorbent može regenerisati. Takođe, može se izvršiti i prečišćavanje katjona i njihova ponovna upotreba.

Nedostaci procesa ogledaju se u potencijalno ranoj saturaciji, uz potrebu desorpcije radi ponovne upotrebe biosorbenta. Pored toga javlja se i problem što je mala mogućnost genetskog unapređenja ćelija, a ne može se ni uticati na valentnost metala prilikom vezivanja (Das i saradnici, 2008).

2.5. Tehnike korišćene za određivanje ispitivanih parametara u koprivi (*U. dioica*)

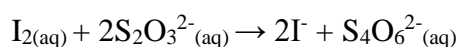
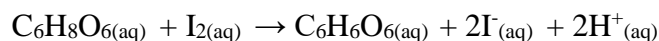
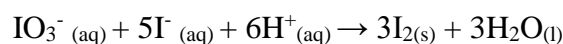
2.5.1. Određivanje sadržaja L-askorbinske kiseline (vitamina C) jodometrijskom titracijom

Ponašanje askorbinske kiseline određeno je enediolnom funkcionalnom grupom, pri čemu se kiselost objašnjava formiranjem konjugovanog sistema koji uključuje π -elektrone dvostrukih veza enediolne grupe, slobodne elektronske parove sa atoma kiseonika iz hidroksilnih grupa i laktonsku karboksilnu grupu. Zbog stabilizacije konjugovane baze delokalizacijom elektrona, hidroksilna grupa askorbinske kiseline pokazuje izraženije kisele osobine od tipičnih hidroksilnih grupa alkohola. Deprotonacijom askorbinske kiseline nastaje askorbat anjon, čija je stabilnost posledica delokalizacije negativnog naelektrisanja u konjugovanom sistemu. Negativno naelektrisanje se raspodeljuje kroz više rezonantnih struktura koje uključuju enediolni sistem i laktonsku karbonilnu grupu (Slika 8) (Smirnoff, 2018; Njus i saradnici, 2020; Yin i saradnici, 2022).



Slika 8. Rezonantne strukture askorbat anjona

Jedan od način određivanja askorbinske kiseline je jodometrijska titracija koja se zasniva na reakciji kalijum jodata sa kalijum jodidom, što rezultuje oslobađanjem joda koji zatim reaguje sa askorbinskom kiselinom i oksiduje je u dehidroaskorbinsku kiselinu. Preostali jod se titruje natrijum tiosulfatom uz dodatak skroba kao indikatora. Nestanak plave boje je znak završetka titracije (Spínola i saradnici, 2013; Meyiwa, 2020; Raman i saradnici, 2023).



2.5.2. Određivanje koncentracije metala u biljnim uzorcima

2.5.2.1. Induktivno spregnuta plazma – optička emisiona spektroskopija (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy – ICP – OES*)

Emisiona spektroskopija je analitička tehnika zasnovana na zračenju koje emituju pobuđeni atomi i jednoatomski joni prilikom povratka u osnovno stanje (Robinson i saradnici 2014). Analitičke tehnike zasnovane na ovom principu su jedan od najstarijih alata za multielementnu spektralnu analizu (Novaes i saradnici, 2016).

Iako emisione spektre daju i atomi i molekuli, mnogo veći značaj imaju atomski emisioni spektri i metode koje se zasnivaju na ispitivanju ovih spektara. Pošto elektroni mogu da egzistiraju samo u određenim energetskim nivoima, kvalitativna analiza kod ovih metoda zasniva se na činjenici da je talasna dužina emitovane svetlosti određena strukturom elektronskog omotača atoma i karakteristična je za svaki atom. Kvantitativna analiza se bazira na vezi koja postoji između intenziteta emitovane svetlosti i broja čestica koje emituju zračenje (Đorđević, 2007).

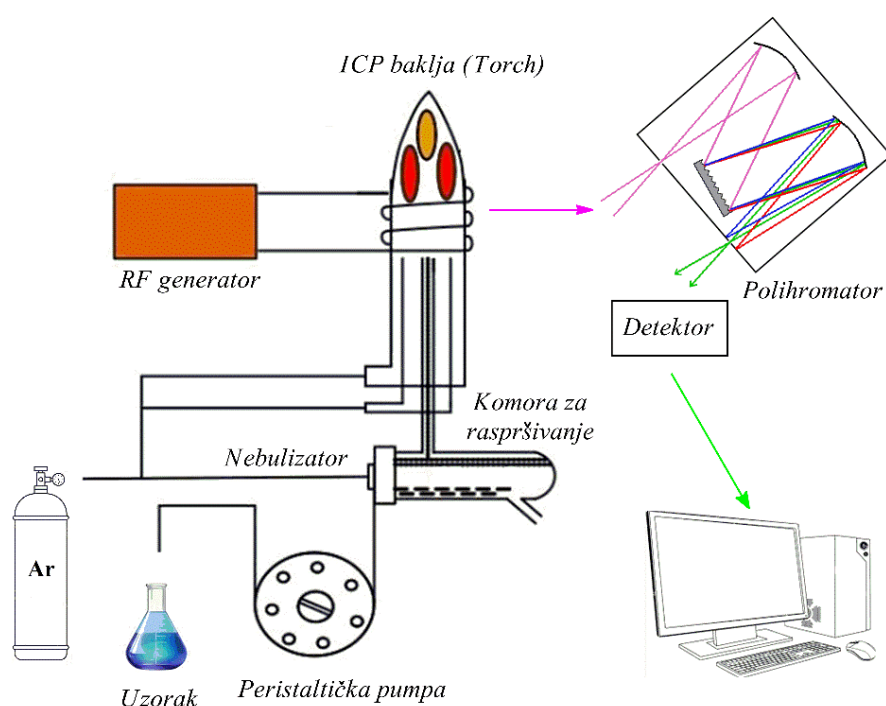
Uzorci su u većini slučajeva čvrsti, ređe tečni (rastvori), a samo vrlo retko gasovi. Količina uzorka je mala, obično nekoliko miligrama, a ponekad i manje od miligrama (Đorđević, 2007; Robinson i saradnici, 2014). Atomske emisione metode spadaju u red najkorisnijih kada se radi o određivanju metala i nemetala. Granice detekcije su na nivou ppb za većinu elemenata (Summerfield, 2010).

U prošlosti se atomska emisiona spektrometrija oslanjala na plamen i električne izvore kao sredstva za pobuđivanje, dok su u današnje vreme ovi izvori uglavnom prevaziđeni jer su primat preuzeli izvori na bazi plazme. Najbolji primer je induktivno spregnuta plazma kao izvor pobuđivanja (Robinson i saradnici, 2014).

Plazma predstavlja kvazineutralno stanje visoke energije i sastavljena je od jona, elektrona i neutralnih čestica. U ICP – OES tehnici je to obično struja argona, koja se prevodi u plazma stanje pomoću visokofrekventnog elektromagnetnog polja (ili pomoću mikrotalasne energije). U kombinaciji sa spektrometrima visokog kvaliteta, ova tehnika omogućava veoma osetljivu detekciju elemenata. Plazma dostiže temperaturu do 8000 K, pri čemu se ostvaruje manje reaktivno hemijsko okruženje u odnosu na atomizaciju u plamenu. Visoka temperatura

omogućava detekciju elemenata koji se teško analiziraju drugim tehnikama. Iako se u teoriji mogu određivati gotovo svi elementi, u praksi postoje ograničenja vezana za nemogućnost određivanja veštački dobijenih elemenata, inertnih gasova i kiseonika, usled njihovih fizičko-hemijskih osobina (Novaes i saradnici, 2016).

Analizirani elementi se u gasovitom stanju nalaze kao slobodni atomi i jednoatomski joni. Energija koja se predaje atomima dovoljna je da ih prevede u pobuđeno stanje. Često je ova količina energije dovoljna da se i joni prevedu u pobuđeno stanje. Pobuđene vrste potom prelaze u osnovno stanje otpuštajući energiju u vidu fotona, koji su karakteristika atoma ili jona koji ih otpuštaju, i kao takvi se mogu iskoristiti za identifikaciju elemenata (Hou i Jones, 2000).



Slika 9. Šema ICP-OES spektrometra

Šema aparata sa osnovnim delovima data je na slici 9. ICP gorionik se sastoji od tri koncentrične cevi napravljene od kvarca (ili nekog drugog izdržljivog materijala). Radna radiofrekventna snaga ICP izvora je između 1000-1500 W. Vodeni rastvor uzorka se ubrizgava u vidu aerosola u aksijalni kanal ICP. Ovde se uzorak atomizuje i jonizuje, a atomska ili jonska emisija nastaje kada se termalno ekscitovana stanja valentnih elektrona atoma ili jona vraćaju na niže energetske nivoe. Argon za formiranje plazme se uvodi kroz srednju cev, dok se termička izolacija plazme, da bi se izbeglo topljenje kvarcne cevi, postiže tangencijalnim uvođenjem struje argona kroz spoljašnju cev plazmenika. Ova struja hladi zidove kvarcne cevi, a takođe stabilizuje i centrira plazmu. Oko spoljašnje kvarcne cevi obmotani su navoji indukcionog kalema vezanog za radiofrekventni generator snage od 0,5-2 kW i frekvencije od

27,12 ili 41 MHz. Visokofrekventna struja koja protiče kroz indukcioni kalem stvara oscilatorno magnetno polje koje indukuje elektrone u gasu koji protiče unutar kvarcne cevi. Oni se ubrizgavaju vremenski promenljivim električnim poljem, što dovodi do zagrevanja i dodatne jonizacije. Odgovarajući optički prenosni sistem (monohromator ili polihromator) i detektor selektivno i kvantitativno mere relativne intenzitete emisije na specifičnim, karakterističnim talasnim dužinama. Intenzitet emisije na karakterističnoj talasnoj dužini elementa koristi se kao mera njegove koncentracije u uzorku.

Za analizu metala precizno određivanje limita detekcije i talasnih dužina na kojima će se vršiti snimanje uzoraka je od ključne važnosti za dobijanje preciznih i tačnih rezultata. Referentni rastvor se priprema korišćenjem kombinacije HCl, HNO₃ i HF, a sama kalibraciona kriva dobija se korišćenjem rastvora poznatih koncentracija metala. Na ovaj način, pomoću standardne krive, vrši se kvantitativna analiza metala u uzorku. Kvalitativna analiza se zasniva na specifičnim atomskim emisionim linijama za dati element (Hou i Jones, 2000; Summerfield, 2010; Sharma, 2020).

ICP – OES se koristi za analizu:

- proizvoda biljnog i životinjskog porekla (mleko, meso),
- vode,
- vazduha (pepela iz vazduha),
- soli u kojima se elementi nalaze u širokom intervalu koncentracija,
- sastava čeličnih fragmenata,
- elementnog sastava u proizvodima od aluminijuma na osnovu koga može da se odredi poreklo i kvalitet proizvoda,
- kontaminiranog zemljišta.

Ova metoda je svoju primenu našla i u forenzici i kliničkoj medicini (u analizi tkiva i bioloških tečnosti) (Summerfield, 2010).

Prednosti ICP – OES u odnosu na ostale analitičke tehnike su:

- multielementna analiza, gde se uz minimalan utrošak vremena dobija rezultat za 72 elementa (među kojima su cirkonijum, tantal, retki metali iz zemljišta, fosfor i bor koji se teško određuju drugim tehnikama),
- veliki analitički opseg visoke osetljivosti sa veoma niskim limitom detekcije,
- velika brzina rada aparata,
- laka priprema uzoraka,
- visoka tolerancija na rastvorene ili delimično suspendovane čvrste čestice,
- mala zapremina uzorka koja je potrebna za analizu.

Nedostaci ICP – OES tehnike se ogledaju u međuelementnim interferencijama prilikom snimanja, ceni aparata, kao i potrebi za stručnim osobljem za rad na ovim uređajima (Sharma, 2020).

2.5.2.1.1. Statistička analiza rezultata dobijenih metodom ICP – OES

Analiza glavnih komponenti (*principal component analysis – PCA*) predstavlja jednu od najznačajnijih multivarijantnih statističkih metoda u okviru hemometrije, kojom se postiže redukcija dimenzionalnosti početnog skupa podataka i omogućava identifikacija obrazaca i grupisanje uzoraka. Dobijene nove komponente pružaju dublji uvid u međusobne odnose i korelacije između analiziranih uzoraka. Pre sprovođenja PCA analize, početni skupovi podataka podvrgnuti su preliminarnim statističkim proverama, a njihova predobrada izvršena je u skladu sa dobijenim rezultatima tih testova (Bro i Smilde, 2014). Za interpretaciju su zadržane komponente čije su svojstvene vrednosti (*eigenvalues*) imale vrednost veću od 1, u skladu sa Kaiser-ovim kriterijumom ili Kaiser–Guttman-ovim pravilom (Cliff, 1988).

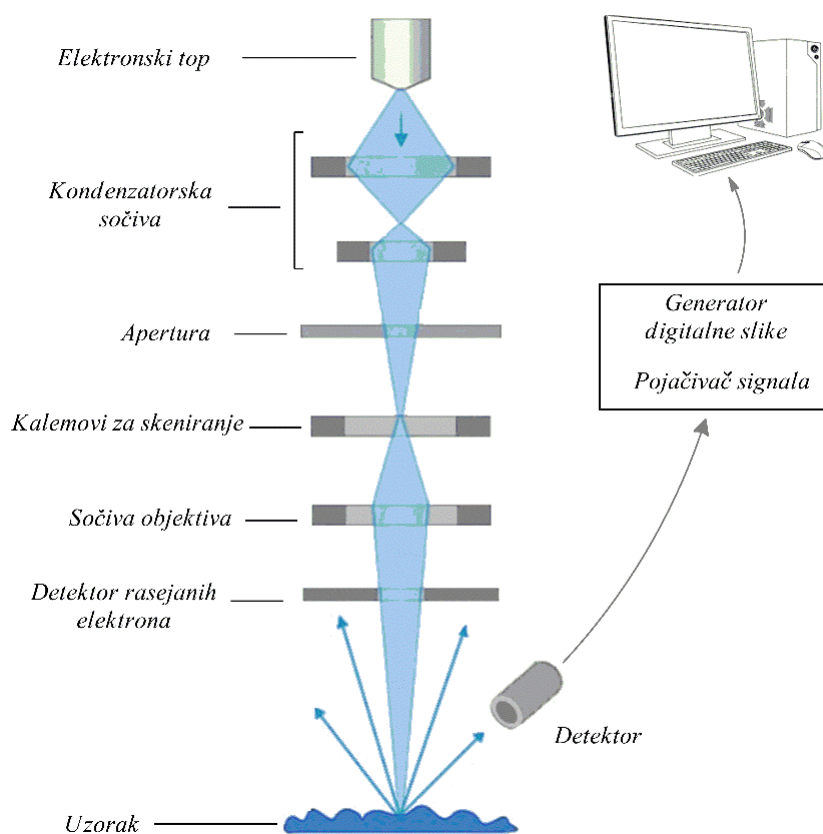
U inicijalnoj fazi statističke obrade, Kolmogorov-Smirnov-ljev test (na nivou značajnosti $\alpha = 0,05$) primenjen je radi procene raspodele podataka. Pre izrade PCA modela, matrica podataka dodatno je analizirana radi detekcije odstupajućih vrednosti (*outliers*), korišćenjem Grubbs-ovog testa. Uzorci identifikovani kao odstupanja isključeni su iz daljeg postupka analize (Grubbs, 1969).

Multivarijantna analiza varijanse (*multivariate analysis of variance – MANOVA*) korišćena je u cilju postizanja maksimalne diferencijacije između dve ili više jasno definisanih grupa na osnovu linearnih kombinacija kvantitativnih promenljivih (Grice i Iwasaki, 2007).

Diskriminantna analiza (*discriminant analysis – DA*), koju je prvi put uveo Fisher (Fisher, 1936), omogućava formulisanje preciznih i efikasnih klasifikacionih funkcija, kao i procenu relativnog doprinosa pojedinačnih promenljivih u razlikovanju posmatranih grupa (Lix i Sajobi, 2010).

2.5.3. Semikvantitativna tehnika za određivanje morfologije površine zemljišta i biljnog materijala na bazi koprive koji je korišćen kao biosorbent – skenirajuća elektronska mikroskopija (*Scanning Electron Microscopy*) sa energetsko-disperzivnom spektroskopijom (*Energy-Dispersive Spectroscopy*) (*SEM – EDS*)

Tehnike koje svoju analizu zasnivaju na snimanju su ključne za određivanje strukture materijala. Podela elektronske mikroskopije izvršena je na 2 glavna tipa: transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) i skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM). Međutim, kombinovanjem ovih tehnika, kao i njihovim povezivanjem sa drugim metodama, razvijaju se nove tehnike, tako da elektronska mikroskopija obuhvata i dodatne podkategorije (skenirajuća elektronska mikroskopija sa promenom uslova okoline uzorka *Environmental Scanning Electron Microscopy - ESEM*, mikroskopija pri niskoj temperaturi *Low-temperature Scanning Electron Microscopy - LT – SEM*, *Low temperature ESEM - LT – ESEM*, itd.) (Pavlović i saradnici, 2009).



Slika 10. Šematski prikaz skenirajućeg elektronskog mikroskopa

SEM je idealna tehnika za posmatranje i analiziranje površine biljaka u visokoj rezoluciji (Slika 10), od mikrometarskog do nanometarskog nivoa. Ova tehnika je najčešće povezana sa energetske-disperzivnom spektroskopijom – EDS, čime se dobijaju podaci o elementnom sastavu površine uzorka (Pathan i saradnici, 2010; Erić, 2017). Iz biljaka se mora ukloniti voda sušenjem pre početka analize zbog rada u vakuumu. Ukoliko je potrebno snimanje uzoraka u nativnom stanju, koriste se posebni SEM mikroskopi na kojima je moguće to uraditi (ESEM). Glavna prednost ove metode je u tome što se uklanja ograničenje visokog vakuuma u okruženju uzorka koje postoji kod SEM-a, pa se mogu analizirati i mokri, masni, prljavi ili neprovodni uzorci, i to u njihovom prirodnom stanju, bez modifikacija ili pripreme (Pavlović i saradnici, 2009; Pathan i saradnici, 2010).

SEM – EDS tehnika je pronašla primenu u brojnim naukama kao što su geologija, metalurgija, biologija, hemija, medicina, farmacija, stomatologija i dr. Takođe, sa razvojem nanomaterijala ova tehnika je našla primenu i u njihovoj analizi. Moguć je širok opseg uveličanja, 5-300000 puta, što je znatno više nego kod najboljih svetlosnih mikroskopa. Osnovni delovi aparata su: elektronski top, kolona, detektor za rasejane elektrone (*backscattered electrons – BSE*), kao i komora za uzorak (Erić, 2017).

SEM skenira površinu koja se ispituje visokoenergetskim snopom elektrona. Elektroni ubrzavaju dobijajući energiju od 0,1 do 30 keV. Potrebno je proizvesti stabilan i fokusiran snop elektrona. Termička energija se koristi za emisiju elektrona koji se ubrzavaju električnim poljem, a najčešći termoemiteri elektrona u savremenim aparatima su volframove niti i lantan heksaborat. Elektronski snop na putu do uzorka prolazi kroz tri sistema sočiva. Prvo prolazi kroz sočiva za kondenzovanje, kojima se elektroni fokusiraju u uzak snop, pa kroz skenirajući navoj koji omogućava da snop skreće, odnosno da „šeta“ po površini uzorka i, na kraju, kroz sočiva objektiva za fokusiranje slike. Usmereni snop pogađa uzorak što dovodi do stvaranja nekoliko tipova naknadnih emisija. U koloni kroz koju prolazi elektronski zrak nalazi se vakuum, da ne bi došlo do neželjenih interakcija sa česticama iz vazduha. Emisije se prihvataju detektorom koji ima za cilj da pojača signale i da ih oblikuje u odgovarajuće slike na računaru. SEM pruža mogućnost dobre 3D prezentacije strukture uzorka, pri čemu su dobijene slike crno-bele. Niskim akcelerationim naponima se sprečava penetracija u uzorak, jer je potrebna samo interakcija sa površinom i stvaranje sekundarnih elektrona, a naponi koji se koriste su do 30 keV.

Elektroni interaguju sa atomima na površini proizvodeći signal. Najčešće se detektuju tri vrste signala, sekundarni i rasejani elektroni, kao i karakteristični X-zraci za dati uzorak. Sekundarni elektroni (*secondary electrons – SE*) su elektroni koji nastaju usled neelastičnih

sudara, kada primarni elektronski zrak interaguje sa elektronima uzorka. Oni imaju veoma malu energiju, manju od 50 eV, i mogu da prikažu detalje veličine od 1-5 nm. Daju podatke o morfologiji uzorka, jer se elektroni koji nastaju nalaze nekoliko nanometara ispod same površine uzorka. Karakteristični X-zraci se javljaju prilikom jonizacionog procesa ispitivanog uzorka. Primarni elektroni pobuđuju elektron sa unutrašnjih energetskih nivoa atoma, pri čemu elektron biva izbačen, ostavljajući upražnjeno mesto koju popunjava elektron sa višeg nivoa. Tom prilikom se emituju karakteristični X-zraci koji su jednaki razlici energija između energetskih nivoa. Rasejani elektroni su elektroni iz primarnog elektronskog snopa koji su odbijeni sa uzorka elastičnim sudarom sa atomima uzorka. Njihova putanja povratka je skoro identična dolaznoj, a sam gubitak energije minimalan. Imaju veliku energiju, od 50 eV pa naviše. Elementi sa velikim atomskim brojem proizvode više BSE od elemenata sa malim atomskim brojem, zbog čega je slika elemenata sa većim atomskim brojem svetlija, a na ovaj način se dobijaju jasne slike sa kontrastom (Pavlović i saradnici, 2009; Jokanović, 2014; Erić, 2017).

Uslovi snimanja nalažu da se uzorci moraju pripremiti na odgovarajući način. Pre svega vakuumski unutrašnji prostor određuje to da neodgovarajuće pripremljeni uzorci mogu dovesti do problema u putanji snopa elektrona i nemogućnosti rada. Fiksacijom se čuva postojanost uzorka i to da bude što bliže nativnom stanju. Da ne bi pravila smetnje prilikom snimanja, voda se mora ukloniti, odnosno izvršiti proces dehidratacije. Naparavanje ultratankog sloja elektroprovodnog materijala (npr. zlato) poboljšava emisiju i detekciju SE, sprečava nagomilavanje naboja na površini uzorka i dovodi do jačeg i stabilnijeg signala. Pri SEM – EDS analizama, umesto zlatne prevlake često se koristi ugljenik ili se uzorci analiziraju bez naparavanja, kako bi se izbegla interferencija signala prevlake sa elementnom analizom. Brzim smrzavanjem uzoraka potapanjem u tečni azot (kriofiksacija) omogućava se posmatranje bioloških uzoraka u stanju koje je blisko prirodnom. Tečni uzorci ili uzorci koji mogu da se unište tokom snimanja mogu da se inkapsuliraju (zapečaćuju se u agar kapsule) (Pavlović i saradnici, 2009).

2.5.4. Primenjene tehnike u praćenju procesa biosorpcije

2.5.4.1. Atomska apsorpciona spektrofotometrija (*Atomic Absorption Spectrometry – AAS*)

AAS je analitička tehnika koja se bazira na merenju energije zračenja koje je apsorbovano od strane supstance koja se određuje. Ovo je jedna od najčešće korišćenih tehnika u analitičkoj hemiji. Kada se primenjuje u praćenju procesa biosorpcije, prati se smanjenje koncentracije metala u rastvoru. Široko se koristi u istraživačkim laboratorijama, ali i u industriji hrane, farmaceutskoj, petrohemijskoj i drugim industrijama (Đorđević i Mačej, 1982; Ferreira i saradnici, 2018).

AAS je tehnika kojom se mogu odrediti i količine elemenata u tragovima u širokom spektru uzoraka sa visokom tačnošću i preciznošću. Iako ima ograničenja, predstavlja pouzdanu tehniku za elementnu analizu. AAS omogućava određivanje velikog broja metala (do oko 70), pri čemu se svaki element određuje pojedinačno. Za analizu je dovoljna mala količina uzorka, reda nekoliko miligrama ili mililitara, a koncentracije analita koje se mogu odrediti kreću se najčešće od ppb nivoa do viših koncentracija, uz odgovarajuće razblaženje uzorka. Nekad je potrebno uraditi pripremu uzorka pre određivanja sadržaja, pa se heterogeni uzorci moraju homogenizovati, a pojedini uzorci moraju razblažiti ili koncentrovati. Za čvrste uzorke priprema uzorka se ogleda u rastvaranju u odgovarajućem rastvaraču (Stojanović, 1986).

Nemogućnost da se AAS koristi u multielementnoj analizi je jedan od glavnih limitirajućih faktora za njenu još širu upotrebu. Iako su tokom vremena razvijani različiti pristupi sa ciljem unapređenja i omogućavanja simultane ili brze sekvencijalne analize više elemenata, takva rešenja nisu našla značajnu praktičnu primenu u rutinskoj analizi.

Postoje tri različita načina atomizacije uzorka, plamen kao izvor atomizacije (*flame atomic absorption spectrometry – FAAS*), elektrotermalna atomizacija atoma apsorpcijom energije (*electrothermal atomization atomic absorption spectrometry – ETAAS*) i stvaranje hemijskih para kao izvora atomizacije (*chemical vapor generation atomic absorption spectrometry - CVG – AAS*) (Ferreira i saradnici, 2018).

Različiti atomi apsorbuju zračenje na određenim rezonantnim talasnim dužinama karakterističnim za svaki element. Za uspešnu analizu korišćenjem AAS potrebno je da se veliki broj atoma nalazi u svom osnovnom stanju (Stojanović, 1986). Kod atomske apsorpcije plamen služi za atomizaciju neutralnih atoma koji su tada sposobni da apsorbuju veoma definisane talasne dužine svetlosti i to upravo one koje bi bile emitovane od strane tog elementa

kada bi on bio u pobuđenom stanju (Đorđević i Mačej, 1982). Širina molekulske apsorpcione linije je za nekoliko redova veličina veća od širine atomske apsorpcione linije, pa se spektrofotometri kojima se određuju jedne ili druge moraju menjati u skladu sa prirodom onoga što se želi snimiti. Za atomsku apsorpciju mora se koristiti izvor rezonantnog elektromagnetnog zračenja čija je širina linije reda veličine širine apsorpcione linije atoma, a takav zahtev ispunjava jedino rezonantna linija iz emisionog spektra datog elementa. Rezonantne linije atomskih emisionih spektara imaju oblik sličan linijama Gauss-ove raspodele sa određenim maksimumom (Tomović, 2009).

Atomska apsorpcija se karakteriše eksponencijalnim smanjenjem intenziteta upadnog zračenja posle prolaza kroz apsorpcioni sloj koji sadrži slobodne atome ispitivanog elementa. Za apsorpciju zračenja uskog opsega talasne dužine λ važi Lambert-Beer-ov zakon:

$$I_{\lambda} = I_{0\lambda} e^{-k_{\lambda}cl}$$

gde je $I_{0\lambda}$ intenzivnost upadnog zračenja, I_{λ} intenzivnost zračenja posle prolaska kroz apsorpcioni sloj, k_{λ} apsorpcioni koeficijent, l dužina apsorpcionog sloja i c koncentracija slobodnih atoma koji vrše apsorpciju.

Apsorpcioni koeficijent, k_{λ} , može se definisati kao funkcija talasne dužine, jer on opisuje svojstva apsorpcione linije. Vrednost k_{λ} može se direktno meriti jedino pomoću monohromatora koji je u stanju da razdvoji profil apsorpcione linije, tj. koji ima znatno manju spektralnu propusnu širinu od širine linije, što se praktično vrlo teško postiže.

Prevođenjem prethodne jednačine na dekadnu logaritamsku osnovu dobija se:

$$A = -\log T = \log \frac{I_{0\lambda}}{I_{\lambda}} = 2,303k_{\lambda}cl = acl$$

gde je A apsorpcija, T transparentija posmatranog medijuma i a apsorptivnost, koja predstavlja karakterističnu konstantu za svaki ispitivani sistem. Ova jednačina eksplicitno izražava linearnu zavisnost između apsorpcije i koncentracije za određenu atomsku vrstu i određenu talasnu dužinu upadnog zračenja.

U atomskoj apsorpciji značajan je i apsorpcioni faktor α , koji se eksperimentalno lako određuje i definisan je odnosom:

$$\alpha = \frac{I_{0\lambda} - I_{\lambda}}{I_{0\lambda}}$$

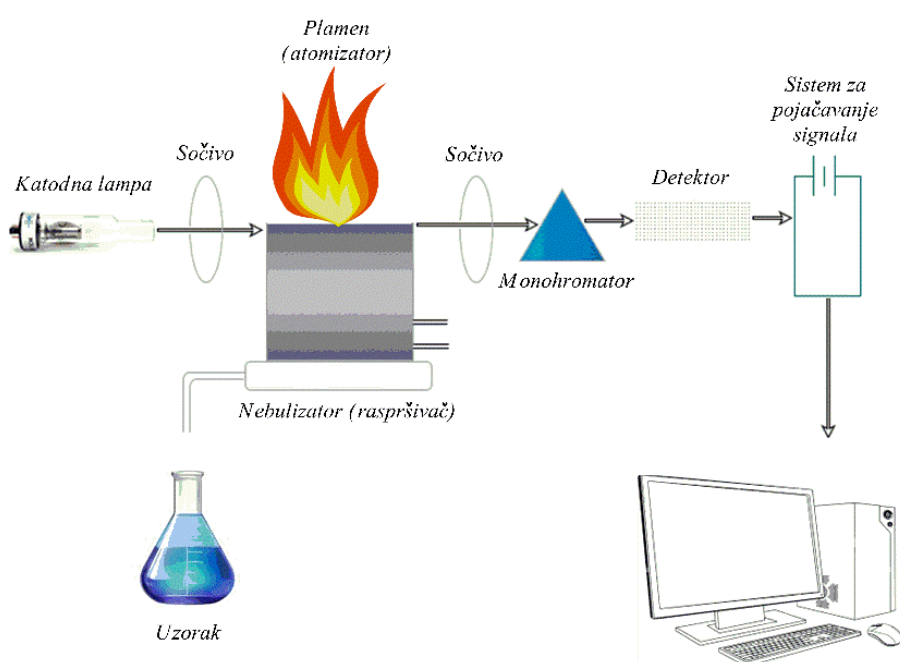
Faktor α direktno je povezan sa procentom apsorpcije, veličinom uobičajenom u AAS, koja je određena izrazom (Stojanović, 1986):

$$\% A = \left(\frac{I_{0\lambda} - I_{\lambda}}{I_{0\lambda}} \right) \cdot 100 \% = 100 - \%T$$

Atomski apsorpcioni spektrofotometar se sastoji od:

- izvora zračenja,
- dela za atomizaciju uzorka,
- monohromatora,
- mernog dela koji se sastoji od detektora, pojačivača signala i mernog instrumenta.

Šema aparata data je na slici 11.



Slika 11. Šematski prikaz atomskog apsorpcionog spektrofotometra

Zagrevanje uzorka u plamenu je najčešći vid dobijanja slobodnih atoma u AAS. Uzorak, prethodno rastvoren u odgovarajućem rastvaraču, se prevodi u aerosol pomoću raspršivača (nebulizera) (Lagalante, 1999). U plamenoj AAS najčešće se za atomizaciju analita koristi vazduh-acetilenski plamen, dok plamen vazduh-propan pokazuje veću osetljivost za alkalne i druge elemente koji se lako prevode u gasovito atomsko stanje.

Za atomsku apsorpciju najčešće se primenjuju laminarni plamenovi sa predmešanjem, tj. plamenovi kod kojih se gorivo i oksidans mešaju pre sagorevanja (Stojanović, 1986). Tipični plamenovi koji se koriste u AAS su vazduh-acetilenski (vazduh-C₂H₂) i azot(I)-oksid-acetilenski (N₂O-C₂H₂), koji obezbeđuju temperaturu od oko 2400 °C, odnosno oko 2800 °C. Plamenici su kombinovani sa pneumatskim raspršivačem i ekspanzionom komorom, koja služi

za mešanje upotrebljenih gasova i za izdvajanje krupnih kapljica aerosola. Dužina komore za vazduh-acetilenski plamenik je 10 cm, a za azot-oksidi-acetilenski 5 cm. Za obezbeđivanje potrebne stabilnosti plamenova strogo se mora kontrolisati protok pojedinih gasova, posebno gasa za raspršivanje i gorivog gasa, naročito kod redukcionih plamenova. Kod atomske apsorpcije osetljivost određivanja zavisi od dužine apsorpcionog sloja, zbog čega se primenjuju plamenici sa procepom koji daju izduženu plamenu apsorpcionu ćeliju.

Kod neplamene AAS primenjuju se različiti tipovi elektrotermalnih atomizera. Najbolji rezultati postižu se pomoću minijaturne peći sa grafitnom cevi, kao i različitih tipova atomskih ćelija, uključujući i ćeliju od grafitnog filameta (tankog grafitnog štapa). Zagrevanje se odvija kroz nekoliko faza. Prvo se uparava rastvarač (110 °C), pa se na 450-900 °C uklanjaju isparljive organske komponente, da bi se na kraju pristupilo atomizaciji na 2000-3000 °C. Postupak atomizacije traje 5 do 10 sekundi (Stojanović, 1986; Lagalante, 1999).

Primarni izvori zračenja su bitna komponenta atomskih apsorpcionih spektrometara. Za AAS koriste se stabilne i intenzivne emisione linije čija talasna dužina λ_0 odgovara maksimumu apsorpcione linije ispitivanog elementa. U tu svrhu se najčešće koriste lampe sa šupljom katodom. Ove lampe daju relativno intenzivnu emisiju sa uskim linijama poluširine reda veličine 10^{-3} - 10^{-4} nm. Lampe sa šupljom katodom se proizvode za svaki element posebno i nisu konstruisane za elemente koji imaju rezonantnu liniju u oblasti talasnih dužina ispod 190 nm (vakuumska UV oblast), kao što su ugljenik, vodonik, azot, kiseonik, sumpor, fosfor, kao i halogeni elementi i plemeniti gasovi (Stojanović, 1986; Tomović, 2009).

U AAS funkcija monohromatora je da izdvoji željenu rezonantnu liniju od ostalih linija primarnog izvora zračenja. Sa užim razrezom postiže se bolja spektralna selektivnost, ali manji signal, dok se sa širim razrezom postiže jači signal, ali lošija spektralna selektivnost (Stojanović, 1986). Izvor svetlosti već obezbeđuje potrebni monohromatski zrak, a monohromator ga samo nakon atomske apsorpcije ponovo izdvaja iz okolnog spektra (Tomović, 2009).

Detekcija izdvojene rezonantne linije u AAS najčešće se vrši pomoću fotomultiplikatora. U instrumentima koji rade u području 190-850 nm ugrađena su dva detektora, jedan za UV, a drugi za VIS oblast spektra. Izlazni signal iz detektora se preko pojačivača dovodi na merni instrument ili pisaoč. Savremeni instrumenti snabdeveni su računarima sa odgovarajućim softverom koji odmah obračunavaju i ispisuju željene veličine.

AAS nije apsolutna, već komparativna analitička tehnika. Kvantitativna analiza se vrši kao i u drugim spektrometrijskim metodama na fiksnoj talasnoj dužini merenjem i

upoređivanjem apsorpcije standardnih rastvora i rastvora analita. Rezultati se dobijaju metodom kalibracione krive koja predstavlja zavisnost apsorpcije od koncentracije (Stojanović, 1986). Osetljivost u AAS se često izražava kao koncentracija ispitivanog elementa u vodenom rastvoru ($\mu\text{g dm}^{-3}$) koja daje 1 % apsorpcije. Granica detekcije je vrlo važan podatak i ne zavisi samo od mernog signala već i od šuma koji daje aparat, odnosno, definisan je sadržajem ispitivanog elementa pri kojem je signal dvostruko veći od šuma (Tomović, 2009).

Da bi se eliminisao signal interferirajućih vrsta u plamenu neophodna je pozadinska korekcija. Neatomska apsorpcija daje lažno više rezultate, dok neanalitna emisija povećava detektovani intenzitet, čime umanjuje prividnu apsorpciju. Pozadinska emisija je rezultat viška zračenja od strane emitujućih vrsta u plamenu. Javlja se i rasipanje zračenja usled prisutnih čvrstih i tečnih čestica u plamenu. Spektralne smetnje su retke, jer su talasne dužine apsorpcije za svaki element strogo definisane. Hemijske smetnje se javljaju usled obrazovanja hemijskih veza posmatranog elementa, koje ometaju atomizaciju. Ove smetnje se eliminišu povećanjem temperature plamena i pravilnim izborom sastava plamena pri atomizaciji, kao i dodavanjem katjona koji će vezati anjon u stabilnije jedinjenje od onog koje bi pravilo smetnju. Postoji i mogućnost vezivanja ispitivanog elementa u neki stabilan kompleks odgovarajućim kompleksirajućim reagensima (Lagalante, 1999; Tomović, 2009).

2.5.4.2. Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR*)

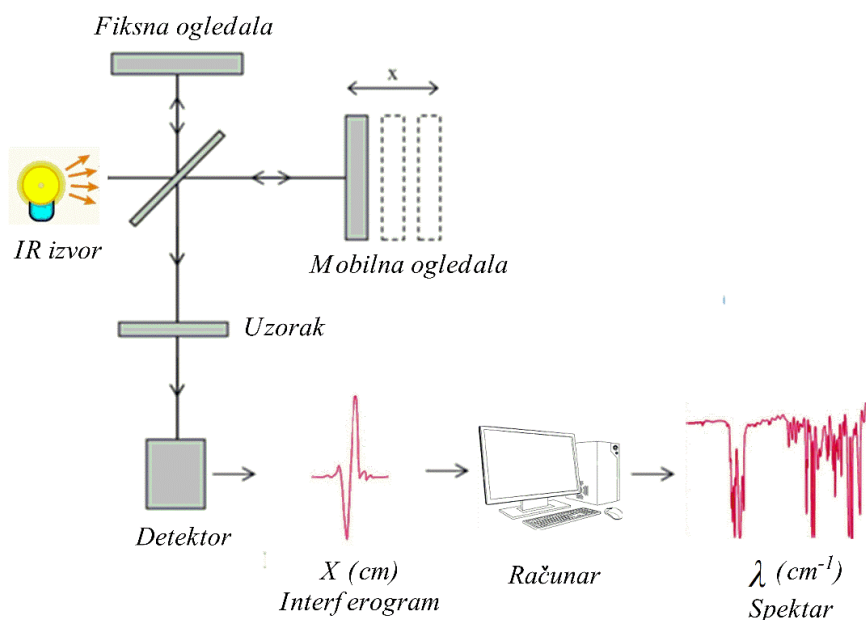
Infracrvena (*infrared – IR*) analiza je nedestruktivna i lako primenjiva analitička tehnika koja se koristi za identifikaciju i karakterizaciju materijala. Spektroskopija u infracrvenom području zasniva se na interakciji infracrvenog zračenja sa supstancom (Đorđević, 2012). Podaci dobijeni infracrvenim spektrima mogu se uspešno koristiti za sagledavanje osnovnih karakteristika molekula, kvalitativnu analizu organskih jedinjenja, kvantitativnu analizu višekomponentnih smeša, izotopsku analizu lakih elemenata, određivanje strukture kristalnih supstanci i dr. Zbog specifičnosti svakog spektra ova metoda spada u grupu metoda tzv. otiska prsta jer omogućava identifikaciju posmatranog molekula sa visokom pouzdanošću (Dimitrijević i Lazarević, 1996).

Primenom interferometrijskih metoda na dobijene IR signale i matematičkom obradom interferograma brzim Fourier-ovim transformacionim algoritmima razvijena je Fourier-transformaciona infracrvena tehnika (FTIR). Ovom tehnikom moguće je dobiti spektre i onih materijala čiji se spektri ne mogu dobiti klasičnom disperzivnom IR tehnikom, pre svega zbog veće osetljivosti i boljeg odnosa signal/šum (S/N) (Đorđević, 2012). U FTIR spektroskopiji

detektuju se samo oni vibracioni modovi molekula koji dovode do promene dipolnog momenta, odnosno koji su IR-aktivni. Kada se polihromatsko infracrveno zračenje usmeri na ispitivane uzorke, određene frekvencije bivaju apsorbirane, što rezultuje karakterističnim apsorpcionim spektrom. Kako su hemijske veze i funkcionalne grupe u molekulu u stalnom vibracionom kretanju, FTIR tehnika omogućava dobijanje informacija o prisutnim funkcionalnim grupama i tipu veza, čime se vrši strukturna karakterizacija materijala (Gong i saradnici, 2024).

FTIR je brza i efikasna tehnika za kvalitativnu i kvantitativnu analizu, koja se široko primenjuje u industriji hrane, farmaceutskoj industriji, analizi životne sredine, kao i u forenzici. FTIR predstavlja jednu od vodećih tehnika u ispitivanju lekova i pogodna je za analizu različitih tipova uzoraka, od malih molekula i kompleksa do ćelija i tkiva (Maniar i saradnici, 2023; Gong i saradnici, 2024; Workman, 2024). Moguće je snimanje čvrstih uzoraka, kao što su polimeri, organo-metalna jedinjenja, organski molekuli i neki hibridni materijali, ali i tečnih uzoraka, kao što su različiti organski ekstrakti, rastvarači za eutektičke smeše, organofosforni ekstrakti, amidi, amini i dr. (Gong i saradnici, 2024).

FTIR spektrometar ima nekoliko prednosti nad klasičnim, disperzionim IR spektrometrom, među kojima se izdvajaju znatno poboljšan odnos signal/šum (S/N), veći svetlosni fluks, povećana osetljivost, visoka tačnost određivanja talasnih brojeva, visoka moć razlaganja, znatno veća brzina snimanja spektara, kao i olakšana obrada spektara jer su ovi instrumenti povezani sa računarima (Milosavljević, 1994).



Slika 12. Šematski prikaz aparata koji se koristi u infracrvenoj spektroskopiji sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR)

Instrumenti za FTIR spektroskopiju (Slika 12) omogućuju snimanje spektra širokog infracrvenog područja u kratkom vremenskom intervalu. Visoka rezolucija FTIR instrumenta omogućava da se svaki posmatrani uzorak analizira sa maksimalnom preciznošću. Spektar se predstavlja kao zavisnost talasnog broja (*x-osa*) od apsorbance ili transmitance (*y-osa*). Zahvaljujući laserskoj kalibraciji interferometra, FTIR instrumenti obezbeđuju visoku tačnost određivanja talasnih brojeva u čitavoj spektralnoj oblasti, koja se tipično kreće u opsegu srednjeg infracrvenog područja ($\approx 4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), sa vrlo dobrom reproduktivnošću i stabilnošću merenja (Stamenković i saradnici, 2000; Maniar i saradnici, 2023).

Izvor svetlosti u FTIR spektrometru je polihromatski i, menjanjem optičkog puta svetlosti, dolazi do interferencije svih prisutnih frekvencija infracrvenog zračenja. Dobijeni interferogram kao funkcija pomeranja, može se Fourier-ovom transformacijom preračunati u klasični infracrveni spektar (Đorđević, 2012). Svi FTIR spektrometri zasnivaju se na Michelson-ovom interferometru sa dvostrukim snopom, koji se sastoji od izvora zračenja, fiksnog i pokretnog ogledala, detektora i odgovarajuće elektronske jedinice za pojačavanje, filtriranje, analogno-digitalnu konverziju i obradu signala. Interferencija može biti konstruktivna, kada se faze razdvojenih zraka poklapaju, ili destruktivni, kada se njihove faze ne poklapaju, što zajedno daje karakterističan interferogram (Stamenković i saradnici, 2000; Maniar i saradnici, 2023).

U Michelson-ovom interferometru, jedno ogledalo je nepokretno, dok se drugo kreće kontantnom brzinom v (cm s^{-1}) u tačno određenom pravcu. Između ogledala se nalazi polupropustljivo ogledalo, koje deli upadno infracrveno zračenje na dva koherentna zraka, jedan se reflektuje ka nepokretnom, a drugi ka pokretnom ogledalu. Oba zraka se po reflektovanju sjedinjavaju u istoj tački na polupropustljivom ogledalu gde dolazi do njihove interferencije (Maniar i saradnici, 2023). Dužina optičkog puta zraka reflektovanog od nepokretnog ogledala je konstantna, dok se optički put zraka reflektovanog od pokretnog ogledala menja usled njegovog pomeranja. Optička putna razlika između dva zraka data je izrazom:

$$\delta = 2vt$$

gde je t vreme proteklo od položaja nulte putne razlike. Za monohromatsko zračenje frekvencije ν , intenzitet interferograma kao funkcija vremena osciluje između maksimuma i minimuma u zavisnosti od faznog odnosa dva zraka, pri čemu se maksimumi javljaju kada su zraci u fazi, a minimumi kada su u protivfazi. U tom slučaju interferogram ima oblik:

$$I(t) = I_0(\nu)(1 + \cos(2\pi \nu \delta t + \theta_\nu))$$

gde je $I(\nu)$ intenzitet upadnog zračenja, a θ fazno pomeranje uslovljeno optičkim elementima interferometra. Za polihromatski izvor, interferogram predstavlja superpoziciju doprinosa svih frekvencija prisutnih u spektru. U idealnom slučaju, kada je $\theta\nu = 0$ za sve frekvencije, interferogram pokazuje maksimalnu vrednost u tački nulte putne razlike tj. u ovoj tački se sve frekvencije nalaze u fazi (Đorđević, 2012).

Interferogrami se dobijaju na osnovu generisanja optičke putne razlike zračenja koja se ostvaruje u interferometru korišćenjem pokretnog ogledala. Svaki interferogram se može predstaviti kao superpozicija kosinusnih funkcija različitih frekvencija, koji se Fourier-ovim transformacijama mogu prevesti u raspodelu intenziteta zračenja po talasnim brojevima, odnosno u spektar sa karakterističnim apsorpcionim trakama za ispitivani uzorak. Posle rekombinacije svetlosni snop se optičkim sistemom usmerava i fokusira na uzorak, a potom refleksionim ili sistemom ogledala na detektor (Stamenković i saradnici, 2000; Maniar i saradnici, 2023).

Povezanost FTIR instrumenata sa računarom je još jedna od njihovih prednosti. Računar omogućava izvođenje sledećeg niza operacija: višestruko registrovanje spektra, čime se omogućava manipulacija spektrima (tzv. usrednjavanje spektra). Na ovaj način se poboljšava odnos signal/šum, akumulacija spektra, arhiviranje spektra, automatsku i jednostavnu identifikaciju uzoraka i komponenata u sastavu smeše i kvalitativna analiza (Stamenković i saradnici, 2000).

Ako je uzorak u gasovitom stanju, za snimanje FTIR spektara se koristi gasna ćelija, jer je zbog slabe apsorpcije gasova poželjan duži optički put. Za gasove postoje različite ćelije (dužine puta oko 10 cm) koje omogućavaju snimanje spektra čistih gasova ili gasova prisutnih u dovoljno visokim koncentracijama. Za merenje gasova pri malim pritiscima i niskim koncentracijama postoje specijalne gasne ćelije dugog optičkog puta (do nekoliko metara).

Čiste tečnosti se najčešće snimaju kapilarnom tehnikom. Za rastvore se mora izabrati pogodna debljina ćelije u zavisnosti od koncentracije ispitivane supstance. Tečnosti i rastvori se obično snimaju u ćelijama debljine sloja od 0,01 do 1 mm. Ćelije manje debljine koriste za čiste tečnosti i koncentrovane rastvore, a veće za razblažene rastvore. Pri ispitivanju rastvora njihova koncentracija treba da je 0,1 do 10 %. Ćelije se često izrađuju kao rastavljive, sa mogućnošću finog podešavanja debljine. Prozorni ćelija najčešće su izrađeni od kristalnog NaCl. Najčešće korišćeni rastvarači su: ugljen-tetrahlorid (CCl_4), ugljen-disulfid (CS_2) i trihlormetan (CHCl_3), ali se koriste i benzen (C_6H_6), dihlormetan (CH_2Cl_2), cikloheksan (C_6H_{12}) i dr.

Čvrste supstance mogu se snimiti neposredno samo kada su u obliku tankog filma ili pločice. U svim drugim slučajevima (ako se ne želi ili ako se ne mogu snimiti njihovi rastvori)

supstanca se mora fino sprášiti, pa se spektar snima u odgovarajućoj disperznoj sredini sa dovoljno visokim indeksom prelamanja da bi se smanjilo rasipanje zračenja. Za čvrste uzorke koriste se dve metode: metoda KBr pastila (pošto KBr ne pokazuje apsorpciju između 4000 i 350 cm^{-1}) i metoda suspenzije. Kod metode KBr pastila, pastile se pripremaju presovanjem smese u specijalnim kalupima pod vakuumom kako bi se sprečila okluzija vazduha. Za pravljenje KBr pastila koristi se spektroskopski čist KBr (pretopljen na 700 °C) pri čemu se oko 150 mg KBr meša sa 1,5 mg uzorka. Pripremljene pastile se čuvaju u eksikatoru. Metoda suspenzije podrazumeva dispergovanje fino usitnjenog praha u viskozim uljima (parafinsko ulje, fluorokarbonska ulja i heksahlorobutadien), čiji je indeks prelamanja bliži indeksu čvrstih supstanci nego vazduhu, čime se smanjuje rasipanje svetlosti. Ova metoda, međutim, nije pogodna za kvantitativnu analizu (Dimitrijević i Lazarević, 1996).

Kada uzorak snažno apsorbuje infracrveno zračenje ili kada se radi o premazu na površinama koje nisu propusne u IR oblasti, koriste se refleksione metode kao što je tehnika oslabljene totalne refleksije (*Attenuated Total Reflectance – ATR*). U ATR tehnici IR zraci prolaze kroz kristal i reflektuju se više puta na putu ka detektoru. Odbijanje zraka između uzorka i kristala daje spektar uzorka. Koriste se kristali velike moći refleksije kao što su germanijum (Ge), cink selenid (ZnSe) ili talijum bromid-talijum jodid (TiBr-TiI). Većina uzoraka kod ove metode zahtevaju minimalnu ili uopšte ne zahtevaju prethodnu pripremu.

Metoda spekularne refleksije (*Specular Reflectance*) ne zahteva pripremu uzoraka i, samim tim, potpuno je nedestruktivna. Omogućava merenje refleksije materijala sa glatkim i sjajnim površinama.

Difuzna refleksiona spektroskopija (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy – DRIFTS*) pre svega služi za snimanje IR spektara supstanci sa grubom površinom kao što su tekstil, papir ili ugalj. Sistem ogledala i posebnih dodataka omogućuju koncentrovanje signala koji potiče od uzorka uklanjajući spektralne smetnje koje bi izazvale greške prilikom očitavanja spektra.

Fotoakustična spektroskopija (*Photoacoustic Spectroscopy – PAS*) razvijena je za analizu izrazito apsorbujućih supstanci koje ne bi mogle biti analizirane drugim IR metodama. Potrebna je minimalna priprema koja ne dovodi do destrukcije materijala koji se snima (Maniar i saradnici, 2023).

Spektar se može interpretirati sa teorijskog aspekta vibracione analize ili vizuelnom analizom položaja, intenziteta i oblika traka, nalaženjem karakterističnih traka pojedinih funkcionalnih grupa i struktura na osnovu poznatih korelacija i drugih podataka od opšteg značaja za rešavanje konkretnog problema. Uočene karakteristične trake u pojedinim oblastima

apsorpcije koje ukazuju na prisustvo određenih funkcionalnih grupa, moraju biti proverene prisustvom i drugih traka koje pripadaju vibracijama grupe. Na ovaj način se otkriva prisustvo karakterističnih grupa, hemijskih veza i određenih struktura, što daje dovoljno informacija za određivanje tipa jedinjenja koje je predmet analize (Dimitrijević i Lazarević, 1996).

3. EKSPERIMENTALNI DEO

U eksperimentalnom radu korišćeni su sledeći reagensi:

- azotna kiselina (HNO_3), 6M, čistoće p.a., Merck (Nemačka),
- hlorovodonična kiselina (HCl), 6M, čistoće p.a., Merck (Nemačka),
- kalijum jodat (KIO_3), čvrsti, čistoće p.a., Merck (Nemačka),
- natrijum tiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), čvrsti, čistoće p.a., Merck (Nemačka),
- kalijum jodid (KI), čvrsti, čistoće p.a., Merck (Nemačka),
- natrijum hidrogenkarbonat (NaHCO_3), čvrsti, čistoće p.a., Merck (Nemačka),
- sumporna kiselina (H_2SO_4), conc., čistoće p.a., Merck (Nemačka),
- askorbinska kiselina ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), čistoće p.a., Merck (Nemačka),
- bakar sulfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$), čvrsti, čistoće p.a., Merck (Nemačka),
- olovo nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), čvrsti, čistoće p.a., Merck (Nemačka),
- kadmijum nitrat ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), čvrsti, čistoće p.a., Merck (Nemačka),
- kalijum bromid (KBr), posebne čistoće za FTIR, Merck (Nemačka).

Za pripremu svih rastvora korišćena je visoko čista dejonizovana voda ($0,05 \mu\text{S cm}^{-1}$), dobijena pomoću sistema TKA MicroMed (TKA Wasseraufbereitungssysteme GmbH, Nemačka).

3.1. Biljni materijal korišćen u doktorskoj disertaciji

Ispitivani biljni materijal čini kopriva (*U. dioica* subsp. *dioica*) (Slika 13).



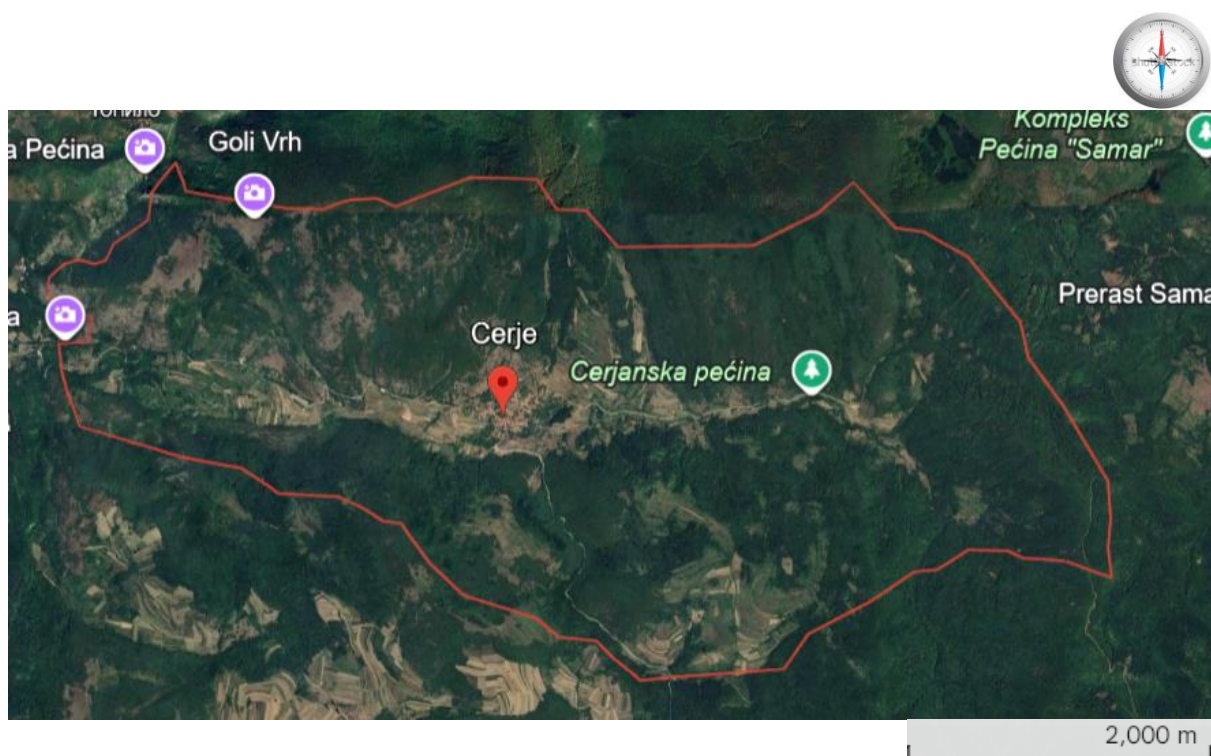
Slika 13. *Urtica dioica* (lokalitet Zlatibor, Čavlovac, selo Ribnica)

Kopriva je sakupljana u dve faze razvoja, prvo u fazi cvetanja, a onda u punom razvoju, u vremenskom intervalu od nekoliko meseci. Lokaliteti uzorkovanja u oba slučaja su bili identični. Ovakav način prikupljanja biljnog materijala omogućio je upoređivanje sadržaja ispitivanih metala u koprivi tokom različitih faza njenog razvoja. Sa lokaliteta gde je uzorkovan biljni materijal uzorkovano je i zemljište da bi se mogao analizirati procenat usvajanja metala iz zemljišta od strane biljke.

3.2. Lokaliteti sakupljanja biljnog materijala i zemljišta

Prilikom uzorkovanja ispoštovana je procedura za sakupljanje biljnog materijala i zemljišta na kome je biljka rasla. Svi lokaliteti su bili udaljeni najmanje 300 m od glavnog puta, 100 m od lokalnih puteva i 5 m od šumskih staza. Dubina uzorkovanja za zemljište je bila 0-30 cm od površine. Lokacije uzorkovanja su izabrane kako bi se uporedio uticaj urbanog i ruralnog okruženja na rast koprive. Ukupno je bilo sedam različitih lokaliteta, sa različitim karakteristikama u vidu staništa, podloge i tipa tla, kao i nadmorske visine na kojoj se lokalitet nalazi. Lokaliteti uzorkovanja bili su okolina grada Niša i planina Zlatibor. Identifikaciju koprive izvršio je prof. dr Bojan Zlatković sa Departmana za biologiju i ekologiju, Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu. Herbarski vaučeri se nalaze u Herbarijumu (Herbarium Moesiacum Niš – HMN) na Departmanu za biologiju i ekologiju, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu (Prilog 1).

Lokalitet I



Slika 14. Prostorna pozicija lokaliteta uzorkovanja *U. dioica* kod sela Cerje, istočna Srbija (lokacija preuzeta sa Google Earth)

Prvi lokalitet je u okolini grada Niša, na 16 km od grada, u selu Cerje (koordinate: 43° 25' 44" (43.4289° N) severne geografske širine i 21° 54' 44" (21.9122° E) istočne geografske dužine) (Slika 14). Stanište je obala potoka, podloga krečnjak, a tip tla humusno-peskoviti nanos. Lokalitet se nalazi na 580 metara nadmorske visine. Inventarski broj u Herbarijumu (HMN) je 6932.

Lokalitet 2



Slika 15. Prostorna pozicija lokaliteta uzorkovanja *U. dioica* kod sela Ribnica, zapadna Srbija (lokacija preuzeta sa Google Earth)

Drugi lokalitet je u okolini planine Zlatibor, selo Ribnica, na 11 km od Zlatibora (koordinate: 43° 40' 44" (43.6788° N) severne geografske širine i 19° 38' 52" (19.6479° E) istočne geografske dužine) (Slika 15). Stanište predstavlja jalovište na rudniku magnezita, podloga serpentinit, a tip tla degradirano tlo sa izraženom kamenitom frakcijom. Lokalitet se nalazi na 970 metara nadmorske visine. Inventarski broj u Herbarijumu (HMN) je 6927.

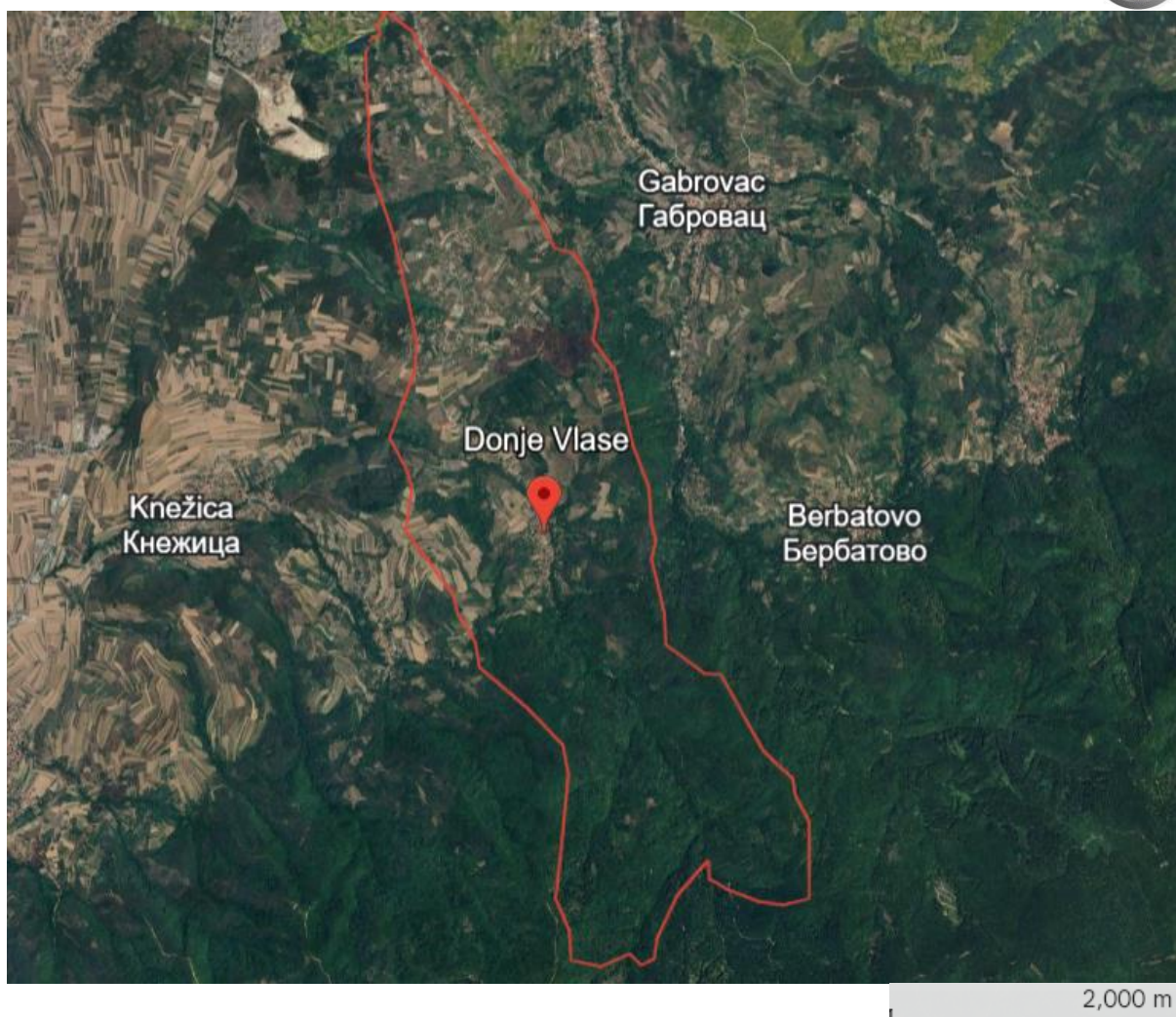
Lokalitet 3



Slika 16. Prostorna pozicija lokaliteta uzorkovanja *U. dioica* kod sela Prosek (Ploče), južna Srbija (lokacija preuzeta sa Google Earth)

Treći lokalitet je u okolini grada Niša, na 14 km od centra grada. U pitanju je selo Prosek, ka Pločama (koordinate: $43^{\circ} 18' 38''$ (43.3105° N) severne geografske širine i $22^{\circ} 03' 05''$ (22.0514° E) istočne geografske dužine) (Slika 16). Stanište je obala potoka, podloga silikat, crveni, permski peščari, a tip tla šumsko zemljište. Lokalitet se nalazi na 290 metara nadmorske visine. Inventarski broj u Herbarijumu (HMN) je 6931.

Lokalitet 4



Slika 17. Prostorna pozicija lokaliteta uzorkovanja *U. dioica* kod sela Donje Vlase, južna Srbija (lokacija preuzeta sa Google Earth)

Četvrti lokalitet je u okolini grada Niša (selo Donje Vlase) na 8,8 km od centra grada (koordinate: 43° 15' 22" (43.25604° N) severne geografske širine i 21° 54' 46" (21.91272° E) istočne geografske dužine) (Slika 17). Stanište je livada, podloga sedimenti pliocena, a tip tla livadsko zemljište. Lokalitet se nalazi na 360 metara nadmorske visine. Inventarski broj u Herbarijumu (HMN) je 6928.

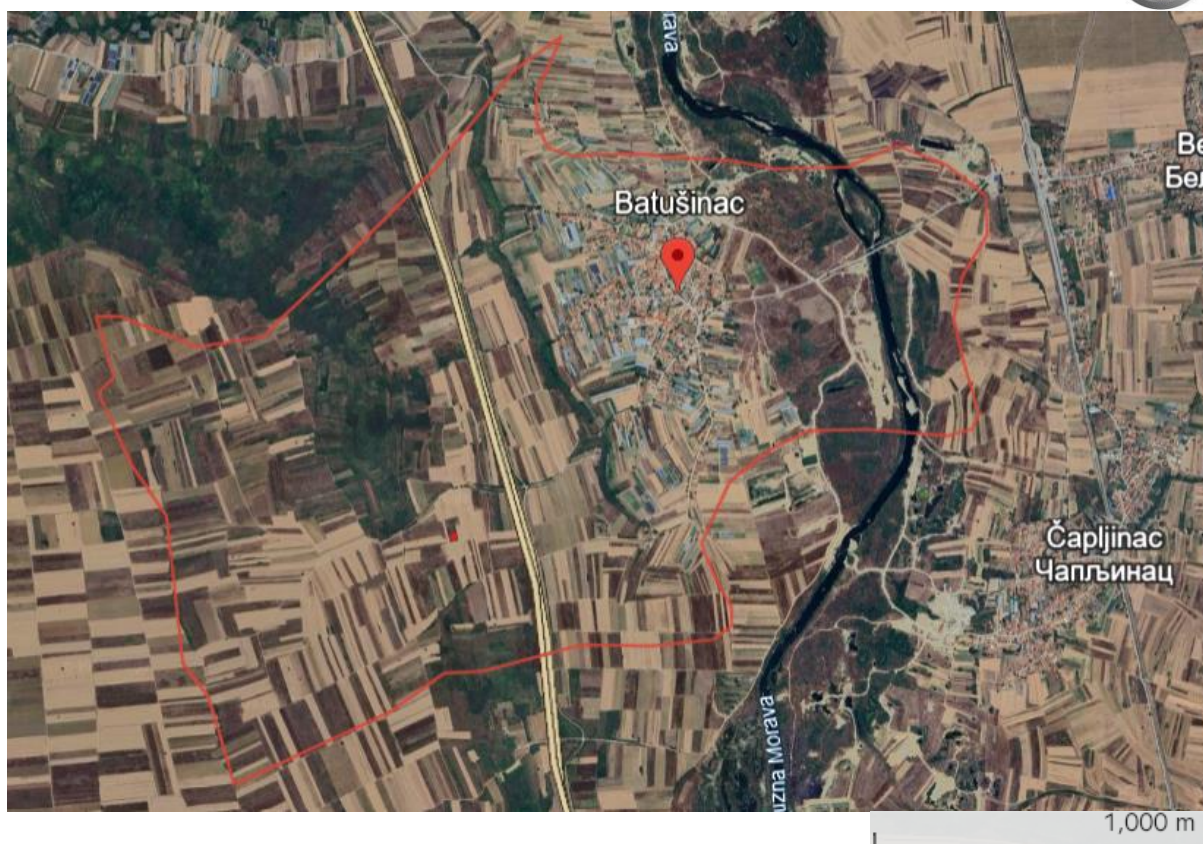
Lokalitet 5



Slika 18. Prostorna pozicija lokaliteta uzorkovanja *U. dioica* gradsko naselje Niška Banja, južna Srbija (lokacija preuzeta sa Google Maps)

Peti lokalitet je u okolini grada Niša. U pitanju je rejon GO Niška Banja, na 10 km od centra grada (koordinate: $43^{\circ} 17' 36''$ (43.2933° N) severne geografske širine i $22^{\circ} 00' 22''$ (22.0061° E) istočne geografske dužine) (Slika 18). Staništa su šumovita mesta pored puta, podloga krečnjak, a tip tla šumsko zemljište. Lokalitet se nalazi na 260 metara nadmorske visine. Inventarski broj u Herbarijumu (HMN) je 6930.

Lokalitet 6



Slika 19. Prostorna pozicija lokaliteta uzorkovanja *U. dioica* kod sela Batušinci, južna Srbija (lokacija preuzeta sa Google Maps)

Šesti lokalitet je u okolini grada Niša. U pitanju je selo Batušinci, na 10 km od centra grada (koordinate: 43° 15' 38" (43.26057° N) severne geografske širine i 21° 49' 27" (21.82426° E) istočne geografske dužine) (Slika 19). Staništa se nalaze oko potoka u blizini obradive površine, podloga aluvijum, a tip tla aluvijalno tlo. Lokalitet se nalazi na 187 metara nadmorske visine. Inventarski broj u Herbarijumu (HMN) je 6929.

Lokalitet 7



Slika 20. Prostorna pozicija lokaliteta uzorkovanja *U. dioica* kod sela Čavlovac, zapadna Srbija (lokacija preuzeta sa Google Maps)

Sedmi lokalitet je na planini Zlatibor. U pitanju je selo Čavlovac, Zlatiborski okrug (koordinate: 43° 42' 22" (43.70618° N) severne geografske širine i 19° 37' 26" (19.624° E) istočne geografske dužine) (Slika 20). Staništa su oko torova, podloga serpentinit, a tip tla plitko, livadsko zemljište. Lokalitet se nalazi na 930 metara nadmorske visine. Inventarski broj u Herbarijumu (HMN) je 6926.

3.3. Priprema biljnog materijala i zemljišta nakon terenskog uzorkovanja

Nakon sakupljanja biljni materijal je sušen na vazduhu, na sobnoj temperaturi, u senci, na dobro provetrenom mestu. Do početka eksperimentalnog rada, biljni materijal čuvan je u papirnim, a zemljište u plastičnim kesama, na tamnom mestu i sobnoj temperaturi, zaštićeni od vlage.

Pre početka analize biljka je očišćena od eventualnih primesa zemljišta i onda usitnjena za dalji rad. Materijal je grubo usitnjen, pa samleven, kako bi uzorak bio reprezentativan. Od fino usitnjenog materijala odmerena je masa koja je korišćena za dalju analizu. Biljni materijal je uvek uziman uz upotrebu zaštitnih rukavica, kako bi se sprečio uticaj kontakta kože sa biljkom na rezultat analiza.

3.4. ICP – OES tehnika

3.4.1. Priprema zemljišta i biljnog materijala za ICP – OES analizu

Uzorci zemljišta ($1,0000 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$) analizirani su u tri ponovka. Uzorci su sušeni u sušnici (na temperaturi $105\text{-}110 \text{ }^\circ\text{C}$) kako bi se uklonila vlaga koja je ostala posle sušenja na vazduhu (Slika 21). Procenat vlage u uzorcima je bio $25 \pm 1 \%$. Jedna grupa uzoraka je tretirana ključalom vodom, a druga rastvorom 6 M HCl bez zagrevanja. Toplom vodom ($80\text{-}95 \text{ }^\circ\text{C}$) se u rastvoran oblik prevode joni iz izmenjive frakcije, kao i elementi koji su slabo adsorbovani na površinama mineralnih čestica i delimično vezani za organsku materiju. Pomoću 6 M HCl , bez zagrevanja, izdvajaju se pre svega elementi vezani za karbonatnu frakciju, kao i metali vezani sa amorfim oksihidroksidima gvožđa i mangana, uz delimično oslobađanje elemenata slabije vezanih za huminske supstance. Talog sa filter papira nakon tretmana kiselinom tretiran je toplim rastvorom 6 M HCl ($t \approx 80 \text{ }^\circ\text{C}$). Uzorci su nakon toga ponovo filtrirani. Korišćenjem toplog rastvora 6 M HCl dolazi do razgradnje većine sekundarnih mineralnih faza i parcijalne razgradnje primarnih minerala, pri čemu u rastvor prelaze mikroelementi strukturno vezani u njihovim kristalnim rešetkama. Svi uzorci standardizovani su na odgovarajuću zapreminu (25 cm^3) (Slika 21).



Slika 21. Odmereni uzorci zemljišta za analizu (levo) i rastvori pripremljeni za ICP – OES (desno)

Biljni materijal (tri ponovka sa po $1,0000 \pm 0,0001$ g uzorka) je sušen u sušnici na temperaturi 105-110 °C, a potom žaren postepenim povećavanjem temperature do 500 °C. Uklanjanje organske materije je vršeno postepenim povećavanjem temperature, kako ne bi došlo do paljenja uzorka i njegovog gubitka. Organska materija je u potpunosti otklonjena kada u porculanskom lončiću ostane beličasti pepeo. Neorganski ostatak (beličasti pepeo) je tretiran smešom conc. HNO₃/conc. HCl (v/v 1:2) na sledeći način:

- dodato je 5 cm³ HNO₃ kako bi se oksidovala neorganska komponenta, ostavljeno da stoji preko noći pa blago zagrevano dok sadržaj nije uparen skoro do suva,
- azotovi oksidi koji su zaostali nakon ovog postupka uklonjeni su dodatkom 5 cm³ HCl, takođe uz lagano zagrevanje,
- posle uparavanja sadržaja na malu zapreminu dodato je još jednom 5 cm³ HCl i ponovljen postupak uparavanja.

Potom su uzorci standardizovani na zapreminu od 25 cm³. Nerastvorni ostatak koji ostaje na filter papiru posle rastvaranja kombinacijom kiselina (HNO₃/HCl) predstavlja biosilikat. Na ovaj način izvršena je mineralizacija uzorka.

3.4.2. ICP – OES analiza

Sadržaj metala, kao i u slučaju zemljišta, određivan je ICP – OES tehnikom. Korišćeni aparati su ICP – OES spektrometar Spectroflame (snage 2,5 kW i frekvencije 27,12 MHz), firme Spectro (Nemačka) Instituta za rudarstvo i metalurgiju iz Bora koji je korišćen za određivanje sadržaja metala u uzorcima koprive, kao i ICP – OES spektrometar, Thermo Scientific, Cambridge (Velika Britanija), iCAP 6000 series, sa Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu, za određivanje sadržaja metala u uzorcima koprive i zemljišta na kome je biljka rasla. Rezultati su predstavljeni kao srednja vrednost \pm standardna devijacija (Prilozi 2, 3 i 4). Parametri kalibracione krive, kao i limiti detekcije i limiti kvantifikacije za svaki pojedinačni element dati su u Prilogu 5.

3.4.3. Statistička obrada rezultata ICP – OES analize zemljišta

Analiza glavnih komponenti (*principal component analysis – PCA*), multivarijantna analiza varijanse (*multivariate analysis of variance – MANOVA*) i diskriminantna analiza (*discriminant analysis – DA*) sprovedene su korišćenjem softverskog paketa XLSTAT 2025 (Addinsoft, Njujork, SAD).

3.5. Jodometrijska titracija

3.5.1. Priprema biljnog materijala i reagensa za određivanje vitamina C u koprivi jodometrijskom titracijom

Osušeni uzorci koprive sa lokaliteta 1, 3 i 7 (sela Cerje, Prosek i Čavlovac) su usitnjeni i odmerene su 3 probe po $1,0000 \pm 0,0001$ g. Jedan gram je uzet kao standard, jer je masa kesice kupovnog čaja $0,9450 \pm 0,0001$ g. Svaki uzorak je prelišen ključalom vodom, pri čemu je jedna grupa uzoraka tretirana 10 minuta, a druga 30 minuta. Vreme od 10 minuta je uzeto kao standard zbog dužine stajanja kesica čaja u toploj vodi pri pripremi ovog napitka, dok je 30 minuta uzeto kao vreme potrebno za pripremanje čorbe od koprive. Cilj je bio da se utvrdi da li bi duže stajanje u toploj vodi povećalo ekstrakciju korisnih sastojaka.

Pripremljen je standardni rastvor $0,01$ M KIO_3 ($1,0700 \pm 0,0001$ g KIO_3 , sušenog na $105-110$ °C, dopunjeno do zapremine od 500 cm³) i $0,1$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (rastvarano $12,4100 \pm 0,0001$ g čvrstog $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, dopunjeno do zapremine od 500 cm³). Rastvor $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ je standardizovan pomoću primarnog standarda KIO_3 . Rastvor $0,1$ M H_2SO_4 pripremljen je dodavanjem $0,56$ cm³ conc. H_2SO_4 u dejonizovanu vodu i dopunjen u normalnom sudu do 100 cm³. Rastvor $0,1$ M askorbinske kiseline je pripremljen odmeravanjem $0,4380 \pm 0,0001$ g čvrste askorbinske kiseline u 25 cm³ dejonizovane vode. Rastvor skroba (1 %) je pripremljen neposredno pre titracije.

3.5.2. Određivanje sadržaja vitamina C u koprivi jodometrijskom titracijom

Za standardizaciju odmereno je 2 cm³ standarda askorbinske kiseline, dodato je 48 cm³ dejonizovane vode, $0,1000 \pm 0,0001$ g NaHCO_3 , 25 cm³ prethodno pripremljenog standardnog rastvora $0,01$ M KIO_3 , 5 cm³ $0,5$ M rastvora H_2SO_4 i $1,0000 \pm 0,0001$ g KI . Titrovano je prethodno pripremljenim rastvorom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dok rastvor nije izgubio boju. Potom je dodato 2 cm³ 1 % rastvora skroba i ponovo titrovano do obezbojavanja rastvora. Za titraciju uzorka sa biljnim materijalom korišćeno je 10 cm³ uzorka uz 40 cm³ dejonizovane vode.

Količina vitamina C u uzorcima dobija se proračunom, na osnovu upoređivanja utrošene zapremine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ za slepu probu i uzorak, i masene koncentracije askorbinske kiseline od $17,52$ g dm⁻³.

3.6. SEM – EDS tehnika

3.6.1. Priprema zemljišta za SEM – EDS tehniku analize

Uzorci zemljišta sa svih 7 lokaliteta koji su prethodno osušeni na vazduhu dodatno su osušeni u sušnici na temperaturi 105-110 °C, a zatim usitnjeni u avanu sa tučkom. Uzorci zemljišta sa svakog lokaliteta spakovani su i čuvani su u ependorfima kako bi se zaštitili od atmosferskih uticaja.

3.6.2. SEM – EDS analiza

Elementalni sastav uzoraka zemljišta određen je primenom kombinovane skenirajuće elektronske mikroskopije sa energijski disperzivnom spektroskopijom (SEM – EDS) na mikroskopu JEOL JSM-5300 (Japan), opremljenom EDS detektorom QX 2000. Analiza je sprovedena EDS tehnikom, pri čemu su u radu prikazani EDS spektri reprezentativnih oblasti uzoraka (Prilozi 6-12), dok su SEM snimci korišćeni isključivo za izbor odgovarajućih mesta analize. Korišćen je uređaj koji se nalazi na Medicinskom fakultetu Univerziteta u Nišu.

3.7. Biosorpcija

3.7.1. Priprema biljnog materijala za biosorpciju

Kopriva (*U. dioica*) koja je prikupljena na više lokaliteta i osušena na vazduhu korišćena je kao model sistem za biosorpciju. Mereno je $2,0000 \pm 0,0001$ g usitnjenog biljnog materijala i potom spaljivano plamenikom dok kompletan sadržaj nije pocrneo, pri čemu se vodilo računa da ne dolazi do paljenja same biljke. Ideja je bila da se koristi biljka posle nepotpunog sagorevanja, pa se zato nije koristila peć za žarenje. U procesu biosorpcije, biljna biomasa ili materijal dobijen nakon nepotpunog sagorevanja (u daljem tekstu biosorbent) pokazuje znatno povoljnija svojstva u poređenju sa potpuno ugljenisanim materijalima, prvenstveno zbog očuvanja površinskih funkcionalnih grupa koje imaju ključnu ulogu u vezivanju zagađujućih jona. Tokom potpunog sagorevanja dolazi do degradacije ovih hemijskih aktivnih mesta, usled čega materijal postaje hemijski inertniji i manje efikasan kao biosorbent bez dodatne aktivacije ili hemijske modifikacije. Pored hemijskih svojstava, upotreba delimično karbonizovane biomase ima niže energetske zahteve, a i ceo postupak je ekonomski isplativiji u odnosu na proizvodnju aktivnog uglja.

3.7.2. FTIR karakterizacija biosorbenta

Za karakterizaciju biosorbenta pre i posle tretmana korišćen je FTIR spektrometar, Bomem Hartman & Braun MB-100 spectrometer (Kanada) sa Tehnološkog fakulteta u Leskovcu, Univerziteta u Nišu.

Uzorci su snimani metodom KBr pastila. Fino sprашen biosorbent (1,5 mg) izmeren na analitičkoj vagi sa tačnošću $\pm 0,0001$ g je pomešan sa 150 mg anhidrovanog KBr (posebne čistoće za FTIR) i pripremljene su pastile. Spektri su snimljeni na sobnoj temperaturi, u opsegu talasnih dužina od 4000 do 400 cm^{-1} , a potom analizirani korišćenjem ACD/Labs 10 software.

FTIR tehnika je korišćena za određivanje funkcionalnih grupa na površini biljke *U. dioica* kao i dobijenog biosorbenta. Snimanjem FTIR spektara koprive posle nepotpunog sagorevanja pre i posle kontakta sa model rastvorom katjona Cu^{2+} vršena je provera uspešnosti biosorpcionog procesa.

3.7.3. SEM – EDS karakterizacija biosorbenta

SEM – EDS tehnika je korišćena za karakterizaciju biosorbenta pre i posle reakcije adsorpcije katjona. SEM mikroskopom je snimana površina uzorka biljke *U. dioica*, kao i materijala pripremljenog za proces biosorpcije. Pri tome je biosorbent sniman i pre i posle reakcije adsorpcije katjona iz rastvora. EDS je korišćen za semi-kvantitativno određivanje hemijskog sastava svakog od navedenih uzoraka. Korišćen je uređaj JEOL JSM-5300 (Japan), opremljenom EDS detektorom QX 2000 koji se nalazi na Medicinskom fakultetu Univerziteta u Nišu.

3.7.4. AAS tehnika

3.7.4.1. Model sistemi za biosorpciju

Model sistemi za adsorpciju metala pomoću dobijenog biosorbenta sadržali su 125 cm^3 rastvora katjona Cu^{2+} u opsegu koncentracija od 10 do 400 mg dm^{-3} . Vreme trajanja eksperimenata je bilo 120 minuta i svi su rađeni u erlenmajerima od 250 cm^3 . Korišćeno je 0,5000 \pm 0,0001 g biosorbenta na bazi koprive za svaki model sistem. Alikvoti rastvora su uzimani u pravilnim vremenskim intervalima i filtrirani kroz 0,45 μm membranu, a potom je određivana koncentracija katjona Cu^{2+} . Svi eksperimenti rađeni su na sobnoj temperaturi (20,0 \pm 0,5 $^{\circ}\text{C}$), na pH = 5,0 \pm 0,1 (SensION3, HACH, SAD) uz mešanje na magnetnoj mešalici (200 rpm). Svaki pojedinačni eksperiment je ponavljan tri puta pod identičnim uslovima kako bi se mogućnost greške smanjila na minimum.

Kompetitivna biosorpcija između Cu^{2+} , Pb^{2+} i Cd^{2+} ispitivana je u ternarnom sistemu, sa masenim odnosom metala 1:1:1. Ukupna koncentracija od 50 mg dm^{-3} uzeta je da bi se sprečilo povećanje uticaja jonske jačine u odnosu na pojedinačan eksperiment sa katjonima Cu^{2+} . Vreme trajanja eksperimenta je takođe bilo 120 minuta.

Adsorpcioni kapacitet biosorbenta q_e (mg g^{-1}) pri uspostavljenoj ravnoteži adsorpcije izračunavan je pomoću sledeće jednačine:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

gde je q_e količina katjona adsorbovanih po jedinici mase adsorbenta (mg g^{-1}), V zapremina rastvora (dm^3), m masa adsorbenta (g), a C_0 i C_e početna, odnosno, ravnotežna koncentracija katjona (mg dm^{-3}).

Efikasnost uklanjanja katjona pomoću adsorbenta, *removal efficiency-RE* (izražena u %), izračunavana je pomoću sledeće jednačine:

$$RE = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \%$$

3.7.4.2. Određivanje koncentracije katjona pomoću AAS

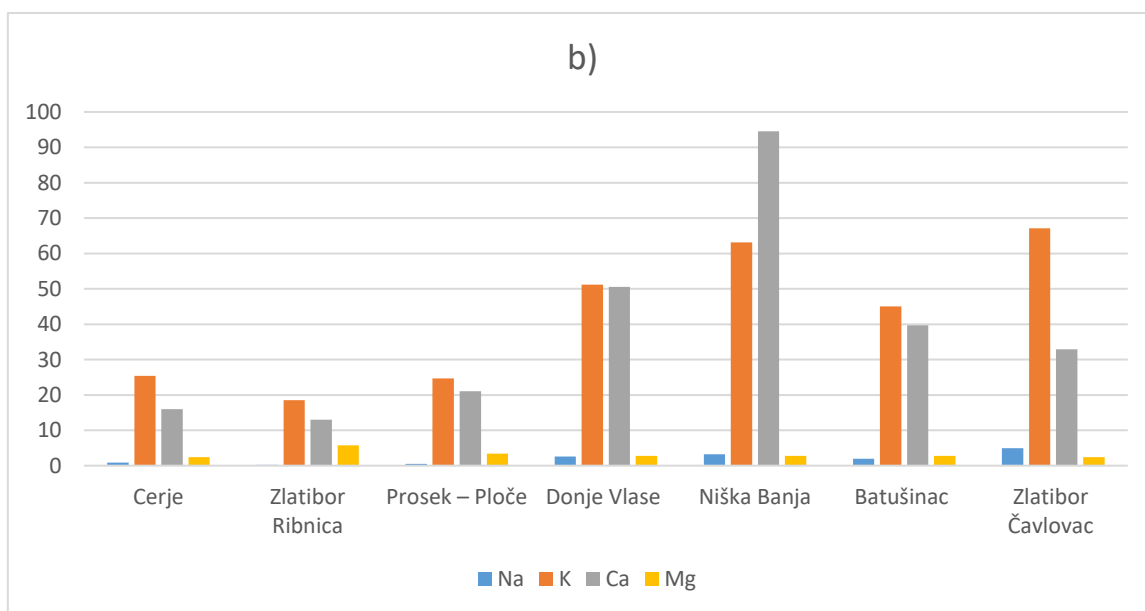
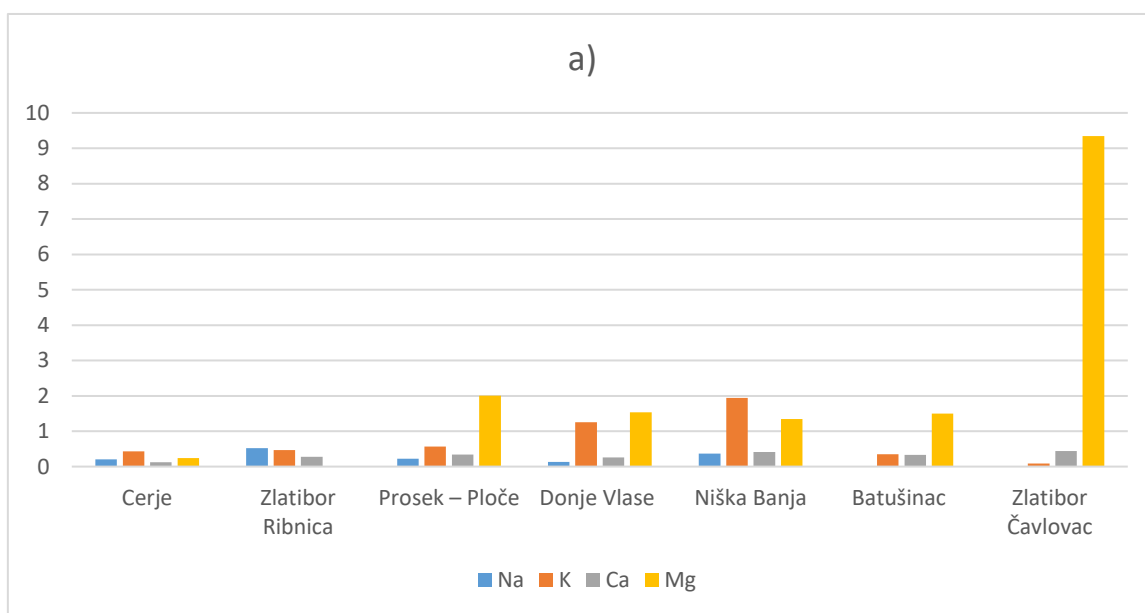
Korišćen je atomski apsorpcioni spektrofotometar, AAS Analyst 300, Perkin–Elmer (SAD), koji se nalazi na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Nišu. Koncentracija katjona pre i posle eksperimenta određivana je pod propisanim uslovima za svaki metal.

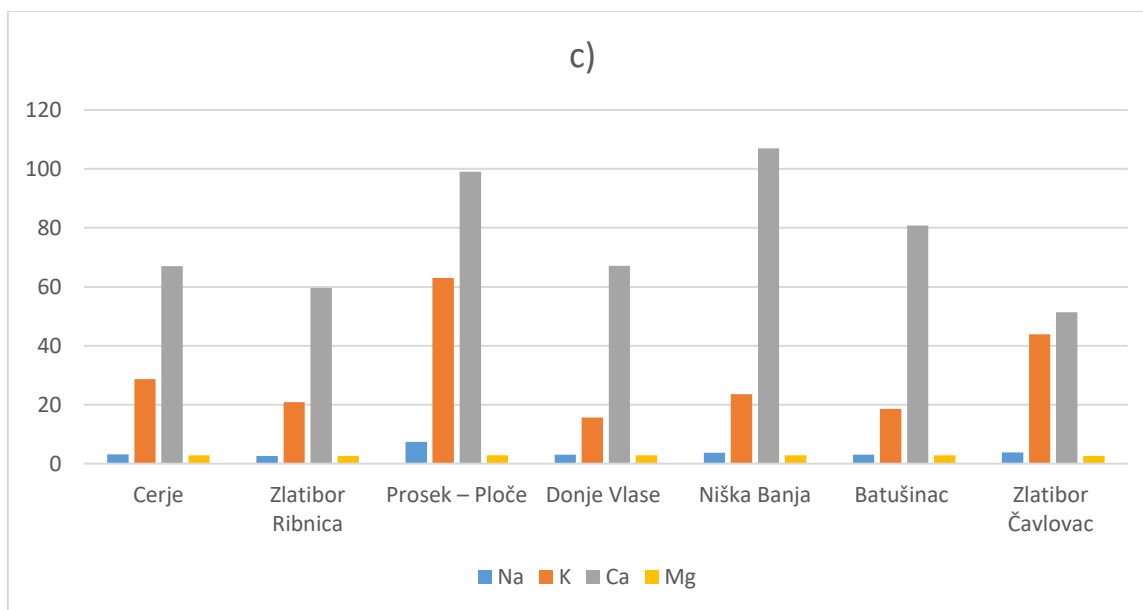
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Određivanje sadržaja metala ICP-OES tehnikom

4.1.1. Makroelementi (Na, K, Ca, Mg)

Sadržaj makroelemenata (mg g^{-1}) određen ICP – OES tehnikom za koprivu i zemljište na kome je rasla dati su na slikama 22a (u zemljištu), 22b (u biljci u cvatu) i 22c (u biljci u punom razvoju). Tabela prikaz sadržaja dat je u Prilozima 2, 3 i 4.



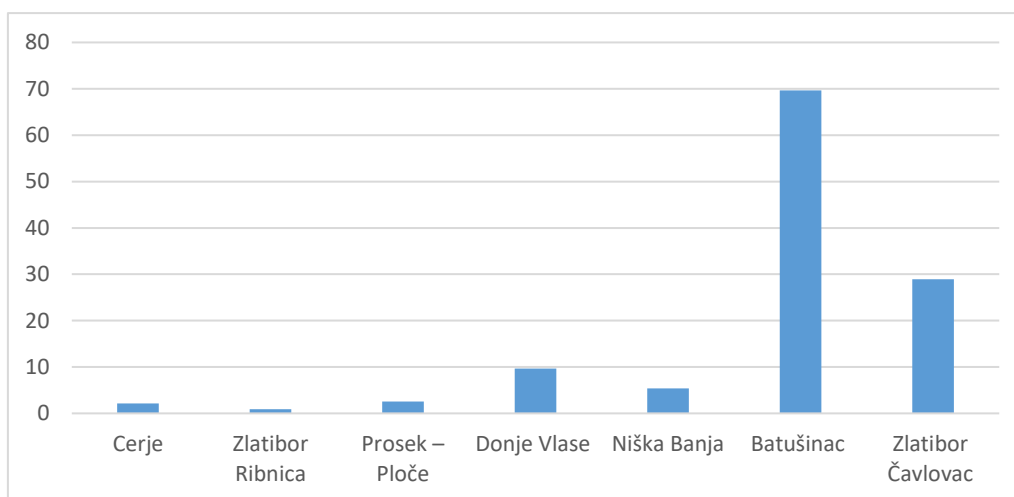


Slika 22. Sadržaj makroelemenata (mg g⁻¹): a) u zemljištu, b) koprivi u cvatu, c) koprivi u punom razvoju prema lokalitetima sakupljanja

Sadržaj natrijuma u analiziranom zemljištu bio je 0,0030-0,5232 mg g⁻¹. Prosečan sadržaj natrijuma u biljkama bio je znatno veći od onog u zemljištu i iznosio je 0,2301-4,9144 mg g⁻¹ za koprivu u cvatu, odnosno 2,5796-7,405 mg g⁻¹ za koprivu u punom razvoju. Iz navedenih podataka može se zaključiti da sadržaj natrijuma u sistemu zemljište-biljka raste od zemljišta ka biljci što ukazuje da biljke svojim korenovim sistemom apsorbuju sav njima potreban natrijum iz zemljišta i maksimalno iskorišćavaju potencijal zemljišta za ovim elementom. Takođe, uočava se povećanje sadržaja natrijuma u koprivi u punom razvoju što ukazuje da bi u ljudskoj ishrani trebalo konzumirati biljke u punom razvoju jer bi i potencijalni procenat ispunjenja dnevnih potreba tako bio povećan. Preporučeni dnevni unos natrijuma za ljudski organizam zavisi od uzrasta, ali se uzima da je oko 2000 mg (oko 5 g kuhinjske soli koji je najčešći izvor) (<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/sodium-reduction>). Iz dobijenih rezultata se može zaključiti da kopriva ne može biti osnovna za unos ovog elementa jer bi za ispunjenje dnevnih potreba bilo neophodno uneti velike količine ove biljke ali može biti korisna namirnica za dodatni unos natrijuma.

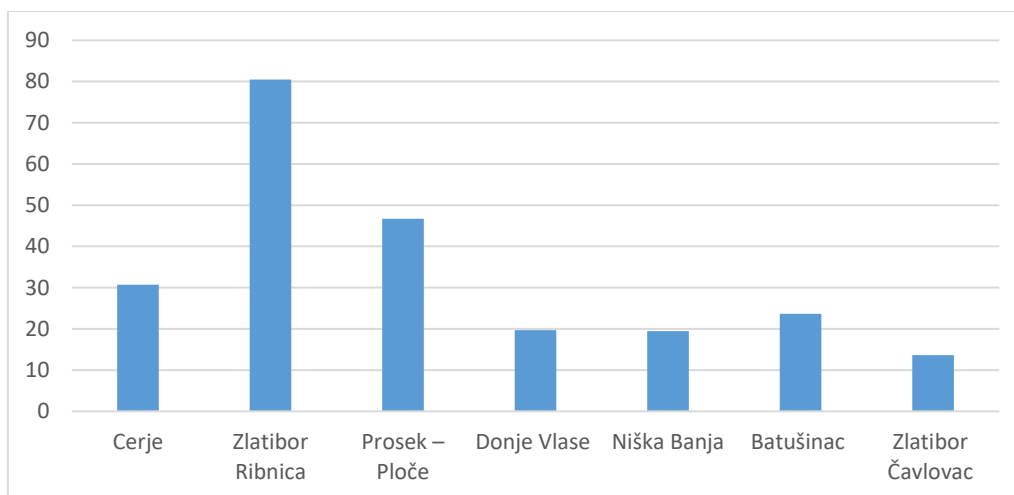
Kalijum je najzastupljeniji esencijalan biometal za biljku i njegov sadržaj bio je veći u odnosu na sadržaj natrijuma na svim lokalitetima osim za selo Ribnica. U uzorcima zemljišta njegova koncentracija nalazila se u opsegu od 0,3532 do 1,9445 mg g⁻¹. Literaturni podaci za odnos ova 2 elementa u zemljištu ukazuju na to da je optimalno da kalijuma ima bar 10 puta više nego natrijuma. Posledice narušenog odnosa mogu biti od smanjenje dostupnosti kalijuma i veće mobilnosti u zemljištu, preko smanjene poroznosti, aeracije i zadržavanja vode, do

ozbiljnijih, fizioloških posledica po biljku, kao što su slabiji razvoj korena i otežani unos nutrijenata (Abrol i saradnici, 1988; Marschner, 2012; Wakeel, 2013). Iznad optimalnog odnosa za natrijum i kalijum bio je onaj dobijen za zemljišta sa lokaliteta sela Batušinac i Čavlovac, najbliži idealnom odnosu onaj za zemljište sa lokaliteta sela Donje Vlase, dok je za Cerje, Ribnica i Prosek-Ploče bio ispod optimalnih 10:1 (Slika 23).



Slika 23. Odnos koncentracija kalijuma i natrijuma u zemljištu

Koncentracija kalijuma u koprivi u cvatu bila je u rasponu od 18,5250 mg g⁻¹ do 67,0750 mg g⁻¹, a u koprivi u punom razvoju od 18,6000-62,9500 mg g⁻¹. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da razvoj biljke nema uticaja na značajnije povećanje sadržaja ovog elementa (kod pojedinih lokaliteta ima i negativan trend). Odnos natrijuma i kalijuma u biljci je značajan, kao i u zemljištu, i može uticati na narušavanje funkcije enzima, slabu regulaciju vode i smanjenu otpornost na spoljašnje uticaje, kao i smanjen proces fotosinteze. Optimalno je da odnos koncentracija ovih biometala bude veći od 15-20:1 u korist kalijuma (Mäser i Gierth, 2002; Marschner, 2012).



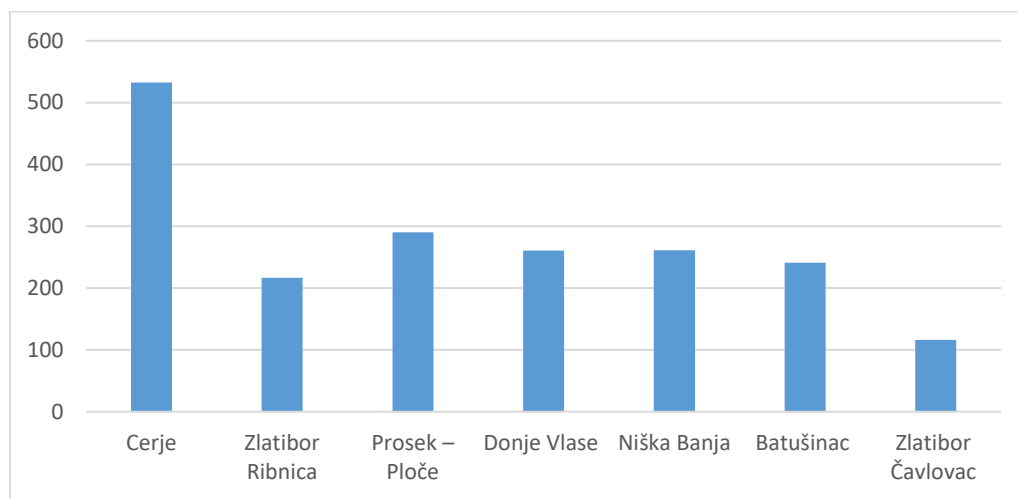
Slika 24. Odnos koncentracija kalijuma i natrijuma u koprivi u cvatu

Rezultati odnosa koncentracija ova dva biometala sa svih lokaliteta su u skladu sa literaturnim podacima. Kopriva uzorkovana u selima Cerje, Batušinac i Prosek-Ploče imala je odnos K:Na preko 20:1, dok je najveći odnos bio za selo Ribnica i iznosio 80,5:1 (Slika 24).

Preporučene dnevne potrebe za kalijumom su iznad 3,5 g za odrasle, dok se za decu mora prilagođavati uzrastu (McLean i Wang, 2021). Procenat usvajanja kalijuma zavisi od oblika u kome se nalazi, kao i od drugih faktora, ali dobijeni sadržaj u uzorcima koprive ukazuje da bi konzumacijom oko 220 g koprive potencijalno mogle biti ispunjene dnevne potrebe za ovim elementom za uzorak sa najnižim sadržajem ($15,6875 \text{ mg g}^{-1}$), odnosno oko 55 g za uzorak sa najvišim sadržajem kalijuma ($63,1375 \text{ mg g}^{-1}$).

Koncentracija kalcijuma u uzorcima zemljišta je bila između $0,1258 \text{ mg g}^{-1}$ i $0,4423 \text{ mg g}^{-1}$, dok se u koprivi u cvatu i u punom razvoju mnogostruko povećavala i iznosila $13,0250\text{-}94,5000 \text{ mg g}^{-1}$, odnosno $51,3500\text{-}107,0250 \text{ mg g}^{-1}$. Kalcijum se usvaja iz zemljišnog rastvora korenom. Glavni transportni put do nadzemnih delova biljke je preko ksilema, a brzina transporta je direktno povezana sa brzinom transpiracije - što više vode isparava to više kalcijuma stiže u listove biljke. U biljkama se akumulira u kristalnom obliku kao oksalat u vakuolama idioblasta i ima odbrambenu i regulatorsku ulogu. Akumulacija u vakuolama omogućava da se eliminiše opasnost od toksičnosti zbog potencijalnog viška katjona Ca^{2+} u citoplazmi (Franceschi i Horner, 1980; White, 2001; White i Broadley, 2003). Odnos sadržaja kalcijuma u koprivi u punom razvoju i kalcijuma u zemljištu na kome je biljka rasla dat je na slici 25. Iz ovakvih rezultata se može izvesti zaključak da je kopriva hiperakumulator kalcijuma. Preporučene dnevne potrebe za unos kalcijuma za odrasle osobe su 1000-1200 mg, dok je za decu u razvoju ta vrednost povećana i iznosi 1300 mg dnevno (NIH Office of Dietary Supplements, 2023). Unos koprive od 10 do 20 g dnevno može potencijalno ispuniti veći deo

dnevnih potreba za ovim elementom u zavisnosti od stepena iskorišćenja, odnosno oblika u kome se kalcijum nalazi u biljci.



Slika 25. Odnos sadržaja kalcijuma u koprivi u punom razvoju i kalcijuma u zemljištu na kome je biljka rasla

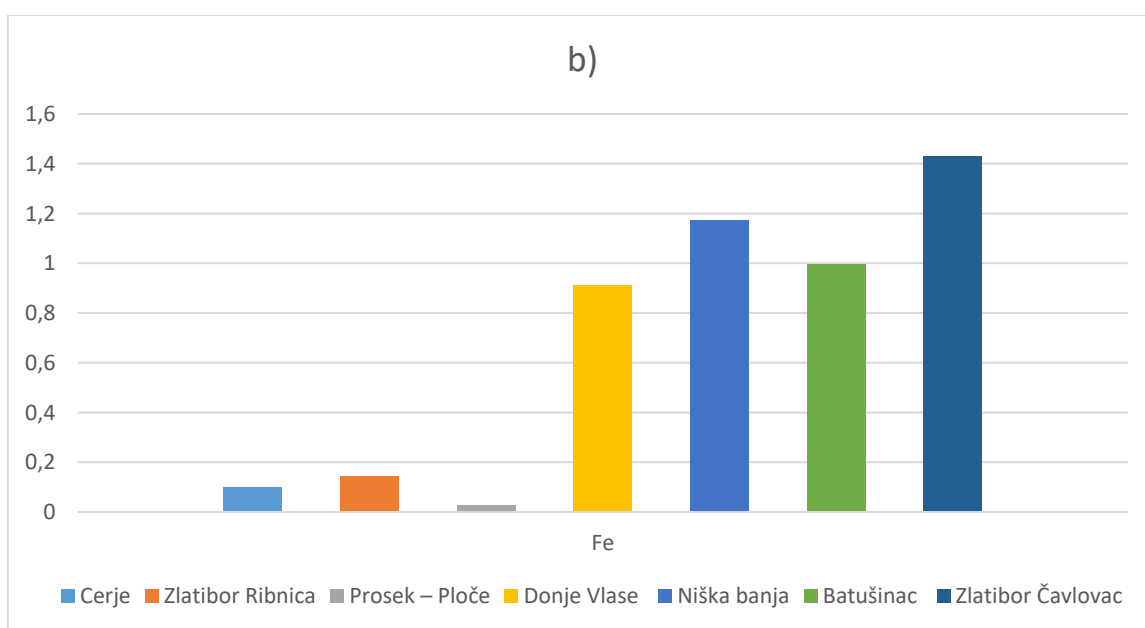
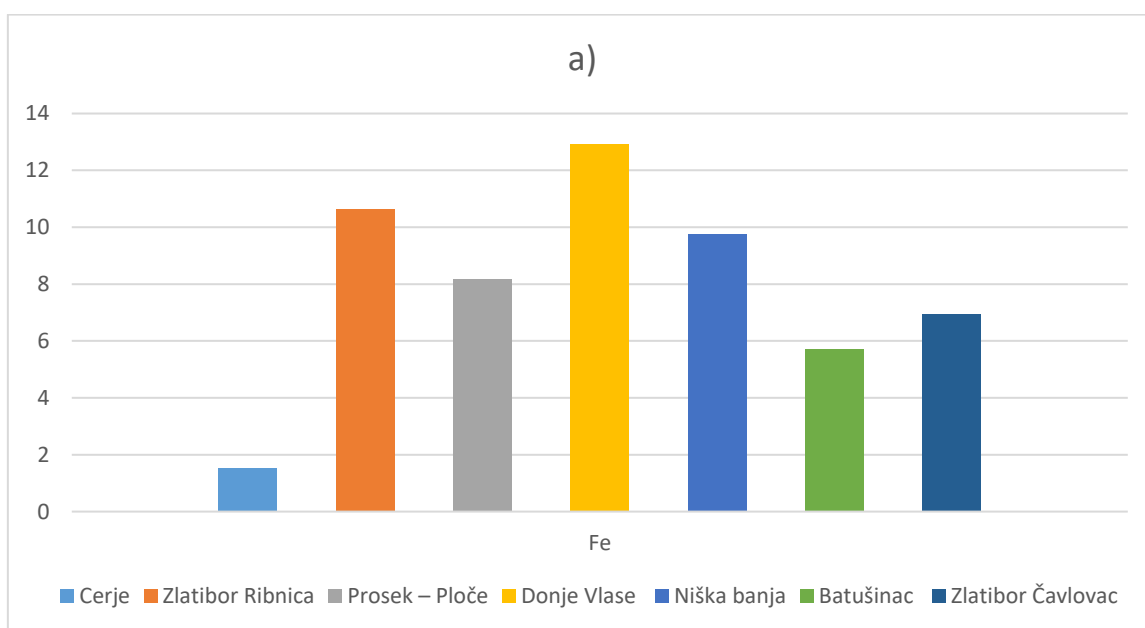
Magnezijum je u uzorcima zemljišta bio prisutan u koncentraciji koja je od 2 do preko 20 puta veća od koncentracije kalcijuma ($0,2393-9,3438 \text{ mg g}^{-1}$). Ovakav rezultat je u skladu sa literaturnim podacima, pošto je kopriva koja je uzorkovana rasla na bazno zasićenim zemljištima, u kojima magnezijum, zbog geološkog porekla i manjeg ispiranja, može biti prisutan u istoj ili većoj koncentraciji od kalcijuma (Ellenberg i Leuschner, 2024; Havlin i saradnici, 2024). Odnos magnezijuma i kalcijuma menjao se u korist kalcijuma u biljci (zbog većeg usvajanja), pa je tako u koprivi u cvatu koncentracija magnezijuma bila od oko 2 do oko 33 puta manja od sadržaja kalcijuma u istim biljkama i iznosila je od $2,3810 \text{ mg g}^{-1}$ do $5,7200 \text{ mg g}^{-1}$. Magnezijuma je u biljci bilo oko 2 puta više nego u zemljištu na kome je rasla, izuzev za selo Čavlovac gde se primećivalo smanjenje koncentracije. Ovakav efekat smanjenja koncentracije se može pripisati tipu zemljišta na kome je rasla biljka, pošto je u pitanju serpentinit gde je magnezijum dominantan. Koncentracija magnezijuma za koprivu u punom razvoju bila je približna onoj u cvatu i iznosila je $2,5869-2,8003 \text{ mg g}^{-1}$. Smanjenje koncentracije se uočavalo za koprivu sa lokaliteta selo Ribnica. Koncentracija magnezijuma za sve lokalitete iz okoline Niša za koprivu u punom razvoju iznosila je oko $2,8 \text{ mg g}^{-1}$, što pokazuje da kopriva do punog razvoja dostiže približno istu koncentraciju magnezijuma bez obzira na zemljište na kom je rasla, odnosno, nezavisno da li je u pitanju krečnjačko, sedimentno, silikatno i aluvijalno zemljište. Preporučene dnevne potrebe za magnezijumom su oko 400-420 mg za dečake i odrasle muškarce, odnosno 310-320 mg za žene i oko 360 mg za devojčice (NIH Office of Dietary Supplements, 2025), tako da se unošenjem 100-140 g koprive

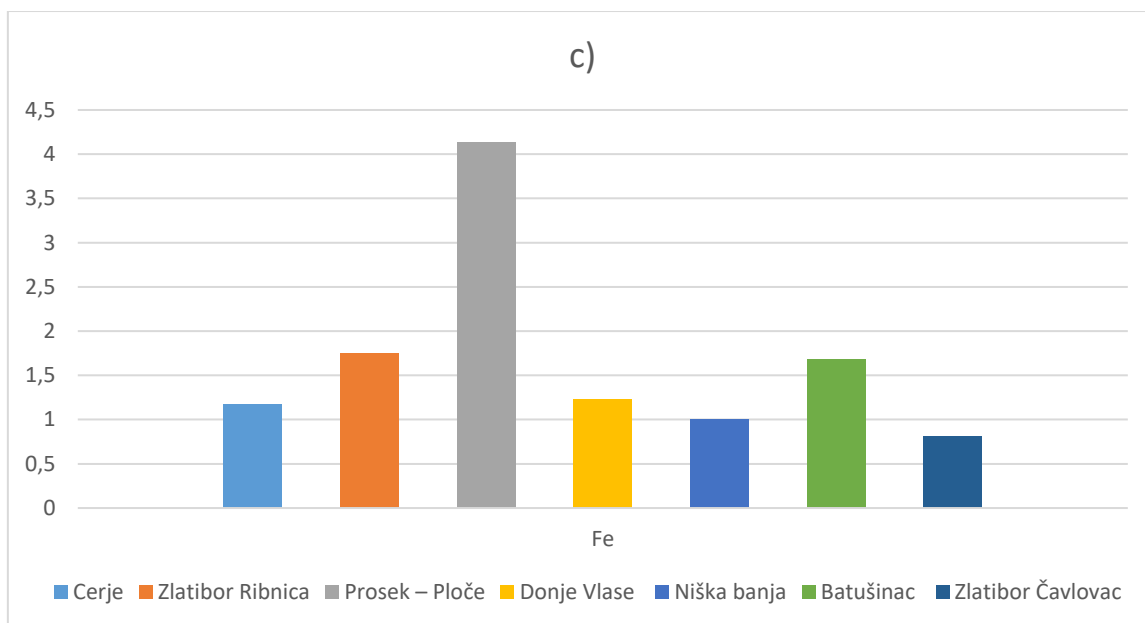
može ispuniti veći deo dnevnih potreba za ovim elementom (u zavisnosti od biodostupnosti magnezijuma iz biljke).

4.1.2. Mikroelementi (Zn, Cu, Fe)

Sadržaj mikroelemenata je, poput makroelemenata, sniman ICP – OES tehnikom, i posebno je određivana koncentracija svakog u uzorcima zemljišta, koprive u cvatu i koprive u punom razvoju.

Dominantan mikroelement bio je gvožđe i u uzorcima zemljišta i koprive, pa je zato sadržaj ovog elementa dat izdvojeno na slikama 26a (zemljište), 26b (kopriva u cvatu), 26c (kopriva u punom razvoju).

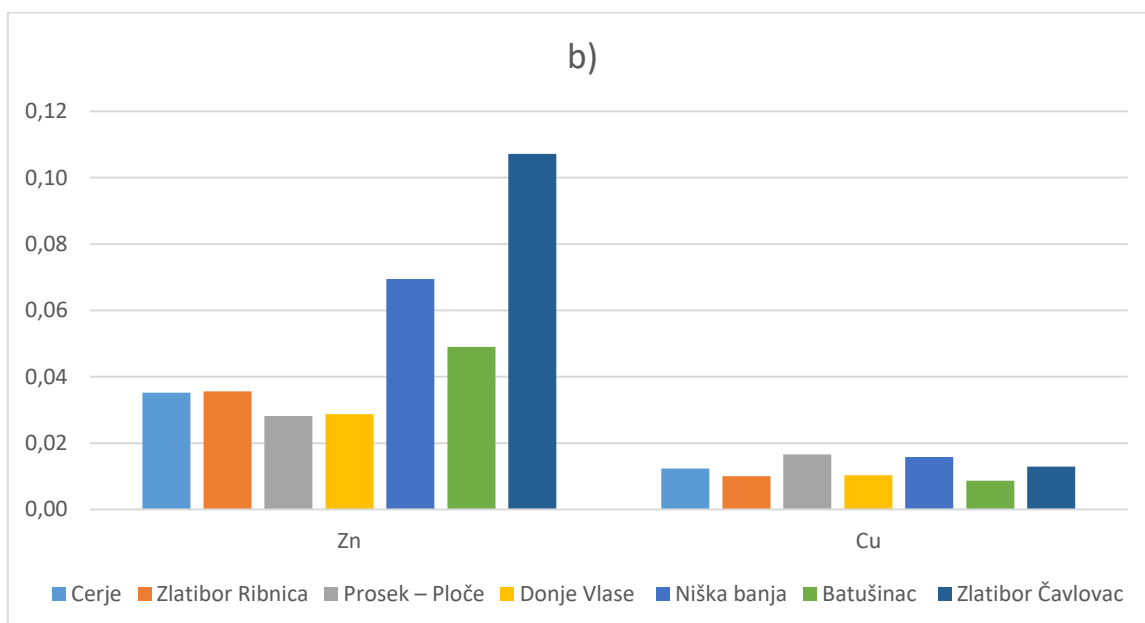
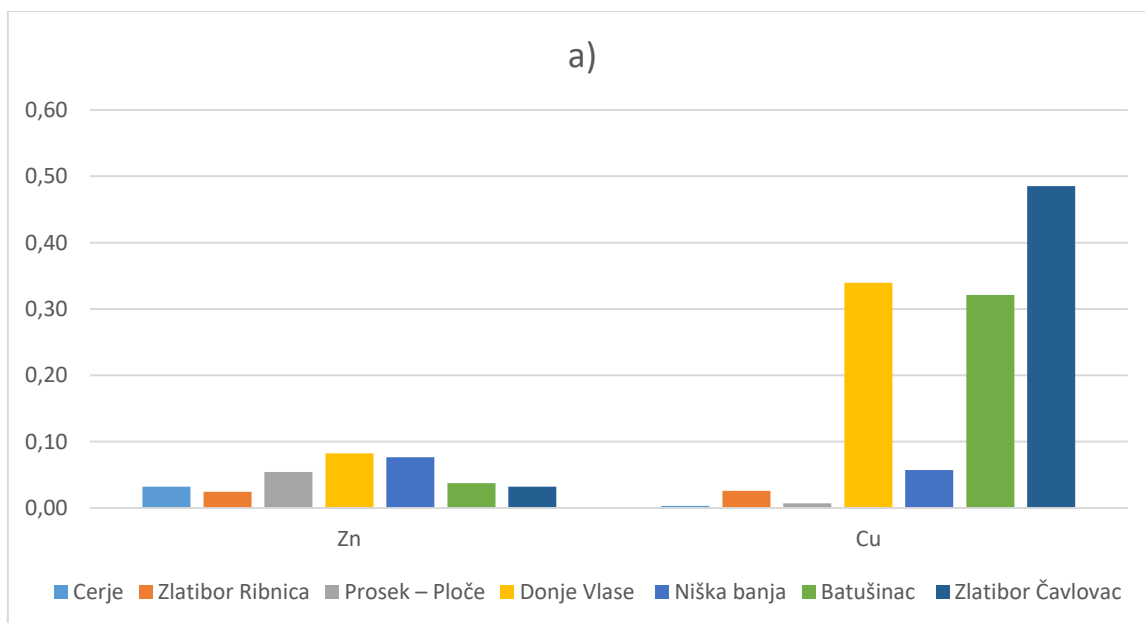


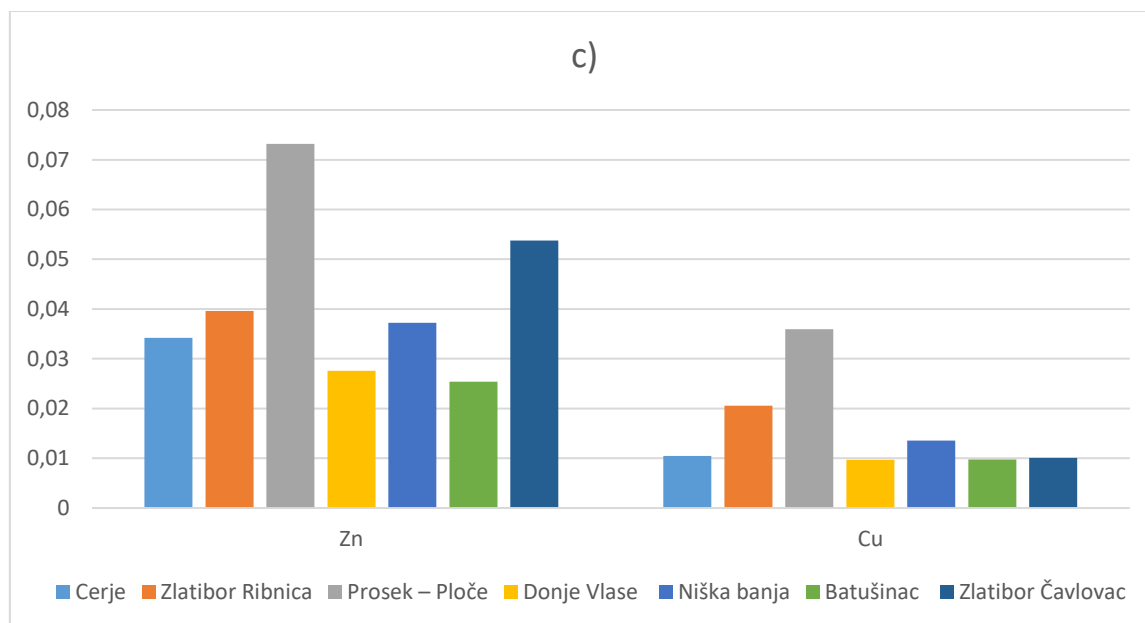


Slika 26. Sadržaj gvožđa (mg g⁻¹): a) u zemljištu, b) u koprivi u cvatu, c) u koprivi u punom razvoju za svaki lokalitet

Koncentracija gvožđa u zemljištu bila je od 1,5257 mg g⁻¹ do 12,9344 mg g⁻¹, pri čemu su svi lokaliteti osim Cerja (1,5257 mg g⁻¹) imali veći sadržaj od 5,5 mg g⁻¹. Gvožđe je bilo najviše prisutno u zemljištima na teritoriji sela Ribnica i Donje Vlave i njegove koncentracije su iznosile 10,5 mg g⁻¹, odnosno 12,9344 mg g⁻¹. Zemljišta razvijena na serpentinitnoj podlozi, kao i sedimenti pliocena, karakterišu se povišenim sadržajem gvožđa, pa je rezultat za ove lokalitete očekivan. Razlog povećanog sadržaja leži u procesu nastajanja serpentinita (Zlatibor) i sedimentata pliocena (Donje Vlave) pri čemu se iz stena bogatih mineralima gvožđa formiraju sekundarni minerali i gvožđe se akumulira u stabilnim mineralnim oblicima (O’Hanley, 1996; Evans, 2004; Raiswell i Canfield, 2012).

Sadržaj bakra i cinka u zemljištu i svim posmatranim fazama razvoja koprive bio je znatno niži u odnosu na sadržaj gvožđa što se može videti na slikama 27a, 27b i 27c.

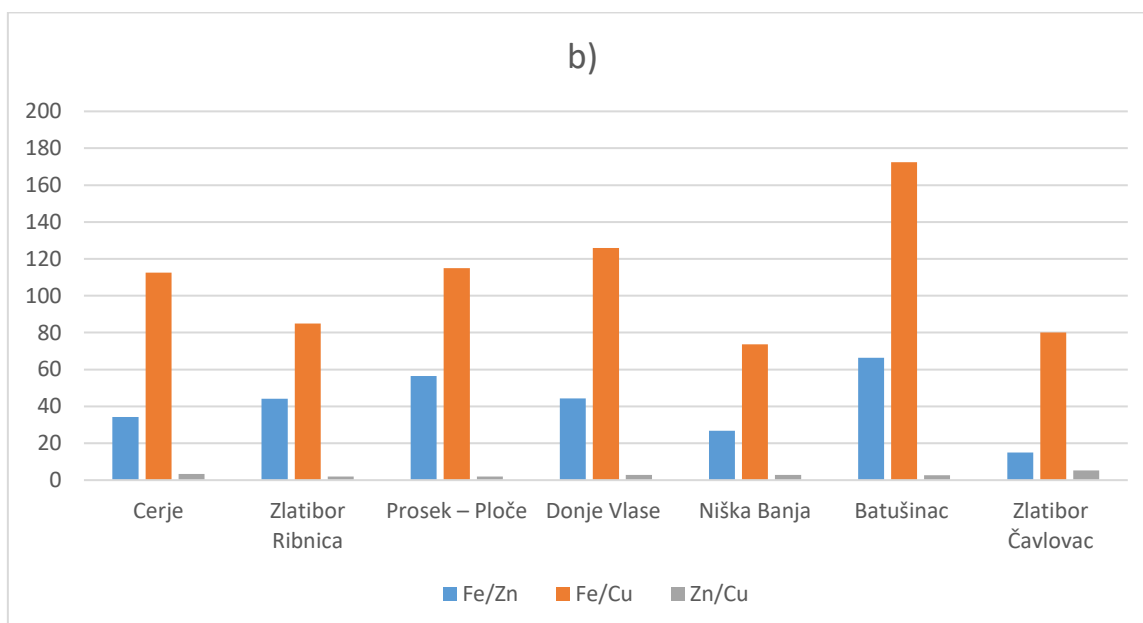
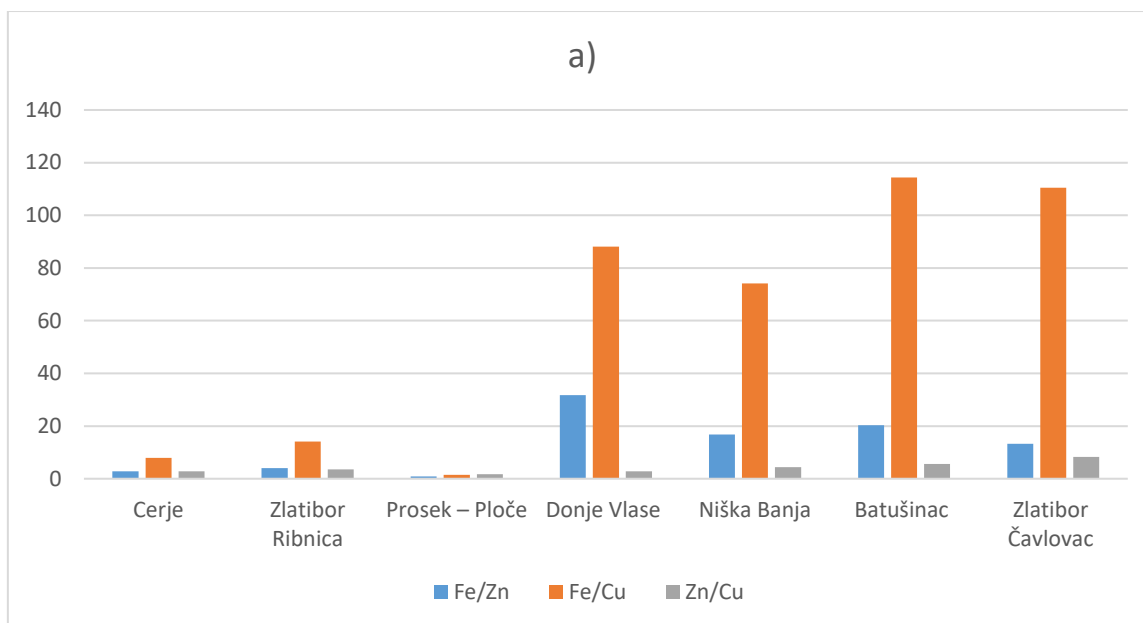




Slika 27. Sadržaj bakra i cinka (mg g^{-1}): a) u zemljištu, b) u koprivi u cvatu, c) u koprivi u punom razvoju za svaki lokalitet

Cink i bakar su mikroelementi koji su bili zastupljeni u značajno manjim koncentracijama u zemljištima na kojima je kopriva rasla, cink od $0,0231$ do $0,0826 \text{ mg g}^{-1}$, a bakar od $0,0034$ do $0,4852 \text{ mg g}^{-1}$. Izrazito visoka koncentracija gvožđa u odnosu na cink i bakar, naročito u biološki aktivnim zemljištima, favorizuje formiranje stabilnih kompleksa gvožđa sa organskom materijom i oksihidroksidima koji direktno smanjuju mobilnost i dostupnost cinka i bakra, što može negativno uticati na antioksidativnu zaštitu i efikasnost fotosintetičkog aparata biljke (Yruela, 2009; Kabata-Pendias, 2011; Marschner, 2012; Alloway, 2013).

Odnosi mikroelemenata (Fe/Zn , Fe/Cu i Zn/Cu) u koprivi u cvatu i u punom razvoju dati su na slici 28 (28a kopriva u cvatu, 28b kopriva u punom razvoju).



Slika 28. Odnosi mikroelemenata: a) u koprivi u cvatu i b) koprivi u punom razvoju po lokalitetima

Optimalni odnosi ispitivanih biometala u nadzemnom delu koprive (suva materija) definisani su na sledeći način: $Fe:Zn \approx 2-5:1$, $Fe:Cu \approx 20-40:1$ i $Zn:Cu \approx 5-10:1$ (Broadley i saradnici, 2007; Yruela, 2009, Marschner, 2012).

Odnos $Fe:Zn$ bio je u definisanom opsegu za lokalitete sela Cerje i Ribnica, za lokalitet Prosek-Ploče bio je oko 0,9, dok je taj odnos za koprivu u cvatu sa ostalih lokaliteta bio daleko iznad, i iznosio je od oko 13:1 do oko 31:1. Previsoka koncentracija gvožđa u odnosu na koncentraciju cinka ukazuje na deficit cinka, što može dovesti do smanjenja aktivnosti enzima

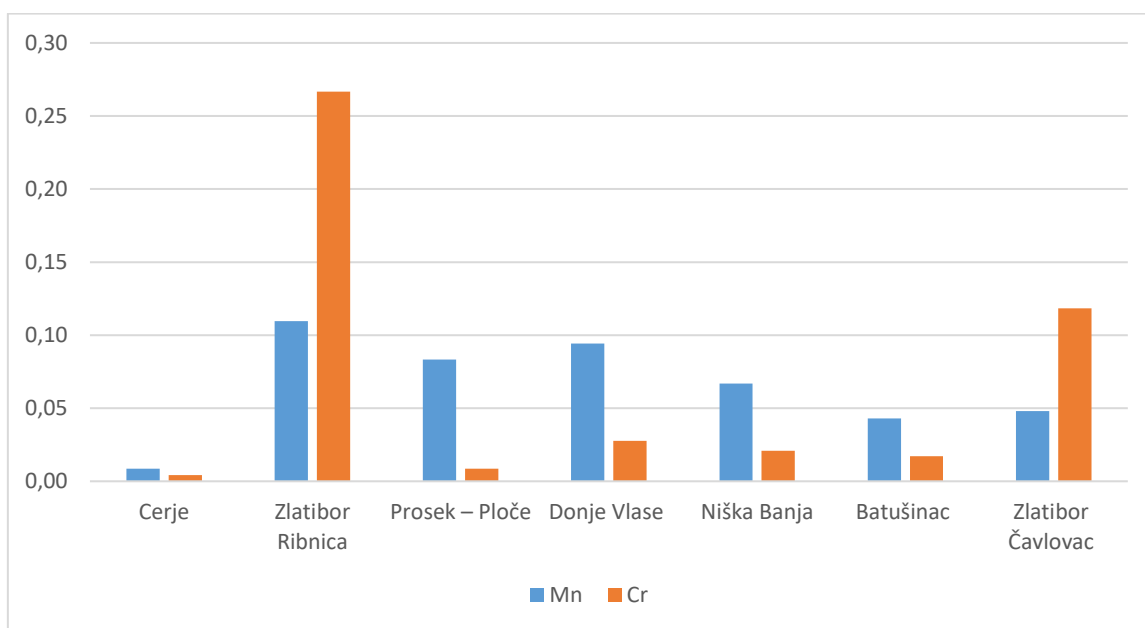
koji u svom sastavu imaju cink (npr. karboanhidraze) (Connolly i saradnici, 2002; Broadley i saradnici, 2007). S druge strane, odnos od 0,9 može ukazivati na poremećaje u redoks metabolizmu, kao i ograničenu dostupnost gvožđa, što može rezultovati smanjenjem fotosintetske aktivnosti biljke (Briat i saradnici, 2007; Marschner, 2012). Za koprivu u punom razvoju karakteristično je da pokazuje visoku fotosintetsku aktivnost i snažnu potrebu za gvožđem koje se iz tog razloga u većoj meri akumulira u listovima. Ovo često rezultuje višim odnosom Fe:Zn, pa je za koprivu u punom razvoju ovaj odnos bio od 15:1 do 66:1 (Broadley i saradnici, 2007; Yruela, 2009, Kabata-Pendias, 2011; Marschner, 2012).

Odnos Fe:Cu za koprivu u cvatu blizak navedenom opsegu (Fe:Cu \approx 20-40:1) bio je prisutan samo za lokalitet selo Ribnica i iznosio je 14:1, dok je za lokalitete sela Cerje i Prosek-Ploče bio ispod, a za ostale iznad ovog odnosa. Interesantan je odnos koji je dobijen za lokalitete sa Zlatibora (uprkos istom tlu na kome je kopriva rasla) gde je za selo Ribnica on bio u definisanom opsegu, a lokalitet Čavlovac pokazivao je značajan porast sadržaja gvožđa (odnos se podigao na 110:1). Odnos Fe:Cu veći od 40:1 ukazuje na deficit bakra u biljci, što može dovesti do smanjenja efikasnosti fotosinteze i antioksidativne zaštite uz nagomilavanje reaktivnih kiseoničnih vrsta. Odnos koji je manji od 20:1 ukazuje na višak bakra, što ima za posledicu inhibiciju rasta, poremećaj rada korenovog sistema i druge toksične efekte za biljku (Yruela, 2009; Kabata-Pendias, 2011; Marschner, 2012; Alloway, 2013). Kod koprive u punom razvoju ovaj opseg drastično raste i za sve lokalitete bio je veći od 73:1.

Odnos Zn:Cu bio je u definisanom opsegu samo za selo Čavlovac (Zn:Cu \approx 5-10:1) i za koprivu u cvatu i u punom razvoju. Za koprivu u cvatu sa lokaliteta Batušinci ovaj odnos je iznosio 5,6:1. U punom razvoju je kopriva pokazivala više nego upola manji taj odnos (2,6:1). Kod ostalih lokaliteta ovaj odnos bio je manji od 5:1 što može dovesti do smanjene aktivnosti enzima koji sadrže cink i povećanja oksidativnog stresa u biljkama. Odnos cinka i bakra u razvijenoj biljci ostajao je bez značajnih promena (Kabata-Pendias, 2011; Marschner, 2012).

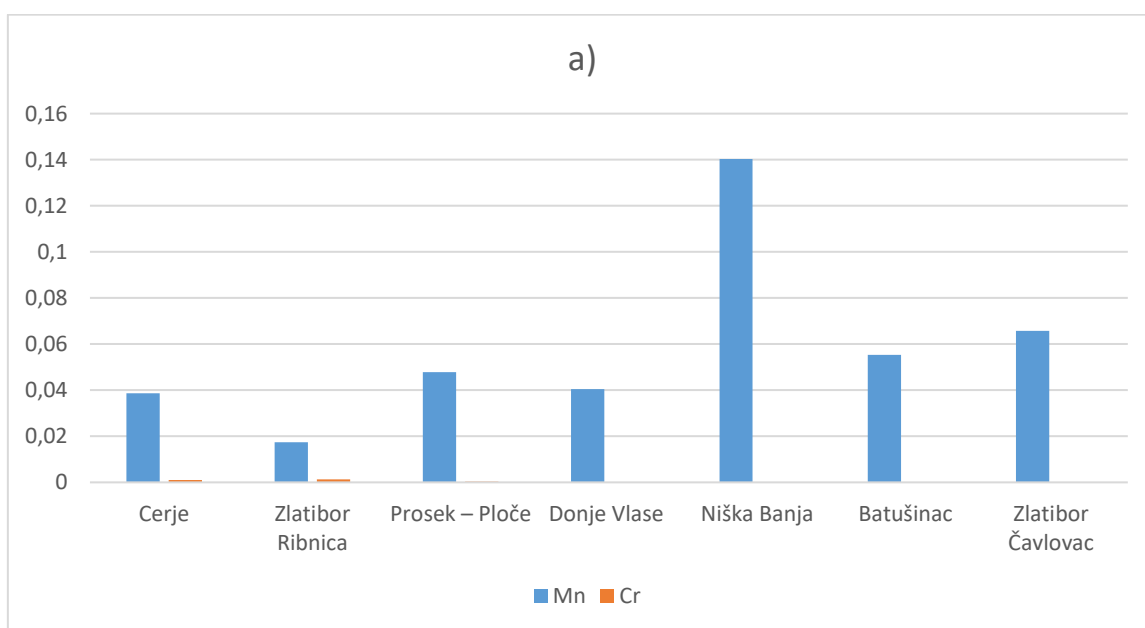
4.1.3. Elementi u tragovima (Mn, Cr)

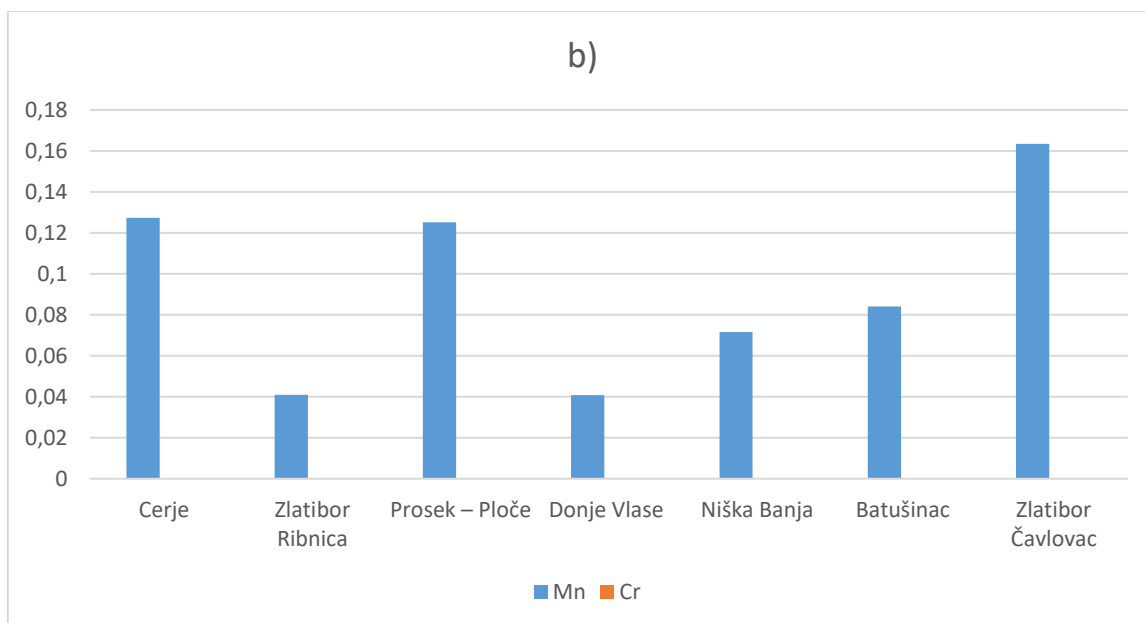
Mangan se u zemljištu nalazio u rasponu od 0,0085 mg g⁻¹ do 0,1095 mg g⁻¹, dok je sadržaj hroma bio u opsegu od 0,0041 do 0,2666 mg g⁻¹. Za sve lokalitete iz okoline Niša sadržaj mangana u zemljištu bio je viši od sadržaja hroma (Slika 29) i to 2,5-9,5 puta. Za lokalitete sa Zlatibora bila je obrnuta situacija, pa se hrom u zemljištu nalazio u višoj koncentraciji, i to oko 2,5 puta. Ovaj povišen sadržaj hroma može biti posledica serpentinitskog karaktera tla, te ne mora nužno biti povezan sa antropogenim zagađenjem (McGrath, 1995; Kabata-Pendias, 2011).



Slika 29. Sadržaj mangana i hroma (mg g⁻¹) u zemljištu po lokalitetima

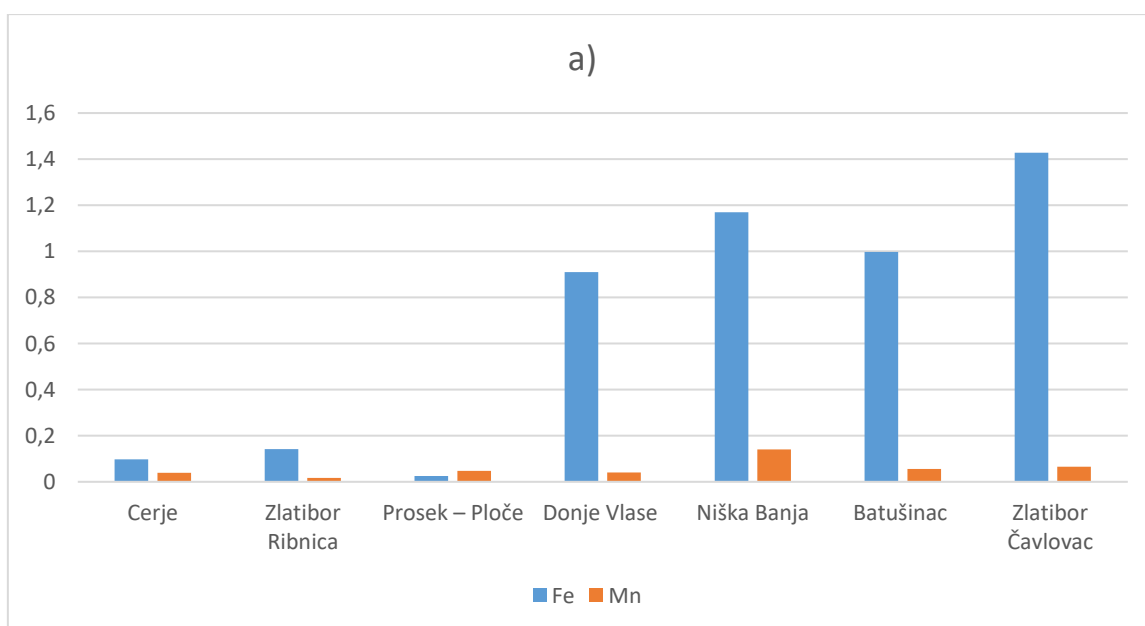
Koncentracije mangana u koprivi u cvatu (Slika 30a) i koprivi u punom razvoju (Slika 30b) nisu pokazivale neku pravilnost u pogledu porasta ili opadanja tokom rasta biljke. Sadržaj hroma je bio toliko nizak da se može sa sigurnošću reći da je hrom prisutan samo u tragovima u koprivi tokom njenog razvoja. Za razliku od mangana, hrom nema poznatu esencijalnu ulogu kod biljaka. Kod koprive, usvajanje hroma je ograničeno i uglavnom pasivno, pri čemu se najveći deo hroma zadržava u korenu jer je translokacija ka nadzemnim delovima slaba (Zayed i Terry, 2003; Kabata-Pendias, 2011).

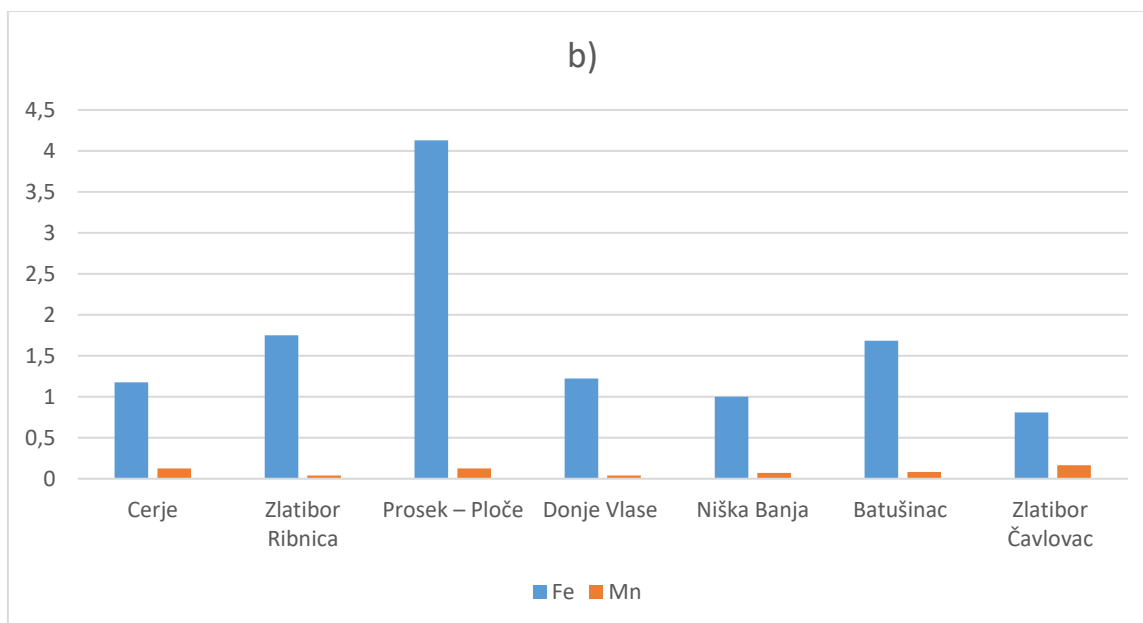




Slika 30. Sadržaj mangana i hroma (mg g⁻¹): a) u koprivi u cvatu i b) koprivi u punom razvoju po lokalitetima

Odnos mangana i gvožđa u biljci je važan jer ovaj antagonistički odnos predstavlja jedan od ključnih faktora mineralne ravnoteže kod koprive. Višak mangana, naročito u kiselim zemljištima, može izazvati funkcionalni nedostatak gvožđa i pojavu hloroze, čak i kada je ukupna koncentracija gvožđa u optimalnom opsegu. Idealan odnos u literaturi je 2-3:1 u korist gvožđa, pri čemu je opasnije za biljku kada se taj odnos menja u korist mangana (Slika 31) (Mengel i Kirkby, 2001; Marschner, 2012; Kabata-Pendias, 2011).





Slika 31. Koncentracije gvožđa i mangana (mg g^{-1}): a) u koprivi u cvatu i b) u koprivi u punom razvoju po lokalitetima

Sadržaj gvožđa bio je za sve lokalitete i sve faze rasta koprive nekoliko puta veći od sadržaja mangana (od 0,07 do 1,5 puta za koprivu u cvatu i od 4,9 do 42,7 puta za koprivu u punom razvoju). Jedino odstupanje se uočavalo za lokalitet Prosek-Ploče u toku cvata biljke. U ovom periodu može doći do blagog odstupanja u ovom odnosu bez velikih posledica po biljku jer je tada njena tolerancija na viši sadržaj mangana najveća. Ipak, važno je da se taj odnos vrati u odgovarajuće granice da ne bi došlo do pomenutih posledica (Mengel i Kirkby, 2001).

4.1.4. Toksični metali (Pb)

Sadržaj olova u zemljištu može biti jedan od ključnih pokazatelja zagađenja životne sredine, s obzirom da se ono u prirodnim uslovima javlja u relativno niskim koncentracijama, odnosno, svako povećanje njegove koncentracije u zemljištu može se smatrati posledicama ljudskog uticaja. U literaturi se može naći podatak da je prosečan sadržaj olova za različita zemljištima oko 25 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias, 2011). Kopriva je vrlo prilagodljiva svim tipovima podloga što je čini pogodnim za praćenje zagađenja toksičnim metalima. Njena sposobnost akumulacije olova prvenstveno zavisi od biodostupnosti metala, pH vrednosti i sadržaja organske materije u zemljištu. Iako kopriva ne spada u klasične hiperakumulatore olova, njena velika biomasa, brz rast i tolerancija na stresne uslove ukazuju na potencijal za fitoremedijaciju zagađenog zemljišta (Salt i saradnici, 1998; Ali i saradnici, 2013).

U svim uzorcima zemljišta olovo je bilo prisutno u veoma niskim koncentracijama, od 0,0012 do 0,0126 mg g⁻¹. Ovakvi rezultati su u skladu sa očekivanim jer je najviši sadržaj bio prisutan na lokalitetu Niška Banja koji je i najbliži urbanom području sa prometnim saobraćajnicama (Prilog 4). Ipak, važno je naglasiti da se i na ovom lokalitetu olovo nalazilo ispod granične maksimalne vrednosti zagađenja (85 mg kg⁻¹). Rezultati sa ostalih lokaliteta pokazali su da su koncentracije bile daleko niže od svih vidova potencijalne kontaminacije (industrija, saobraćaj) i prirodnih izvora ovog metala.

Sadržaj olova u nadzemnim delovima koprive u svim uzorcima bio je ili u izuzetno niskim koncentracijama ili ispod limita kvantifikacije ICP – OES tehnike (Prilozi 2 i 3). Izuzetno nizak sadržaj može se tumačiti na dva načina, da je kopriva na svim ispitivanim područjima bezbedna za korišćenje u ishrani, ali da je sa druge strane potencijalno dobra u fitoremedijaciji zemljišta. Naravno, mora se uzeti u obzir da je moguće da je deo sadržaja olova nastao usvajanjem od strane lisnatih delova koji su u kontaktu sa atmosferskim padavinama.

4.1.5. Analiza odnosa elemenata u zemljištu koji se mogu ekstrahovati toplom vodom, hladnim i toplim rastvorom 6 M HCl

Topla voda (80-100 °C) može ekstrahovati lako rastvorljive soli, slabo vezane jone u adsorpcionim kompleksima i elemente vezane za labilnu frakciju zemljišne organske materije. Ova frakcija predstavlja dostupan biorezervoar, odnosno elemente koji su u ravnoteži sa zemljišnim rastvorom. Oni predstavljaju najmobilniju, odnosno trenutno dostupnu frakciju elemenata, direktno dostupnu za usvajanje od strane biljaka. Dostupnost zavisi od sezonskih promena, vlažnosti i temperature. Hladni rastvor 6 M HCl ekstrahuje karbonate, oksihidrokside gvožđa i mangana, kao i elemente vezane za huminske komplekse. Ovo je rezervoar potencijalno dostupnih rezervi metala, kao i izvor metala pri zakišeljavanju zemljišta. Sa aspekta biodostupnosti toksičnih metala ovo je važna frakcija zbog mogućnosti procene ekološkog rizika. Topao rastvor 6 M HCl (do 80 °C) rastvara primarne i sekundarne minerale, kao i strukturno vezane mikroelemente uz stabilne oblike gvožđa, aluminijuma i mangana. Ova frakcija predstavlja dugoročni rezervoar potencijalne dostupnosti elemenata u zemljištu. Kod toksičnih metala iz nje se procenjuje odnos dela prirodnog porekla i onog koji je dospao u zemljište usled štetnog ljudskog uticaja. Sadržaj elemenata u frakcijama koje se dobiju toplom vodom, hladnom i toplom HCl zavise od pH zemljišta, sadržaja karbonata, tipa zemljišta i količine organske materije u njemu (Sparks, 2003; Kabata-Pendias, 2011; Alloway, 2013; Weil i Brady, 2017).

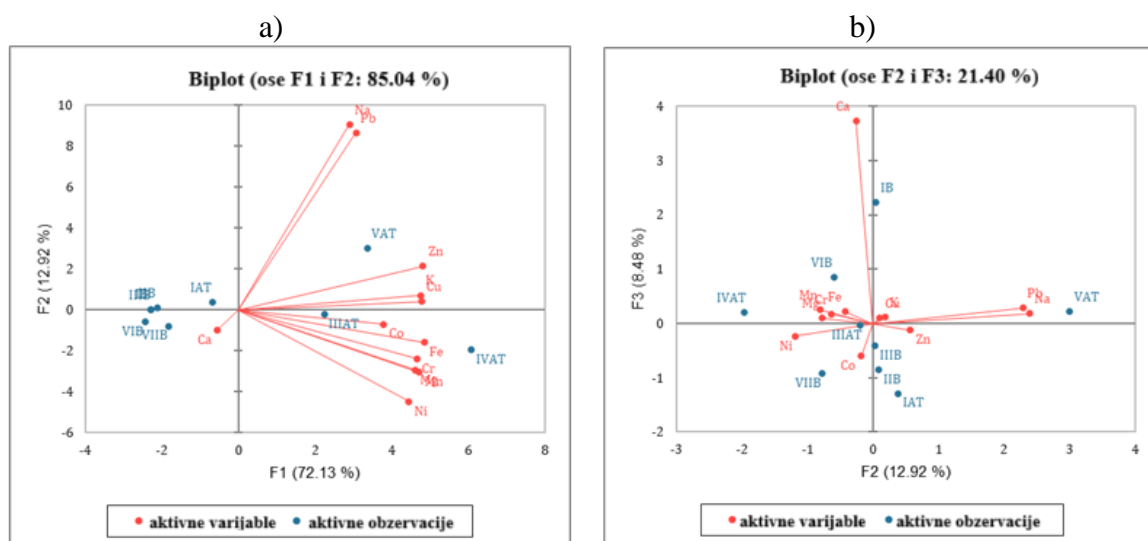
Rezultati sadržaja ispitivanih biometala i toksičnih metala u zemljištu dobijenih ekstrakcijom toplom vodom, hladnim i toplim rastvorom 6 M HCl dati su u tabelama u Prilozima 2, 3 i 4, a interpretirani su primenom statističkih metoda analize.

4.1.6. Statistička analiza zemljišta

Elementi Na, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Ni, Pb i Cr određeni tehnikom ICP – OES iz zemljišta sa sedam lokaliteta, a pripremljeni koristeći tri različita tretmana (topla voda, hladni rastvor 6 M HCl i topao rastvor 6 M HCl), odabrani su za statističku analizu radi utvrđivanja mogućih grupisanja i korelacija.

Autlajeri (odstupajuće vrednosti) pronađeni Grubbs-ovim testom su odbačeni, a preostali podaci pokazali su normalne distribucije prema Kolmogorov-Smirnov testu. Tako dobijeni skupovi podataka korišćeni su za sve statističke analize.

Izvršena analiza glavnih komponenti (PCA) dala je tri svojstvene vrednosti veće od 1: 8,655; 1,550 i 1,018, koje ukupno objašnjavaju 93,527 % kumulativne varijabilnosti (Slika 32).



Slika 32. Biplotovi PCA za analizirane uzorke zemljišta

Zbog toga što rezultat ne zadovoljava Kaiser-ov kriterijum, urađena je rotirana PCA upotrebom Varimax metode sa Kaiser normalizacijom. Rezultati su prikazani u tabeli 2.

Tabela 2. Faktorska opterećenja nakon Varimax rotacije

Element	D1	D2	D3	D4	D5
Na	0.012	0.994	0.079	0.004	-0.070
K	0.921	0.364	0.127	-0.046	-0.028
Ca	-0.640	-0.574	-0.444	0.253	0.000
Mg	0.908	-0.014	0.417	0.010	0.032
Fe	0.953	0.128	0.274	-0.008	0.001
Zn	0.816	0.497	0.292	-0.043	-0.003
Cu	0.932	0.337	0.125	-0.044	0.013
Mn	0.951	-0.016	0.308	0.002	0.007
Co	0.653	0.169	0.738	0.003	-0.005
Ni	0.964	-0.069	0.248	-0.059	0.019
Pb	0.094	0.993	0.015	-0.001	0.068
Cr	0.987	0.076	0.135	-0.039	-0.021

Najveći pozitivan doprinos prvom faktoru pokazali su K, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Ni i Cr. Najveći pozitivan doprinos drugom faktoru pokazali su Na i Pb. Co je pokazao najveći doprinos trećem faktoru.

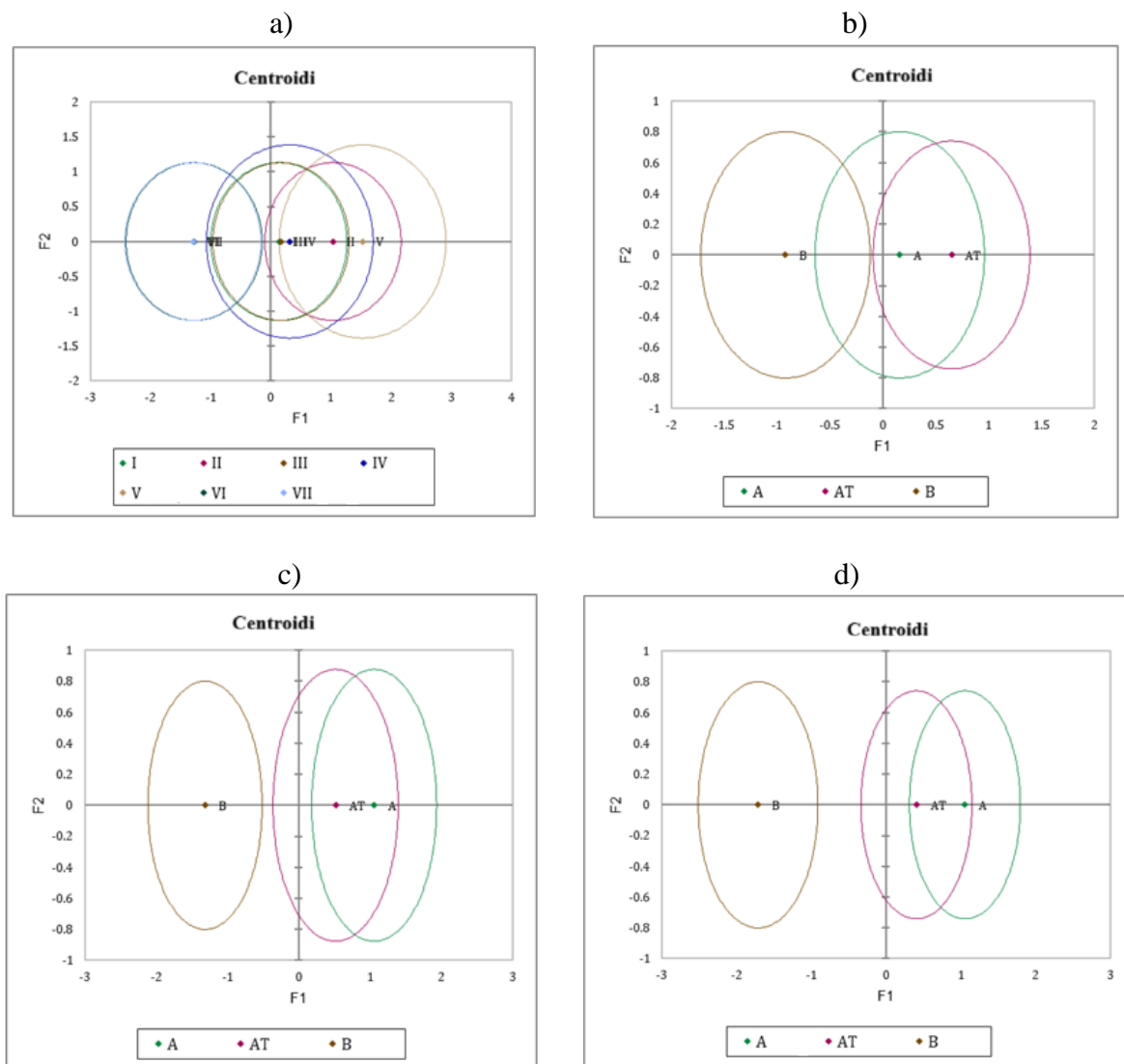
Korišćenjem MANOVA testa, kada su tretmani uzoraka (topla voda, topao rastvor 6 M HCl i hladni rastvor 6 M HCl) korišćeni kao nezavisne promenljive, a koncentracije elemenata kao zavisne promenljive, za više elemenata se pokazalo da postoji značajan efekat (K, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Ni, Pb i Cr) (Tabela 3). Ovi rezultati ukazuju na to da je bitno koji je metod izabran za ekstrakciju pojedinih elemenata.

Tabela 3. Wilksov test (Rao-va aproksimacija)

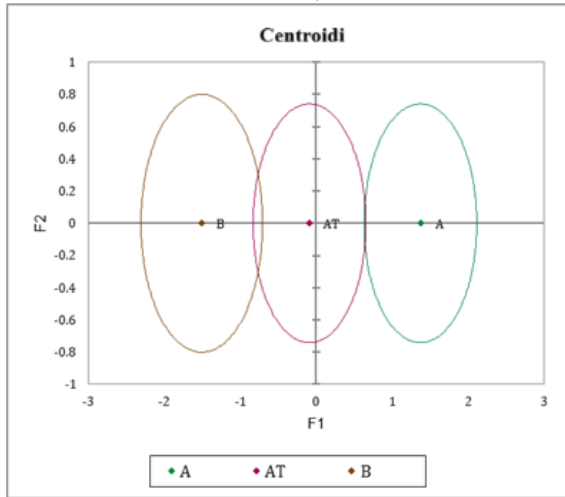
Element	Lambda	F (posmatrano)	DF1	DF2	F kritično	p-vrednost
K	0.661	4.094	2	16	3.634	0.037
Mg	0.429	8.639	2	13	3.806	0.004
Fe	0.391	13.237	2	17	3.592	0.000
Zn	0.388	13.418	2	17	3.592	0.000
Cu	1.144	9.151	2	16	3.634	0.002
Mn	0.067	97.624	2	14	3.739	< 0.0001
Co	0.217	23.521	2	13	3.806	< 0.0001
Ni	0.479	5.990	2	11	3.982	0.017
Pb	0.285	21.308	2	17	3.592	< 0.0001
Cr	0.509	6.762	2	14	3.739	0.009

Slično tome, kada su lokaliteti korišćeni kao nezavisne promenljive, a koncentracije elemenata kao zavisne promenljive, samo je Na pokazao da postoji značajan efekat ($\lambda = 0,398$, F posmatrano = 3,020, $DF1 = 6$, $DF2 = 12$, F kritično = 2,996, $p = 0,049$). Ovo je u skladu sa literaturnim podacima koji ukazuju da dostupnost natrijuma u zemljištu zavisi od njegovog hemijskog oblika i vezivanja u zemljištu, kao i da biljke usvajaju natrijum samo u količinama koje su im fiziološki potrebne.

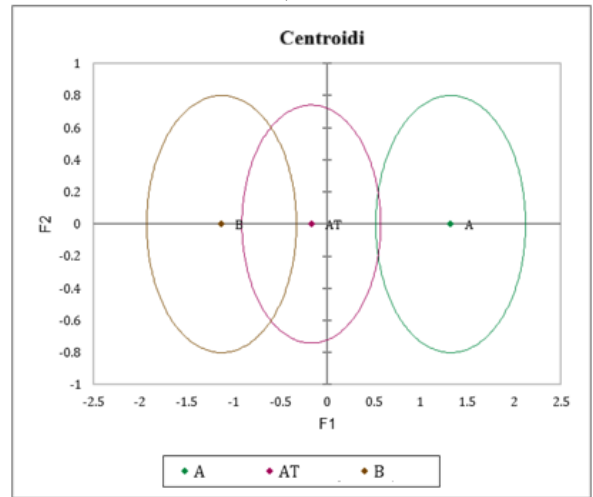
Imajući to u vidu, izvedene su diskriminantne analize (DA). Kada je koncentracija Na korišćena kao zavisna promenljiva, a lokalitet kao nezavisna, procenat tačnosti je bio nizak - 36,84 %. Kada su samo K, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Ni, Pb i Cr korišćeni pojedinačno kao zavisna promenljiva, a tretman uzorka kao nezavisna promenljiva, procenat tačnosti je iznosio redom 68,24 %, 56,25 %, 70 %, 80 %, 73,68 %, 100 %, 93,75 %, 78,57 %, 90 % i 82,35 % (Slika 33).



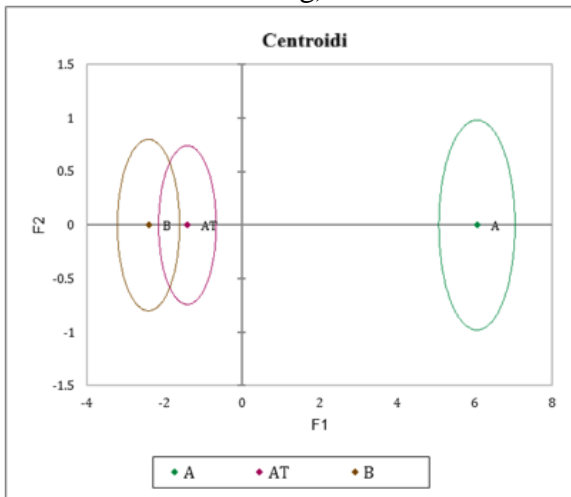
e)



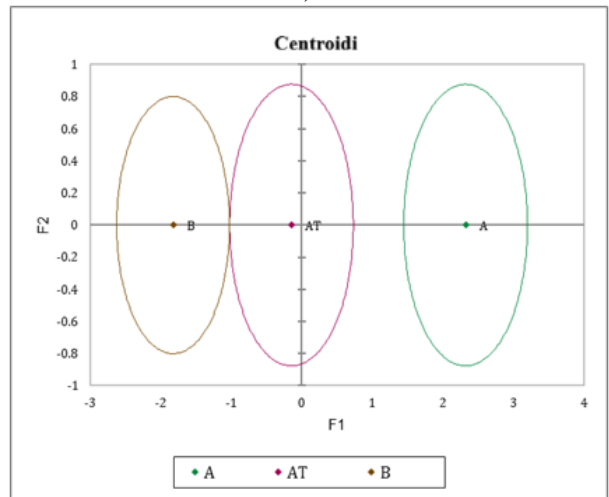
f)



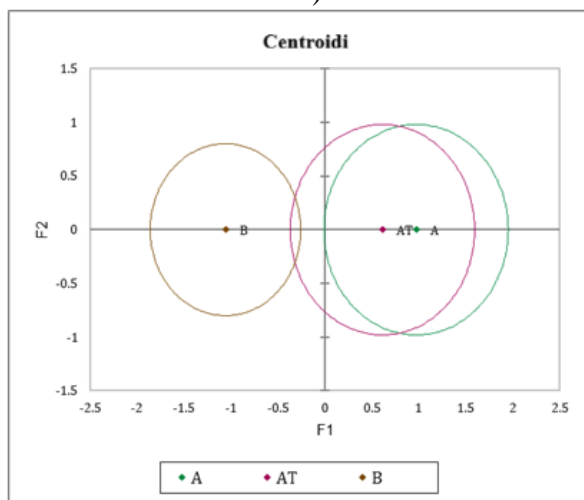
g)



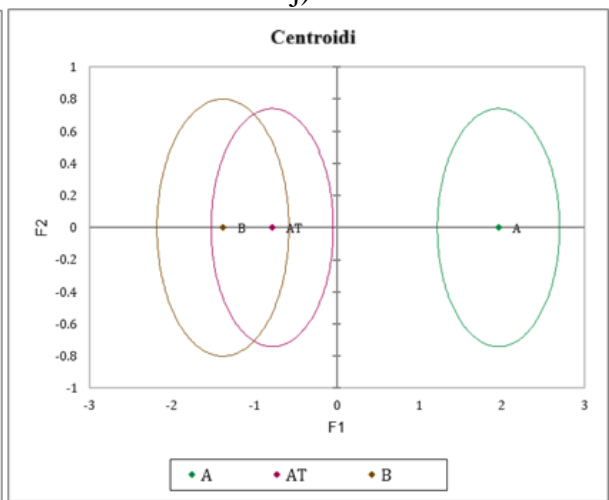
h)



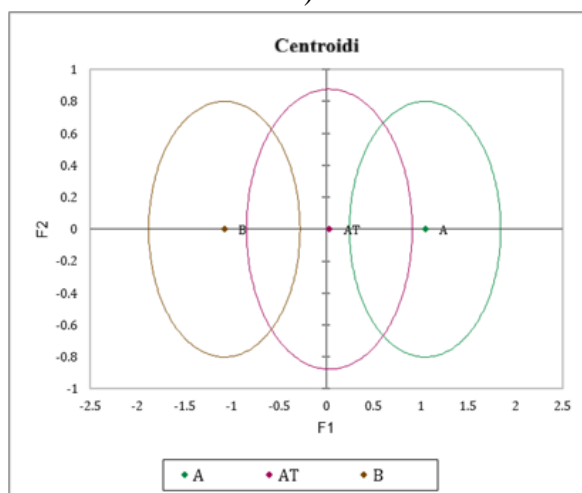
i)



j)



k)



Slika 33. Centroidi dobijeni tokom DA: a) kada je sadržaj Na korišćen kao zavisna promenljiva, a lokalitet kao nezavisna promenljiva, i kada su b) K, c) Mg, d) Fe, e) Zn, f) Cu, g) Mn, h) Co, i) Ni, j) Pb i k) Cr korišćeni sami kao zavisna promenljiva, a tretman uzorka kao nezavisna promenljiva (B-topla voda, A-hladni rastvor 6 M HCl i AT-topao rastvor 6 M HCl)

Dakle, korišćenjem koncentracije Mn kao zavisne promenljive i tretmana uzorka kao nezavisne promenljive, svi ispitani uzorci zemljišta mogu se klasifikovati sa 100 % tačnosti.

4.2. Određivanje sadržaja vitamina C jodometrijskom titracijom

Kako je vitamin C jako važan u prevenciji raznih bolesti, ali i u preuzimanju nekih minerala (npr. Fe) iz namirnica, ispitivanje količine ovog vitamina koja se može potencijalno uneti u organizam konzumiranjem koprive je vrlo značajno. Sadržaj vitamina C određivan je jodometrijskom titracijom sa $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ uz škrob kao indikator. Za titraciju je korišćen standardizovani rastvor $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ i nakon obezbojavanja je dodat 1 % rastvor škroba, pa je titracija nastavljena do ponovnog obezbojavanja rastvora.

Srednja vrednost dobijene za titraciju slepe probe je

$$V_{SR} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} = 14 \text{ cm}^3$$

Rađene su po 3 probe za svaku titraciju i srednja vrednost data je u tabeli 4.

Tabela 4. Utrošene zapremine Na₂S₂O₃ za određivanje sadržaja vitamina C

V _{SR} (Na ₂ S ₂ O ₃) za titraciju (cm ³)					
Lokalitet					
Selo Cerje		Selo Prosek		Selo Čavlovac	
Vreme trajanja tretmana		Vreme trajanja tretmana		Vreme trajanja tretmana	
10 min	30 min	10 min	30 min	10 min	30 min
13,98	13,57	14,05	13,59	12,79	14,04

Sadržaj vitamina C u uzorcima dobijen je proračunom na osnovu upoređivanja utrošene zapremine Na₂S₂O₃ za slepu probu i uzorak. Iz stehiometrije reakcije proizlazi i da je odnos broja molova askorbinske kiseline i Na₂S₂O₃ 1:2. Kako je masena koncentracija askorbinske kiseline konstantna ($\gamma = 17,52 \text{ g dm}^{-3}$), masa askorbinske kiseline proporcionalna je zapremini titranta, te je proračun izvršen proporcionalnim odnosom:

$$V_{\text{slepe probe (Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \rightarrow 2 \gamma \text{ askorbinske kiseline}$$

$$V (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \rightarrow X$$

$$\text{Sadržaj vitamina C (mg g}^{-1}\text{)} = \frac{X(\text{mg})}{m_{\text{uzorka}}}$$

pri čemu je masa uzorka bila $m_{\text{uzorka}} = 1,0000 \pm 0,0001 \text{ g}$. Dobijeni rezultati dati su u tabeli 5.

Tabela 5. Sadržaj vitamina C u uzorcima tretiranim ključalom vodom

Sadržaj vitamina C (mg g ⁻¹ uzorka)					
Lokalitet					
Selo Cerje		Selo Prosek		Selo Čavlovac	
Vreme trajanja tretmana		Vreme trajanja tretmana		Vreme trajanja tretmana	
10 min	30 min	10 min	30 min	10 min	30 min
34,9817	33,9763	35,1779	34,0221	32,0222	35,1326

Uzevši u obzir da je procenat apsorpcije unetog vitamina C oko 85 % (Carr i Frei, 1999; Naidu, 2003), u tabeli 6 dati su rezultati realne količine vitamina C koju organizam potencijalno apsorbuje prilikom konzumiranja biljke *U. dioica*.

Tabela 6. Količina vitamina C koja može potencijalno biti apsorbirana

Sadržaj vitamina C (mg g ⁻¹ uzorka)					
Lokalitet					
Selo Cerje		Selo Prosek		Selo Čavlovac	
Vreme trajanja tretmana		Vreme trajanja tretmana		Vreme trajanja tretmana	
10 min	30 min	10 min	30 min	10 min	30 min
29,7344	28,8798	29,9012	28,9187	27,2189	29,8627

Upoređujući rezultate dobijene u eksperimentalnom radu sa preporučenim dnevnim potrebama po starosnim kategorijama (Tabela 1 iz Teorijskih osnova) može se izračunati procenat ispunjenja dnevnih potreba ispijanjem šolje čaja na bazi koprive, s obzirom na to da masa od 1 g biljke odgovara masi kesice kupovnog čaja. Rezultati iz tabele 6 pokazuju da je procenat usvajanja vitamina C u uzorcima koji su tretirani 10 minuta ključalom vodom od oko 27,2 do oko 29,9 mg. Procenat ispunjenja dnevnih potreba za decu i odrasle ljude različitog životnog doba dat je u tabeli 7.

Tabela 7. Procenat ispunjenja dnevnih potreba za vitaminom C konzumiranjem čaja od koprive za različite starosne grupe

Starosna grupa	Muški pol	Ženski pol	Trudnica	Dojilja
0-6 meseci	68 - 74,7 %	54,4 - 59,7 %	/	/
7-12 meseci	54,4 - 59,7 %		/	/
1-3 godine	181,5 - 199,1 %		/	/
4-8 godina	108,9 - 119,4 %		/	/
9-13 godina	60,5 - 66,4 %		/	/
14-18 godina	36,3 - 39,8 %	41,9 - 45,9 %	32 - 37,3 %	23,7 - 26 %
Više od 19 godina	30,2 - 33,2 %	36,3 - 39,8 %	32 - 35,1 %	22,7 - 24,9 %

Dobijeni rezultati ukazuju na to da je konzumiranje čaja na bazi koprive odličan izvor vitamina C i da se na ovaj način može ispuniti deo preporučenih dnevnih potreba za ovim vitaminom za sve starosne grupe. Kod dece je procenat ispunjenja dnevnih potreba viši, što je u skladu sa dosadašnjim istraživanjima, jer su i potrebe za vitaminom C niže. Treba imati u vidu da se za decu ispod 4 godine upotreba čaja od koprive savetuje uz prethodnu konsultaciju sa pedijatrom, uprkos tome što se njime ispunjava značajan deo dnevnih potreba za vitaminom C.

S druge strane, starija deca i odrasli, mogu na dnevnom nivou da popiju više šolja čaja i da na taj način povećaju procenat zadovoljenja dnevnih potreba za ovim vitaminom.

Tretmanom biljaka ključalom vodom u trajanju od 30 minuta dobijaju se vrednosti za unos vitamina C kao da je u pitanju konzumiranje čorbe na bazi koprive. Ove količine kreću se od oko 28,9 do oko 29,9 mg. Rezultati ispunjenja dnevnih potreba za ovim vitaminom konzumiranjem biljke koja je tretirana 30 minuta ključalom vodom dati su u tabeli 8.

Tabela 8. Procenat ispunjenja dnevnih potreba za vitaminom C konzumiranjem čorbe od koprive (koprive tretirane vrelom vodom 30 minuta) za različite starosne grupe

Starosna grupa	Muški pol	Ženski pol	Trudnica	Dojilja
0-6 meseci	72,2 - 74,8 %	57,8 - 59,8 %	/	/
7-12 meseci	57,8 - 59,8 %		/	/
1-3 godine	192,5 - 199,5 %		/	/
4-8 godina	115,5 - 119,7 %		/	/
9-13 godina	64,2 - 66,5 %		/	/
14-18 godina	38,5 - 39,9 %	44,4 - 46 %	36,1 - 37,4 %	25,1 - 26 %
Više od 19 godina	32,1 - 33,2 %	38,5 - 39,9 %	34 - 35,2 %	24,1 - 24,9 %

Procenat ispunjenja dnevnih potreba konzumiranjem čorbe na bazi koprive je sličan kao i prilikom konzumiranja čaja. Procenat kod mlađe dece je viši, dok je kod starije dece i odraslih takav da se ispunjava između trećine i gotovo polovine dnevnih potreba za vitaminom C u zavisnosti od starosne grupe. I ovde treba naznačiti da je za decu ispod 4 godine starosti upotreba čorbe od koprive vrlo diskutabilna i može dovesti do neželjenih efekata uprkos visokom procentu ispunjenja dnevnih potreba za vitaminom C. Najniži procenti su kod trudnica i dojilja, jer su i njihove potrebe za vitaminom C najviše. Trudnice i dojilje, kao i mala deca spadaju u osetljive kategorije, i, kao takve, imaju povećan rizik od pojave neželjenih efekata usled konzumiranja čorbe od koprive pa je trebaju uzimati uz konsultaciju sa lekarom.

Svi ovi procenti mogu se podići konzumiranjem veće količine čorbe na bazi koprive ili u slučaju da se poveća masa biljke prilikom pripreme. Čorba na bazi koprive je na osnovu dobijenih procenata odličan izvor vitamina C za sve starosne kategorije.

Detaljan opis dnevnih potreba za vitaminom C dat je u radu autora Carr-a i Frei-a iz 1999. godine. Količina od oko 27 do 30 mg vitamina C unetog konzumiranjem čaja ili neke vrste čorbe od koprive pokriva značajan procenat dnevnih potreba za ovim vitaminom. Kod nepušača to je blizu polovine dnevnih potreba, dok je za pušače to gotovo trećina. Što se

trudnica i dojilja tiče, taj procenat je između 27 i 37 %. Slični rezultati uočavaju se i kada se razmatra unošenje takvih doza koje mogu imati ulogu u prevenciji kancera. Kod starijih osoba ispunjenje dnevnih potreba je značajno niže, pa bi unos vitamina C trebalo pojačati konzumiranjem većih zapremina čaja ili čorbe od koprive. Opšti zaključak koji se može izvesti na osnovu dobijenih rezultata je da je ishrana bogata koprivom odličan izvor vitamina C za sve starosne kategorije.

4.3. SEM – EDS tehnika za određivanje sastava zemljišta

Nakon adekvatne pripreme, tehnikom SEM – EDS određen je sastav zemljišta sa svih 7 lokaliteta. Svi EDS spektri dati su u Prilozima 6-12. SEM – EDS analiza pokazala je dominantno prisustvo ugljenika, kiseonika i silicijuma, što je u skladu sa hemijskim i mineralnim sastavom, ali i poreklom zemljišta. Visok sadržaj aluminijuma vezan je za alumosilikatne minerale (kaolinit, ilit, smektit), a uz silicijum i kiseonik nam ukazuje na značajan udeo sekundarnih minerala nastalih iz primarnih silikata. Gvožđe se javlja u obliku oksida i hidroksida (hematit, getit, itd.) i ima ključnu ulogu u sorpciji hranljivih materija, kao i u boji zemljišta. Kalcijum se povezuje sa karbonatnim mineralima, ali se može javiti i kao adsorbovan jon na površini glinenih minerala. Magnezijum čini sastavni deo primarnih i sekundarnih minerala (biotit, dolomit, smektit i dr.). Njegovo prisustvo zajedno sa kalcijumom ukazuju na bazni karakter zemljišta. Natrijum i kalijum se u sastavu zemljišta nalaze u obliku feldspata i glinenih minerala (Cornell i Schwertmann, 2003; Weil i Brady, 2017; Goldstein i saradnici, 2018).

Krečnjak kao podloga je prisutan na lokalitetu 1 (okolina Niša, selo Cerje) i lokalitetu 5 (okolina Niša, Niška banja). SEM – EDS spektar za lokalitet 1 je pokazao prisustvo ugljenika (15,53 mas. %), kiseonika (39,09 mas. %), aluminijuma (6,86 mas. %), silicijuma (26,6 mas. %), kalcijuma (2,79 mas. %) i gvožđa (6,12 mas. %) kao dominantnih a takođe se primećuje i prisustvo natrijuma (0,68 mas. %), magnezijuma (0,52 mas. %) i kalijuma (1,76 mas. %). Za lokalitet 5 procenti zastupljenosti bili su za ugljenik 6,81 mas. %, za kiseonik 41,40 mas. %, za aluminijum 9,79 mas. %, silicijum 28,09 mas. % i gvožđe 7,43 mas. %, odnosno 0,59 mas. % za natrijum, 1,19 mas. % za magnezijum, 2,68 mas. % za kalijum i 2,02 mas. % za kalcijum.

Prisustvo kalcijuma, kiseonika i ugljenika je posledica dominacije kalcita u matičnoj steni. Silicijum i aluminijum potiču od silikatne frakcije koja zaostaje nakon rastvaranja karbonata tokom pedogeneze. Prisustvo gvožđa se povezuje sa sekundarnim oksidima gvožđa (getit, hematit) koji doprinose i sorpcionim svojstvima i boji zemljišta (Cornell i Schwertmann, 2003).

Podloga na lokalitetu 2 (okolina Zlatibora, selo Ribnica) i lokalitetu 7 (okolina Zlatibora, selo Čavlovac) je serpentinit. SEM – EDS spektri za lokalitet 2 i 7 pokazali su dominantno prisustvo ugljenika (17,83, odnosno 14,95 mas. %), kiseonika (39,78 i 36,04 mas. %), magnezijuma (16,82 i 4,08 mas. %), silicijuma (12,86 i 27,03 mas. %) i gvožđa (9,11 i 10,36 mas. %). Takođe, prisutni su i aluminijum (1,52 i 3,99 mas. %), kalijum (0,45 i 1,21 mas. %), kalcijum (1,62 i 1,18 mas. %), a samo na spektru lokaliteta 7 uočavaju se i natrijum (0,48 mas. %) i hrom (0,68 mas. %).

U uzorcima zemljišta koji se vezuju za serpentinit dominantno prisustvo kiseonika i silicijuma, uz značajan udeo magnezijuma, povezuje se sa mineralnim sastavom serpentinitnih stena (opšta formula serpentinitnih minerala: $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$). Visok sadržaj gvožđa vezuje se za primarne (hromit, magnetit magmatskog porekla) i sekundarne (magnetit, getit, hematit i limonit) minerale gvožđe-oksidne faze koji nastaju tokom serpentinizacije magmatskih ultramafičnih stena. Udeo kalcijuma i kalijuma je u skladu sa baznim karakterom serpentinitnih stena i njihovim nižim sadržajem alkalnih i zemnoalkalnih metala (Cornell i Schwertmann, 2003; Weil i Brady, 2017). Hrom se u zemljištu javlja najčešće kao hromit, a može se javiti i u olivinu, piroksenima i serpentinskim mineralima. Uglavnom se javlja kao Cr^{3+} i to vezan za gvožđe i mangan okside, glinene minerale i organsku materiju. Natrijum nije tipičan element koji se nalazi u ovakvom zemljištu i mogući izvori su prisustvo plagioklasa, metasomatski procesi i hidrotermalne tečnosti ili, pak, atmosferska depozicija ili kapilarni uspon slanah podzemnih voda (Oze i saradnici, 2004; Palandri i Reed, 2004; Alexander i saradnici, 2007; Alloway, 2013).

Silikatna podloga (crveni permski peščari), na kojoj je formirano zemljište, karakteriše lokalitet 3 (okolina Niša, selo Prosek, ka Pločama). Sadržaj ugljenika bio je 8,90 mas. %, kiseonika 36,95 mas. %, aluminijuma 9,99 mas. %, silicijuma 27,35 mas. % i gvožđa 8,67 mas. %. Prisutni su i natrijum (1,54 mas. %), magnezijum (1,73 mas. %), kalijum (3,65 mas. %) i kalcijum (1,21 mas. %).

Zemljišta formirana na crvenim permskim peščarima karakteriše dominacija silicijuma i kiseonika zbog toga što je kvarc prisutan kao glavna mineralna faza. Takođe aluminijum i kalijum su prisutni u visokom procentu zbog prisutne feldspatne i glinene komponente. Oksidi i hidroksidi gvožđa odgovorni su za karakterističnu crvenu boju (Cornell i Schwertmann, 2003; Weil i Brady, 2017).

Na lokalitetu 4 (okolina Niša, selo Donje Vlase) nalazi se zemljište na sedimentima pliocena. Ugljenik je prisutan sa 10,52 mas. %, kiseonik sa 39,84 mas. %, aluminijum sa 8,99

mas. %, silicijum sa 27,93 mas. %, a gvožđe sa 7,96 mas. %. Magnezijum ulazi u sastav sa 1,08 mas. %, kalijum sa 2,16 mas. %, a kalcijum sa 1,52 mas. %.

Zemljišta na sedimentima nastalim u pliocenu pokazuju vrlo heterogen sastav, odnosno velike varijacije u svom sastavu. Dominacija silicijuma i kiseonika ukazuje pre svega na prisustvo kvarca kao najstabilnijeg i najčešćeg minerala, ali i feldspata (plagioklasi i ortoklasi) i mikasa (muskovit i biotit), kao i fragmenata stena (vulkanske, magmatske i metamorfne). Prisustvo aluminijuma i kalijuma u zemljištu vezuje se za pojavu feldspata. Gvožđe je, kao i u drugim do sada opisanim lokalitetima, prisutno u obliku oksida i hidroksida, dok prisutni kalcijum i ugljenik mogu ukazivati na prisustvo karbonata (Goldstein, 2018).

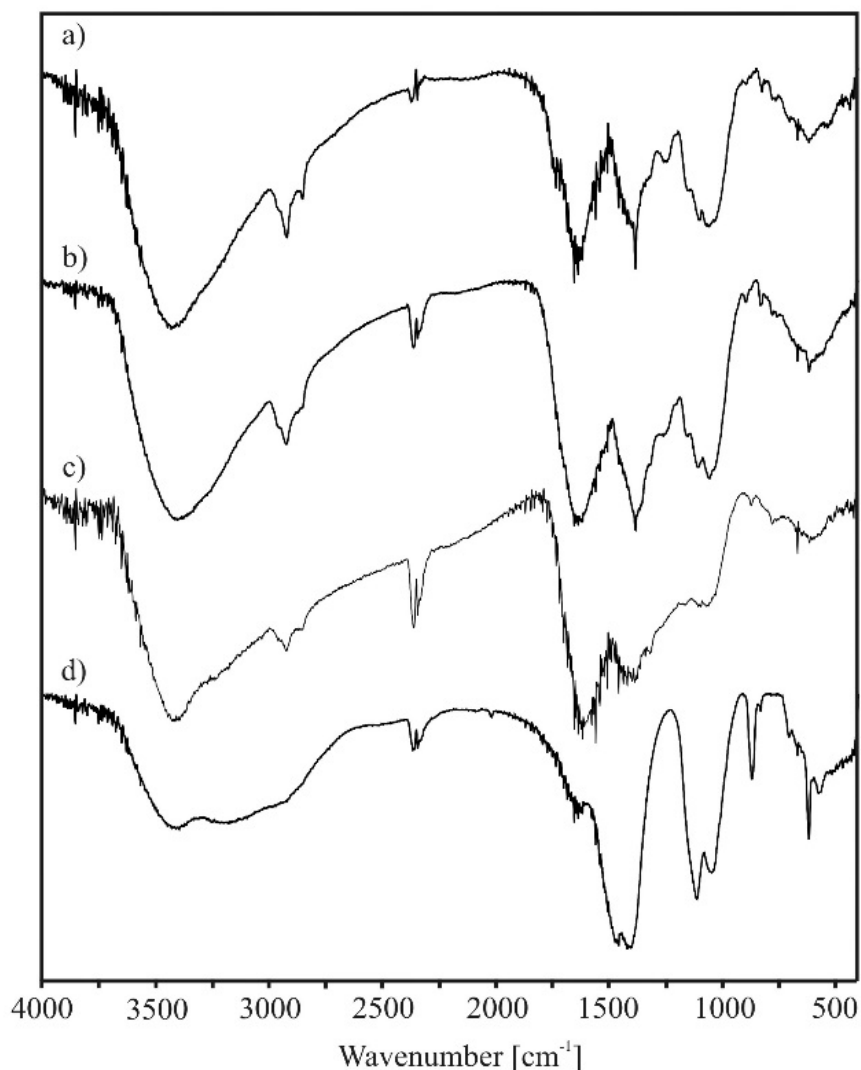
Aluvijum predstavlja podlogu na kojoj se nalazi zemljište lokaliteta 6 (okolina Niša, selo Batušinac). Najviše ima kiseonika (39,37 mas. %) i silicijuma (26,63 mas. %), a prisutni su i aluminijum (9,61 mas. %), gvožđe (8,67 mas. %), ugljenik (7,83 mas. %), kalijum (3,07 mas. %), kalcijum (2,24 mas. %), magnezijum (1,85 mas. %) i natrijum (0,73 mas. %).

Promenljivi sastav zemljišta na aluvijumu je posledica različitog mineralnog porekla materijala iz koga su nastali (magmačke, sedimentne ili metamorfne stene) kao i različite brzine transportovanja i deponovanja izvornih stena. Silicijum i kiseonik ukazuju na prisustvo kvarca. Aluminijum, gvožđe, kalijum i natrijum ukazuju na feldspate, kao i glinene minerale različitog porekla. Kalcijum i magnezijum ulaze u sastav ili kao karbonatne komponente, ili kao adsorbovani bazni katjoni, što je u skladu sa baznim karakteristikama ovakvog zemljišta (Cornell i Schwertmann, 2003).

4.4. Biosorpcija

4.4.1. FTIR karakterizacija biosorbenta

FTIR spektri koprive koja je sušena na vazduhu, biljke posle nepotpunog i potpunog sagorevanja, kao i posle adsorpcije katjona bakra dati su na Slici 34.



Slika 34. FTIR spektar biljke kopriva *U. dioica*: a) posle sušenja na vazduhu, b) posle nepotpunog sagorevanja, c) posle adsorpcije katjona Cu²⁺, d) posle potpunog sagorevanja

Spektar koprive pre sagorevanja pokazuje trake koje se očekuju za ovakav tip biljnog materijala (Slika 34a). Široka traka u opsegu 3600-3200 cm⁻¹ je karakteristična za valentne O–H vibracije hidrosilnih grupa uključenih u vodonično vezivanje (npr. iz fenolnih jedinjenja i alkoholnih/alifatičnih struktura), kao i za prisustvo adsorbovane i strukturno vezane vode koja može zaostati i nakon sušenja uzorka. Ova traka može poticati i delom od vlage adsorbovane iz vazduha u toku pripreme KBr pastila. Njeno prisustvo i u spektru potpuno sagorelog

materijala ukazuje da značajan doprinos traci daje upravo adsorbovana ili strukturno vezana voda, dok doprinos organskih komponenti izostaje nakon sagorevanja. Traka koja se nalazi oko 2920 cm^{-1} potiče od valentnih vibracija istezanja alifatičnih $-\text{CH}_3$ ili $-\text{CH}_2-$ grupa. Traka u oblasti oko 1640 cm^{-1} dominantno se pripisuje deformacionim $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ vibracijama adsorbovane ili strukturno vezane vode, dok je moguć i manji doprinos karbonilnih grupa uključenih u konjugovane ili vodonične interakcije, kao i aromatičnih $\text{C}=\text{C}$ vibracija. Traka na 1393 cm^{-1} odgovara prisutnoj vodi, uz moguć doprinos prisutnih karbonilnih ili aromatičnih jedinjenja. Prostor između 1250 i 1000 cm^{-1} naziva se “otisak prsta” i u njemu se mogu naći trake karakteristične za savijajuće vibracije $\text{O}-\text{H}$ i $\text{C}-\text{H}$ grupa i $\text{C}-\text{O}$ istezanje. Intenzivna traka na 1061 cm^{-1} pripisuje se vibracijama $\text{C}-\text{O}$ grupa iz alkohola ili polisaharida, uz moguć doprinos $\text{Si}-\text{O}$ vibracija mineralne matrice. U regionu između 700 i 400 cm^{-1} uočavaju se trake koje mogu biti povezane sa vibracijama veza koje uključuju halogene elemente. Njihovo prisustvo je u skladu sa EDS analizom, koja ukazuje na prisustvo hlora u maloj količini, iako FTIR metoda sama po sebi ne omogućava pouzdanu identifikaciju halogena u kompleksnim matricama (Baseri i Baker, 2011; Lingegowda i saradnici, 2012; Mariswamy i saradnici, 2012; Salem i saradnici, 2012; Maobe i saradnici, 2013; Stanković i saradnici, 2013).

U spektru biljke posle nepotpunog sagorevanja (Slika 34b) nema značajnih razlika u odnosu na spektar biljke pre sagorevanja, što ukazuje na to da organske komponente nisu još uvek u potpunosti uklonjene ovim postupkom.

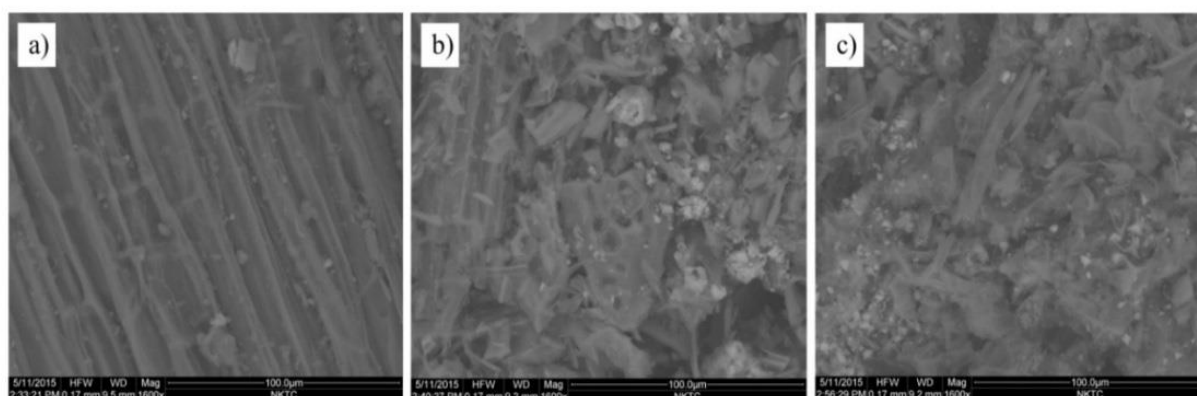
Posle potpunog sagorevanja (peći za žarenje na $500\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Slika 34d) situacija je potpuno drugačija jer trake karakteristične za organske komponente izostaju, što ukazuje na to da su žarenjem na visokoj temperaturi one potpuno uklonjene. Dodatna potvrda ove tvrdnje je prisustvo traka karakterističnih za neorganske minerale. Trake u oblasti $3400\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ mogu se pripisati $\text{Si}-\text{OH}$ vibracija i adsorbovanoj vodi (prisustvo male količine vode potvrđuje i prisustvo trake na 1636 cm^{-1}). Trake na 1456 i 1419 cm^{-1} odgovaraju asimetričnom istezanju $\text{C}-\text{O}$ grupe u kalcitu, dok traka na 870 cm^{-1} potiče od deformacionih CO_3^{2-} vibracija kalcita izvan ravni. Biogeni silicijum daje trake na 1112 i 1052 cm^{-1} . Traka na 618 cm^{-1} može biti povezana sa vibracijama koje uključuju halogene elemente, što je u saglasnosti sa EDS analizom koja ukazuje na prisustvo hlora u maloj količini (Baran i Roller, 2010).

FTIR spektar materijala dobijenog nepotpunim sagorevanjem koprive posle adsorpcije katjona Cu^{2+} pokazuje smanjenje intenziteta, odnosno pomeranje pojedinih traka u odnosu na one koje su bile prisutne pre biosorpcije. Trake koje potiču od valentnih $\text{O}-\text{H}$ istezanja pokazuju smanjenje intenziteta i pomeranje sa 3420 na 3428 cm^{-1} , što ukazuje na verovatnu interakciju katjona Cu^{2+} sa hidrosilnim grupama. Pomeranje sa 1640 cm^{-1} na 1623 cm^{-1}

ukazuje na učestvovanje funkcionalnih grupa povezanih sa vodom, karboksilatom ili konjugovanim strukturama u vezivanju katjona bakra. Traka u oblasti 1450 cm^{-1} , kao i smanjenje inteziteta traka u regionu između 1250 i 1000 cm^{-1} dodatno upućuju na učešće grupa koje sadrže kiseonik (C–O i O–H) u procesu biosorpcije (Mariswamy i saradnici, 2012; Salem i saradnici, 2012; Oliveira i saradnici, 2014; Shrestha, 2016; Xu i saradnici, 2020).

4.4.2. SEM – EDS karakterizacija biosorbenta

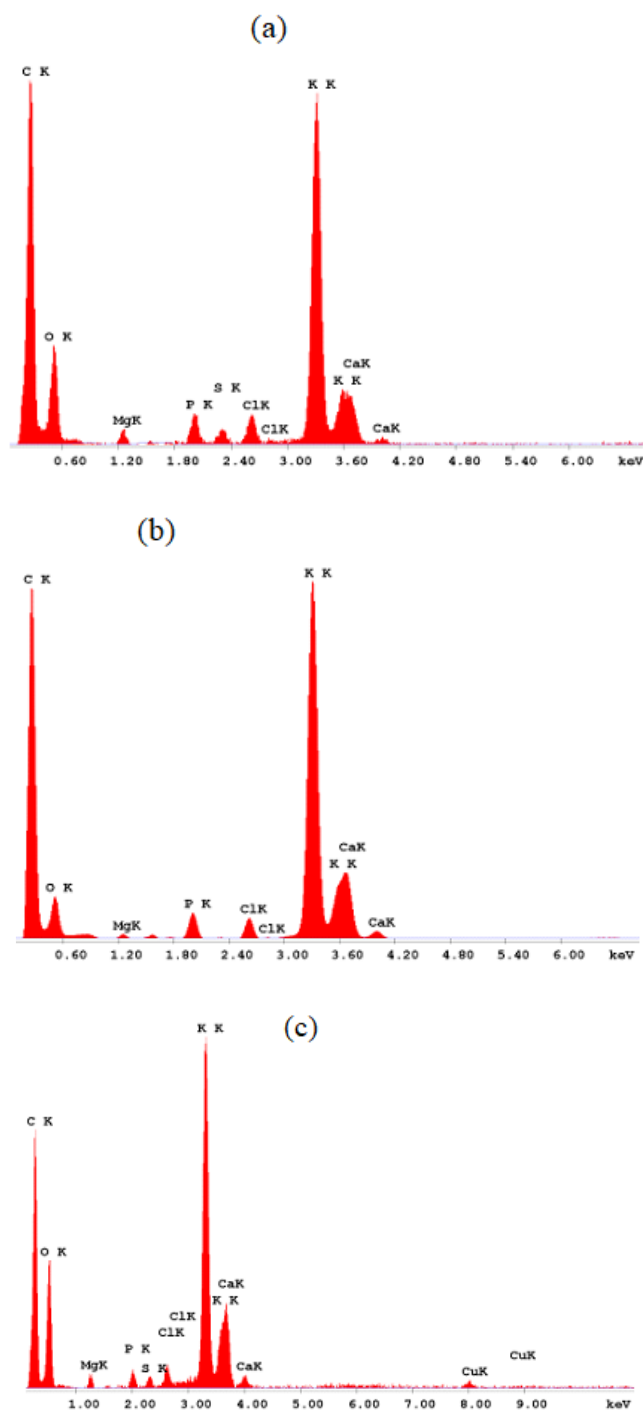
Morfološke karakteristike površine biosorbenta ispitivane su pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) (Slika 35).



Slika 35. Površina biosorbenta dobijena SEM mikroskopom: a) posle sušenja na vazduhu, b) posle nepotpunog sagorevanja, c) posle adsorpcije katjona Cu^{2+}

Može se primetiti da je površina biljke *U. dioica* vlaknaste i prugaste (trakaste) strukture koja je karakteristična za sve celulozne materijale (Slika 35a). Posle nepotpunog sagorevanja postaje neujednačeno hrapava i porozna (Slika 35b). Ova karakteristika omogućava bolju difuziju rastvora i povećanu mogućnost da ispitivani katjoni prodru unutar biosorbenta. Na taj način se otvara mogućnost da isti budu adsorbovani na aktivnim mestima. Ne postoje razlike između struktura biosorbenta pre i posle adsorpcije bakra (Slike 35b i 35c) jer se zbog veličine katjona Cu^{2+} i samih mogućnosti uvećanja SEM mikroskopa bakar ne može videti na slici (Slika 35c).

EDS spektar omogućava uvid u sastav materijala i pregled dominantnih elemenata u biljci *U. dioica* posle sušenja na vazduhu i posle nepotpunog sagorevanja (Slike 36a i 36b), kao i proveru samog adsorpcionog procesa, jer bi katjoni bakra morali da se pojave na spektru ukoliko je reakcija uspešna (Slika 36c).



Slika 36. EDS spektar: a) posle sušenja na vazduhu, b) posle nepotpunog sagorevanja, c) posle adsorpcije katjona Cu^{2+}

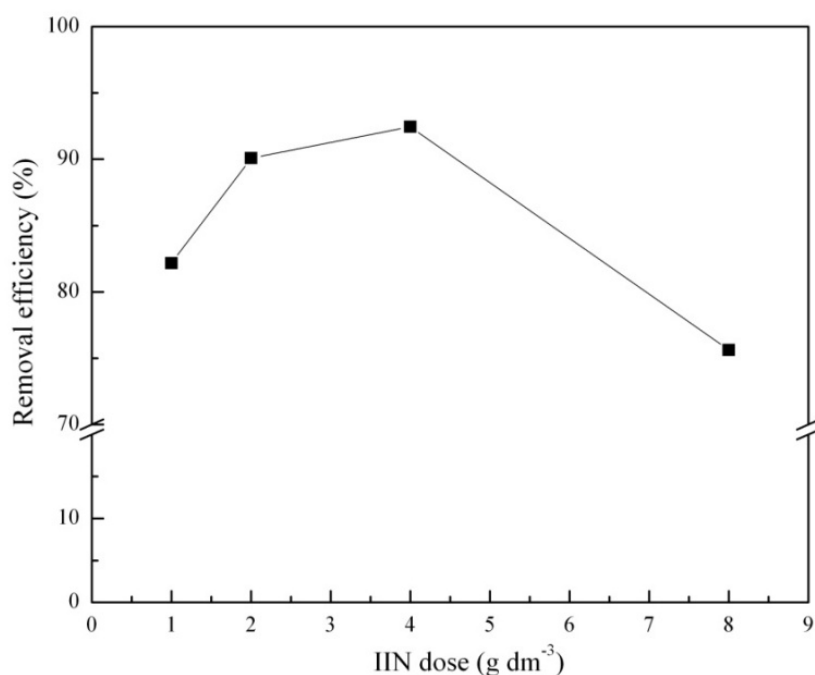
U skladu sa očekivanim hemijskim sastavom biljke ugljenik je najzastupljeniji i prisutan je sa 60 mas. %. Uz njega tu su i kiseonik sa približno 23 mas. %, odnosno kalijum 14 mas. % kao glavni konstituenti, dok su drugi elementi prisutni u manjem procentu (fosfor, sumpor, hlor, magnezijum i kalcijum) (Slika 36a).

Posle nepotpunog sagorevanja biljke uočava se povećanje intenziteta pika (*peak intensity* (*pi*)) sa 1030 na 1740 i sastava sa 60 na 68 mas. % za ugljenik, smanjenje sadržaja kiseonika (*pi* sa 330 na 240, i sa 23 na 14 mas. %) i potpuni gubitak pika za sumpor kao glavna razlika u odnosu na koprivu koja je samo sušena na vazduhu (Slika 36b).

Prisustvo pika bakra (Cu) je dokaz da je isti adsorbovan na površini biosorbenta (Slika 36c) (Michalak i saradnici, 2011; Dimitrijević i saradnici, 2019; Chintalapudi i saradnici, 2021).

4.4.3. Uticaj koncentracije biosorbenta

Eksperimenti su rađeni sa različitim koncentracijama biosorbenta, od $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ do $8,0 \text{ g dm}^{-3}$, uz koncentraciju katjona Cu^{2+} od 50 mg dm^{-3} , na temperaturi $20 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 5 \pm 0,1$. Uticaj koncentracije biosorbenta dat je na slici 37.

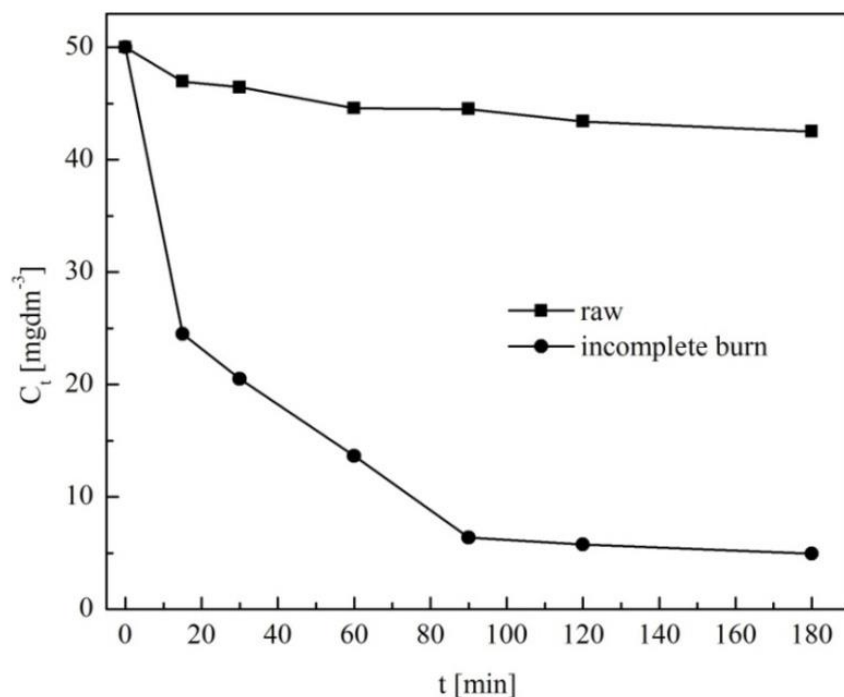


Slika 37. Efekat koncentracije biosorbenta (*dose of nettle after incomplete incineration - IIN dose*) na uklanjanje katjona bakra iz rastvora

Koncentracija biosorbenta određuje kapacitet biosorbenta za datu inicijalnu koncentraciju katjona bakra. Povećanjem do $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ efikasnost biosorbenta naglo raste. Ovakav porast efikasnosti dešava se jer broj aktivnih mesta biosorbenta raste sa porastom koncentracije. Međutim, uklanjanje katjona bakra opada sa daljim povećanjem koncentracije (Salem i saradnici, 2012; Adeogun i saradnici, 2013). Ovo nam ukazuje da je najveća efikasnost uklanjanja katjona bakra iz rastvora (maksimum na slici 37) ako se koristi $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ biosorbenta.

4.4.4. Uticaj predpripreme materijala na adsorpcioni proces

Na slici 38 dat je prikaz uticaja kontaktnog vremena (t) na koncentraciju katjona Cu^{2+} (C_t) posle tretmana gde je korišćena biljka koja je samo sušena na vazduhu, kao i tretmana gde je korišćena biljka posle nepotpunog sagorevanja.

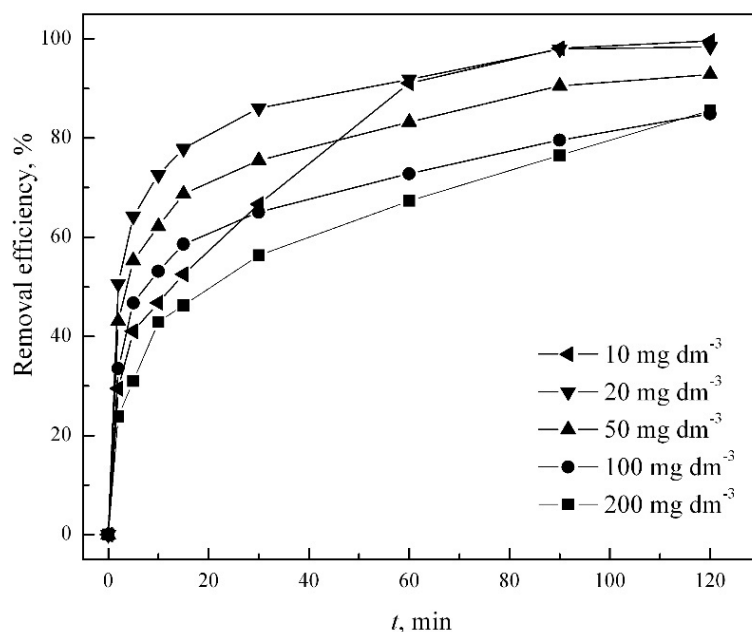


Slika 38. Efekat kontaktnog vremena na uklanjanje katjona Cu^{2+} pomoću biljke koja je sušena na vazduhu (*raw*) i one posle nepotpunog sagorevanja (*incomplete burn*)

Eksperimenti su izvođeni na model sistemu otpadne vode koji je sadržao katjon Cu^{2+} u koncentraciji od 50 mg dm^{-3} , na temperaturi $20 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5 \pm 0,1$, sa količinom biosorbenta od $4,0 \text{ g dm}^{-3}$. Rezultati su pokazali da je kopriva posle nepotpunog sagorevanja efikasan biosorbent za uklanjanje katjona bakra iz otpadnih voda, dok ona koja je samo sušena na vazduhu nije. Koncentracija katjona bakra naglo opada u prvih 10 minuta kontakta sa biosorbentom, u narednih 90 minuta nastavlja da opada, ali slabijim intenzitetom, da bi posle toga dostigla ravnotežu. Objašnjenje za ovu pojavu leži u činjenici da je na početku tretmana dostupan najveći broj aktivnih mesta za vezivanje na površini biosorbenta, a sam proces je kontrolisan difuzionim procesom iz rastvora ka površini. Dalji nastavak kontakta sa biosorbentom ne pokazuje drastičan pad koncentracije bakra u rastvoru što je posledica difuzije katjona bakra u unutrašnjost biosorbenta (Salem i saradnici, 2012; Adeogun i saradnici, 2013).

4.4.5. Uticaj inicijalne koncentracije katjona Cu^{2+}

Uticaj početne koncentracije katjona Cu^{2+} na uklanjanje zagađivača iz vodenog rastvora pomoću materijala dobijenog nepotpunim sagorevanjem koprive (sa primenjenom koncentracijom biosorbenta od $4,0 \text{ g dm}^{-3}$) proučavan je u rasponu koncentracija od 10 mg dm^{-3} do 200 mg dm^{-3} , na temperaturi $20 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 5 \pm 0,1$. Na slici 39 dat je grafički prikaz ovog uticaja.



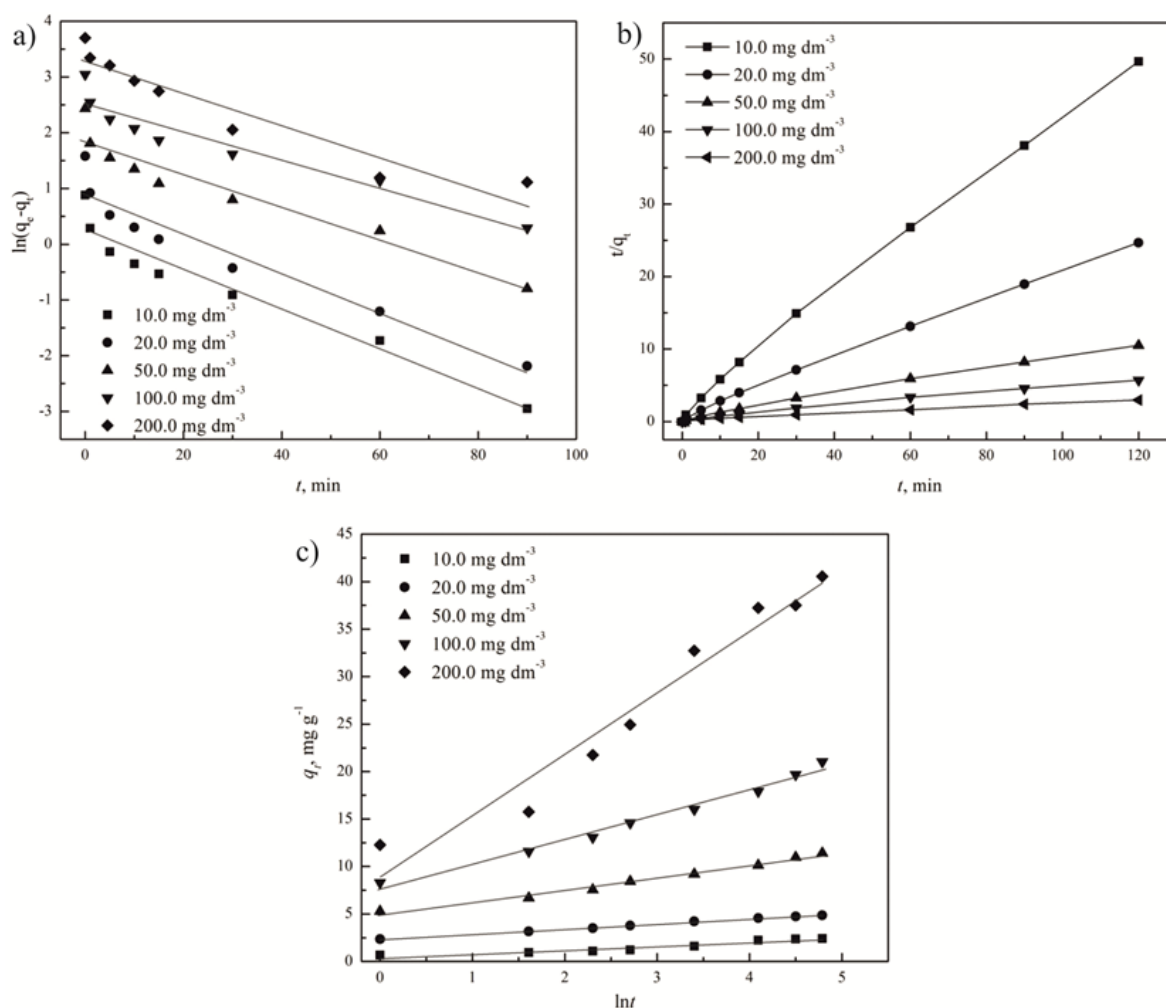
Slika 39. Uticaj početne koncentracije katjona Cu^{2+} u vodenom rastvoru na efikasnost njegovog uklanjanja

Početna koncentracija bakra je pokretačka snaga za prevazilaženje otpora u prenošenju katjona prilikom njihovog transporta iz rastvora do površine biosorbenta. Kada je koncentracija katjona Cu^{2+} u rastvoru niska, veća je mogućnost da izmenljiva mesta na površini reaguju sa svim jonima adsorbata koji su prisutni u rastvoru i da na taj način dostigne adsorpciju od 100 %. S druge strane, zasićenje svih dostupnih aktivnih mesta na površini funkcionalnih grupa dovodi do zaustavljanja daljeg vezivanja bakra sa porastom inicijalne koncentracije ovog katjona u rastvoru (Mousavy i Seyedi, 2010; Adeogun i saradnici, 2013; Xu i saradnici, 2020).

4.4.6. Sorpciona kinetika

Proučavanjem kinetike omogućeno je dobijanje dodatnih informacija o samom procesu biosorpcije i mehanizmu vezivanja metala (Largitte i Pasquier, 2016; Kariuki i saradnici, 2017).

Eksperimentalno ispitivanje sorpcione kinetike za biosorbent na bazi koprive rađeno je uz promenu početne koncentracije katjona Cu^{2+} od 10 mg dm^{-3} do 200 mg dm^{-3} . Dobijeni rezultati su obrađeni primenom relacija za kinetičke modele reakcija pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog modela i dati su na slici 40.



Slika 40. Kinetički modeli: a) pseudo-prvi, b) pseudo-drugi, c) Elovich

Sa grafika se vrši očitavanje parametara vezanih za kinetiku pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela, koji omogućuju određivanje koeficijenta determinacije R^2 čija vrednost ukazuje po kom mehanizmu se dominantno odvija reakcija biosorpcije (Tabela 9).

Tabela 9. Parametri za pseudo-prvi, pseudo-drugi i Elovich-ev model reakcije biosorpcije katjona Cu^{2+} pomoću biosorbenta na bazi koprive

	Koncentracija Cu^{2+} mgdm^{-3}				
	10,0	20,0	50,0	100,0	200,0
q_e^{exp}	2,49	4,92	11,60	21,22	42,81
Pseudo-prvi red reakcija					
k_1	0,0359	0,0485	0,0338	0,0256	0,0312
q_e	2,11	2,80	6,64	12,52	15,53
R^2	0,9941	0,9644	0,9665	0,9560	0,5907
Pseudo-drugi red reakcija					
k_2	0,0296	0,0527	0,0161	0,0070	0,0075
q_e	2,76	5,04	11,91	21,65	43,40
R^2	0,9950	0,9995	0,9987	0,9974	0,9990
Elovich-ev model reakcija					
β	2,1277	1,7146	0,6629	0,3353	0,1547
α	0,7681	27,1794	27,5691	26,088	25,749
R^2	0,9783	0,9957	0,9987	0,9970	0,9449

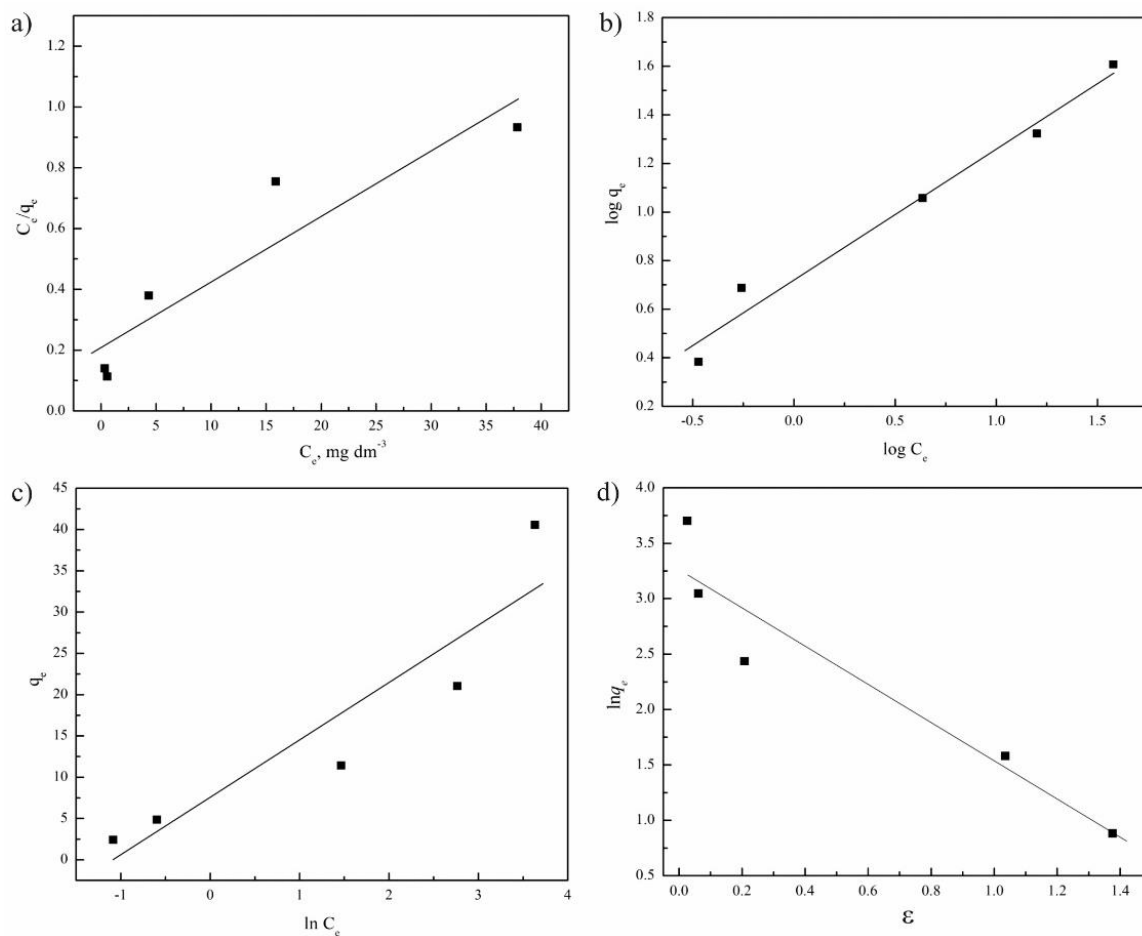
Vrednosti za q_e^{exp} i q_e za pseudo-drugi red reakcija su veoma bliske. Izračunati koeficijent determinacije R^2 za pseudo-drugi red su bliže broju 1 od onih za pseudo-prvi red. Iz svega ovoga može se doneti zaključak da se reakcija dominantno odvija po mehanizmu za pseudo-drugi red, kao i da je adsorpcija katjona bakra od strane biosorbenta na bazi koprive najverovatnije kontrolisana procesom hemisorpcije (Mousavy i Seyedi, 2010; Mousavy i Seyedi, 2011; Dimitrijević i saradnici, 2019; Souza i saradnici, 2020; Xu i saradnici, 2020; Wang i Guo, 2020).

Ako se posmatra Elovich-ev model primećuje se da za biosorbovani Cu^{2+} ne postoji linearna zavisnost između q_t i $\ln t$ u datom rasponu koncentracija. Međutim dobra korelacija sa ovim modelom se postiže za inicijalne koncentracije bakra od 20 mg dm^{-3} , 50 mg dm^{-3} i 100 mg dm^{-3} . Koeficijenti determinacije R^2 za ove koncentracije su redom 0,9957, 0,9987 i 0,9970. U tabeli 9 može se uočiti da sa porastom inicijalne koncentracije katjona bakra od 10 mg dm^{-3} do 200 mg dm^{-3} , kinetička konstanta β opada od 2,1277 do 0,1547 što ukazuje na izražen uticaj početne koncentracije na brzinu procesa. Ovakav trend se može objasniti postepenim zasićenjem dostupnih aktivnih sorpcionih mesta.

Elovich-ev model za koncentracije Cu^{2+} od 20 mg dm^{-3} , 50 mg dm^{-3} i 100 mg dm^{-3} pokazuje slične vrednosti koeficijenta determinacije sa pseudo-drugim redom. Slične vrednosti za R^2 mogu se pripisati složenosti sorpcionog procesa, koji uključuje heterogenost aktivnih mesta. Ipak, on nije izabran kao dominantan jer ne pokriva dobro čitav opseg korišćenih koncentracija u poređenju sa pseudo-drugim kinetičkim modelom pa je zato njegova fizičko-hemijska interpretacija ograničena. Na osnovu navedenog, pseudo-drugi kinetički model je opravdano izabran kao najpogodniji za opis kinetike sorpcije katjona Cu^{2+} u ispitivanom sistemu, jer obezbeđuje i visoku statističku pouzdanost i konzistentnu fizičko-hemijsku interpretaciju procesa (Peers, 1965; Chien i Clayton, 1980; Ho, 2006; Wang i Guo, 2020).

4.4.7. Adsorpcione izoterme

Adsorpcione izoterme su dobijene tako što je inicijalna koncentracija metala menjana dok su ostali parametri ostajali nepromenjeni. Na slici 41 dat je grafički prikaz adsorpcionih izoterma za adsorpciju katjona Cu^{2+} pomoću primenjenog biosorbenta na bazi koprive. Pored Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela koji su uobičajeni za objašnjavanje adsorpcije, rezultati su upoređivani i sa Temkin-ovim i Dubinin-Radushkevich-evim adsorpcionim modelom.



Slika 41. Grafički prikaz adsorpcionih izoterma za adsorpciju katjona Cu^{2+} pomoću primenjenog biosorbenta: a) Langmuir, b) Freundlich, c) Temkin, d) Dubinin-Radushkevich

U tabeli 10 dati su parametri za proces adsorpcije katjona bakra pomoću primenjenog biosorbenta, na osnovu kojih je vršeno tumačenje slaganja sa navedenim modelima adsorpcionih izoterma (Langmuir, Freundlich, Temkin i Dubinin-Radushkevich).

Tabela 10. Parametri adsorpcije katjona Cu^{2+} pomoću biosorbenta na bazi koprive dobijeni primenom modela adsorpcionih izoterme

Model adsorpcione izoterme	Konstante		
Langmuir	q_{\max} (mg g ⁻¹)	K_L (dm ³ mg ⁻¹)	R^2
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_e$	46,47	0,1023	0,8193
Freundlich	N	K_F (dm ³ mg ⁻¹)	R^2
$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	1,8468	5,2588	0,9698
Temkin	b_T (kJ mol ⁻¹)	A_T (dm ³ mg ⁻¹)	R^2
$q_e = \frac{RT}{b_T} A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	352,64	2,9208	0,8041
Dubin-Radushkevich	q_s	K_{ad} (mol ² kJ ⁻²)	R^2
$\ln q_e = \ln q_s - K_{ad} \epsilon^2$	26,08	$2,86 \times 10^{-7}$	0,8741

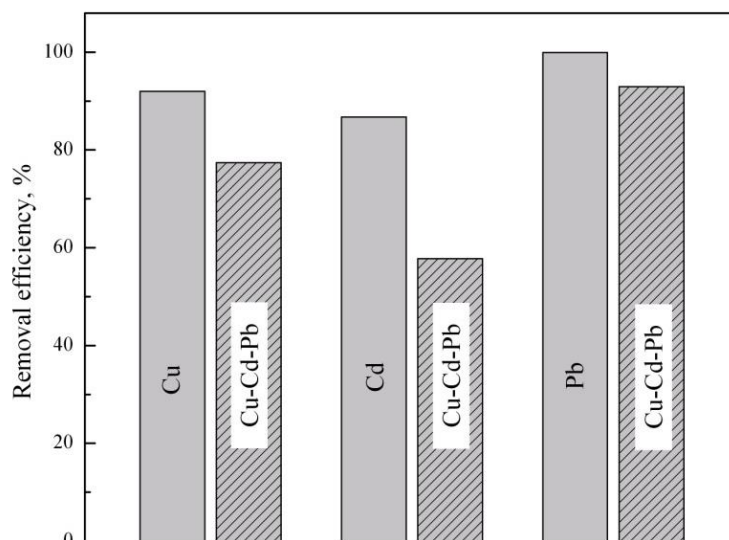
Na osnovu rezultata za izabrane adsorpcione izoterme, a pre svega posmatrajući koeficijent determinacije (R^2), može se izvesti zaključak da adsorpcija bakra pomoću primenjenog biosorbenta pokazuje najbolje slaganje sa Freundlich-ovim modelom. Ovo nam ukazuje da je proces sorpcije na površini biomase višeslojni. K_F i n su izračunati korišćenjem linearnog oblika Freundlich-ove izoterme i ustanovljeno je da su njihove vrednosti 5,2588 dm³ mg⁻¹ i 1,8468 dm³ mg⁻¹. Vrednosti za K_F i n ukazuju na visok kapacitet adsorpcije, odnosno lako odvajanje katjona iz otpadne vode. Pokazatelj da je adsorpcija katjona Cu^{2+} favorizovan proces pokazuje to što je vrednost za n veća od 1 (Mousavy i Seyedi, 2010; Mousavy i Seyedi, 2011; Mariswamy i saradnici, 2012; Souza i saradnici, 2020).

4.4.8. Adsorpciono ponašanje biosorbenta u ternarnim sistemima

U otpadnim vodama obično se u svojstvu zagađivača nalazi više katjona, pa je eksperimentalni rad na ovakvim model sistemima od velikog značaja. U tom slučaju mogu se posmatrati i njihove međusobne interakcije, kao i efekat adsorpcije u uslovima približnijim realnim sistemima (Hammami, 2003).

Kompetitivna adsorpcija u ternarnom sistemu, gde su prisutni katjoni Cu^{2+} , Pb^{2+} i Cd^{2+} u odnosu 1:1:1, rađena je pod istim uslovima kao i prethodni eksperimenti sa jednim metalnim jonom u rastvoru. Ukupna koncentracija sva tri katjona bila je 50 mg dm⁻³. Efikasnost biosorbenta na bazi koprive za svaki pojedinačni metalni jon bila je 92 % za Cu^{2+} , 86,8 % za

Cd^{2+} i 99,9 % za Pb^{2+} . U ternarnom sistemu, Cu-Cd-Pb, ovi procenti bili su redom 77,4 %, 66,6 % i 93 % (Slika 42).



Slika 42. Efikasnost uklanjanja katjona u ternarnom sistemu i kada su prisutni pojedinačno u rastvoru od strane biosorbenta na bazi koprive (*U. dioica*)

Iz rezultata se može zaključiti da je efikasnost uklanjanja $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Pad efikasnosti biosorbenta u ternarnom sistemu u odnosu na pojedinačno uklanjanje metala je najveći za Cd^{2+} i iznosi oko 20 %, za Cu^{2+} je oko 15 %, dok je najmanji za Pb^{2+} i to oko 6 %. Može se izvesti zaključak da metal kod koga je najveća mogućnost uklanjanja kada je prisutan samostalno u rastvoru pokazuje i najveću inhibiciju za uklanjanje drugih metala kada se nađu zajedno u rastvoru, odnosno, da ako je u otpadnoj vodi prisutno olovo, efikasnost uklanjanja bakra i kadmijuma drastično opada (Lu i saradnici, 2008; Papageorgiou i saradnici, 2009; Cao i saradnici, 2010; Mahamadi i Nharingo, 2010; Mitić, 2012; Dimitrijević i saradnici, 2019; Long i saradnici, 2021).

5. ZAKLJUČAK

U okviru sprovedenih istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji određeni su sadržaj i međusobna korelacija biometala u koprivi (*U. dioica*) i zemljištu na kome je rasla, njihova biodostupnost, kao i ispitivanje potencijalne upotrebe biljnog materijala kao ekonomski isplativog i lako dostupnog biosorbenta.

Sadržaj biometala određen je ICP – OES tehnikom. Pored određivanja koncentracije pojedinačnih biometala, analiziran je i njihov međusobni odnos u zemljištu i biljci, kao i stepen usvajanja svakog elementa iz zemljišta od strane biljke. Lokaliteti koji su odabrani za uzorkovanje su okolina grada Niša i planina Zlatibor. Selekcija je izvršena tako da se može ispratiti razlika između urbanih i ruralnih područja i njihovog uticaja na razvoj biljke.

Prosečan sadržaj natrijuma koji je određen u biljkama je veći nego u zemljištu, što ukazuje na to da kopriva apsorbuje optimalnu količinu natrijuma iz zemljišta. Analizom zemljišta iz različitih stadijuma rasta biljke utvrđeno je da je najviši sadržaj natrijuma u uzorcima koprive u punom razvoju, što ukazuje na to da je u ljudskoj ishrani optimalno upotrebljavati potpuno razvijenu koprivu.

Sadržaj kalijuma je nekoliko desetina puta veći od sadržaja natrijuma na svim lokalitetima, kako za uzorke zemljišta, tako i za biljku. Ovakav odnos i veliki višak kalijuma je u skladu sa literaturnim podacima. Takođe, rezultati su pokazali da faza razvoja biljke nema značajnijeg uticaja na povećanje sadržaja kalijuma u biljci.

Magnezijum je u zemljištu prisutan u znatno većoj koncentraciji u odnosu na kalcijum zbog prirode tla na kome su rasle biljke. Međutim, ovaj odnos se menja u korist kalcijuma u biljnom materijalu. Kopriva do punog razvoja dostiže približno istu koncentraciju magnezijuma nezavisno od tipa zemljišta, odnosno od sadržaja ovog elementa u njemu. Sadržaj kalcijuma koji je određen u koprivi ukazuje na to da je ova biljka hiperakumulator kalcijuma.

Ispitivana zemljišta razvijena na serpentinitnoj i sedimentnoj podlozi karakterišu se povišenim sadržajem gvožđa, što je posledica mehanizama nastajanja ovih zemljišta. Visoka potreba za gvožđem naročito je karakteristična za koprivu u punom razvoju. Utvrđeno je da višestruko veća koncentracija gvožđa u odnosu na cink i bakar može da ograničava mobilnost i biodostupnost ova dva elementa, što može nepovoljno uticati na antioksidativnu zaštitu i fotosintetsku sposobnost biljke. S druge strane, višak cinka ili bakra u odnosu na optimalne količine može ukazivati na određene poremećaje u metabolizmu same biljke i imati toksične efekte na njen rast i razvoj.

Mangan i hrom su elementi prisutni u tragovima, pa je u skladu sa tim i njihov sadržaj u uzorcima bio veoma nizak. Povišen sadržaj hroma je uočen za biljke koje su rasle na serpentinitnoj podlozi zbog geogenog porekla takvog zemljišta. Odnos mangana i gvožđa

predstavlja značajan faktor za mineralni balans u koprivi. Za sve ispitivane lokalitete i sve faze razvoja koprive ovaj odnos bio je u skladu sa literaturnim podacima, odnosno, nije ukazivao na potencijalnu štetnost za razvoj biljaka.

Sadržaj olova u zemljištu može da predstavlja pouzdan pokazatelj antropogenog uticaja, dok se kopriva, iako ne pripada tipičnim biljnim vrstama sa izraženom sposobnošću hiperakumulacije olova, može smatrati pouzdanim bioindikatorom zagađenja zahvaljujući svojoj širokoj geografskoj rasprostranjenosti, visokoj produkciji biomase i intenzivnom rastu uz dobru otpornost na abiotički stres. Rezultati dobijeni u okviru ove doktorske disertacije potvrdili su da je kopriva sa svih proučavanih lokaliteta bezbedna za upotrebu u ishrani, budući da utvrđene koncentracije olova ne predstavljaju rizik od intoksikacije. Istovremeno, prisustvo olova, kako u biljnom materijalu, tako i u zemljištu na kojem je kopriva rasla, ukazuje na sposobnost usvajanja ovog metala od strane biljke, čime se potvrđuje njen potencijal za primenu u procesima fitoremedijacije zemljišta.

Na osnovu rezultata dobijenih u eksperimentalnom delu ove doktorske disertacije može se zaključiti da konzumiranje čaja od koprive doprinosi ispunjenju dela preporučenog dnevnog unosa za vitaminom C i da predstavlja kvalitetan dodatak ishrani. Utvrđeno je da je procenat ispunjenja dnevnih potreba za vitaminom C konzumiranjem čaja viši kod dece nego kod odraslih, dok odrasle osobe mogu kompenzovati niži relativni procenat ispunjenja konzumiranjem veće količine čaja tokom dana. Konzumiranje čorbe od koprive obezbeđuje sličan procenat preporučenog dnevnog unosa vitamina C ali se može pretpostaviti da bi se čorba pripremala sa većom masom biljnog materijala pa bi i ispunjenje dnevnih potreba bilo veće. Dobijeni rezultati ukazuju da je udeo ispunjenja dnevnih potreba naročito izražen kod mlađe dece, ali je diskutabilna upotreba koprive u ranom uzrastu. Isto važi i za upotrebu koprive za trudnice i dojilje, kod kojih je ispunjenje dnevnih potreba za vitaminom C konzumiranjem čaja/čorbe niže. Procenat ispunjenja dnevnih potreba može se dodatno povećati većim unosom koprive, kao i u slučaju čaja.

Urađena je kompletna SEM – EDS analiza i dobijeni EDS spektri su omogućili semikvantitativnu karakterizaciju elementalnog sastava zemljišta na kome je kopriva rasla. Dobijeni rezultati mogu pomoći u razumevanju geohemijskih uslova staništa i njihovog značaja za rast i razvoj biljke. SEM – EDS analiza pokazala je očekivane rezultate, vrlo visok sadržaj ugljenika, kiseonika i silicijuma, kao i značajno prisustvo gvožđa, kalcijuma, magnezijuma, natrijuma i kalijuma. Analiza EDS spektara po lokalitetima ukazuje da su dominantne mineralne vrste prisutne u uzorcima zemljišta iz Niške Banje i sela Cerje verovatno kalцит, getit i hematit. Zemljišta iz okoline Zlatibora su bogata mineralima iz grupe serpentinita, kao i

primarnim i sekundarnim mineralima gvožđa, što je dokazano ovom analizom. Zemljište iz sela Prosek bogato je oksidima i hidroksidima gvožđa, koji mu daju karakterističnu crvenu boju, dok je kvarc verovatno prisutan kao glavna mineralna faza. Zemljište iz sela Donje Vlase ima heterogen sastav, ali odnos sadržaja pojedinih elemenata na EDS spektru ukazuje da bi kvarc i tu mogao biti dominantan mineral, uz prisustvo feldspata, mikasa i fragmenata stena različitog porekla. Sličan mineralni sastav sa promenljivim međusobnim odnosima dobijen je i za zemljište iz sela Batušinac.

U cilju ispitivanja potencijalne primene koprive kao biosorbenta, sprovedeno je kontrolisano, nepotpuno sagorevanje osušenog biljnog materijala. Ovakav pristup primenjen je s namerom očuvanja površinski aktivnih funkcionalnih grupa koje doprinose efikasnijem vezivanju katjona, uobičajenih zagađivača prirodnih vodotokova. Pored toga, ovakav postupak pruža ekonomičniju alternativu u odnosu na konvencionalnu proizvodnju aktivnog uglja. Pepeo dobijen potpunim sagorevanjem biljne mase pokazuje veću hemijsku inertnost i značajno manju adsorpcionu sposobnost, osim u slučajevima kada se podvrgne dodatnim aktivacionim ili hemijskim tretmanima. Analiza FTIR spektroskopijom potvrdila je prisustvo organskih komponenti u uzorku nakon nepotpunog sagorevanja, što ukazuje na očuvanje funkcionalnih grupa relevantnih za adsorpcione procese. Posmatranja izvršena SEM mikroskopijom otkrila su izraženu hrapavost i poroznost površine, što povećava dodirnu površinu i doprinosi efikasnijem adsorbovanju katjona na aktivnim mestima. Dodatno, EDS analiza omogućila je potvrdu uspešno realizovanog procesa adsorpcije.

Utvrđeno je da je optimalna koncentracija biosorbenta $4,0 \text{ g dm}^{-3}$, kao i da je brzina adsorpcionog procesa najveća tokom prvih 10 minuta kontakta sa biosorbentom, usled najveće dostupnosti aktivnih mesta na površini. Nakon toga koncentracija katjona bakra nastavljala je da postepeno opada i u narednih 90 minuta, sve do uspostavljanja stanja ravnoteže. Početna koncentracija bakra u rastvoru predstavlja ključni faktor koji utiče na kinetiku adsorpcije, jer omogućava prevazilaženje difuzione i površinske otpornosti prilikom transporta katjona ka aktivnim mestima biosorbenta. Pri niskim koncentracijama katjona Cu^{2+} sva raspoloživa izmenljiva mesta na površini biosorbenta mogu reagovati sa katjonima prisutnim u rastvoru, što kao rezultat daje maksimalni stepen adsorpcije. Nasuprot tome, povećanje inicijalne koncentracije katjona bakra dovodi do brzog zasićenja svih dostupnih aktivnih mesta funkcionalnih grupa, ograničavajući dalje vezivanje bakra i tako definišući gornju granicu adsorptivnog kapaciteta biosorbenta. Analiza sorpcione kinetike ukazala je da se reakcija dominantno odvija prema kinetičkom modelu pseudo-drugog reda, uz naznaku da je i Elovich-ev model primenljiv za koncentracije bakra od 20 do 100 mg dm^{-3} . Dodatno, rezultati sugerišu

da je proces adsorpcije katjona Cu^{2+} od strane primenjenog biosorbenta primarno kontrolisan hemisorpcionim mehanizmima, što dalje implicira trajnu i selektivnu interakciju katjona sa funkcionalnim grupama biosorbenta. Na osnovu analize adsorpcionih izoterma zaključeno je da adsorpciju katjona bakra pomoću datog biosorbenta najbolje opisuje Freundlich-ov model, što ukazuje na višeslojnu i heterogenu prirodu sorpcije, pri čemu različita aktivna mesta doprinose raspodeli katjona bakra i efektivnosti biosorpcionog procesa. U ternarnim sistemima efikasnost uklanjanja opada u nizu $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, pri čemu je najveći pad efikasnosti u odnosu na pojedinačno uklanjanje uočen za kadmijum, a najmanji za olovo. Metal koji pokazuje najveći stepen uklanjanja kada je samostalno prisutan u rastvoru, u ternarnom sistemu najizraženije suzbija adsorpciju ostalih metala.

6. LITERATURA

- Abrol, I. P., Yadav, J. S. P., & Massoud, F. I. (1988). *Salt-affected soils and their management*. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- Adejumo, S. A., Togun, A. O., Adediran, J. A., & Ogundiran, M. B. (2011). *In-situ* remediation of heavy metal contaminated soil using Mexican sunflower (*Tithonia diversifolia*) and cassava waste composts. *World Journal of Agricultural Sciences*, 7(2), 224-233.
- Adeogun, A. I., Idowu, M. A., Ofudje, A. E., Kareem, S. O., & Ahmed, S. A. (2013). Comparative biosorption of Mn(II) and Pb(II) ions on raw and oxalic acid modified maize husk: Kinetic, thermodynamic and isothermal studies. *Applied Water Science*, 3, 167-179. DOI:[10.1007/s13201-012-0070-1](https://doi.org/10.1007/s13201-012-0070-1)
- Adriano, D. C., Chlopecka, A., Kaplan, D. I., Clijsters, H., & Vangronsveld, J. (1995). Soil contamination and remediation: Philosophy, science and technology. In R. Prost (Ed.), *Contaminated soils: Proceedings of the 3rd International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements* (pp. 465-504). INRA Press.
- Agencija za zaštitu životne sredine. (2020). *Izveštaj o stanju zemljišta u Republici Srbiji: Indikatorski prikaz 2018–2019*. Ministarstvo zaštite životne sredine, Beograd. https://degradacijazemljista.sepa.gov.rs/wp-content/uploads/2023/04/Zemljiste_18_19.pdf
- Ahalya, N., Ramachandra, T. V., & Kanamadi, R. D. (2003). Biosorption of heavy metals. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 7(4), 71-78.
- Aksentijević, M. S., Kiurski, S. J., & Šarenac, M. T. (2017). Plodnost zemljišta – uslov za održivi razvoj. *Ekonomija: Teorija i praksa*, 10(4), 1-16. DOI:[10.5937/etp1704001A](https://doi.org/10.5937/etp1704001A)
- Alejandro, S., Höller, S., Meier, B., & Peiter, E. (2020). Manganese in plants: From acquisition to subcellular allocation. *Frontiers in Plant Science*, 11, Article 300. <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.00300>
- Alexander, E. B., Coleman, R. G., Keeler-Wolf, T., & Harrison, S. (2007). *Serpentine geoecology of western North America: Geology, soils, and vegetation*. Oxford University Press, Oxford.
- Ali, H., Khan, E., & Sajad, M. A. (2013). Phytoremediation of heavy metals – Concepts and applications. *Chemosphere*, 91, 869-881. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.075>
- Alloway, B. J. (2013). *Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (3rd ed.). Springer, Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7>
- Apori, O. S., Hanyabui, E., & Asiamah, Y. J. (2018). Remediation technology for copper contaminated soil: A review. *Asian Soil Research Journal*, 1(3), 1-7.
- Arsić, I., Đorđević, S., Runjaić-Antić, D., & Ristić, M. (2004). Funkcionalnom hranom protiv tegoba anemije. U *Minerali, vitamini, drugi dodaci hrani i njihov zdravstveni značaj* (Zbornik radova Naučnog skupa *Ishrana i zdravlje X*, str. 56-60). Naučnoistraživački centar Užice.
- Ayawei, N., Ekubo, A. T., Wankasi, D., & Dikio, E. D. (2015). Adsorption of Congo Red by Ni/Al–CO₃: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Oriental Journal of Chemistry*, 31(3), 1307-1318. DOI: [10.13005/ojc/310307](https://doi.org/10.13005/ojc/310307)

- Balali-Mood, M., Naseri, K., Tahergorabi, Z., Khazdair, M. R., & Sadeghi, M. (2021). Toxic mechanisms of five heavy metals: Mercury, lead, chromium, cadmium, and arsenic. *Frontiers in Pharmacology*, *12*, Article 643972. <https://doi.org/10.3389/fphar.2021.643972>
- Baran, E. J., & Roller, C. H. (2010). IR-spectroscopic characterization of biominerals in Marattiaceae ferns. *Revista Brasileira de Botânica*, *33*(3), 519-523. <https://doi.org/10.1590/S0100-84042010000300014>
- Barbera, M., & Gurnari, G. (2017). *Wastewater treatment and reuse in the food industry*. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-68442-0>
- Baseri, M. K., & Baker, S. (2011). Identification of cellular components of medicinal plants using FTIR. *Romanian Journal of Biophysics*, *21*(4), 277-284.
- Başgel, S., & Erdemoğlu, S. B. (2005). Determination of mineral and trace elements in some medicinal herbs and their infusions consumed in Turkey. *Science of the Total Environment*, *359*, 82-89. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.04.016>
- Bhoot, H. R., Zamwar, U. M., Chakole, S., & Anjankar, A. (2023). Dietary sources, bioavailability, and functions of ascorbic acid (vitamin C) and its role in the common cold, tissue healing, and iron metabolism. *Cureus*, *15*(11), e49308. <https://doi.org/10.7759/cureus.49308>
- Bhowmik, D., Chiranjib, & Kumar, K. P. S. (2010). A potential medicinal importance of zinc in human health and chronic disease. *International Journal of Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, *1*(1), 5-11.
- Lönnerdal, B. (2000). Dietary factors influencing zinc absorption. *The Journal of Nutrition*, *130*(5), 1378S-1383S. <https://doi.org/10.1093/jn/130.5.1378S>
- Bobić, V. (2005). Onečišćenje tla naftnim ugljikovodicima – bioobnova: Mogućnosti, učinkovitost, iskustva. *Goriva i maziva*, *44*(1), 9-34.
- Bro, R., & Smilde, A. K. (2014). Principal component analysis. *Analytical Methods*, *6*, 2812-2831. <https://doi.org/10.1039/C3AY41907J>
- Broadley, M. R., White, P. J., Hammond, J. P., Zelko, I., & Lux, A. (2007). Zinc in plants. *New Phytologist*, *173*(4), 677-702. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2007.01996.x>
- Briat, J.-F., Curie, C., & Gaymard, F. (2007). Iron utilization and metabolism in plants. *Current Opinion in Plant Biology*, *10*(3), 276-282. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2007.04.003>
- Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, *6*(9), Article e04691. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>
- Bünemann, E. K., Bongiorno, G., Bai, Z., Creamer, R. E., De Deyn, G., de Goede, R., Flesskens, L., Geissen, V., Kuyper, T. W., Mäder, P., Pulleman, M., Sukkel, W., van Groenigen, J. W., & Brussaard, L. (2018). Soil quality – A critical review. *Soil Biology and Biochemistry*, *120*, 105-125. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2018.01.030>
- Cao, Y. R., Liu, Z., Cheng, G. L., Jing, X. B., & Xu, H. (2010). Exploring single and multi-metal biosorption by immobilized spent *Tricholoma lobayense* using multi-step response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, *164*(1), 183-195. DOI: [10.1016/j.cej.2010.08.055](https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.055)
- Carroll, D. (1958). Role of clay minerals in the transportation of iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *14*(1), 1-27. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(58\)90090-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(58)90090-5)

- Carr, A. C., & Frei, B. (1999). Toward a new recommended dietary allowance for vitamin C based on antioxidant and health effects in humans. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 69, 1086-1107. <https://doi.org/10.1093/ajcn/69.6.1086>
- Chasapis, C. T., Ntoupa, P. S. A., Spiliopoulou, C. A., & Stefanidou, M. E. (2020). Recent aspects of the effects of zinc on human health. *Archives of Toxicology*, 94(5), 1443-1460. <https://doi.org/10.1007/s00204-020-02702-9>
- Chen, P., Bornhorst, J., & Aschner, M. (2018). Manganese metabolism in humans. *Frontiers in Bioscience (Landmark Ed)*, 23(9), 1655–1679. DOI: [10.2741/4665](https://doi.org/10.2741/4665)
- Chen, C., Dong, Y., & Thompson, A. (2023). Electron transfer, atom exchange, and transformation of iron minerals in soils: The influence of soil organic matter. *Environmental Science & Technology*, 57(29), 10862-10872. DOI: [10.1021/acs.est.3c01876](https://doi.org/10.1021/acs.est.3c01876)
- Chien, S. H., & Clayton, W. R. (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 265-268. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x>
- Chintalapudi, V. K., Krishna, R., Kanamarlapudi, S. L., Mallu, U. R., & Muddada, S. (2021). Effect of pretreatment of *Bacillus subtilis* biomass on biosorption and its real-time application. *Polish Journal of Chemical Technology*, 23(1), 16-24. <https://doi.org/10.2478/pjct-2021-0003>
- Chrysochoou, M., Theologou, E., Bompoti, N., Dermatas, D., & Panagiotakis, I. (2016). Occurrence, origin and transformation processes of geogenic chromium in soils and sediments. *Current Pollution Reports*, 2(4), 224-235. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0044-2>
- Cliff, N. (1988). The eigenvalues-greater-than-one rule and the reliability of components. *Psychological Bulletin*, 103(2), 276-279. <https://doi.org/10.1037/0033-2909.103.2.276>
- Collin, M. S., Venkatraman, S. K., Vijayakumar, N., Kanimozhi, V., Arbaaz, S. M., Stacey, R. G. S., Anusha, J., Choudhary, R., Lvov, V., Tovar, G. I., Senatov, F., Koppala, S., & Swamiappan, S. (2022). Bioaccumulation of lead (Pb) and its effects on human: A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 7, Article 100094. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100094>
- Connolly, E. L., Fett, J. P., & Guerinot, M. L. (2002). Expression of the IRT1 metal transporter alters iron, zinc, and manganese accumulation. *The Plant Cell*, 14(2), 1347-1357. DOI: [10.1105/tpc.001263](https://doi.org/10.1105/tpc.001263)
- Cunningham, S. D., Berti, W. R., & Huang, J. W. (1995). Phytoremediation for contaminated soils. *Trends in Biotechnology*, 13(9), 393-397. [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(00\)88987-8](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(00)88987-8)
- Colombo, C., Palumbo, G., He, J.-Z., Pinton, R., & Cesco, S. (2014). Review on iron availability in soil: Interaction of Fe minerals, plants, and microbes. *Journal of Soils and Sediments*, 14(3), 538-548. <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0814-z>
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses* (2nd ed.). Wiley-VCH, Weinheim.
- Crichton, R. R. (2008). *Biological inorganic chemistry: An introduction*. Elsevier, Amsterdam.
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption – From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1–3), 135-224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)

- Das, A. P., Ghosh, S., Mohanty, S., & Sukla, L. B. (2014). Consequences of manganese compounds: A review. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 96(7), 981-997. <https://doi.org/10.1080/02772248.2015.1005428>
- Das, N., Vimala, R., & Karthika, R. (2008). Biosorption of heavy metals – An overview. *Indian Journal of Biotechnology*, 7(2), 159-169.
- Derco, J., & Vrana, B. (2018). Introductory chapter: Biosorption. In *Biosorption* (Chap. 1, pp. 1-20). IntechOpen, London. DOI: [10.5772/intechopen.78961](https://doi.org/10.5772/intechopen.78961)
- Devkota, H. P., Paudel, K. R., Khanal, S., Baral, A., Panth, N., Adhikari-Devkota, A., Jha, N. K., Singh, S. K., Chellappan, D. K., Dua, K., & Hansbro, P. M. (2022). Stinging nettle (*Urtica dioica* L.): Nutritional composition, bioactive compounds, and food functional properties. *Molecules*, 27, Article 5219. <https://doi.org/10.3390/molecules27165219>
- Dey, S. R., Sharma, M., & Kumar, P. (2023). Effects and responses of chromium on plants. In N. Kumar, C. Walther, & D. K. Gupta (Eds.), *Chromium in plants and environment* (pp. 385-427). Springer, Cham. DOI: [10.1007/978-3-031-44029-8_14](https://doi.org/10.1007/978-3-031-44029-8_14)
- Dhir, B., & Kumar, R. (2010). Adsorption of heavy metals by *Salvinia* biomass and agricultural residues. *International Journal of Environmental Research*, 4(3), 427-432. DOI: [10.22059/ijer.2010.61](https://doi.org/10.22059/ijer.2010.61)
- Dimitrijević, D. (1996). *Instrumentalna analiza organofosfornih jedinjenja*. SC ABHO, Kruševac.
- Dimitrijević, D. (2008). *Hemija otrovnih hemijskih supstanci* [Skripta]. Ministarstvo odbrane, Uprava za školstvo, Vojna akademija, Beograd.
- Dimitrijević, V. D., Stanković, M. N., Đorđević, D. M., Krstić, I. M., Nikolić, M. G., Bojić, A. L. J., & Krstić, N. S. (2019). The preliminary adsorption investigation of *Urtica dioica* L. biomass material as a potential biosorbent for heavy metal ions. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chimia*, 64(1), 19-39. <https://doi.org/10.24193/subbchem.2019.1.02>
- Đorđević, M. G. (2007). *Određivanje V, Cr, Co, Ni, Cu u mineralnoj vodi Vranjske banje optičko-emisionom spektrometrijom* [Specijalistički rad]. Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš.
- Đorđević, M. G. (2012). *Geohemijska ispitivanja tragova metala riblje gline sa lokaliteta Kirkevig (Stevns Klint, Danska)* [Doktorska disertacija]. Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš.
- Đorđević, J., & Mačej, O. (1982). Atomska apsorpciona spektrofotometrija i njena primena u određivanju mineralnog sastava mleka. *Mlekarstvo*, 32(8), 1-7.
- Eaton, J. W., & Qian, M. (2002). Molecular bases of cellular iron toxicity. *Free Radical Biology and Medicine*, 32(9), 833-840. DOI: [10.1016/s0891-5849\(02\)00772-4](https://doi.org/10.1016/s0891-5849(02)00772-4)
- Ellenberg, H., & Leuschner, C. (2024). *Vegetation ecology of Central Europe*. Springer, Cham.
- Erić, S. (2017). The application and limitations of the SEM-EDS method in food and textile technologies. *Advanced Technologies*, 6(2), 5-10. DOI: [10.5937/savteh1702005E](https://doi.org/10.5937/savteh1702005E)
- Ertani, A., Mietto, A., Borin, M., & Nardi, S. (2017). Chromium in agricultural soils and crops: A review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(5), Article 190. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3356-y>
- Evans, B. W. (2004). The serpentinite multisystem revisited. *International Geology Review*, 46(6), 479-506. DOI: [10.2747/0020-6814.46.6.479](https://doi.org/10.2747/0020-6814.46.6.479)

- Fernandes, J. C., & Henriques, F. S. (1991). Biochemical, physiological and structural effects of excess copper in plants. *The Botanical Review*, 57(3), 246-266. <https://doi.org/10.1007/BF02858564>
- Ferreira, S. L. C., Bezerra, M. A., Santos, A. S., dos Santos, W. N. L., Novaes, C. G., de Oliveira, O. M. C., Oliveira, M. L., & Garcia, R. L. (2018). Atomic absorption spectrometry – A multi-element technique. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 100, 1-6. DOI: [10.1016/j.trac.2017.12.012](https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.012)
- Filipović, V., Ugrenović, V., Glamočija, Đ., Jevđović, R., Grbić, J., & Sikora, V. (2011). Analiza sadržaja Ca, Mg, Fe i Zn u nadzemnoj biomasi samonikle koprive (*Urtica dioica* L.). *Lekovite sirovine*, 31, 47-54.
- Fisher, R. A. (1936). The use of multiple measurements in taxonomic problems. *Annals of Eugenics*, 7(2), 179-188. <https://doi.org/10.1111/j.1469-1809.1936.tb02137.x>
- Fraga, C. G., & Oteiza, P. I. (2002). Iron toxicity and antioxidant nutrients. *Toxicology*, 180(1), 23-32. [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(02\)00379-7](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(02)00379-7)
- Franceschi, V. R., & Horner, H. T. (1980). Calcium oxalate crystals in plants. *The Botanical Review*, 46(4), 361-427. <https://doi.org/10.1007/BF02860532>
- Fraústo da Silva, J. J. R., & Williams, R. J. P. (2001). *The biological chemistry of the elements: The inorganic chemistry of life*. Oxford University Press, Oxford. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198508472.001.0001>
- Ghosh, D., Singha, P. S., Firdaus, S. B., Parida, P., & Ghosh, D. (2016). Biometals in health and disease: A review. *World Journal of Pharmaceutical Research*, 5(12), 390-399. DOI: [10.20959/wjpr201612-7471](https://doi.org/10.20959/wjpr201612-7471)
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., Sawyer, L., & Michael, J. R. (2018). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis* (4th ed.). Springer, New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
- Gong, Y., Chen, X., & Wu, W. (2024). Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in sample preparation: Material characterization and mechanism investigation. *Advances in Sample Preparation*, 11, Article 100122. <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2024.100122>
- Grauso, L., de Falco, B., Lanzotti, V., & Motti, R. (2020). Stinging nettle, *Urtica dioica* L.: Botanical, phytochemical and pharmacological overview. *Phytochemistry Reviews*, 19(6), 1341-1377. <https://doi.org/10.1007/s11101-020-09680-x>
- Grice, J. W., & Iwasaki, M. (2007). A truly multivariate approach to MANOVA. *Applied Multivariate Research*, 12(3), 199-226. <https://doi.org/10.22329/AMR.V12I3.660>
- Grubbs, F. E. (1969). Procedures for detecting outlying observations in samples. *Technometrics*, 11(1), 1-21. <https://doi.org/10.1080/00401706.1969.10490657>
- Gleerup, A., Rossander-Hultén, L., Gramatkovski, E., & Hallberg, L. (1995). Iron absorption from the whole diet: Comparison of the effect of two different distributions of daily calcium intake. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 61(1), 97-104. <https://doi.org/10.1093/ajcn/61.1.97>
- Goldberg, S. (2005). Equations and models describing adsorption processes. In M. A. Tabatabai & D. L. Sparks (Eds.), *Chemical processes in soils* (pp. 489–517). Soil Science Society of America, Madison. <https://doi.org/10.2136/sssabookser8>

- Günay, A., Arslankaya, E., & Tosun, I. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1–2), 362-371. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.034>
- Hafeez, B., Khanif, Y. M., & Saleem, M. (2013). Role of zinc in plant nutrition: A review. *American Journal of Experimental Agriculture*, 3(2), 374-391. DOI: [10.9734/AJEA/2013/2746](https://doi.org/10.9734/AJEA/2013/2746)
- Hammaini, A., Gonzalez, F., Ballester, A., Blázquez, M. L., & Muñoz, J. A. (2003). Simultaneous uptake of metals by activated sludge. *Minerals Engineering*, 16(8), 723-729. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00166-3](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00166-3)
- Haouari, E. M., Jardin, I., Mekhfi, H., Rosado, J. A., & Salido, G. M. (2007). *Urtica dioica* extract reduces platelet hyperaggregability in type 2 diabetes mellitus by inhibition of oxidant production, Ca²⁺ mobilization and protein tyrosine phosphorylation. *Journal of Applied Biomedicine*, 5, 105-113. DOI: [10.32725/jab.2007.015](https://doi.org/10.32725/jab.2007.015)
- Havlin, J. L., Tisdale, S. L., Nelson, W. L., & Beaton, J. D. (2024). *Soil fertility and fertilizers* (9th ed.). Pearson, Upper Saddle River.
- Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681-689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>
- Horsfall, M. J., Spiff, A. I., & Abia, A. A. (2004). Studies on the influence of mercaptoacetic acid (MAA) modification of cassava (*Manihot esculenta* Cranz) waste biomass on the adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 25(7), 969-976. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2004.25.7.969>
- Hou, X., & Jones, B. T. (2000). Inductively coupled plasma/optical emission spectrometry. In R. A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of analytical chemistry* (pp. 9468-9485). John Wiley & Sons, Chichester. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5110>
- House, W. A. (1999). Trace element bioavailability as exemplified by iron and zinc. *Field Crops Research*, 60(1-2), 115-141. DOI: [10.1016/S0378-4290\(98\)00136-1](https://doi.org/10.1016/S0378-4290(98)00136-1)
- Hu, X. J., Yan, L. L., Gu, H., Zhang, T. T., Jin, Y., & Qu, J. J. (2014). Biosorption mechanism of Zn²⁺ from aqueous solution by spent substrates of *Pleurotus ostreatus*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(11), 1911-1918. DOI: [10.1007/s11814-014-0206-0](https://doi.org/10.1007/s11814-014-0206-0)
- Hutson, N. D., & Yang, R. T. (1997). Theoretical basis for the Dubinin – Radushkevich adsorption isotherm. *Adsorption*, 3(3), 189-195. DOI: [10.1007/BF01650130](https://doi.org/10.1007/BF01650130)
- Jacimirskij, K. B. (1980). *Uvod u bioneorgansku hemiju*. Privredni pregled, Beograd.
- Jadia, C. D., & Fuleker, M. H. (2009). Phytoremediation of heavy metals: Recent techniques. *African Journal of Biotechnology*, 8(6), 921-928. <https://doi.org/10.5897/AJB2009.000-9152>
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60-72. <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>
- Jakovljević, M., & Pantović, M. (1991). *Hemija zemljišta i voda*. Poljoprivredni fakultet: Naučna knjiga, Beograd.
- James, S. A., Volitakis, I., Adlard, P. A., Duce, J. A., Masters, C. L., Cherny, R. A., & Bush, A. I. (2012). Elevated labile Cu is associated with oxidative pathology in Alzheimer disease. *Free Radical Biology and Medicine*, 52(2), 298-302. DOI: [10.1016/j.freeradbiomed.2011.10.446](https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2011.10.446)

- Jarić, S., Popović, Z., Mačukanović-Jocić, M., Đurđević, L., Mijatović, M., Karadžić, B., Mitrović, M., & Pavlović, P. (2007). An ethnobotanical study on the usage of wild medicinal herbs from Kopaonik Mountain (Central Serbia). *Journal of Ethnopharmacology*, 111(1), 160-175. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2006.11.007>
- Jobby, R., Jha, P., Yadav, A. K., & Desai, N. (2018). Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: A comprehensive review. *Chemosphere*, 207, 255-266. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.050>
- Jokanović, V. R. (2014). Elektronska mikroskopija. In *Instrumentalne metode: Ključ za razumevanje nanotehnologije i nanomedicine* (pp. 110). Inženjerska akademija Srbije & Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd.
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants* (4th ed.). CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/b10158>
- Kabata-Pendias, A., & Mukherjee, A. B. (2007). *Trace elements from soil to human*. Springer Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-32714-1>
- Kadukova, J., & Štofko, M. (2007). Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions. In M. A. Cato (Ed.), *Environmental research trends* (pp. 133-152). Nova Science Publishers, Hauppauge.
- Kalisińska, E., & Budis, H. (2019). Manganese (Mn). In E. Kalisińska (Ed.), *Mammals and birds as bioindicators of trace element contaminations in terrestrial environments* (pp. 213-246). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-00121-6_7
- Kapoor, R. T., Mfarrej, M. F. B., Alam, P., Rinklebe, J., & Ahmad, P. (2022). Accumulation of chromium in plants and its repercussion in animals and humans. *Environmental Pollution*, 301, Article 119044. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119044>
- Kariuki, Z., Kiptoo, J., & Onyancha, D. (2017). Biosorption studies of lead and copper using Rogers mushroom biomass (*Lepiota hystrix*). *South African Journal of Chemical Engineering*, 23, 62-70. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.02.001>
- Karri, V., Schuhmacher, M., & Kumar, V. (2016). Heavy metals (Pb, Cd, As and MeHg) as risk factors for cognitive dysfunction: A general review of metal mixture mechanism in brain. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 48, 203-213. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2016.09.016>
- Khambhaty, Y., Mody, K., Basha, S., & Jha, B. (2009). Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. *Chemical Engineering Journal*, 145(3), 489-495. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.002>
- Kiran, Bharti, R., & Sharma, R. (2022). Effect of heavy metals: An overview. *Materials Today: Proceedings*, 51(1), 880-885. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.278>
- Kirkby, E. A., & Pilbeam, D. J. (1984). Calcium as a plant nutrient. *Plant, Cell & Environment*, 7, 397-405. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.1984.tb01429.x>
- Kookana, R. S., & Naidu, R. (1998). Effect of soil solution composition on cadmium transport through variable charge soils. *Geoderma*, 84(1-3), 235-248. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00131-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00131-6)
- Kowanga, K. D., Gatebe, E., Mauti, G. O., & Mauti, E. M. (2016). Kinetic, sorption isotherms, pseudo-first-order and pseudo-second-order model studies of Cu(II) and Pb(II) using

- defatted *Moringa oleifera* seed powder. *Journal of Phytopharmacology*, 5(2), 71-78. DOI: [10.31254/phyto.2016.5206](https://doi.org/10.31254/phyto.2016.5206)
- Kubier, A., Wilkin, R. T., & Pichler, T. (2019). Cadmium in soils and groundwater: A review. *Applied Geochemistry*, 108, Article 104388. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104388>
- Kukrić, Z. Z., Topalić-Trivunović, Lj. N., Kukavica, B. M., Matoša, S. B., Pavičić, S. S., Borobjab, M. M., & Savić, A. V. (2012). Characterization of antioxidant and antimicrobial activities of nettle leaves (*Urtica dioica* L.). *Acta Periodica Technologica*, 43, 257-272. <https://doi.org/10.2298/APT1243257K>
- Kregiel, D., Pawlikowska, E., & Antolak, H. (2018). *Urtica* spp.: Ordinary Plants with Extraordinary Properties. *Molecules*, 23(7), Article 1664. <https://doi.org/10.3390/molecules23071664>
- Kronzucker, H. J., & Britto, D. T. (2011). Sodium transport in plants: A critical review. *New Phytologist*, 189(1), 54-81. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2010.03540.x>
- Krstić, N. S. (2013). *Ispitivanje interakcija M(II) jona biometala u model sistemima sa farmaceutskim preparatima i suplementima tipa kiselina kao potencijalnih liganada* [Doktorska disertacija]. Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš.
- Krstić, N. S., & Nikolić, R. S. (2015). Biološki značaj magnezijuma. *Hemijski pregled*, 56(4), 89-94.
- Krstić, N., Nikolić, R., & Krstić, M. (2014). Biološki značaj mangana. *Hemijski pregled*, 55(6), 154-157.
- Krstić, N. S., Nikolić, R. S., Stanković, M. N., Nikolić, N. G., & Đorđević, D. M. (2015). Coordination compounds of M(II) biometal ions with acid-type anti-inflammatory drugs as ligands – A review. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 14(2), 337-349. DOI: [10.4314/tjpr.v14i2.21](https://doi.org/10.4314/tjpr.v14i2.21)
- Lagalante, A. F. (1999). Atomic absorption spectroscopy: A tutorial review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 34(3), 173-189. <https://doi.org/10.1081/ASR-100100844>
- Lane, D. J. R., & Richardson, D. R. (2014). The active role of vitamin C in mammalian iron metabolism: Much more than just enhanced iron absorption! *Free Radical Biology and Medicine*, 75, 69-83. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2014.07.007>
- Largitte, L., & Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 495-504. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>
- Lawrance, G. A. (2010). *Introduction to coordination chemistry*. John Wiley & Sons, Chichester.
- Leporatti, M. L., & Ivancheva, S. (2003). Preliminary comparative analysis of medicinal plants used in the traditional medicine of Bulgaria and Italy. *Journal of Ethnopharmacology*, 87(2-3), 123-142. DOI: [10.1016/s0378-8741\(03\)00047-3](https://doi.org/10.1016/s0378-8741(03)00047-3)
- Levine, M., Conry-Cantilena, C., Wang, Y., Welch, R. W., Washko, P. W., Dhariwal, K. R., Park, J. B., Lazarev, A., & Graumlich, J. F. (1996). Vitamin C pharmacokinetics in healthy volunteers: Evidence for a recommended dietary allowance. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 93(8), 3704-3709. <https://doi.org/10.1073/pnas.93.8.3704>

- Li, H., Santos, F., Butler, K., & Herndon, E. (2021). A critical review on the multiple roles of manganese in stabilizing and destabilizing soil organic matter. *Environmental Science & Technology*, 55(18), 12136-12152. DOI: [10.1021/acs.est.1c00299](https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00299)
- Lindsay, W. L. (1972). Zinc in soils and plant nutrition. *Advances in Agronomy*, 24, 147-186. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60635-5](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60635-5)
- Lindsay, W. L., & Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42(3), 421-428. <https://doi.org/10.2136/sssaj1978.03615995004200030009x>
- Lingegowda, C. D., Kumar, J. K., Prasad, A. D., Zarei, M., & Gopal, S. (2012). FTIR spectroscopic studies on *Cleome gynandra* – Comparative analysis of functional group before and after extraction. *Romanian Journal of Biophysics*, 22(3-4), 137-143.
- Linster, C. L., & Van Schaftingen, E. (2007). Vitamin C: Biosynthesis, recycling and degradation in mammals. *The FEBS Journal*, 274(1), 1-22. DOI: [10.1111/j.1742-4658.2006.05607.x](https://doi.org/10.1111/j.1742-4658.2006.05607.x)
- Liu, C., Hystad, G., Golden, J. J., Hummer, D. R., Downs, R. T., Morrison, S. M., Ralph, J. P., & Hazen, R. M. (2017). Chromium mineral ecology. *American Mineralogist*, 102(3), 612-619. DOI: [10.2138/am-2017-5900](https://doi.org/10.2138/am-2017-5900)
- Liu, Y., & Liu, Y. J. (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, 61(3), 229-242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.10.002>
- Liu, T., Liu, S., Guan, H., Ma, L., Chen, Z., Gu, H., & Qu, L. J. (2009). Transcriptional profiling of *Arabidopsis* seedlings in response to heavy metal lead (Pb). *Environmental and Experimental Botany*, 67(2), 377-386. DOI: [10.1016/j.envexpbot.2009.03.016](https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2009.03.016)
- Lix, L. M., & Sajobi, T. T. (2010). Discriminant analysis for repeated measures data: A review. *Frontiers in Psychology*, 1, Article 146. <https://doi.org/10.3389/fpsyg.2010.00146>
- Long, M., Jiang, H., & Li, X. (2021). Biosorption of Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ and their mixture from aqueous solutions by *Michelia figo* sawdust. *Scientific Reports*, 11(1), Article 11527. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-91052-2>
- Lu, W.-B., Kao, W.-C., Shi, J.-J., & Chang, J.-S. (2008). Exploring multi-metal biosorption by indigenous metal-hyperresistant *Enterobacter* sp. J1 using experimental design methodologies. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 372-381. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.059>
- Lykkesfeldt, J., & Tveden-Nyborg, P. (2019). The pharmacokinetics of vitamin C. *Nutrients*, 11(10), Article 2412. <https://doi.org/10.3390/nu11102412>
- Lynch, S. R., & Cook, J. D. (1980). Interaction of vitamin C and iron. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 355(1), 32-44. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1980.tb21325.x>
- Mack, R. B. (1995). Lead in history. *Clinical Toxicology Bulletin*, 3, 7-44.
- Mahamadi, C., & Nharingo, T. (2010). Competitive adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ ions onto *Eichhornia crassipes* in binary and ternary systems. *Bioresource Technology*, 101(3), 859-864. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.097>
- Malone, C., Koeppel, D., & Miller, R. J. (1974). Localization of Lead Accumulated by Corn Plants. *Plant Physiology*, 53(3), 388-394. DOI: [10.1104/pp.53.3.388](https://doi.org/10.1104/pp.53.3.388)

- Malik, R. N., Husain, S. Z., & Nazir, I. (2010). Heavy metal contamination and accumulation in soil and wild plant species from industrial area of Islamabad, Pakistan. *Pakistan Journal of Botany*, 42(1), 291-301.
- Manandhar, N. P. (2002). *Plants and people of Nepal*. Timber Press, Portland.
- Maniar, V., Kalsara, K., & Upadhyay, U. (2023). A review of FTIR – An useful instrument. *International Journal of Pharmaceutical Research and Applications*, 8(1), 2486-2490. DOI: 10.35629/7781-080124862490
- Maobe, M. A., & Nyarango, R. M. (2013). Fourier transform infrared spectrophotometer analysis of *Urtica dioica* medicinal herb used for the treatment of diabetes, malaria and pneumonia in Kisii Region, Southwest Kenya. *World Applied Sciences Journal*, 21(8), 1128-1135. DOI: [10.5829/idosi.wasj.2013.21.8.2876](https://doi.org/10.5829/idosi.wasj.2013.21.8.2876)
- Marschner, P. (2012). *Marschner's mineral nutrition of higher plants* (3rd ed.). Elsevier, Amsterdam. DOI: 10.1016/C2009-0-63043-9
- Mariswamy, Y., Gnanaraj, W. E., & Antonisamy, J. M. (2012). FTIR spectroscopic studies on *Aerva lanata* (L.) Juss. ex Schult. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 5(2), 82-86.
- Matić-Besarabić, S., Gojković, M., Dudić, V., Pantelić, G., Tanasković, M., Mandić, M., Pajić, D., Majstorović, B., & Milutinović, M. (2004). *Kvalitet životne sredine grada Beograda u 2004. godini*. Regionalni centar za životnu sredinu, Beograd.
- Mayland, H. F., & Wilkinson, S. R. (1989). Soil factors affecting magnesium availability in plant-animal systems: A review. *Journal of Animal Science*, 67, 3437-3444. <https://doi.org/10.2527/jas1989.67123437x>
- Mäser, P., Gierth, M. & Schroeder, J. I. (2002). Molecular mechanisms of potassium and sodium uptake in plants. *Plant and Soil*, 247(1), 43-54. <https://doi.org/10.1023/A:1021159130729>
- McGrath, S. P. (1995). Chromium and nickel. In B. J. Alloway (Ed.), *Heavy metals in soils* (2nd ed.). Blackie Academic & Professional, London.
- McLean, R. M., & Wang, N. X. (2021). Potassium. *Advances in Food and Nutrition Research*, 96, 89-121. DOI: [10.1016/bs.afnr.2021.02.013](https://doi.org/10.1016/bs.afnr.2021.02.013)
- McLean, E. O. (1975). Calcium levels and availabilities in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 6(3), 219-232. <https://doi.org/10.1080/00103627509366563>
- Mengel, K., & Kirkby, E. A. (2001). *Principles of plant nutrition* (5th ed.). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-010-1009-2>
- Mertz, W. (1981). The essential trace elements. *Science*, 213(4514), 1332-1338. <https://doi.org/10.1126/science.7022654>
- Mertz, W. (1984). Trace elements and human health. *Annual Review of Nutrition*, 4, 307-329.
- Meyiwa, B. (2020). Iodometric and iodimetric titration methods. *Journal Wetenskap Health*, 1(1), 5-8. DOI: [10.48173/jwh.v1i1.9](https://doi.org/10.48173/jwh.v1i1.9)
- Michalak, I., Chojnacka, K., & Marycz, K. (2011). Using ICP-OES and SEM-EDX in biosorption studies. *Microchimica Acta*, 172(1-2), 65-74. DOI: [10.1007/s00604-010-0468-0](https://doi.org/10.1007/s00604-010-0468-0)
- Milojković, D., Krstić, N., & Nikolić, R. (2014). Biološki značaj kalcijuma. *Hemijski pregled*, 55(3), 63-68.

- Milosavljević, S. M. (1994). *Strukturne instrumentalne metode*. Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Miller, G. W., Huang, I. J., Welkie, G. W., & Pushnik, J. C. (1995). Function of iron in plants with special emphasis on chloroplasts and photosynthetic activity. In J. Abadía (Ed.), *Iron nutrition in soils and plants* (pp. 19-28). Springer, Dordrecht.
https://doi.org/10.1007/978-94-011-0503-3_4
- Mitić, D. L. D. (2012). *Removal of heavy metals from water using biosorbent based on Lagenaria vulgaris* [Doktorska disertacija]. Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš.
- Moffat, A. S. (1995). Plants proving their worth in toxic metal cleanup. *Science*, 269(5222), 302-303. <https://doi.org/10.1126/science.269.5222.302>
- Mohan, S. V., & Karthikeyan, J. (1997). Removal of lignin and tannin colour from aqueous solution by adsorption onto activated charcoal. *Environmental Pollution*, 97(1-2), 183-187. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(97\)00025-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00025-0)
- Mousavi, Z. H., & Seyedi, S. M. (2010). Kinetic and equilibrium studies on the removal of Pb(II) from aqueous solution using nettle ash. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 55(3), 307-311. DOI: [10.4067/S0717-97072010000300006](https://doi.org/10.4067/S0717-97072010000300006)
- Mousavi, H. Z., & Seyedi, S. M. (2011). Nettle ash as a low-cost adsorbent for the removal of nickel and cadmium from wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 8(1), 195-202. DOI: [10.1007/BF03326209](https://doi.org/10.1007/BF03326209)
- Munns, R., Passioura, J. B., Colmer, T. D., & Byrt, C. S. (2019). Osmotic adjustment and energy limitations to plant growth in saline soil. *New Phytologist*, 225, 1047-1048. <https://doi.org/10.1111/nph.15862>
- Naidu, K. A. (2003). Vitamin C in human health and disease is still a mystery? An overview. *Nutrition Journal*, 2, 7-17. <https://doi.org/10.1186/1475-2891-2-7>
- Naidu, R., Kookana, R. S., Sumner, M. E., Barter, R. D., & Tiller, K. G. (1997). Cadmium sorption and transport in variable charge soils: A review. *Journal of Environmental Quality*, 26, 602-617. DOI: [10.2134/JEQ1997.00472425002600030004X](https://doi.org/10.2134/JEQ1997.00472425002600030004X)
- Nelson, D. L., & Cox, M. M. (2017). *Lehninger principles of biochemistry* (7th ed.). W.H. Freeman, New York.
- Nešić, M., Krstić, N., & Nikolić, R. (2015). Bakar u živom svetu. *Hemijski pregled*, 56(1), 17-22.
- Nica, D., Bordean, D. M., & Gergen, I. (2012). Comparative assessment of trace metal accumulation in celery and nettle leaves. *Journal of Horticulture, Forestry and Biotechnology*, 16(2), 217-220.
- Nielsen, F. H. (1998). Ultratrace elements in nutrition: Current knowledge and speculation. *Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*, 11(2-3), 251-274. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-670X\(1998\)11:2/3<251::AID-JTRA15>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-670X(1998)11:2/3<251::AID-JTRA15>3.0.CO;2-Q)
- NIH Office of Dietary Supplements. (2023). *Calcium: Fact sheet for health professionals*. National Institutes of Health. <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Calcium/HealthProfessional/>
- NIH Office of Dietary Supplements. (2025). *Magnesium: Fact sheet for health professionals*. National Institutes of Health. <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Magnesium-HealthProfessional/>

- Nikolić, R., & Đorđević, M. (2009). Biološki značaj natrijuma i kalijuma. *Hemijski pregled*, 50(6), 150-155.
- Nikolić, R., & Krstić, N. (2011). Biološki značaj gvožđa. *Hemijski pregled*, 52(1), 19-26.
- Njus, D., Kelley, P. M., Tu, Y. J., & Schlegel, H. B. (2020). Ascorbic acid: The chemistry underlying its antioxidant properties. *Free Radical Biology and Medicine*, 159, 37-43. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2020.07.013>
- Noulas, C., Tziouvalekas, M., & Karyotis, T. (2018). Zinc in soils, water and food crops. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 49, 252-260. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.02.009>
- Novaes, C. G., Bezerra, M. A., Paranhos da Silva, E. G., Pinto dos Santos, A. M., Lago da Silva Romão, I., & Neto, J. H. S. (2016). A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). *Microchemical Journal*, 128, 331-346. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.05.015>
- Nyiranshuti, L., Kennedy, D. P., DiPasquale, A. G., Rheingold, A. L., & Planalp, R. P. (2016). TAMEisoquin, a novel tripodal fluorescent zinc sensor with high Zn(II) affinity and Zn(II)/Cd(II) selective fluorescence response: Synthesis, coordination geometry, spectroscopy, and comparative response to biometal ions. *Polyhedron*, 109, 147-153. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.01.024>
- Obeng, S. K., Kulhánek, M., Balík, J., Černý, J., & Sedlář, O. (2024). Manganese: From soil to human health – A comprehensive overview of its biological and environmental significance. *Nutrients*, 16, 3455. <https://doi.org/10.3390/nu16203455>
- O'Hanley, D. S. (1996). *Serpentines: Records of tectonic and petrological history*. Oxford University Press, Oxford.
- Oliveira, R. C., Hammer, P., Guibal, E., Taulemesse, J.-M., & Garcia, O. Jr. (2014). Characterization of metal–biomass interactions in the lanthanum(III) biosorption on *Sargassum* sp. using SEM/EDX, FTIR, and XPS: Preliminary studies. *Chemical Engineering Journal*, 239(1), 381-391. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.042>
- Oze, C., Fendorf, S., Bird, D. K., & Coleman, R. G. (2004). Chromium geochemistry of serpentine soils. *International Geology Review*, 46(2), 97-126. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.46.2.97>
- Özyurt, D., Öztürk, B. D., & Apak, R. (2004). Determination of total flavonoid content of *Urtica dioica* L. by a new method. In *4th AACD Congress*, Kuşadası-Aydın, Turkey, Adnan Menderes University.
- Palandri, J. L., & Reed, M. H. (2004). Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(5), 1115-1133. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.08.006>
- Papageorgiou, S. K., Katsaros, F., Kouvelos, E., & Kanellopoulos, N. (2009). Prediction of binary adsorption isotherms of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ on calcium alginate beads from single adsorption data. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 1347-1354. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.022>
- Papanikolaou, G., & Pantopoulos, K. (2005). Iron metabolism and toxicity. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 202(2), 199-211. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2004.06.021>

- Paulson, J. A., & Brown, M. J. (2019). The CDC blood lead reference value for children: Time for a change. *Environmental Health*, 18(1), 16. <https://doi.org/10.1186/s12940-019-0457-7>
- Pavlović, V. B., Puđa, P. D., Trpković, G. A., & Miočinović, J. B. (2009). Primena tehnika elektronske mikroskopije u proučavanju sireva. *Prehrambena industrija*, 1-2, 78-86.
- Pathan, A. K., Bond, J., & Gaskin, R. E. (2010). Sample preparation for SEM of plant surfaces. *Materials Today*, 12(S1), 32-43. DOI: [10.1016/S1369-7021\(10\)70143-7](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70143-7)
- Peers, A. M. (1965). Elovich adsorption kinetics and the heterogeneous surface. *Journal of Catalysis*, 4(4), 499-503. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90054-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90054-0)
- Petrović, S. M., Savić, S. R., Dimitrijević, M. Lj., & Petronijević, Ž. B. (2015). The determination of micro and macroelements in chamomile teas (*Matricaria chamomilla* L.). *Advanced Technologies*, 4(2), 37-42. DOI: [10.5937/savteh1502037P](https://doi.org/10.5937/savteh1502037P)
- Pešić, M. S., Nikolić, R. S., & Krstić, N. S. (2015). Biološki značaj cinka. *Hemijski pregled*, 56(3), 71-75.
- Pu, F., Chen, N., & Xue, S. (2016). Calcium intake, calcium homeostasis and health. *Food Science and Human Wellness*, 5(1), 8-16. <https://doi.org/10.1016/j.fshw.2016.01.001>
- Pushkar, B., Sevak, P., Parab, S., & Nilkanth, N. (2021). Chromium pollution and its bioremediation mechanisms in bacteria: A review. *Journal of Environmental Management*, 287, 112279. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112279>
- Pytlakowska, K., Kita, A., Janoska, M., Połowniak, M., & Kozik, V. (2012). Multielement analysis of minerals and trace element in medicinal herbs and their infusion. *Food Chemistry*, 135(2), 494-501. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.05.002>
- Raičević, V., Lalević, B., Dabić, D., Kiković, D., Jovanović, Lj., & Nikšić, M. (2007). Mikroorganizmi u bioremedijaciji zemljišta i voda. *Zaštita materijala*, 48(2), 48-52.
- Raikwar, M. K., Kumar, P., Singh, M., & Singh, A. (2008). Toxic effect of heavy metals in livestock health. *Veterinary World*, 1(1), 28-30. DOI: [10.5455/vetworld.2008.28-30](https://doi.org/10.5455/vetworld.2008.28-30)
- Raman, S., Sehrawat, A., Upadhyay, R., Singh, S., Verma, A., Jain, A. S., Raizada, K. P., Siddhu, A., & Aggarwal, A. (2023). Different methods used for determination of vitamin C: A review. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 12(9), 56-66. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2023.1209.006>
- Raskin, I., & Ensley, B. D. (2000). *Phytoremediation of toxic metals: Using plants to clean up the environment*. John Wiley & Sons, New York.
- Raiswell, R., & Canfield, D. E. (2012). The iron biogeochemical cycle past and present. *Geochemical Perspectives*, 1(1), 1-220. DOI: [10.7185/geochempersp.1.1](https://doi.org/10.7185/geochempersp.1.1)
- Razić, S., Onjia, A., Dogo, S., Slavković, L., & Popović, A. (2005). Determination of metal content in some herbal drugs – Empirical and chemometric approach. *Talanta*, 67(1), 233-239. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.03.023>
- Rich, C. I. (1968). Mineralogy of soil potassium. In V. J. Kilmer, S. E. Younts, & N. C. Brady (Eds.), *The role of potassium in agriculture* (pp. 79-108). American Society of Agronomy & Crop Science Society of America & Soil Science Society of America, Madison.
- Robinson, J. W., Skelly Frame, E. M., & Frame II, G. M. (2014). *Undergraduate instrumental analysis* (7th ed.). CRC Press, London.

- Roig, M. G., Rivera, Z. S., & Kennedy, J. F. (1995). A model study on rate of degradation of L-ascorbic acid during processing using home-produced juice concentrates. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 46(2), 107-115. <https://doi.org/10.3109/09637489509012538>
- Roohani, N., Hurrell, R., Kelishadi, R., & Schulin, R. (2013). Zinc and its importance for human health: An integrative review. *Journal of Research in Medical Sciences*, 18(2), 144-157.
- Rout, G. R., & Sahoo, S. (2015). Role of iron in plant growth and metabolism. *Reviews in Agricultural Science*, 3, 1-24. <https://doi.org/10.7831/ras.3.1>
- Salem, N. M., Farhan, A. M., & Awwad, A. M. (2012). Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by *Prunus avium* leaves. *American Journal of Environmental Engineering*, 2(5), 123-127. DOI: [10.5923/j.ajee.20120205.02](https://doi.org/10.5923/j.ajee.20120205.02)
- Salt, D. E., Smith, R. D., & Raskin, I. (1998). Phytoremediation. *Annual Review of Plant Biology*, 49, 643-668. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.49.1.643>
- Schmidt, S. B., & Husted, S. (2019). The biochemical properties of manganese in plants. *Plants*, 8(10), 381. <https://doi.org/10.3390/plants8100381>
- Senbayram, M., Gransee, A., Wahle, V., & Thiel, H. (2015). Role of magnesium fertilisers in agriculture: Plant – soil continuum. *Crop & Pasture Science*, 66(12), 1219-1229. DOI: [10.1071/CP15104](https://doi.org/10.1071/CP15104)
- Sharma, H., Rawal, N., & Mathew, B. B. (2015). The characteristics, toxicity and effects of cadmium. *International Journal of Nanotechnology and Nanoscience*, 3(1), 1-9.
- Sharma, I. (2020). ICP-OES: An advance tool in biological research. *Open Journal of Environmental Biology*, 5(1), 27-33. DOI: [10.17352/ojeb.000018](https://doi.org/10.17352/ojeb.000018)
- Shaw, J. (1989). *Heavy metal tolerance in plants: Evolutionary aspects*. CRC Press, Boca Raton.
- Shechter, M. (2010). Magnesium and cardiovascular system. *Magnesium Research*, 23(2), 60-72. DOI: [10.1684/mrh.2010.0202](https://doi.org/10.1684/mrh.2010.0202)
- Shekhawat, G. S., Kumar, D., Verma, K., Singh, K., Jana, S., Teotia, P., & Yadav, S. (2009). Copper as a biometal: An insight on transport, toxicity and tolerance in photosynthetic organisms. In A. Ostrowski (Ed.), *Biometals: Molecular structures, binding properties and applications* (pp. 135–160). Nova Science Publishers, Hauppauge.
- Shrestha, S. (2016). Chemical, structural and elemental characterization of biosorbents using FE-SEM, SEM-EDX, XRD/XRPD and ATR-FTIR techniques. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 7(3), 295. DOI: [10.4172/2157-7048.1000295](https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000295)
- Sigel, A., & Sigel, H. (2000). *Metal ions in biological systems: Vol. 37. Manganese and its role in biological processes*. CRC Press, Boca Raton.
- Simonin, J. P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254-263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>
- Singh, H. (1989). Ethnobotanical studies on *Urtica dioica* Linn. among the Bhotias of Chamoli Garhwal, U.P. *Journal of Economic and Taxonomic Botany*, 13(3), 719-724.
- Singh, B. R., & McLaughlin, M. J. (1999). *Cadmium in soils and plants*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-4473-5>

- Smirnoff, N. (2018). Ascorbic acid metabolism and functions: A comparison of plants and mammals. *Free Radical Biology and Medicine*, 122, 116-129. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2018.03.033>
- Soetan, K. O., Olaiya, C. O., & Oyewole, O. E. (2010). The importance of mineral elements for humans, domestic animals and plants. *African Journal of Food Science*, 4(5), 200-222.
- Souza, F. H. M., Leme, V. F. C., Costa, G. O. B., Castro, K. C., Giraldo, T. R., & Andrade, G. S. S. (2020). Biosorption of rhodamine B using a low-cost biosorbent prepared from inactivated *Aspergillus oryzae* cells: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(5), 242-255. DOI: [10.1007/s11270-020-04633-8](https://doi.org/10.1007/s11270-020-04633-8)
- Sparks, D. L. (2003). *Environmental soil chemistry*. Academic Press, San Diego.
- Spínola, V., Mendes, B., Câmara, J. S., & Castilho, P. C. (2013). Effect of time and temperature on vitamin C stability in horticultural extracts. UHPLC-PDA vs iodometric titration as analytical methods. *LWT - Food Science and Technology*, 50(2), 489-495. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.08.020>
- Srinath, T., Verma, T., Ramteke, P. W., & Garg, S. K. (2002). Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. *Chemosphere*, 48(4), 427-435. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00089-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00089-9)
- Stamenković, J. (2000). *Hemija i fizika makromolekula*. Tehnološki fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš.
- Stanković, M. N., Krstić, N. S., Slipper, I. J., Mitrović, J. Z., Radović, M. D., Bojić, D. V., & Bojić, A. Lj. (2013). Chemically modified *Lagenaria vulgaris* as a biosorbent for the removal of Cu(II) from water. *Australian Journal of Chemistry*, 66(2), 227-236. <https://doi.org/10.1071/CH12422>
- Stanojević, Lj. P., Zdravković, A. S., & Stanković, M. Z. (2013). Antioksidativna aktivnost vodeno-etanolnih ekstrakata iz lista koprive (*Urtica dioica* L.). *Savremene tehnologije*, 2(1), 51-59.
- Steve, K., Erika, T., Reynold, M., & Paul, T. (1998). *Activated carbon: A unit operations and processes of activated carbon* (2nd ed.). PWS Publishing Co, Boston.
- Stojanović, D. (1986). Atomska apsorpciona spektrometrija. *Hemijsko tehnološki priručnik, knjiga 2. Analitika*. Izdavačka radna organizacija Rad, Beograd.
- Strazzullo, P., & Leclercq, C. (2014). Sodium. *Advances in Nutrition*, 5(2), 188-190. DOI: [10.3945/an.113.005215](https://doi.org/10.3945/an.113.005215)
- Subroto, E., Putri, N. G., Rahmani, F. R., Nuramalia, A. F., & Musthafa, D. A. (2021). Bioavailability and bioactivity of vitamin C – A review. *International Journal of Pharmaceutical Research*, 13(2), 128-142. DOI: [10.31838/ijpr/2021.13.02.036](https://doi.org/10.31838/ijpr/2021.13.02.036)
- Summerfield, S. (2010). *Introduction to atomic spectrometry*. Department of Chemistry, Loughborough University, Loughborough.
- Swaminathan, R. (2003). Magnesium metabolism and its disorders. *The Clinical Biochemist Reviews*, 24(2), 47-66.
- Tester, M., & Davenport, R. (2003). Na⁺ tolerance and Na⁺ transport in higher plants. *Annals of Botany*, 91(5), 503-527. DOI: [10.1093/aob/mcg058](https://doi.org/10.1093/aob/mcg058)

- Thomas, L. D., Elinder, C. G., Tiselius, H. G., Wolk, A., & Akesson, A. (2013). Ascorbic acid supplements and kidney stone incidence among men: a prospective study. *JAMA Internal Medicine*, 173(5), 386-388. <https://doi.org/10.1001/jamainternmed.2013.2296>
- Todorovska, M. M., Nikolić, R. S., & Krstić, N. S. (2016). Biološki značaj selen. *Hemijski pregled*, 57(6), 143-150.
- Tomović, V. (2009). *Osnovni principi atomske apsorpcione spektrofotometrije*. Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
- Tsonev, T., & Lidon, F. J. C. (2012). Zinc in plants – An overview. *Plant Science, Emirates Journal of Food and Agriculture*, 24(4), 322-333.
- Tucakov, J. (1997). *Lečenje biljem*. Izdavačka radna organizacija Rad, Beograd.
- Turnlund, J. R., King, J. C., Keyes, W. R., Gong, B., & Michel, M. C. (1984). A stable isotope study of zinc absorption in young men: effects of phytate and α -cellulose. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 40(5), 1071-1077. DOI: [10.1093/ajcn/40.5.1071](https://doi.org/10.1093/ajcn/40.5.1071)
- Ugrinov, D., & Stojanov, A. (2010). Bioremedijacija u tretmanu zagađenog zemljišta. *Zaštita materijala*, 51(4), 237-244.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). (2000). *Introduction to phytoremediation* (EPA 600/R-99/107). Office of Research and Development, Washington.
- Velinov, N., Najdanović, S., Radović, M., Mitrović, J., Kostić, M., Bojić, D., & Bojić, A. (2019). Biosorption of loperamide by lignocellulosic- Al_2O_3 hybrid: optimization, kinetics, isothermal and thermodynamic studies. *Cellulose Chemistry and Technology*, 53(1-2), 175-189.
- Vojvodić, S. D. (2022). *Ispitivanje interakcije jona Cu(II) i Mn(II) sa strukturnim jedinicama polimera ćelijskog zida i mukusa jednoćelijske alge Chlorella sorokiniana izložene abiotičkom stresu* [Doktorska disertacija]. Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Voudrias, E., Fytianos, K., & Bozani, E. (2002). Sorption-desorption isotherms of dyes from aqueous solutions and wastewaters with different sorbent materials. *Global Nest International Journal*, 4(1), 75-83.
- Vučetić, J., Vujin, S., & Izrael, A. (1998). Mineralne supstance voća i povrća i njihov značaj u ishrani. *Hemijski pregled*, 39(3-4), 60-65.
- Wakeel, A. (2013). Potassium–sodium interactions in soil and plant under saline-sodic conditions. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 176(3), 344-354. <https://doi.org/10.1002/jpln.201200417>
- Wakeel, A., Farooq, M., Qadir, M., & Schubert, S. (2011). Potassium substitution by sodium in plants. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 30(4), 401-413. <https://doi.org/10.1080/07352689.2011.587728>
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- Weder, J. E., Dillon, C. T., Hambley, T. W., Kennedy, B. J., Lay, P. A., Biffin, J. R., Regtop, H. L., & Davies, N. M. (2002). Copper complexes of non-steroidal anti-inflammatory drugs: an opportunity yet to be realized. *Coordination Chemistry Reviews*, 232(1-2), 95-126. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00086-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00086-3)

- Weil, R. R., & Brady, N. C. (2017). *The nature and properties of soils* (15th ed.). Pearson, Harlow.
- White, P. J. (2001). The pathways of calcium movement to the xylem. *Journal of Experimental Botany*, 52(358), 891-899. DOI: [10.1093/jexbot/52.358.891](https://doi.org/10.1093/jexbot/52.358.891)
- White, P. J., & Broadley, M. R. (2003). Calcium in plants. *Annals of Botany*, 92(4), 487-511. DOI: [10.1093/aob/mcg164](https://doi.org/10.1093/aob/mcg164)
- Workman, J., Jr. (2024). A review of the latest research applications using FT-IR spectroscopy. *Spectroscopy Supplements*, 39(s8), 22-28. <https://doi.org/10.56530/spectroscopy.ak9689m8>
- Wu, H. (2018). Plant salt tolerance and Na⁺ sensing and transport. *The Crop Journal*, 6(3), 215-225. DOI: [10.1016/j.cj.2018.01.003](https://doi.org/10.1016/j.cj.2018.01.003)
- Xu, S., Xing, Y., Liu, S., Hao, X., Chen, W., & Huang, Q. (2020). Characterization of Cd²⁺ biosorption by *Pseudomonas* sp. strain 375, a novel biosorbent isolated from soil polluted with heavy metals in Southern China. *Chemosphere*, 240, 124893. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124893>
- Yener, Z., Celik, I., Ilhan, F., & Bal, R. (2009). Effects of *Urtica dioica* L. seed on lipid peroxidation, antioxidants and liver pathology in aflatoxin-induced tissue injury in rats. *Food and Chemical Toxicology*, 47(2), 418-424. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2008.11.031>
- Yin, X., Chen, K., Cheng, H., Chen, X., Feng, S., Song, Y., & Liang, L. (2022). Chemical stability of ascorbic acid integrated into commercial products: A review on bioactivity and delivery technology. *Antioxidants*, 11(1), 153. <https://doi.org/10.3390/antiox11010153>
- Yruela, I. (2005). Copper in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17(1), 145-156. <http://dx.doi.org/10.1590/S1677-04202005000100012>
- Yruela, I. (2009). Copper in plants: Acquisition, transport and interactions. *Functional Plant Biology*, 36(5), 409-430. DOI: [10.1071/FP08288](https://doi.org/10.1071/FP08288)
- Zayed, A. M., & Terry, N. (2003). Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant and Soil*, 249(1), 139-156. <https://doi.org/10.1023/A:1022504826342>

PRILOZI

Spisak Priloga:

Prilog 1. Terenski i herbarijumski podaci o sakupljenom biljnom materijalu (*U. dioica*) iz Herbarijuma Departmana za biologiju i ekologiju, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu

Prilog 2. Rezultati određivanja sadržaja elemenata koprive u punom razvoju (mg g^{-1}) pomoću ICP – OES tehnike.

Prilog 3. Rezultati određivanja sadržaja elemenata koprive u cvatu (mg g^{-1}) pomoću ICP – OES tehnike.

Prilog 4. Rezultati određivanja sadržaja elemenata zemljišta (mg g^{-1}) pomoću ICP – OES tehnike.

Prilog 5. Parametri kalibracione krive, kao i limiti detekcije i limiti kvantifikacije za svaki pojedinačni element

Prilog 6. EDS spektar uzorka sa lokaliteta selo Cerje

Prilog 7. EDS spektar uzorka sa lokaliteta selo Ribnica

Prilog 8. EDS spektar uzorka sa lokaliteta selo Prosek

Prilog 9. EDS spektar uzorka sa lokaliteta selo Donje Vlase

Prilog 10. EDS spektar uzorka sa lokaliteta GO Niška Banja

Prilog 11. EDS spektar uzorka sa lokaliteta selo Batušinac

Prilog 12. EDS spektar uzorka sa lokaliteta Čavlovac

Prilog 1. Terenski i herbarijumski podaci o sakupljenom biljnom materijalu (*U. dioica*) iz Herbarijuma Departmana za biologiju i ekologiju, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu

Familija	Rod	Vrsta	podvrsta	Lokalitet	Precizni lokalitet	Stanište	podloga	tip tla	nadmorska visina, koordinate	Godina	Legator i determinator	inventarski broj u herbaru
Urticaceae	<i>Urtica</i> L.	<i>Urtica dioica</i> L.	<i>dioica</i>	Zlatibor	Čavlovac (selo Čavlovac)	oko torova	serpentinit	plitko livadsko zemljište	930	2013	Zlatković, B.	6926
Urticaceae	<i>Urtica</i> L.	<i>Urtica dioica</i> L.	<i>dioica</i>	Zlatibor	Čavlovac (selo Ribnica)	jalovište na rudniku magnezita	serpentinit	degradirano tlo sa izraženom kamenitom frakcijom	970	2013	Zlatković, B.	6927
Urticaceae	<i>Urtica</i> L.	<i>Urtica dioica</i> L.	<i>dioica</i>	okolina Niša	selo Donje Vlase	livade	sedimenti pliocena	livadsko zemljište	360	2013	Zlatković, B.	6928
Urticaceae	<i>Urtica</i> L.	<i>Urtica dioica</i> L.	<i>dioica</i>	okolina Niša	selo Batušinac	oko potoka u blizini obradive površine	aluvijum	aluvijalno tlo	187	2013	Zlatković, B.	6929
Urticaceae	<i>Urtica</i> L.	<i>Urtica dioica</i> L.	<i>dioica</i>	okolina Niša	Niška Banja	šumovita mesta pored puta	krečnjak	šumsko zemljište	260	2013	Zlatković, B.	6930
Urticaceae	<i>Urtica</i> L.	<i>Urtica dioica</i> L.	<i>dioica</i>	okolina Niša	selo Prosek ka Pločama	obala potoka	silikat, crveni permški peščari	šumsko zemljište	290	2013	Zlatković, B.	6931
Urticaceae	<i>Urtica</i> L.	<i>Urtica dioica</i> L.	<i>dioica</i>	okolina Niša	selo Cerje	obala potoka	krečnjak	humusno peskoviti nanos	580	2013	Zlatković, B.	6932

Prilog 2. Rezultati određivanja sadržaja elemenata koprive u punom razvoju (mg g⁻¹) pomoću ICP – OES tehnike.

Lokalitet	Na	K	Ca	Mg	Fe	Zn	Cu	Mn	Ni	Al	Ti	Pb	Cr	Co
Cerje	3,1580	28,6500	67,0000	2,8003	1,1750	0,0342	0,0104	0,1274	0,0024	0,3205	0,0320	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Ribnica	0,0332	0,1397	0,1327	0,0051	0,0021	0,0002	0,0001	0,0009	0,0000	0,0034	0,0001	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	2,5796	20,8625	59,5875	2,5894	1,7501	0,0396	0,0206	0,0410	0,0116	0,1503	0,0058	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Prosek	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	0,0271	0,1018	0,1180	0,0047	0,0032	0,0003	0,0001	0,0003	0,0001	0,0016	0,0000	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Donje Vlake	7,4051	62,9500	99,0125	2,8003	4,1308	0,0732	0,0359	0,1251	0,0065	0,8811	0,0828	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Niška Banja	0,0779	0,3070	0,1961	0,0051	0,0075	0,0005	0,0002	0,0009	0,0000	0,0095	0,0002	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	3,0470	15,6875	67,1000	2,8003	1,2245	0,0276	0,0097	0,0409	0,0031	0,3526	0,0314	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Batušinci	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	0,0321	0,0765	0,1329	0,0051	0,0022	0,0002	0,0001	0,0003	0,0000	0,0038	0,0000	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Čavlovac	3,7339	23,5250	107,0250	2,8003	1,0004	0,0373	0,0136	0,0716	0,0026	0,1876	0,0145	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Batušinci	0,0393	0,1147	0,2119	0,0051	0,0018	0,0002	0,0001	0,0005	0,0000	0,0020	0,0000	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	3,0040	18,6000	80,8500	2,8003	1,6841	0,0254	0,0098	0,0841	0,0030	0,3968	0,0196	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Čavlovac	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	0,0316	0,0907	0,1601	0,0051	0,0031	0,0002	0,0001	0,0006	0,0000	0,0047	0,0000	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Čavlovac	3,7850	43,9000	51,3500	2,5869	0,8076	0,0538	0,0101	0,1635	0,0161	0,0708	0,0053	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Čavlovac	0,0398	0,2141	0,1017	0,0047	0,0015	0,0004	0,0001	0,0012	0,0002	0,0008	0,0000	< LOQ	< LOQ	< LOQ

Prilog 3. Rezultati određivanja sadržaja elemenata koprive u cvatu (mg g⁻¹) pomoću ICP – OES tehnike.

Lokalitet	Na	K	Ca	Mg	Fe	Zn	Cu	Mn	Ni	Al	Pb	Cr	Co
Cerje	0,8255 ± 0,0020	25,3450 ± 0,1150	16,0150 ± 0,0200	2,3810 ± 0,0635	0,0979 ± 0,0022	0,0352 ± 0,0004	0,0123 ± 0,0002	0,0386 ± 0,0008	0,0033 ± 0,0000	– ± 0,0002	0,0022 ± 0,0002	0,0010 ± 0,0000	0,0001 ± 0,0000
	0,2300 ± 0,0011	18,5250 ± 0,1250	13,0250 ± 0,0950	5,7200 ± 0,0550	0,1416 ± 0,0008	0,0356 ± 0,0001	0,0100 ± 0,0000	0,0173 ± 0,0001	0,0037 ± 0,0000	– ± 0,0000	0,0034 ± 0,0000	0,0012 ± 0,0000	0,0003 ± 0,0000
Prosek	0,5285 ± 0,0110	24,6900 ± 0,4700	21,0550 ± 0,4700	3,4085 ± 0,0400	0,0253 ± 0,0002	0,0282 ± 0,0003	0,0165 ± 0,0002	0,0478 ± 0,0006	0,0012 ± 0,0000	– ± 0,0000	0,0028 ± 0,0002	0,0003 ± 0,0000	0,0002 ± 0,0000
	2,6000 ± 0,0248	51,2250 ± 0,4878	50,5750 ± 1,0115	2,8062 ± 0,0183	0,9100 ± 0,0061	0,0287 ± 0,0001	0,0103 ± 0,0001	0,0405 ± 0,0010	0,0027 ± 0,0000	0,1108 ± 0,0018	< LOQ < LOQ	< LOQ < LOQ	< LOQ < LOQ
Niška Banja	3,2500 ± 0,0309	63,1375 ± 0,6013	94,5000 ± 1,8900	2,7925 ± 0,0182	1,1696 ± 0,0078	0,0694 ± 0,0003	0,0158 ± 0,0001	0,1402 ± 0,0035	0,0053 ± 0,0001	0,1692 ± 0,0027	< LOQ < LOQ	< LOQ < LOQ	< LOQ < LOQ
	1,9064 ± 0,0182	45,0625 ± 0,4292	39,7250 ± 0,7945	2,7914 ± 0,0182	0,9967 ± 0,0066	0,0490 ± 0,0002	0,0087 ± 0,0001	0,0554 ± 0,0014	0,0074 ± 0,0001	0,1572 ± 0,0025	< LOQ < LOQ	< LOQ < LOQ	< LOQ < LOQ
Čavlovac	4,9144 ± 0,0468	67,0750 ± 0,6388	32,8750 ± 0,6575	2,3835 ± 0,0156	1,4272 ± 0,0095	0,1072 ± 0,0005	0,0129 ± 0,0001	0,0657 ± 0,0016	0,0318 ± 0,0003	0,1634 ± 0,0026	< LOQ < LOQ	< LOQ < LOQ	< LOQ < LOQ

Prilog 4. Rezultati određivanja sadržaja elemenata zemljišta (mg g⁻¹) pomoću ICP – OES tehnike.

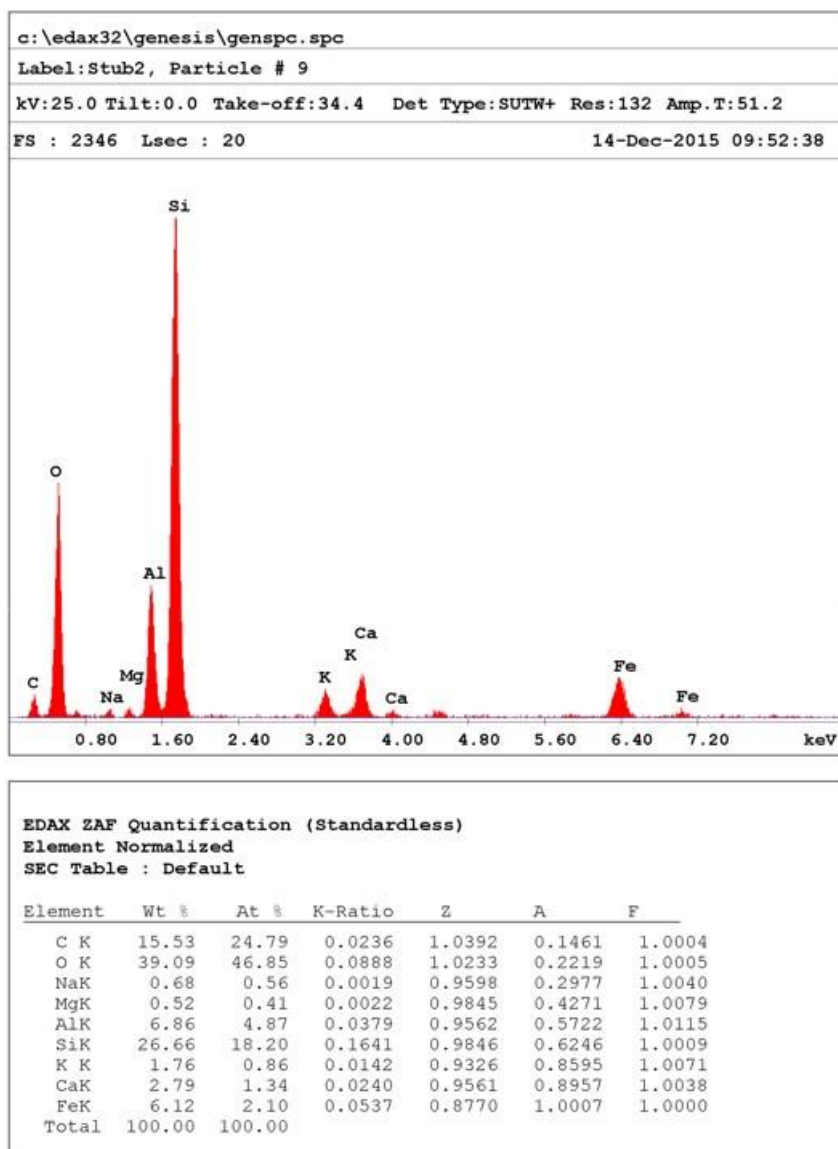
Lokalitet	Rastvarač	Na	K	Ca	Mg	Fe	Zn	Cu	Mn	Ni	Al	Pb	Cr	Co
Cerje	B	0,1521 ± 0,0024	0,0926 ± 0,0025	0,7094 ± 0,0087	0,0400 ± 0,0005	0,0193 ± 0,0002	0,0020 ± 0,0000	0,0011 ± 0,0000	0,0025 ± 0,0000	0,0002 ± 0,0000	–	0,0004 ± 0,0000	0,0001 ± 0,0000	0,0001 ± 0,0000
	A	0,1501 ± 0,0033	0,5910 ± 0,0057	16,301 8 ± 0,2748	1,5359 ± 0,0127	9,3737 ± 0,0450	0,0571 ± 0,0001	0,0193 ± 0,0001	0,9984 ± 0,0075	0,0216 ± 0,0000	–	0,0382 ± 0,0001	0,0180 ± 0,0000	0,0180 ± 0,0000
	AT	0,2001 ± 0,0059	0,4316 ± 0,0283	0,1258 ± 0,0020	0,2393 ± 0,0004	1,5257 ± 0,0266	0,0321 ± 0,0003	0,0034 ± 0,0001	0,0085 ± 0,0000	0,0040 ± 0,0000	–	0,0012 ± 0,0000	0,0041 ± 0,0001	0,0041 ± 0,0001
Ribnica	B	0,1291 ± 0,0020	0,0854 ± 0,0029	0,1730 ± 0,0037	0,1200 ± 0,0014	0,0031 ± 0,0000	0,0004 ± 0,0000	0,0029 ± 0,0000	0,0001 ± 0,0000	0,0008 ± 0,0000	–	0,0001 ± 0,0000	ND	ND
	A	0,1530 ± 0,0040	0,3503 ± 0,0080	6,7047 ± 0,1447	zasićen	11,763 9 ± 0,0424	0,0780 ± 0,0001	0,0182 ± 0,0002	0,5384 ± 0,0050	0,6709 ± 0,0010	–	0,0143 ± 0,0000	0,0737 ± 0,0000	0,0737 ± 0,0000
	AT	0,5232 ± 0,0103	0,4638 ± 0,0286	0,2749 ± 0,0024	zasićen	10,637 6 ± 0,1966	0,0242 ± 0,0001	0,0261 ± 0,0001	0,1095 ± 0,0012	0,5747 ± 0,0037	–	0,0018 ± 0,0001	0,2666 ± 0,0022	0,2666 ± 0,0022
Prosek	B	0,1145 ± 0,0012	0,0958 ± 0,0005	0,2526 ± 0,0019	0,0144 ± 0,0001	0,0085 ± 0,0000	0,0009 ± 0,0000	0,0009 ± 0,0000	0,0011 ± 0,0000	0,0001 ± 0,0000	–	0,0002 ± 0,0000	0,0001 ± 0,0000	0,0001 ± 0,0000
	A	0,1798 ± 0,0031	0,5130 ± 0,0010	6,6054 ± 0,0374	0,7851 ± 0,0065	3,1449 ± 0,0299	0,0437 ± 0,0003	0,0190 ± 0,0001	0,5611 ± 0,0082	0,0084 ± 0,0001	–	0,0169 ± 0,0002	0,0072 ± 0,0001	0,0072 ± 0,0001
	AT	0,2197 ± 0,0027	0,5654 ± 0,0093	0,3413 ± 0,0052	2,0084 ± 0,0151	8,1841 ± 0,0679	0,0544 ± 0,0001	0,0073 ± 0,0000	0,0833 ± 0,0002	0,0116 ± 0,0001	–	0,0072 ± 0,0001	0,0087 ± 0,0001	0,0087 ± 0,0001
Donje Vlake	B	0,4478 ± 0,0025	0,2250 ± 0,0046	1,6261 ± 0,0055	0,1776 ± 0,0023	0,0091 ± 0,0001	0,0073 ± 0,0001	0,0061 ± 0,0001	0,0037 ± 0,0000	0,0014 ± 0,0001	0,0177 ± 0,0006	ND	0,0014 ± 0,0000	0,0001 ± 0,0000

	A	0,1972 ± 0,0053	1,7377 ± 0,0468	9,3940 ± 0,0948	2,6369 ± 0,0207	17,704 8 ± 0,1295	0,2222 ± 0,0007	0,3613 ± 0,0017	0,8618 ± 0,0076	1,8105 ± 0,0085	10,167 4 ± 0,1261	0,0285 ± 0,0002	0,0352 ± 0,0003	2,8271 ± 0,0246
	AT	0,1298 ± 0,0007	1,2512 ± 0,0033	0,2574 ± 0,0027	1,5351 ± 0,0061	12,934 4 ± 0,0847	0,0826 ± 0,0004	0,0198 ± 0,0001	0,1544 ± 0,0006	0,0300 ± 0,0002	10,446 9 ± 0,1603	0,0044 ± 0,0002	0,0377 ± 0,0003	0,0057 ± 0,0000
Niška Banja	B	0,1101 ± 0,0014	0,5349 ± 0,0095	4,8824 ± 0,1140	0,2200 ± 0,0016	0,0466 ± 0,0007	0,0082 ± 0,0001	0,0032 ± 0,0000	0,0944 ± 0,0010	0,0031 ± 0,0001	0,0471 ± 0,0007	0,0002 ± 0,0000	0,0029 ± 0,0000	0,0002 ± 0,0000
	A	0,1360 ± 0,0024	3,8797 ± 0,0274	31,725 5 ± 0,4668	3,4562 ± 0,0529	20,473 8 ± 0,1546	0,1833 ± 0,0009	1,7050 ± 0,0046	2,0113 ± 0,0359	2,8830 ± 0,0253	15,104 5 ± 0,1945	0,0483 ± 0,0004	0,0539 ± 0,0006	2,8318 ± 0,0250
	AT	0,3633 ± 0,0066	1,9446 ± 0,0087	0,4100 ± 0,0041	1,3481 ± 0,0111	9,7591 ± 0,0663	0,0763 ± 0,0006	0,0571 ± 0,0003	0,0668 ± 0,0004	0,0200 ± 0,0005	9,3230 ± 0,0217	0,0126 ± 0,0001	0,0210 ± 0,0001	0,0230 ± 0,0004
Batušinci	B	0,0102 ± 0,0001	0,0577 ± 0,0008	1,4292 ± 0,0076	0,2681 ± 0,0027	0,0033 ± 0,0004	0,0009 ± 0,0000	0,0276 ± 0,0002	0,0013 ± 0,0000	0,0006 ± 0,0000	0,0098 ± 0,0002	0,0002 ± 0,0000	0,0005 ± 0,0000	0,0002 ± 0,0000
	A	0,0099 ± 0,0001	0,9605 ± 0,0090	12,416 2 ± 0,0587	3,8100 ± 0,0237	10,105 0 ± 0,0787	0,1372 ± 0,0005	1,9677 ± 0,0164	0,5652 ± 0,0060	3,2801 ± 0,0215	11,378 8 ± 0,0663	0,0592 ± 0,0004	0,0585 ± 0,0002	4,6261 ± 0,0301
	AT	0,0051 ± 0,0001	0,3532 ± 0,0037	0,3355 ± 0,0027	1,4944 ± 0,0166	5,7162 ± 0,0625	0,0376 ± 0,0004	0,3210 ± 0,0029	0,0430 ± 0,0006	1,1642 ± 0,0054	3,6613 ± 0,0188	0,0019 ± 0,0001	0,0173 ± 0,0002	1,8142 ± 0,0058
Čavlovac	B	0,0062 ± 0,0000	0,0592 ± 0,0043	0,3807 ± 0,0017	0,6181 ± 0,0040	0,0146 ± 0,0001	0,0044 ± 0,0001	0,0014 ± 0,0000	0,0179 ± 0,0002	0,0110 ± 0,0001	0,0139 ± 0,0002	0,0001 ± 0,0000	0,0009 ± 0,0000	0,0047 ± 0,0000
	A	0,0060 ± 0,0001	0,1854 ± 0,0074	11,183 7 ± 0,1387	32,786 2 ± 0,1337	9,8012 ± 0,1100	0,0783 ± 0,0008	1,3404 ± 0,0138	0,8529 ± 0,0144	3,8800 ± 0,0429	7,2588 ± 0,0850	0,0340 ± 0,0001	0,3076 ± 0,0019	4,7273 ± 0,0676
	AT	0,0030 ± 0,0001	0,0865 ± 0,0005	0,4423 ± 0,0038	9,3437 ± 0,0197	6,9519 ± 0,0515	0,0321 ± 0,0002	0,4852 ± 0,0054	0,0480 ± 0,0005	1,9574 ± 0,0217	3,1969 ± 0,0311	0,0018 ± 0,0001	0,1184 ± 0,0005	2,7650 ± 0,0267

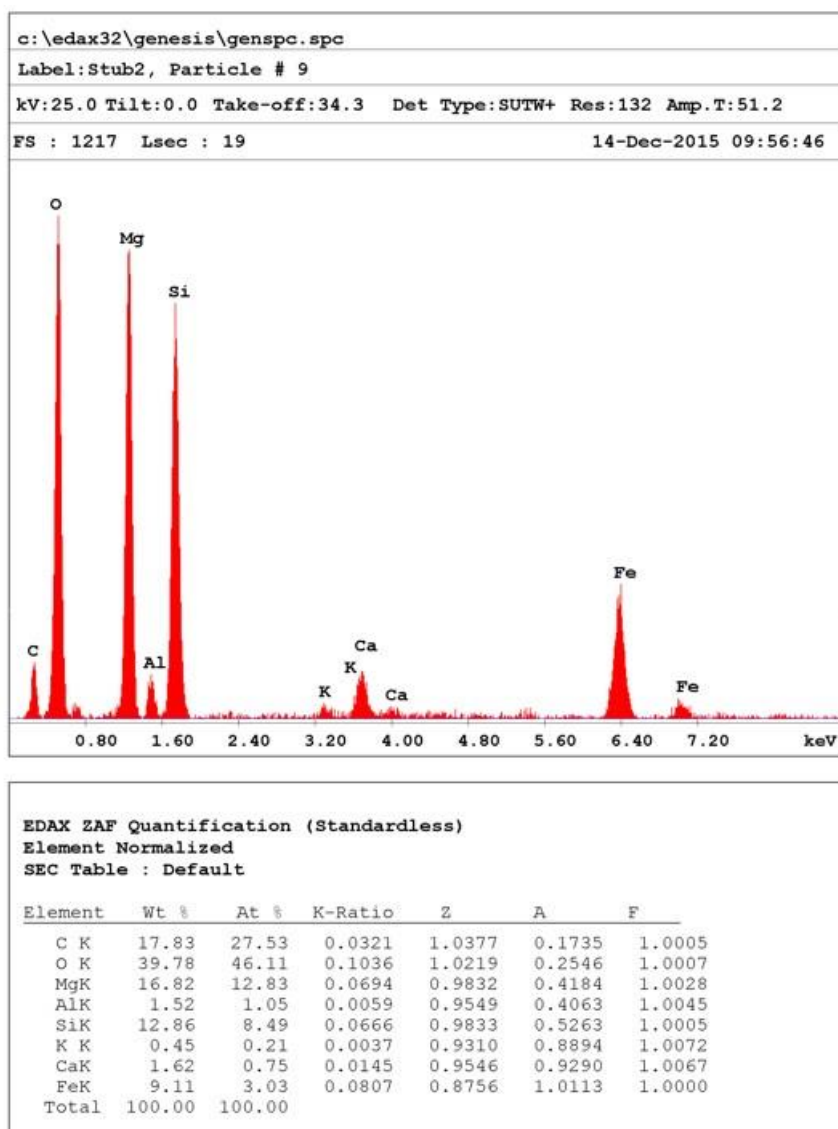
Prilog 5. Parametri kalibracione krive, kao i limiti detekcije i limiti kvantifikacije za svaki pojedinačni element

Redni broj	Metal	Talasna dužina	Jednačina prave	r	LD	LQ
1	Al	396.152	$I=6658.6799 \times c - 9.2779$	0.9998	0.0021	0.007
2	As	228.812	$I=1893.7687 \times c + 2.9679$	1	0.0008	0.0027
3	B	249.773	$I=8783.9899 \times c + 33.1186$	1	0.0005	0.0018
4	Ba	455.403	$I=365\ 988.3412 \times c + 122.9842$	1	0.0001	0.0002
5	Ca	422.673	$I=22464.1309 \times c + 169.8840$	1	0.0006	0.0021
6	Cd	228.802	$I=8282.3726 \times c + 1.8091$	1	0.0002	0.0006
7	Co	228.616	$I=4858,8964 \times c + 69.7937$	1	0.0003	0.0011
8	Cr	283.563	$I=12271.9756 \times c + 205.3183$	1	0.0006	0.0019
9	Cu	324.754	$I=15244.5620 \times c + 178.5553$	1	0.0006	0.0019
10	Fe	259.94	$I=8531.7161 \times c + 2.5322$	1	0.0006	0.0019
11	Hg	184.95	$I=1429.2292 \times c + 0.6444$	0.9999	0.0006	0.0019
12	K	769.896	$I=5729.0880 \times c + 162.6615$	0.9959	0.0044	0.0146
13	Li	670.784	$I=342\ 102.5754 \times c + 44.4114$	0.9961	0.0001	0.003
14	Mg	279.553	$I=295739.5793 \times c + 232.9332$	0.9996	0.0001	0.0006
15	Mn	259.373	$I=45124.4725 \times c + 0.4633$	1	0.0001	0.0004
16	Mo	202.03	$I=1282.9740 \times c - 0.1064$	1	0.0007	0.0023
17	Na	589.592	$I=30282.2457 \times c + 147.0966$	0.9955	0.0009	0.0029
18	Ni	231.604	$I=3656.7050 \times c - 1.1950$	0.999	0.0005	0.0017
19	P	177.495	$I=138.8532 \times c + 0.2522$	0.9999	0.0033	0.0108
20	Pb	220.353	$I=6690228 \times c - 0.0497$	1	0.0019	0.0064
21	Sb	252.852	$I=5099.4045 \times c + 18.5965$	0.9999	0.0008	0.0026
22	Se	196.09	$I=343.1705 \times c + 0.4396$	1	0.0024	0.0079
23	Si	251.611	$I=3517.8819 \times c + 43.6653$	1	0.0014	0.0046
24	Sn	283.999	$I=7506672 \times c - 1.2853$	1	0.0067	0.0222
25	Sr	407.771	$I=558251.3113 \times c + 31.5228$	0.9998	0.0001	0.0007
26	V	309.311	$I=13083.1168 \times c + 3851.0240$	0.9985	0.0006	0.0019
27	Zn	213.856	$I=10542.1553 \times c + 34.0150$	0.9992	0.0001	0.0004

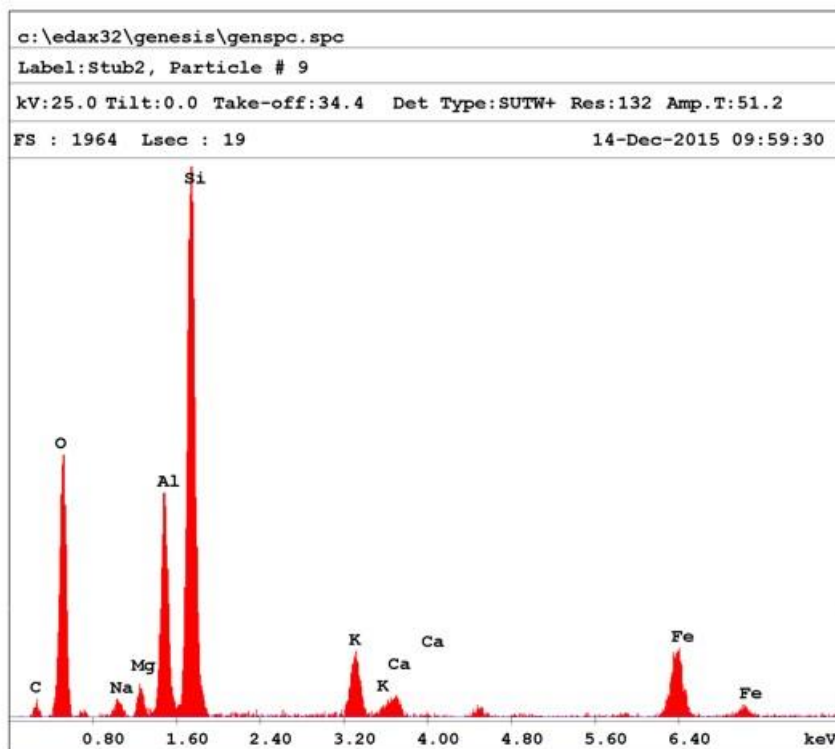
Prilog 6. EDS spektar uzorka sa lokaliteta selo Cerje



Prilog 7. EDS spektar uzorka sa lokaliteta selo Ribnica



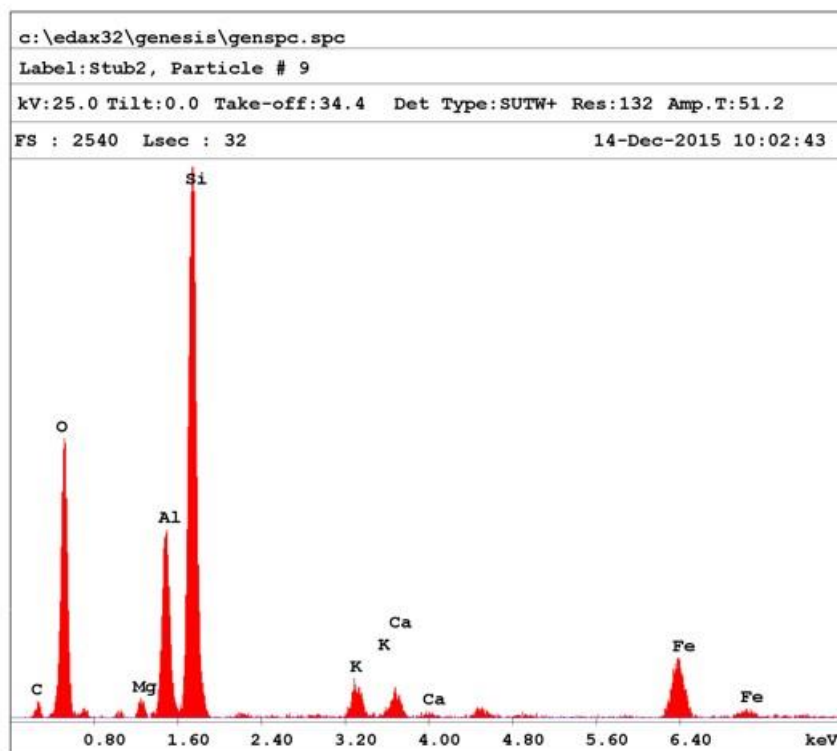
Prilog 8. EDS spektar uzorka sa lokaliteta selo Prosek



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	8.90	15.41	0.0124	1.0480	0.1325	1.0004
O K	36.95	48.00	0.0899	1.0320	0.2355	1.0007
NaK	1.54	1.39	0.0044	0.9678	0.2919	1.0044
MgK	1.73	1.48	0.0071	0.9928	0.4107	1.0083
AlK	9.99	7.69	0.0524	0.9642	0.5384	1.0106
SiK	27.35	20.24	0.1533	0.9928	0.5639	1.0009
K K	3.65	1.94	0.0289	0.9414	0.8360	1.0049
CaK	1.21	0.63	0.0101	0.9649	0.8647	1.0049
FeK	8.67	3.23	0.0765	0.8850	0.9962	1.0000
Total	100.00	100.00				

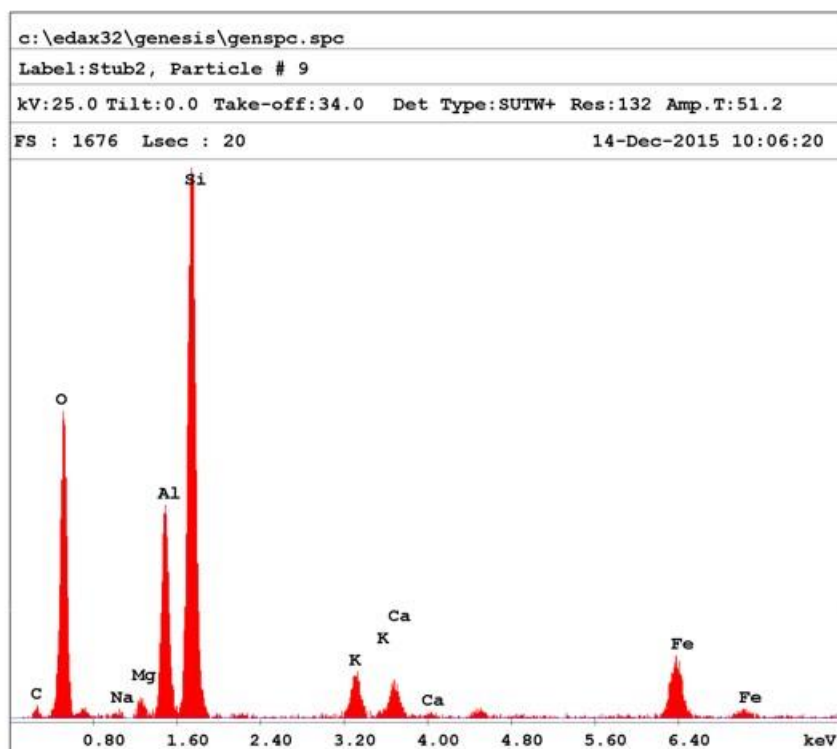
Prilog 9. EDS spektar uzorka sa lokaliteta selo Donje Vlase



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	10.52	17.62	0.0149	1.0439	0.1358	1.0004
O K	39.84	50.07	0.0986	1.0279	0.2406	1.0006
MgK	1.08	0.89	0.0045	0.9889	0.4215	1.0084
AlK	8.99	6.70	0.0487	0.9604	0.5584	1.0112
SiK	27.93	19.99	0.1630	0.9890	0.5897	1.0008
K K	2.16	1.11	0.0171	0.9373	0.8425	1.0054
CaK	1.52	0.76	0.0129	0.9608	0.8797	1.0048
FeK	7.96	2.87	0.0701	0.8813	0.9994	1.0000
Total	100.00	100.00				

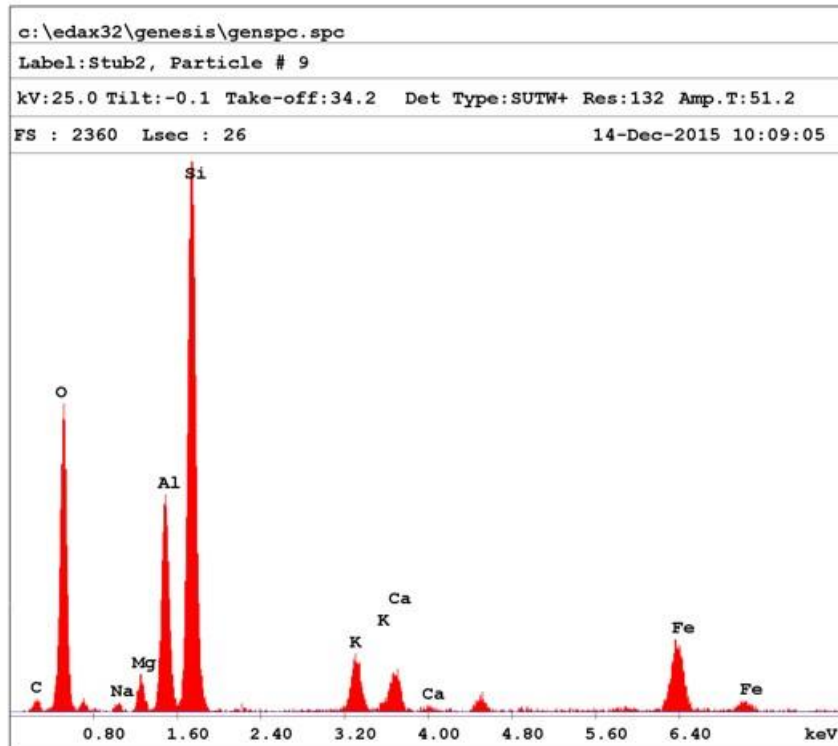
Prilog 10. EDS spektar uzorka sa lokaliteta GO Niška Banja



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	6.81	11.71	0.0094	1.0457	0.1325	1.0005
O K	41.40	53.41	0.1048	1.0297	0.2457	1.0006
NaK	0.59	0.53	0.0017	0.9657	0.2874	1.0044
MgK	1.19	1.01	0.0049	0.9906	0.4136	1.0085
AlK	9.79	7.49	0.0522	0.9620	0.5483	1.0111
SiK	28.09	20.64	0.1596	0.9907	0.5730	1.0009
K K	2.68	1.42	0.0212	0.9391	0.8357	1.0058
CaK	2.02	1.04	0.0170	0.9627	0.8708	1.0043
FeK	7.43	2.75	0.0654	0.8829	0.9965	1.0000
Total	100.00	100.00				

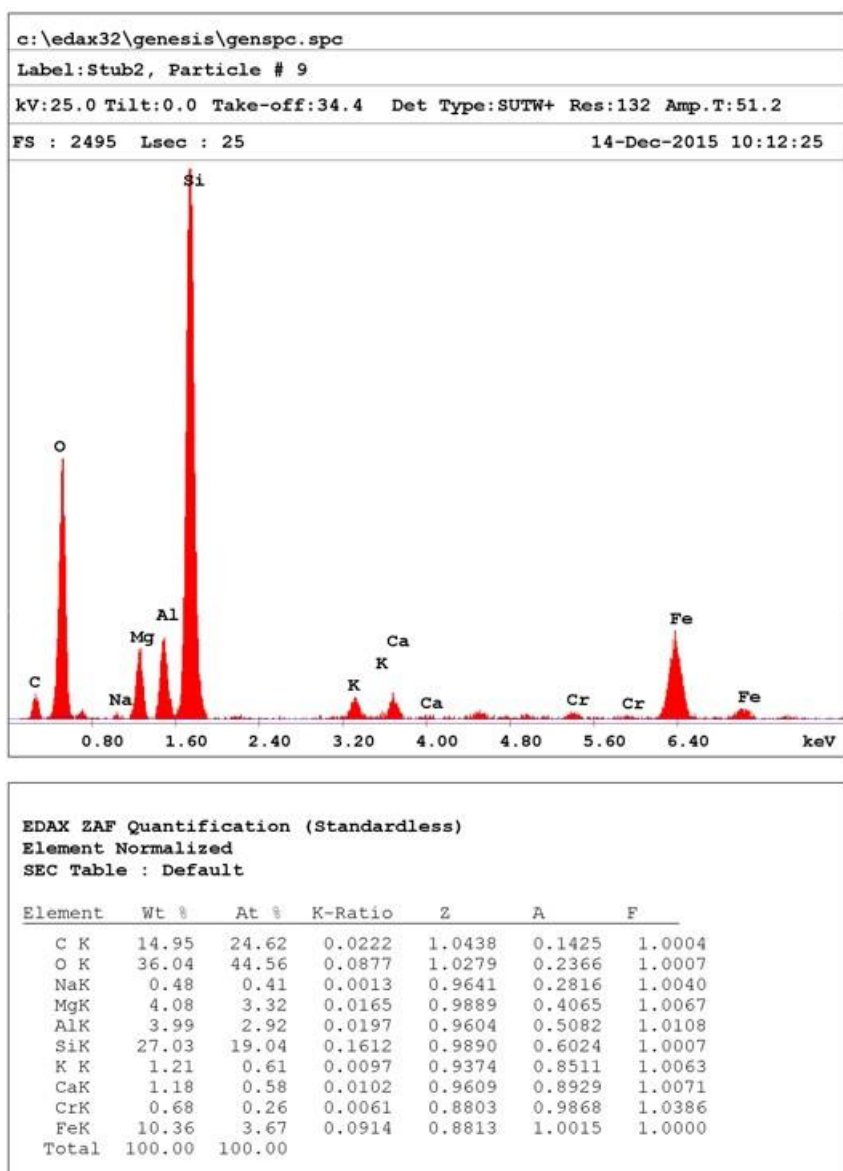
Prilog 11. EDS spektar uzorka sa lokaliteta selo Batušinac



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	7.83	13.54	0.0111	1.0472	0.1350	1.0005
O K	39.37	51.11	0.0969	1.0313	0.2386	1.0006
NaK	0.73	0.66	0.0020	0.9672	0.2839	1.0043
MgK	1.85	1.58	0.0075	0.9921	0.4074	1.0080
AlK	9.61	7.40	0.0499	0.9635	0.5336	1.0104
SiK	26.63	19.69	0.1492	0.9921	0.5641	1.0010
K K	3.07	1.63	0.0244	0.9407	0.8393	1.0066
CaK	2.24	1.16	0.0189	0.9643	0.8711	1.0050
FeK	8.67	3.23	0.0764	0.8843	0.9959	1.0000
Total	100.00	100.00				

Prilog 12. EDS spektar uzorka sa lokaliteta Čavlovac



BIOGRAFIJA

Vladimir Dimitrijević rođen je 15.4.1987. godine u Nišu. Osnovu školu završio je sa odličnim (5,00) uspehom u Kruševcu i Nišu. Nakon toga pohađao Hemijsko-tehnološku školu u Kruševcu, koju je završio kao đak generacije, sa opštim uspehom 5,00. U toku srednje škole bio je stipendista Republičkog fonda za razvoj mladih talenata, a svoje interesovanje za prirodne nauke krunisao je uspesima i prvim mestima na takmičenjima iz hemije na republičkom i saveznom nivou.

Na Departmanu za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu, upisao je studije 2006. godine i iste završio 2012. godine sa prosečnom ocenom 8,76 i stekao zvanje diplomirani hemičar. Diplomski rad pod mentorstvom prof. dr Ružice Nikolić, na temu *Sadržaj gvožđa i ostalih biometala u biljnim vrstama koje se u Srbiji tradicionalno primenjuju za lečenje anemije* odbranio sa najvišom ocenom.

Na matičnom fakultetu 2012. godine upisuje doktorske akademske studije. Od marta 2014. do juna 2020. godine kao istraživač pripravnik a zatim istraživač saradnik bio je zapošljen na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja pod nazivom *Razvoj i karakterizacija novog biosorbenta za prečišćavanje prirodnih i otpadnih voda* pod rukovodstvom prof. dr Aleksandra Bojića gde se upoznao sa tehnikama i metodama laboratorijskog rada prilikom procesa prečišćavanja prirodnih i otpadnih voda zagađenim teškim metalima ali i drugim zagađivačima. Od 2013. godine uključen je u realizaciju laboratorijskih i teorijskih vežbi na Katedri za opštu i neorgansku hemiju na sledećim predmetima: Opšta hemija, Osnovi neorganske hemije, Neorganske sirovine, Neorganske sirovine i materijali, Osnovne metode i tehnike karakterizacije neorganskih jedinjenja, Hemija kompleksnih jedinjenja i prelaznih metala, Viši kurs metoda i tehnika karakterizacije neorganskih jedinjenja, Bioneorganska hemija, Neorganska jedinjenja u medicini i farmaciji, Mehanizmi neorganskih reakcija, i Školski ogledi u neorganskoj hemiji na Departmanu za hemiju, kao i na predmetu Opšta i neorganska hemija na Departmanu za biologiju i ekologiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu.

Položio je sve planom i programom predviđene ispite i objavio više publikacija iz svoje naučne oblasti i to: 1 rad kategorije M21, 1 kategorije M22, 4 kategorije M23, 2 kategorije M52, 2 kategorije M53 i 2 kategorije M54, uz više radova i saopštenja na konferencijama. U periodu od 2020. do 2023. radio kao profesor u osnovnim i srednjim školama i kao stručni saradnik u prodaji u firmama NeoMedika i Labomed iz Niša. 1.10.2024 godine vraća se na

Prirodno-matematički fakultet i zapošljava kao asistent na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu.

Oženjen je i otac dvoje dece.

BIBLIOGRAFIJA

Radovi iz naučnih časopisa:

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu kategorije M21:

- Stanković N. Maja, Krstić S. Nenad, Mitrović Z. Jelena, Najdanović M. Slobodan, Petrović M. Milica, Bojić V. Danijela, **Dimitrijević D. Vladimir**, Bojić Lj. Aleksandar. *Biosorption of copper(II) ions by methyl-sulfonated Lagenaria vulgaris shell: kinetic, thermodynamic and desorption studies*. New Journal of Chemistry, 40, 2126-2134, 2016. DOI:10.1039/C5NJ02408K

Rad u istaknutim međunarodnim časopisima kategorije M22:

- Kostić A. Danijela, Nikolić S. Ružica, Krstić S. Nenad, Nikolić G. Milica, **Dimitrijević D. Vladimir**, Simić Snežana. *Multidisciplinary approach to teaching inorganic chemistry in high school: The example of the topic of metals*. Current Science, 115(2), 268-273, 2018. DOI:10.18520/cs/v115/i2/266-271.

Radovi u međunarodnim časopisima kategorije M23:

- Krstić S. Nenad, Nikolić S. Ružica, **Dimitrijević D. Vladimir**, Đorđević M. Dragan, Stanković N. Maja, Krstić M. Ivan, Nikolić G. Milica. *Lactic acid and M(II) d-metals (Cu, Co, Mn, Cd) mili- and micro- quantities interaction: FTIR and ESI-MS analysis*. Bulgarian Chemical Communications, 50(2), 237-242, 2018.
- **Dimitrijević D. Vladimir**, Stanković N. Maja, Đorđević M. Dragan, Krstić M. Ivan, Nikolić G. Milica, Bojić Lj. Aleksandar, Krstić S. Nenad. *The preliminary adsorption investigation of Urtica dioica L. biomass material as a potential biosorbent for heavy metal ions*. Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia, 64(1), 19-39, 2019. DOI:10.24193/subbchem.2019.1.02
- Krstić S. Nenad, Stanković N. Maja, Đorđević M. Dragan, **Dimitrijević D. Vladimir**, Marinković Miloš, Đorđević G. Miloš, Bojić Lj. Aleksandar. *Characterization of raw and chemically activated natural zeolite as a potential sorbent for heavy metal ions from waste water*, Bulgarian Chemical Communications, 51(3), 394-399, 2019. DOI:10.34049/bcc.51.3.5062

- Krstić S. Nenad, **Dimitrijević D. Vladimir**, Stanković N. Maja, Dulanović T. Dejan, Đorđević G. Miloš, Marinković Miloš, Đorđević M. Dragan. *Zero-valent iron nickel modified natural zeolite material: characterization and environmental aspect of application - first results*. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia*, 66(1), 23-34, 2021. DOI:10.24193/subbchem.2021.01.02

Radovi u istaknutim časopisima nacionalnog značaja kategorije M52:

- **Dimitrijević D. Vladimir**, Krstić S. Nenad, Stanković N. Maja, Arsić Ivana, Nikolić S. Ružica. *Biometal and heavy metal content in the soil-nettle (*Urtica dioica* L.) system from different localities from Serbia*. *Advanced technology*, 5(1), 17-22, 2016. DOI:10.5937/savteh1601017d

- Petrović S. Stefan, Tošić B. Snežana, **Dimitrijević D. Vladimir**, Krstić S. Nenad. *Teški metali i arsen u biljkama*. *Hemijski pregled*, 61(4), 89-98, 2020.

Radovi u nacionalnim časopisima kategorije M53:

- Đorđević M. Dragan, Stanković N. Maja, Krstić S. Nenad, **Dimitrijević D. Vladimir**, Anastasijević Nemanja, Đorđević G. Miloš, Nikolić G. Milica. *Geochemical analysis of Kostolac power plant fly ash: working and living environment influence aspect*. *Safety Engineering*, 8(1), 15-20, 2018. DOI: 10.7562/SE2018.8.01.03
- Stanković N. Maja, **Dimitrijević D. Vladimir**, Đorđević M. Dragan, Bojić Lj. Aleksandar. *Sulfonated *Lagenaria vulgaris* shell as a potent biosorbent for copper at low pHs*. *Chemia Naissensis*, 5(1), 47-59, 2022. DOI: 10.46793/ChemN5.1.47S

Radovi u domaćim naučnim časopisima koji se prvi put kategorizuju M54:

- Nikolić D. Nikola, Đorđević M. Dragan, Stanković N. Maja, Krstić S. Nenad, Nikolić G. Milica, **Dimitrijević D. Vladimir**. *Chair of general and inorganic chemistry*. *Chemia Naissensis*, 1(1), 64-71, 2018. DOI: 10.46793/ChemN1.1.064N
- Blagojević V. Marina, Kostić A. Danijela, Stanković N. Maja, Đorđević M. Dragan, **Dimitrijević D. Vladimir**, Nikolić G. Milica, Krstić S. Nenad. *Android applications as an additional tool in inorganic chemistry teaching: A short-review*. *Chemia Naissensis*, 3(1), 1-27, 2020. DOI: 10.46793/ChemN3.1.001B

Saopštenja sa naučnih skupova:

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celosti M33:

- Nikolić S. Ružica, Krstić S. Nenad, **Dimitrijević D. Vladimir**, Arsić A. Ivana, Kaličanin M. Biljana. *Microelements in plants that are traditionally used for the treatment of anemia in the wider region of the Balkan peninsula*. III International Congress “Engineering, environment and materials in processing industry”, Jahorina, 04-06 March, 2013. Faculty of Technology Zvornik, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina. p. 215-218.
- **Dimitrijević D. Vladimir**, Krstić S. Nenad, Nikolić S. Ružica, Bojić Lj. Aleksandar, Mitrović Z. Jelena. *Biomass *Urtica dioica* L.-material as a potential biosorbent for heavy metal ions*. IV International Congress “Engineering, environment and materials in processing industry”, Jahorina, 04-06 March, 2015. Faculty of Technology Zvornik, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina. p. 849-854.
- Stanković N. Maja, **Dimitrijević D. Vladimir**, Tošić B. Snežana, Cvetković Marija, Nikolić S. Ružica, Đorđević M. Dragan. *Chemical characterization of electrode waste remaining after hot dip galvanization*. IV International Congress “Engineering, environment and materials in processing industry”, Jahorina, 04-06 March, 2015. Faculty of Technology Zvornik, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina. p. 587-590.
- **Dimitrijević D. Vladimir**, Krstić S. Nenad, Stanković N. Maja, Nikolić S. Ružica, Đorđević M. Dragan, Bojić Lj. Aleksandar. *The preliminary biosorption investigation of copper ion by *Urtica dioica* L. biomass material*. 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 26-30 September, 2016. Society of Physical Chemists of Serbia, Srbija. p. 719-722. <https://www.socphyschemserb.org/en/events/physical-chemistry-2016/>
- Stanković N. Maja, Krstić S. Nenad, **Dimitrijević D. Vladimir**, Nikolić S. Ružica, Bojić Lj. Aleksandar. *Adsorption of copper into sulfonated *Lagenaria vulgaris* shell – preliminary study*. 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 26-30 September, 2016. Society of Physical Chemists of Serbia, Srbija. p. 715-718. <https://www.socphyschemserb.org/en/events/physical-chemistry-2016/>
- Krstić S. Nenad, Stanković N. Maja, Đorđević M. Dragan, **Dimitrijević D. Vladimir**, Milivojević Marija, Krstić Dejan, Bojić Lj. Aleksandar. *Activated natural zeolite as a potential sorbent for copper(II) ion from waste waters – preliminary study*. The 18th Conference of the Series Man and Working Environment, Niš, 06-07 December, 2018.

University of Niš, Faculty of Occupational Safety, Serbia. p. 101 – 103.

[https://www.znrfak.ni.ac.rs/SERBIAN/009-NAUKA/IZDAVASTVO-](https://www.znrfak.ni.ac.rs/SERBIAN/009-NAUKA/IZDAVASTVO-ZBORNICI/CIRS%202018%20-%20PROCEEDINGS.pdf)

[ZBORNICI/CIRS%202018%20-%20PROCEEDINGS.pdf](https://www.znrfak.ni.ac.rs/SERBIAN/009-NAUKA/IZDAVASTVO-ZBORNICI/CIRS%202018%20-%20PROCEEDINGS.pdf)

- Krstić S. Nenad, **Dimitrijević D. Vladimir**, Stanković N. Maja, Nikolić G. Milica, Đorđević M. Dragan, Bojić Lj. Aleksandar. *Removing toxic cadmium(II)-ion from wastewater with zero-valent iron nickel modified natural zeolite material: preliminary study*. 7th International Congress “Engineering, Environment and Materials in Process Industry”, Jahorina, 17-19 March, 2021. Faculty of Technology Zvornik, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina. p. 365-369.

<https://drive.google.com/file/d/13oCia1JHbXuSwxd-QXOpFiW07gU79Pyh/view>

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu M34:

- Nikolić Ružica, Krstić Nenad, **Dimitrijević Vladimir**, Arsić Ivana, Jovanović Mirković Jasmina, Nikolić Milica. *Essential biometals (Fe, Zn, Mg, Mn, K) in the tea mixtures for the treatment of nutritional anemia in the Balkan peninsula (Serbia)*. 5th International BBBB Conference, Atina, 26-28 September, 2013. Book of Abstracts, PP007.

https://eprints.ugd.edu.mk/13269/1/Book_of_Abstracts_5th_BBBB_Congress_Atina_2013.pdf

- Nikolić Ružica, Krstić Nenad, **Dimitrijević Vladimir**, Arsić Ivana, Nikolić Goran. *Uporedno određivanje toksičnih metala u biljnoj vrsti Thymus serpyllum sa različitih staništa u okolini Niša (Comparative determination of toxic metals in plant species Thymus serpyllum at different locations in the vicinity of Niš)*. 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem 2013, Vršac, 21-24 May, 2013. The Serbian chemical society, Belgrade, Serbia. p. 336-337. <https://docplayer.net/47267112-Hemija-i-zastita-zivotne-sredine-envirochem-2013.html>

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini M63:

- **Dimitrijević Vladimir**, Anđelković Tatjana, Krstić Nenad, Zrnzević Ivana. *Mogućnosti primene fitoremedijacije zemljišta zagađenog teškim metalima*. Prvi naučni skup sa međunarodnim učešćem "Nastava i nauka u vremenu i prostoru", Leosavić, 06-07. Mart, 2015. Učiteljski fakultet u Prizrenu – Leosavić. p. 1115-1131. <https://uf-pz.net/wp-content/uploads/2014/10/Zbornik-radova-NASTAVA-I-NAUKA-U-VREMENU-I-PROSTORU.pdf>

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu M64:

- **Dimitrijević D. Vladimir**, Nikolić S. Ružica, Zlatković K. Bojan, Pavlović N. Aleksandra. *Correlation of content of biometals (Fe, K, Ca, Zn) in plant species of Stinging nettle (Urtica dioica L.) from soil from sites in the surrounding of Niš*. 51st Meeting of the Serbian Chemical Society, Niš, 05-07 June, 2014. Serbian Chemical Society, Serbia. p. 45. https://www.shd.org.rs/wp-content/uploads/2023/11/SHD_51_Knjiga-izvoda.pdf
- Zrnzević Ivana, Zlatanović Ivana, **Dimitrijević Vladimir**, Stojanović Gordana. *Biološka aktivnost sekundarnih metabolita lišaja*. Prvi naučni skup sa međunarodnim učešćem "Nastava i nauka u vremenu i prostoru", Leposavić, 06-07. Mart, 2015. Učiteljski fakultet u Prizrenu – Leposavić. p. 95.

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

Дистрибуција биометала у систему земљиште-биљка на моделу *Urtica dioica* L. и њена употреба као потенцијалног биосорбента

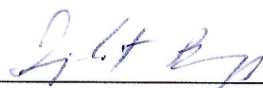
која је одбрањена на Природно-математичком факултету у Нишу, Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао/ла на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио/ла ауторска права, нити злоупотребио/ла интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 13.03.2026.

Потпис аутора дисертације:


Др Владимир Д. Димитријевић

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНОГ И ЕЛЕКТРОНСКОГ ОБЛИКА
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

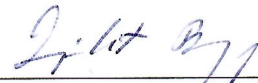
Наслов дисертације:

**Дистрибуција биометала у систему земљиште-биљка на моделу *Urtica dioica* L. и
њена употреба као потенцијалног биосорбента**

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предао/ла за уношење у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, истоветан штампаном облику.

У Нишу, 13.03.2026.

Потпис аутора дисертације:



Др Владимир Д. Димитријевић

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

Дистрибуција биометала у систему земљиште-биљка на моделу *Urtica dioica* L. и њена употреба као потенцијалног биосорбента

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)

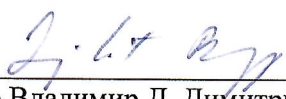
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

У Нишу, 13.03.2026.

Потпис аутора дисертације:


Др Владимир Д. Димитријевић