

Kontrola polutanata u zraku uporabom epifitskog lišaja *Hypogymnia physodes* u Sarajevu, Bosna i Hercegovina

KUI – 5/2010
Prispjelo 15. lipnja 2009.
Prihvaćeno 18. siječnja 2010.

J. Huremović,^{*a} M. Horvat,^b M. Veber^c i M. Memić^a

^a Sveučilište u Sarajevu, Prirodno-matematički fakultet, Odsjek za kemiju, Zmaja od Bosne 33–35, 71000 Sarajevo, Bosna i Hercegovina

^b Institut Jožef Štefan, Odsek za znanosti o okolju, Jamova 39, 1001 Ljubljana, Slovenija

^c Fakultet za kemiju in tehnologijo, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 6, 1001 Ljubljana, Slovenija

Lišaji se već dugo vremena smatraju jednim od najkorisnijih bioindikatora onečišćenja zraka. Epifitski lišaj *Hypogymnia physodes* upotrijebljen je za kontrolu onečišćenja zraka u području grada Sarajeva. Tehnika spektrometrija masa s indukcijskom spregnutom plazmom (ICP-MS) primijenjena je za određivanje 14 elemenata (Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr i Zn) u lišajima uzetih s pet lokaliteta u gradu Sarajevu. Dobiveni rezultati su uspoređeni s literaturnim podacima iz sjeverozapadnih zemalja Europe i Slovenije. Rezultati pokazuju da su maseni udjeli Cr, Pb i Zn u našim uzorcima zamjetno povišeni u usporedbi s literaturnim podacima za udjele tih elemenata u uzorcima lišaja u sjeverozapadnim zemljama Europe.

ključne riječi: *Lišaji, onečišćenje, zrak, grad Sarajevo*

Uvod

Lišaji se već dugo vremena smatraju jednim od najkorisnijih bioindikatora onečišćenja zraka. Kao takvi, široko su upotrebljavani u procjeni masenih udjela elemenata u tragovima u zraku. Prednost uporabe lišaja u odnosu na konvencionalne tehnike uzorkovanja zraka jest u tome da su lišaji višegodišnje biljke i mogu se naći u većini kopnenih staništa.¹

Sposobnost lišaja da akumuliraju elemente u uskoj svezi s atmosferskim razinama elemenata dovela je do njihove široke primjene kao praktičnih bioindikatora anorganskog onečišćenja zraka.²

Shvaćanje kako promjene atmosferskih uvjeta utječu na bioraznolikost bitno je za održivost, opći interes i zdravlje okoliša. Klima utječe na depoziciju i tok polutanata, fiziologiju i osjetljivost lišaja i drugih organizama na onečišćenje. Suhi lišaji toleriraju i održavaju se na ekstremnim uvjetima vanjskog okruženja.^{3,4}

Količina akumuliranih elemenata u lišajima ovisi o morfološkim i strukturnim svojstvima lišaja,⁵ kao i ekofiziološkim svojstvima.^{2,6} *Bergamaschi i sur.*⁷ (2007.) sugeriraju da odabir vrste biomonitora treba biti temeljen i na svojstvima akumulacije i na svrsi istraživanja.

Poznato je da se metalni kationi u lišajima vezuju na ekstra-stanična izmjenjiva anionska mjesta locirana na staničnoj stijenci i stijenci membrane plazme.⁷ Budući da su elementi, vezani na stanični zid lako izmjenjivi, ekstra-stanične količine i omjeri odražavaju novije stanje u okolišu. Međutim, ako se elementi u zraku javljaju u netopljivoj čestičnoj tvari, ne mogu biti "ugrađeni" unutar lišaja i vezani na staničnu

stijenkicu, nego se akumuliraju na *thallus* u skladu s dostupnošću čestica u okolišu i vremenu izloženosti.^{7,8}

Na području grada Sarajeva do sada nisu napravljene detaljne analize onečišćenog zraka toksičnim metalima i drugim elementima. Dosadašnje analize stanja zraka u Sarajevu bile su temeljene na određivanju udjela: SO₂, SO₂, NO_x, CO₂, CO, O₃, u dimu, PM 10. To nas je motiviralo (osobito nakon rata 1992.–1995.) da izradimo multielementnu analizu epifitskog lišaja *Hypogymnia physodes*.

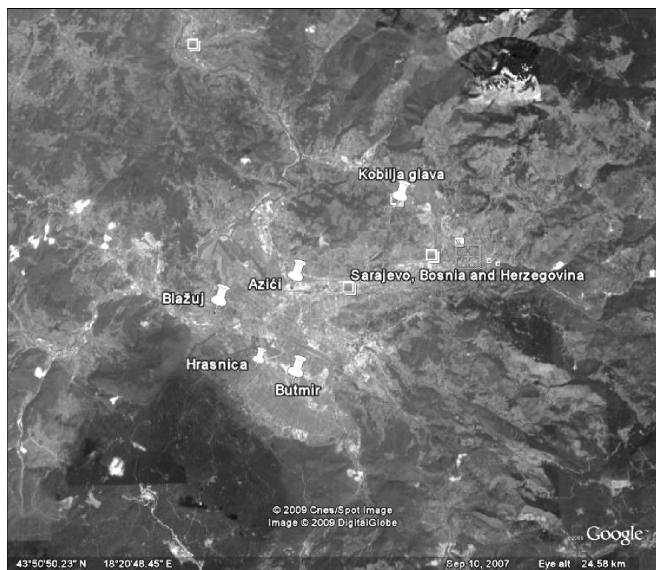
Sarajevo se u poslijeratnom razdoblju suočava s mnogobrojnim društvenim, ekonomskim i drugim problemima, među kojima se jedan od ključnih ističe problem zaštite okoliša.

Kao izrazite onečišćivače okoliša grada Sarajeva treba spomenuti metale koji potječu iz metalne industrije: krom, cink i kadmij. Zatim, prisutnost olova kao posljedica prometnog onečišćenja i ratnih djelovanja te prisutnost žive, također zbog ratnih djelovanja.

Eksperimentalni dio

Uzorkovanje

Uzorcima lišaja *Hypogymnia physodes* sakupljeni su s pet lokaliteta u gradu Sarajevu: Hrasnica, Butmir, Kobilja glava, Azići i Blažuj (slika 1.). Lišaji su skidani plastičnim nožem sa stabala voćki i pohranjivani u papirne vrećice. Stabla s kojih su skidani lišaji svakako su trebala udovoljiti drugim zahtjevima nužnim za razvitak lišaja: najmanje 20 godina starosti (u prosjeku 30–40 godina) i da su pod sličnim uvjetima osunčanosti. Vrijeme uzorkovanja je rujan 2000.



Slika 1 – Satelitski snimak grada Sarajeva s naznačenim lokalitetima uzorkovanja

Fig. 1 – Satellite footage of the City of Sarajevo with marked sampling locations

Priprema uzoraka lišaja

Za uklanjanje komadića drveta koji zaostaju na lišaju pri skidanju s kore stabla upotrijebljena je plastična pinceta i polietilenske rukavice. Prije čišćenja lišaji su nakvašeni vodom kvalitete Milli-Q, da se spriječi drobljenje prilikom čišćenja. Uzorci lišaja nisu prani vodom da bi se izbjeglo gubljenje čestične tvari uhvaćene na površini lišaja. Dokazano je da pranje može nepredvidivo preinačiti elementni sastav lišaja.⁷

Očišćeni uzorci su zatim liofilizirani u liofilizatoru (ALPHA 1–4, CHRIST, Njemačka) jedan dan na temperaturi od -53°C i tlaku 0,3 mbar. Liofilizirani uzorci su prelijevani tekućim dušikom da bi postali kruti. Zatim su zdrobljeni (usitnjeni) i samljeveni u kugličnom mlinu (MIKROMLIN, PULVERISSETTE-7, Fritsch, Njemačka). Mljevenje je provedeno samo sedam minuta da bi se spriječilo hlapljenje žive zbog zagrijavanja.

Određivanje elemenata u tragovima (spektrometrija masa s indukcijskom spregnutom plazmom – ICP-MS)

Analize lišaja izrađene su na Fakultetu za kemiju in tehnologiju u Ljubljani, Slovenija.

Odvagane su količine od oko 200 mg uzorka lišaja izravno u digestijske posudice Pyrex s poklopcem. Na suhi uzorak dodano je 4 mL HNO_3 ($w = 65\%$) i ostavljeno da stoji jedan sat s otvorenim poklopcem da bi izašle pare dušikova oksida. Nakon toga posudice su zatvorene i prebačene na grijaću ploču. Smjesa je zagrijavana na 60°C jedan dan. Digest je prebačen u kalibriranu posudu od 50 mL i razrijeđen do određenog obujma vodom kvalitete Milli-Q.

Upotrijebljen je ICP-MS-spektrometar HP 4500 (Agilent, Palo Alto, SAD), opremljen raspršivačem Babington, koji se rabi za unošenje otopine visoke ionske jakosti i Peltierovom rashladnom komorom i ICP-standard, multielementni standard VI, MERCK.

Analitička kontrola kvalitete

Analitička kontrola kvalitete rezultata provjerena je uporabom rutinske analize IAEA standardnog referentnog materijala – elementi u tragovima u algama (okolinska razina) – 392. Razine elemenata bile su u dobroj suglasnosti s certificiranim ili preporučenim vrijednostima, uvažavajući 95 %-tni interval pouzdanosti predložen od strane proizvođača.

Točnost rezultata provjerena je za sljedeće elemente: Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn.

Rezultati i rasprava

Različite bioindikacijske metode temeljene na sastavu epifitske flore primjenjivane su u različitim zemljama^{9,10} još od 50-ih godina prošlog stoljeća, kada su po prvi put epifitski lišaji prepoznati kao korisni biomonitori onečišćenja zraka. *H. physodes* je vrlo uobičajen epifitski lišaj na stablima sa slabo kiselom ili neutralnom korom. U bosansko-hercegovačkim šumama taj je lišaj jedan od najraširenijih vrsta. Prilično su otporni na utjecaj SO_2 , ali vrlo osjetljivi na onečišćenje zraka s NH_3 . Budući da nema kontrolnih uređaja za sustavno mjerenje masenih udjela pojedinih metala u zraku u ovoj regiji, interpretacija naših rezultata biomonitoringa je bitna.

Spektrometrija masa s indukcijskom spregnutom plazmom (ICP-MS) primijenjena je za određivanje 14 elemenata (Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr i Zn) u lišajima uzetim s pet lokaliteta u gradu Sarajevu. Rezultati su u skladu s vrijednostima upotrijebljenog referentnog materijala.

Sumarni rezultati analitičkog određivanja 14 elemenata u lišaju *Hypogymnia physodes* sakupljenih na lokalitetima u Sarajevu 2000. godine dani su u tablici 1.

Za svaki lokalitet uzete su po tri paralelke, a svaka od njih je mjerena tri ili po potrebi više puta zbog utvrđivanja realnije ponovljivosti u mjerenju. U tablici 1. dati su rezultati multielementne analize lišaja.

Dobiveni rezultati uspoređeni su s literaturnim podacima o udjelu pojedinih elemenata u uzorcima lišaja u sjeverozapadnim zemljama Europe¹¹ i Sloveniji.¹²

Udjeli nekih elemenata u našim uzorcima izrazito odstupaju (masno otisnute vrijednosti u tablici 1.). Visoke vrijednosti udjela Cr, Pb i Zn mogu ukazati na različite izvore onečišćenja zraka na lokalitetima uzorkovanja.

Srednja vrijednost udjela kroma u uzorcima lišaja *Hypogymnia physodes* sakupljenim na području Hrasnice iznosi $w = 10,4 \mu\text{g g}^{-1}$, dok je vrijednost medijane udjela u uzorcima sakupljenim u sjeverozapadnim područjima Europe $w = 1,6 \mu\text{g g}^{-1}$.¹¹ Udjeli cinka u uzorcima lišaja znatno su viši na gotovo svim analiziranim lokalitetima Sarajeva, a u Hrasnici gotovo devet puta. Među elementima čiji je udjel znatno viši je i olovo. Kako je vidljivo iz tablice 1., udjeli olova u uzorcima lišaja iz Sarajeva kreću se od $w = 18,1$ do $38,8 \mu\text{g g}^{-1}$, a u sjeverozapadnim teritorijima Europe medijana udjel olova u lišajima iznosi $w = 0,08 \mu\text{g g}^{-1}$.¹¹

U Hrasnici je bila smještena industrija motora "Famos" do samog početka rata u Bosni i Hercegovini (1992.). Tvornica

T a b l i c a 1 – Maseni udjeli elemenata u tragovima (\pm nesigurnost), izmjerene metodom ICP-MS, u lišajevima *Hypogymnia physodes* sakupljenim na različitim lokalitetima grada Sarajeva

T a b l e 1 – Trace element mass fractions (\pm uncertainty) for lichen *Hypogymnia physodes* samples collected at different locations in Sarajevo

Element	Uzorak Sample				
	Hrasnica	Azići	Kobilja glava	Blažuj	Butmir
	maseni udjel, $w/\mu\text{g g}^{-1}$ mass fraction, $w/\mu\text{g g}^{-1}$				
Al	901 \pm 37	1382 \pm 57	999 \pm 41	725 \pm 30	676 \pm 24
Ba	19,4 \pm 0,8	27,2 \pm 1,2	21,5 \pm 0,9	32,2 \pm 1,3	18,4 \pm 0,8
Co	0,68 \pm 0,03	0,65 \pm 0,03	0,88 \pm 0,04	0,21 \pm 0,01	0,33 \pm 0,01
Cr	10,4\pm0,4	4,48\pm0,1	3,98\pm0,15	3,73\pm0,15	1,95 \pm 0,06
Cu	11,9 \pm 0,5	15,1 \pm 0,6	16,0 \pm 0,6	10,5 \pm 0,4	11,4 \pm 0,5
Fe	1129 \pm 46	1931 \pm 78	1607 \pm 64	1134 \pm 47	1366 \pm 55
Hg	0,00013 \pm 0,00001	0,00012 \pm 0,00001	0,00014 \pm 0,00001	0,00013 \pm 0,00001	0,00022 \pm 0,00001
Mn	35,0 \pm 1,4	42,6 \pm 1,7	38,7 \pm 1,5	36,9 \pm 1,4	40,1 \pm 1,7
Mo	0,73 \pm 0,03	0,52 \pm 0,02	0,44 \pm 0,02	0,47 \pm 0,02	0,54 \pm 0,03
Ni	1,98 \pm 0,1	3,19 \pm 0,15	3,16 \pm 0,14	4,20 \pm 0,15	3,40 \pm 0,16
Pb	18,1\pm0,7	32,9\pm1,3	35,4\pm1,5	38,8\pm1,5	44,4\pm1,7
Rb	12,9 \pm 0,4	4,23 \pm 0,2	5,83 \pm 0,2	13,9 \pm 0,5	6,35 \pm 0,3
Sr	5,58 \pm 0,2	11,5 \pm 0,4	20,5 \pm 0,8	14,0 \pm 0,4	7,59 \pm 0,3
Zn	208\pm8,5	97,5\pm3,4	117\pm4,0	108\pm3,7	62,1\pm2,2

se nalazila oko 2 km sjeverno od mjesta uzorkovanja. Program tvornice je uključivao mehaničku, termičku i površinsku obradu metala.

Lokalitet Butmir je vrlo blizu lokaliteta Hrasnica. Na lokalitetu Blažuj je tijekom rata bila smještena teška artiljerija, dok su lokaliteti Azići i Kobilja glava bili mjesta prve linije bojišnice.

Indikativno je, svakako, da su povišeni udjeli Cr i Zn, koji se najčešće industrijom unose u okoliš. Povećana prisutnost olova može se protumačiti posljedicom ratnih djelovanja i uporabom olovnih benzina. Naime, tijekom rata u Bosni i Hercegovini kao inicijalni eksploziv upotrebljavan je Pb-azid.

Udjeli ta tri elementa u uzorcima lišaja u Sloveniji¹² iznose:

$$w(\text{Cr}) = 2,33\text{--}21,8 \mu\text{g g}^{-1} \quad \text{srednja vrijednost: } \bar{w} = 5,78 \mu\text{g g}^{-1}$$

$$w(\text{Zn}) = 47,3\text{--}151 \mu\text{g g}^{-1} \quad \text{srednja vrijednost: } \bar{w} = 90,2 \mu\text{g g}^{-1}$$

$$w(\text{Pb}) = 12\text{--}264 \mu\text{g g}^{-1} \quad \text{srednja vrijednost: } \bar{w} = 27,8 \mu\text{g g}^{-1}$$

U usporedbi s podacima u Sloveniji samo u slučaju cinka povišeni su udjeli i to na lokaciji Hrasnice (nešto više od dva puta).

Budući da je tijekom rata u Bosni i Hercegovini upotrebljavan Hg-fulminat kao inicijalni eksploziv, očekivalo se da će se to reflektirati i na udjel žive u uzorcima lišaja.

Međutim, dobiveni rezultati za živu prilično su ujednačeni i variraju od $w = 0,12$ do $0,22 \text{ ng g}^{-1}$. Nažalost, kao što je već rečeno, na području grada Sarajeva do sada nisu rađene ovakve niti slične analize zraka, pa se nije mogla napraviti usporedba sa stanjem iz ranijih godina.

Zaključci

Izrađena je multielementna analiza epifitskog lišaja *Hypogymnia phisodes* tehnikom ICP-MS. U usporedbi s literaturnim podacima o udjelu pojedinih elemenata u uzorcima lišaja u sjeverozapadnim zemalja Europe udjeli nekih elemenata u našim uzorcima znatno odskaču. Visoke vrijednosti udjela Cr, Pb i Zn mogu ukazati na različite izvore onečišćenja zraka na lokalitetima uzorkovanja. Indikativno je, svakako, da su povišeni udjeli Cr i Zn, koji se najčešće industrijom unose u okoliš. Povećana prisutnost olova može se protumačiti posljedicom ratnih djelovanja i uporabom olovnih benzina u motornim vozilima.

Dobiveni rezultati za živu prilično su ujednačeni i variraju od $w = 0,12$ do $0,22 \text{ ng g}^{-1}$.

U usporedbi s podacima za Sloveniju udjeli su povišeni samo u slučaju cinka i to na lokalitetu Hrasnice (nešto više od dva puta).

ZAHVALA

Zahvaljujemo osoblju Fakulteta za kemiju in tehnologiju, Univerza v Ljubljani, zatim osoblju Odjela za okolje, Instituta Jožef Štefan u Ljubljani, na kolegijalnoj pomoći. Također zahvaljujemo recenzentima na sugestijama i vrlo vrijednim komentarima.

Popis kratica i simbola

List of abbreviations and symbols

- ICP-MS – spektrometrija masa s indukcijskom spregnutom plazmom
– inductively coupled plasma mass spectroscopy
- IAEA – Međunarodna agencija za atomsku energiju
– International Atomic Energy Agency
- PM – čestična tvar
– particulate matter
- w – maseni udjel, $\mu\text{g g}^{-1}$
– mass fraction, $\mu\text{g g}^{-1}$

Literatura:

References:

1. A. Fuga, M. Saiki, M. P. Marcelli, P. H. N. Saldiva, Atmospheric pollutants monitoring by analysis of epiphytic lichens, *Environ. Pollut.* **151** (2008) 334–340.
2. R. M. Godinho, T. G. Verburg, M. C. Freitas, H. Th. Wolterbeek, Accumulation of trace elements in the peripheral and central parts of two species of epiphytic lichens transplanted to a polluted site in Portugal, *Environ. Pollut.* **157** (2009) 102–109.

3. L. G. Sancho, R. de la Torre, G. Horneck, C. Ascaso, A. de los Rios, A. Pintado, J. Wierzchos, M. Schuster, Lichens survive in space: results from the 2005 LICHENS experiment, *Astrobiology* **7** (2007) 443–454.
4. O. W. Purvis, W. Dubbin, P. D. J. Chimonides, G. C. Jones, H. Read, The multi-element content of the lichen *Parmelia sulcata*, soil, and oak bark in relation to acidification and climate, *Sci. Total. Environ.* **390** (2008) 558–568.
5. L. A. Di Lella, L. Frati, S. Loppi, G. Protano, F. Riccobono, Lichens as biomonitors of uranium and other trace elements in an area of Kosovo heavily shelled with depleted uranium rounds, *Atmos. Environ.* **37** (2003) 5445–5449.
6. P. L. Nimis, S. Andreussi, E. Pittao, The performance of two lichen species as bioaccumulators of trace metals, *Sci. Total. Environ.* **275** (2001) 43–51.
7. L. Bergamaschi, E. Rizzio, G. Giaveri, S. Loppi, M. Gallorini, Comparison between the accumulation capacity of four lichen species transplanted to a urban site, *Environ. Pollut.* **148** (2007) 468–476.
8. D. H. Brown, The location of mineral elements in lichens: implications for metabolism, *Bibl. Lichenol.* **25** (1987) 361–375.
9. V. Wirth, Phytosociological approaches to Air Pollution Monitoring with Lichens, u T. H. Nash III and V. Wirth (ur.), *Lichens, Bryophytes and Air Quality*. *Bibl. Lichenol.* Vol. **30**. J. Cramer in der Gebr., Borntraeger Verlagsbuchhandlg, Berlin–Stuttgart **1988**. p. p. 91–107.
10. Z. Jeran, T. Mrak, R. Jačimovic, F. Bati, D. Kastelec, R. Mavsar, P. Simon, Epiphytic lichens as biomonitors of atmospheric pollution in Slovenian forests, *Environ. Pollut.* **146** (2007) 324–331.
11. C. Reimann, P. Caritat, *Chemical Elements in the Environment*, Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist, Springer & Verlag, Berlin 1998.
12. Z. Jeran, *Epifitski lišaji – biološki indikatorji onesnaženosti zraka s kovinami in radionuklidi*, DOKTORSKA DISERTACIJA, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani 1995. p. p. 64.

SUMMARY

Atmospheric pollutants monitoring by analysis of epiphytic lichen *Hypogymnia physodes* in Sarajevo, Bosnia and Herzegovina

J. Huremović,^a M. Horvat,^b M. Veber^c, and M. Memic^a

The ability of lichens to accumulate levels of elements in excess of physiological requirements in close correlation with atmospheric elemental levels has led to their wide-scale application as practical biomonitors of inorganic atmospheric contamination. The advantages of using lichens over conventional air sampling techniques are that lichens are perennial and can be found in most terrestrial habitats. The epiphytic lichen *Hypogymnia physodes* was used to monitor atmospheric pollution in the Sarajevo city region, Bosnia and Herzegovina. *H. physodes* is a very common epiphytic lichen on trees with a slightly acidic or neutral bark. An inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) has been used for the determination of 14 elements (Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr and Zn) in lichen samples from five locations in the Sarajevo area. Achieved results have been compared with literary data from northwestern countries of Europe and Slovenia.

A detailed analysis of air pollution with toxic metals and other elements has not yet been made in the area of Sarajevo. So far, analyses of the air quality in Sarajevo have been based on determining the fraction of: SO₂, NO_x, CO₂, CO, O₃, smoke, PM 10. This motivated us (especially after the war 1992–1995) to conduct multi-elemental analyses of epiphytic lichen *Hypogymnia physodes*.

The results show that the mass fraction of Cr, Pb and Zn in our samples significantly differ from data on the fraction of these elements in samples of lichen in Northwestern European countries.

^a University of Sarajevo, Faculty of Science,
Department of Chemistry, Zmaja od Bosne 33-35,
71000 Sarajevo, Bosnia and Herzegovina

^b Jožef Štefan Institute, Department
of Environmental Science,
Jamova 39, 1001 Ljubljana, Slovenia

^c Faculty of Chemistry and Chemical Technology,
University of Ljubljana, Slovenia

Received June 15, 2009
Accepted January 18, 2010