# Biomonitoring kvalitete zraka pomoću lišajeva

**Hrs, Leo**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:933459

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-28**

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**PRIRODOSLOVNO – MATEMATIČKI FAKULTET**

**BIOLOŠKI ODSJEK**

# BIOMONITORING KVALITETE ZRAKA POMOĆU LIŠAJEVA

# BIOMONITORING OF AIR QUALITY USING LICHENS

Seminarski rad

Leo Hrs

Preddiplomski studij biologije

(Undergraduate Study of Biology)

Mentor: izv. prof. dr. sc. Mirta Tkalec

Zagreb, 2017.

# SADRŽAJ

1.UVOD.....1

1.1. Lišajevi kao bioindikatorski organizmi.....1

2. LIŠAJEVI KAO BIOINDIKATORI ODREĐENIH ZAGAĐENJA U ZRAKU.....3

2.1. Dušikovi spojevi.....3

2.2. Sumporni spojevi.....5

2.3. Ozon.....7

2.4. Teški metali.....8

2.5. Postojane organske onečišćujuće tvari (persistent organic pollutants, POPs).....9

3. SAŽETAK.....11

4. SUMMARY.....11

5.LITERATURA.....13

# 1. UVOD

Zagađenje zraka je veliki problem u svijetu u mnogim urbanim, industrijskim i gusto naseljenim područjima. Razne ljudske aktivnosti, uključujući promet i industriju, stvaraju štetne tvari koje odlaze u atmosferu. Kako bi zaštitili živi svijet od opasnosti u okolišu, potrebno je bolje razumjeti reakcije organizama na uvijete u okolišu.

Lišajevi se pojavljuju na raznim supstratima, uključujući živa stabla, drvo, kamenje, stijene, zemlju pa i oklope kornjača te nastanjuj područja od ledenih predjela Himalaye do pustinja (Maphangwa i sur., 2012). Takve činjenice otvaraju mogućnosti za biomonitoring zagađenja pomoću lišajeva na raznovrsnim lokalitetima. Biomonitoring se zasniva na pretpostavci da promjene u okolišu utječu na žive organizme te da se ti utjecaji mogu djelotvorno iskoristiti kao upozoravajući znakovi za otkrivanje promjena u okolišu. (Garty, 2001). Mnoga nedavna istraživanja kvalitete zraka uključuju organizme kao što su lišajevi i mahovine (Conti i Cecchetti, 2001; Augusto i sur 2013).

Lišajevi su mutualistička zajednica gljive (mikobionta) i alge i/ili cijanobakterije (fotobionta). Gljive koje tvore lišajeve su većinskim dijelom iz reda Ascomycota, a samo mali udio iz reda Basidiomycota. Simbiotska veza je bazirana na recipročnom odnosu, gdje postoji prijenos ugljikohidrata od fotobionta prema heterotrofnom mikobiontu i recipročan transport vode i drugih tekućih tvari od mikobionta do fotobionta. U ovoj vezi fotobiont biva zaštićen unutar hifa mikobionta. Stoga lišajevi mogu rasti pri raznim nepovoljnim uvjetima (vodni stres, jaka solarna radijacija, biljojedi). Neki oblici lišajeva su osjetljiviji od drugih, a općenito možemo reći da je od tri osnovna oblika talusa, grmasti (frutikozni) najosjetljiviji, zatim listasti (foliozni) pa korasti (krustozni).

Razvitak lihenologije tijekom 19.-og stoljeća je donio mnoge nalaze, opise novih vrsta, varijeteta i forma, a također i više informacija o njihovoj fiziologiji i ekologiji. Prije više od 150 godina, Nylander je opazio nestanak određenih lišaja u Luxemburškom parku u Parizu i povezao tu činjenicu s povećanom zagađenosti zraka (Nylander, 1866).

## 1.1. Lišajevi kao bioindikatorski organizmi

Bioindikator je organizam ili skupina organizama koja omogućuje praktičnu i brzu karakterizaciju stanja u ekosustavu i pokazuje njegove prirodne i umjetne promijene (Sujetovienė, 2015) Biomarker je uočljiva ili mjerljiva promjena na molekularnoj, staničnoj, fiziološkoj ili bihevioralnoj razini organizma, odnosno odgovor biokemijske ili fiziološke

strukture organizma na prisutnost tvari stranih za organizam ili ekosustav. (Lagadic i sur., 1997).

Lišajevi su jako osjetljivi na okolišni stres, posebice atmosferska zagađenja, eutrofikaciju i promjene u klimi (Nash, 1998). Relativno brzo daju odgovor na promjene u okolišu, kao što su pad kakvoće zraka, ali isto tako brzo reagiraju na poboljšanje uvijeta (Rose & Hawksworth 1981). Glavni razlozi za takvu osjetljivost su sljedeći (Sujetovienė, 2015):

a) Lišajevi su delikatna simbiotska zajednica između mikobionta i fotobionta te oba partnera u ovoj vezi rijetko mogu živjeti zasebno.
b) Lišajevi nemaju zaštitne slojeve (npr. kutikulu) kao vaskularne biljke i većina tvari može direktno ući u stanicu gljive ili alge.
c) Unos tvari je većinom iz atmosfere
d) Razvitak lišajeva je veoma spor proces u odnosu na više biljke; no stoga, lišajevi imaju jako dug životni vijek tijekom kojeg mogu akumulirati tvari
e) Imaju povećanu metaboličku aktivnost, posebice kada su vlažni
f) Nastavljaju metabolizirati i pri niskim temperaturama te su podložni oštećenjima tijekom zimskih mjeseci.

Lišajeve je za biomonitoring moguće koristiti na dva načina: (a) mapiranjem vrsta u određenom području, što uključuje mape s raspodjelom pojedine ili svih vrsta lišajeva; (b) uzorkovanjem lišajeva, koji rastu prirodno ili su transplantirani iz relativno čistog okruženja u zagađeno, pri čemu se potom rade procjene unosa i nakupljanja štetnih tvari te promijene morfoloških i/ili fizioloških parametara (Conti i Cecchetti, 2001).

Druge karakteristike, koje doprinose iskoristivosti lišajeva za biomonitoring su povezane s njihovom morfologijom, koja je jednaka tijekom cijele godine, što omogućuje njihovo sakupljanje u bilo koje doba godine. Lišajevi su dugoživući organizmi koji reagiraju na cjelokupan spektar štetnih tvari kojima u izloženi te ih nakupljaju u tkivu pa su tako i indikatori dugoročnog i složenog zagađenja zraka na koje utječe mnogo faktora, od klime i geografije prostora do tipa zagađenja. (Sujetovienė, 2015).

Zbog svih prethodno navedenih karakteristika lišajeva, sastav vrsta na određenom području služi kao odraz kvalitete zraka tog područja. Stoga je svaka promjena u zajednici lišajeva povezana s promjenama u razini atmosferskog zagađenja. Mapiranje raznolikosti lišajeva je brza i jeftina kvalitativna metoda, koja pruža procjenu biološkog utjecaja zagađenja zraka i daje integrativnu sliku kvalitete zraka. Kvantitativne informacije mogu se dobiti računajući različite indekse za procjenu kvalitete zraka. Najčešće korišteni su indeks atmosferske čistoće (IAP) i indeks raznolikosti lišajeva (ILD). Raspodjela i vrsta tvari koje se

talože u talusu lišajeva, bilo da su transplantirani ili rastu prirodno, može također uputiti na izvor zagađenja (Sujetovienė, 2015).

Uzorkovanje lišajeva transplantiranih iz relativno čistog okoliša u područje interesa je popularna metoda u proučavanju teških metala, ali nije u potpunosti primjenjiva za mjerenje policikličnih aromatskih ugljikovodika (PAH), jer lišajevi moraju biti dugo izloženi niskim koncentracijama ovih tvari, kako bi se dobili uočljivi i značajni rezultati. (Van der Wat i Forbes, 2015)

Mnoge zajednice lišajeva su podložne utjecaju raznih štetnih tvari te njihovo nakupljanje utječe na izmjene u strukturi zajednice lišajeva. Najosjetljivije vrste su sklone nestajanju iz urbanih i industrijskih područja, dok izdržljivije vrste postoje i u umjereno zagađenim područjima. Osjetljivost na štetne tvari se razlikuje među vrstama, a reakcije na različite tvari i supstrate mogu varirati i unutar same vrste (Sigal i Nash, 1983). U zadnje vrijeme, sve se više testiraju fiziološki parametri kako bi se odredilo vitalno stanje lišajeva (Sujetovienė, 2015).

Fiziološki parametri koji se testiraju na bioindikatorskim organizmima su promijene u procesima fotosinteze, respiracije, fluorescencije, mjerenje sadržaja klorofila, oštećenja membrane i oksidativni stres (Sujetovienė, 2015).

Lišajevi primaju tvari cijelom svojom površinom, čak i u količinama iznad njihove metaboličke potrebe (Stamenkovic i sur., 2013). Stoga se lišajevi sve više koriste, ne samo za procjenu stupnja zagađenosti zraka, već ujedno za određivanje ugroženih staništa, procjeni štetnih utjecaja na okoliš, osobito onih uzrokovanih kemijskim zagađenjem (Sujetovienė, 2015).

## 2. LIŠAJEVI KAO BIOINDIKATORI ODREĐENIH ZAGAĐENJA U ZRAKU

### 2.1. Dušikovi spojevi

Ljudske djelatnosti poremetile su ravnotežu dušikovih spojeva u atmosferi. Kao izvore zagađenja možemo nabrojati postupke sagorijevanja, poput proizvodnje energije, industrijskih djelatnosti, transporta i poljoprivrede, te toga, tu su na primjer, proizvodnja dušične kiseline, postupci zavarivanja i uporaba eksploziva (Sujetovienė, 2015). Dušikove spojeve možemo podijeliti u dvije glavne skupine, a to su oksidirani dušikovi spojevi [dušični oksid (NO) i dušikov dioksid ($NO_2$)] i reducirani dušikovi spojevi [amonijak ($NH_3$)]. Atmosfersko taloženje dušika je poraslo oko tri puta od predindustrijskih vremena do 1995. Prema Europskoj agenciji za okoliš (2017.) ispuštanje amonijaka se smanjilo za 23%, a ispuštanje

dušikovih oksida ($NO_x$) za 56%, između 1990. i 2015. Godina. Oko 94% amonijaka potječe od poljoprivrede, iz aktivnosti kao što su skladištenje gnojiva, korištenje suspenzija i anorganskih dušičnih gnojiva. Amonijak doprinosi eutrofikaciji (prezasićenosti dušikom) i zakiseljavanju ekosustava. Također formira čestice u zraku koje imaju štetan učinak na ljudsko zdravlje.

Za praćenje zagađenja atmosfere dušikovim spojevima koriste se tri pristupa: (1) promjene u kompoziciji vrsta lišajeva, (2) promjene u fiziološkim parametrima, (3) akumulacija dušika u lišajevima.

Za razliku od ostalih štetnih tvari, dušik je esencijalni nutrijent. Povećana dostupnost dušika uglavnom rezultira povišenom stopom rasta. Višak dušika lišajevi ulažu u proizvodnju fotosintetskih organela (Sujetovienė, 2015). Povećanje stope rasta je izražajnije kod vrsta koje brže rastu, koje bi potom mogle nadmašiti sporo rastuće. Stoga, povećana dostupnost dušika može utjecati na izmjene kompozicije zajednice lišajeva. Utjecaj dušika na određenu vrstu ovisi o nekoliko faktora, uključujući duljinu trajanja izloženosti, ukupnu količinu i oblik dušika te osjetljivost same vrste.

Neki fiziološki parametri koji se promatraju su oštećenja membrane i promjene u fotosintezi i fluorescenciji klorofila. Uobičajen znak oštećenja membrane dušikovim spojevima je smanjenje količine esencijalnih kationa u talusu lišaja. Lišaj *Xanthoria parietina* tretiran s amonijakom pokazuje pad u međustaničnom $K^+$ i $Mg^{2+}$ (Munzi i sur., 2011). Unutar neotrovnih granica dostupnosti dušika, lišajevi reagiraju tako da višak dušika ulažu u fotosintetski i asimilacijski kapacitet, što na posljetku rezultira i povećanjem stope rasta. Ipak, velike količine dušika, više od 20 kg dušika na hektar površine u jednoj godini, ne pokazuju pozitivne učinke na fotosintezu (Ochoa-Hueso i Manrique, 2011).

Lišajevi su ovisni o atmosferi za prikupljanje bitnih nutrijenata, uključujući dušik. Koncentracija dušika u talusu može odgovarati dušiku u atmosferi i može biti dobar indikator za predočavanje sadržaja u atmosferi. Koncentracija dušika u lišaju *Usnea lapponica* je čvrsto korelirala s dušikom u okruženju (McMurray i sur 2013). Lišajevi transplantirani u područja s visokim koncentracijama atmosferskog amonijaka akumuliraju dušik do određenog maksimuma, koji neke vrste mogu dostići za oko mjesec dana, no pri nižim koncentracijama je potrebno nekoliko mjeseci da bi se dosegla značajna koncentracija dušika u talusu.

Predloženi su pragovi razine dušika. Taj prag je definiran kao koncentracija atmosferskog amonijaka iznad kojeg se pojavljuju promijene u raznolikosti i fiziologiji lišajeva i predložena koncentracija je 3 $\mu g\ m^{-3}$ $NH_3$ u atmosferi. Empirijski podaci predlažu kritičnu količinu za

epifiske lišajeve u borealnim šumama od 10-15 kg dušika po hektaru na godinu, iako su predložene i puno manje kritične količine (3 kg po hektaru na godinu). (Fenn i sur., 2008).

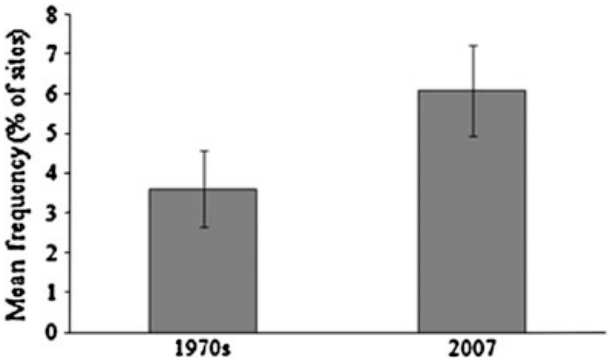
### 2.2. Spojevi sumpora

Sumporov dioksid dolazi u okoliš i iz prirodnih izvora i ljudskom djelatnošću. Prirodni izvori sumpora u atmosferi su vulkanska aktivnost, požari, bakterijska aktivnost te mora i oceani. Glavni antropogeni izvor $SO_2$ je industrijska aktivnost koja sadrži sumpor, kao što su sagorijevanje fosilnih goriva, taljenje, proizvodnja sumporne kiseline, spaljivanje otpada i proizvodnja elementarnog sumpora. Ljudska aktivnost je krajem 20.st. stvarala 90% ukupnog sumpora u atmosferi (Whelpdale i sur., 1997).

Na sumporov dioksid ($SO_2$) se nekoć gledalo kao na najznačajniji fitotoksin i 1980-ih godina je bio glavni predmet istraživanja u ovom području. Danas, ipak privlači manje pažnje, pošto su se smanjile količine koje se odašilju u atmosferu. Emisije sumpora su rasle ujednačeno od 1850, a sada još rastu ponajviše u Azijskim državama s industrijama u razvoju. Prema procjeni Europske agencije za okoliš (2017.), emisija sumporovih oksida ($SO_x$) se smanjila za 89% između 1990. i 2015. godine

Široko je poznato da je zagađenje okoliša konstantno raslo tijekom 20.st., odnosno barem do 1970-ih godina (Hawksworth i Rose, 1970), kada su industrijska modernizacija i stroža legislativa dovele do smanjenja zagađenja, posebice emisije sumpora, pa se posljedično smanjila razina $SO_2$ u razini tla kako u Sjevernoj Americi, tako i u Europi.

Jedno od prvih istraživanja koje ukazuje na smanjenje koncentracije sumpornih plinova je istraživanje rekolonizacije lišajeva u Londonu, gdje je smanjenje koncentracije sumpora u zraku pozitivno utjecalo na brojnost lišajeva (Rose i Hawksworth, 1981). Sujetovienė (2015.) navodi mnoge autore koji ukazuju da je povećanje stope rasta i rekolonizacija supstrata povezana sa smanjenjem koncentracije $SO_2$ u zraku (Slika 1.)(te brojni koje navodi Sujetoviene, 2015.).




**Slika 1.** Promjena broja epifitskih vrsta lišajevaopaženih u Skawini, urbano-industrijskom području u Poljskoj, 1970. i 2007. Godine. Povećanje broja vrsta primijećen 2007. godine ukazuje na proces rekolonizacije, kao rezultat poboljšanja kvalitete zraka (preuzeto iz Sujetovienė, 2015)

Osjetljivost lišajeva na sumporne spojeve je već dugo predmet istraživanja i ujedno je i temelj korištenja lišajeva kao bioindikatora. Visoka osjetljivost lišajeva na te spojeve proizlazi iz kiselih karakteristika sumporovog dioksida, koji je glavni izvor sumpora u atmosferi (Batic, 2002). Oštećenja uzrokovana sumpornim spojevima su povezana s formacijama protona zajedno s oksidacijom sulfita u sulfat i stvaranjem slobodnih radikala tokom oksidacije.

Glavni alati za procjenu zagađenja sumporom su promjena distribucije i frekvencije lišajeva te promjene fizioloških parametara. Lišajevi su vrlo prikladni bioindikatori zagađenja sumporovim spojevima, jer su jako osjetljivi na sumporov dioksid u atmosferi te se smatra da je on glavni faktor koji uzrokuje smrt lišajeva u urbanim i industrijskim područjima (Giordani, 2007). Ozbiljnost oštećenja uzrokovanih $SO_2$ ovisi o koncentraciji $SO_2$: veća koncentracija uzrokuje jače simptome ozljede. Sumporov dioksid također utječe na rast lišajeva. Sumporni spojevi uzrokuju redukciju ili izostanak plodnih tijela, također i promjenu boje lišaja. Većinom dolazi do izbijeljivanja zbog oštećenja fotobionta ili lišaj posmeđi. Djelovanjem sumpornih spojeva, mijenja se stopa fiksacije dušika i fotosinteze te se smanjuje sinteza proteina i lipida. Na nekim lišajevima su uočljive i ultrastrukturalne promijene, kao npr. nakupljanje lipida i zadebljanje membrana, bubrenje mitohondrija i rastezanje tilakoida. Neki lišajevi izblijede i odvoje se od supstrata (Sujetovienė, 2015).

Osjetljivost lišajeva na $SO_2$ ovisi o njihovoj sposobnosti absorbiranja i zadržavanja vode te o njihovim morfološkim karakteristikama kao što su debljina kore lišaja koja sprječava prodiranje $SO_2$ u talus. Zbog velike topivostu u $SO_2$ vodi, lišajevi apsorbiraju $SO_2$ čak i kada nisu metabolički aktivan i što dovodi do visokih razina sumpora u talusu lišajeva. Osjetljivije vrste su one sa frutikoznim talusom i one propadaju više-manje brzo. Također, vrste koje proizvode usničku kiselinu su osjetljive na kiselost (Slika 2.) i takve vrste bi bile rijetke u područjima s velikom zagađenošću (Hauck i Jürgens, 2008).



**Slika 2.** Primjer $SO_2$ osjetljive i tolerantne vrste:
$SO_2$ osjetljiva *Usnea* spp. (lijevo) i $SO_2$ tolerantna *Xanthoria parietin*a (desno)
Preuzeto sa http://www.natureofdorset.co.uk/species/lichen-u-subfloridana

### 2.3.Ozon

Ozon je najznačajniji oksidans u zraku koji uzrokuje oštećenja na vegetaciji (Fuhrer, 2002). Prizemni ozon nastaje kemijskim reakcijama između dušikovih oksida i organskih spojeva što isparavaju i on ne odlazi u viša područja atmosfere. Prema Europskoj agenciji za okoliš (2017), zastupljenost spojeva odgovornih za stvaranje prizemnog ozona se smanjila za oko 60% između 1995. i 2015. godine.

Općenito, smatra se da lišajevi nisu osjetljivi na ozon kao vaskularne biljke (Nash i Sigal, 1998; Bertuzzi i sur., 2013). Uspoređujući razne prikupljene podatke, Sigal i Nash (1983.) napravili su popis vrsta po različitoj osjetljivosti na ozon. U Los Angelesu su zabilježili nestanak osjetljivih vrsta, poput vrsta *Evernia prunastri*, *Peltigera* spp., *Pseudocyphellaria* spp. i *Ramalina* spp., zbog posljedica oksidativnog stresa.

Rezultati fizioloških istraživanja vezanih uz štetnost ozona se međusobno ne poklapaju. Neka od istraživanja s ozonom potvrđuju štetan učinak na lišajeve. Scheidegger i Schroeter (1995) su eksperimentalno izložili lišajeve ozonu te zabilježili znatan pad učinkovitosti fotokemije fotosustava II, propadanje velikog broja stanica fotobionta, što je rezultiralo i izbjeljivanjem talusa. Izmjeren je i pad u stopi fotosinteze (Zambrano i Nash, 2000). Koncentracija ozona je pokazala pozitivnu korelaciju sa sadržajem malondialdehida i superoksid dismutaze u *Hypogymnia physoides* (Egger i sur., 1994). Malondialdehid je produkt lipidne peroksidacije i povećana količina tog spoja upućuje na oksidativno oštećenje membrana i enzima koji štite od oksidacije.

Međutim, Calatayud i sur. (2000) su pokazali da izlaganje lišajeva ozonu 14 dana po 4 sata dnevno nije potaknulo promijene u učinkovitosti fotosustava II (mjereno metodom fluorescencije klorofila) u niti jednoj od 5 proučavanih vrsta lišajeva. I druga istraživanja ukazuju da se učinkovitost fotosustava ne smanjuje prilikom izlaganja ozonu (Bertuzzi i sur., 2013). Zbog nejasnog utjecaja na lišajeve razni autori smatraju da lišajevi nisu pogodni za biomonitornig ozona.

### 2.4. Teški metali

Teški metali u okolišu potječu iz prirodnih i antropogenih izvora. Prirodni izvori ovih elemenata su vulkanske erupcije, prašina, soli i požari. Razne ljudske aktivnosti kao rudarstvo, industrijska produkcija (taljenje, rafinerije nafte, petrokemijska postrojenja i kemijska industrija), nezbrinuti kanalizacijski muljevi, sagorijevanje ugljena i promet stvaraju puno više teških metala nego što ih dolazi iz prirodnih izvora.

Mjerenje nakupljenih metala u lišajevima je glavna metoda kojom se procjenjuje zagađenost zraka teškim metalima. Proces nakupljanja ovisi o mnogo faktora, kao što su vremenski uvjeti (temperatura, vlažnost, brzina vjetra, itd.), karakteristike i zdravlje lišaja i dostupnost teškog metala u okolišu. Nema sumnje u sposobnost lišajeva za bioakumulaciju teških metala, jer su koncentracije izmjerene u njihovim talusima direktno povezane s koncentracijama u okolišu (Hauck i sur., 2013). Koncentracija metala u lišajevima je ovisna primarno o tipu metala u okolišu i fizičkim svojstvima čestica koje sadrže metale (veličina i kiselost). Različite vrste pokazuju različit afinitet za određene metale, što vjerojatno proizlazi iz kompozicije i tipa veznih mjesta na staničnoj membrani (Carrearas i Pignata, 2007).

Transplantacijska istraživanja ukazuju na mogućnost nekih vrsta lišajeva da nakupljaju metale u znatno većim koncentracijama od početnih, kao npr. lišaj *Flavoparmelia caperata* (Slika 3.) (Aprile i sur., 2010). *Parmoterma chinense*, *Hypogymnia physoides* i *Pseudevernia furfuracea* su vrste koje također mogu akumulirati znatne koncentracije metala (Bergamaschi i sur., 2007). Stoga se za neke vrste smatra da su prikladnije za transplantaciju i nakupljanje teških metala. Vrste s fino podijeljenim talusom ili s gušćim soredijima su uglavnom pokazivale veći afinitet za prikupljanje čestica (Aprile i sur., 2010). Slabije ulaganje nekih metalnih kationa može biti posljedica formiranja slabijih kompleksa s ligandima u staničnoj membrani pa je posljedica toga lako odvajanje i zamjena s kationima većeg afiniteta za vezna mjesta (Carrearas i Pignata, 2007).



**Slika 3.** Vrsta *Flavoparmelia caperata*

Preuzeto sa www.wikipedia.com

Mnoga istraživanja pokazuju da su oštećenja membrane povezana s koncentracijom određenih elemenata. Stupanj oštećenja membrane se može procijeniti mjerenjem električne konduktivnosti. Rezultati mjerenja električnog konduktiviteta su pozitivno korelirali sa sadržajem B, Fe, Mg, Mn, Na, Pb, Sn i Ti (Garty i sur., 2003).

Klorofil a se pokazao osjetljiv na prisutnost bakra i žive, dok se razina klorofila b povećala u prisustvu tih elemenata. Kao rezultat odnos klorofila a i b je znatno promijenjen, ali ukupan sadržaj klorofila gotovo neizmijenjen pa stoga ukupna količina klorofila nije prikladan indikator fiziološke štete, ali promjena njihovog omjera bi mogla biti dobar pokazatelj (Carreras i Pignata, 2007).

### 2.5. Postojane organske onečišćujuće tvari (persistent organic pollutants, POPs)

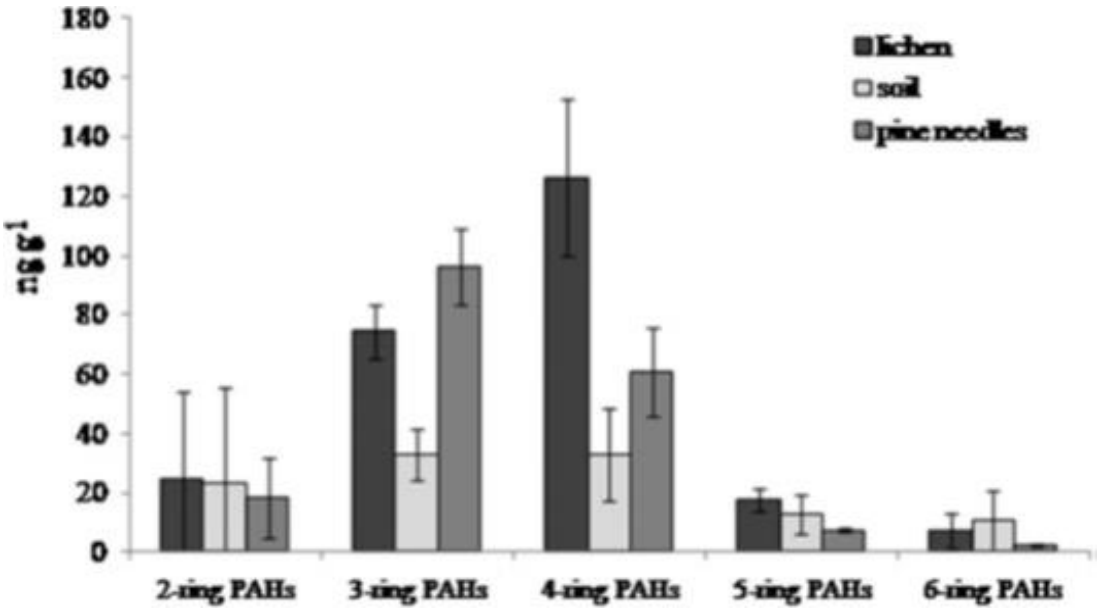
Postojane organske onečišćujuće tvari (POPs) su organski spojevi postojani u okolišu duži vremenski period, imaju sposobnost prijenosa na velike udaljenosti, bioakumuliraju se u ljudskom i životinjskom tkivu i u hranidbenim lancima te imaju potencijalno značajne utjecaje na ljudsko zdravlje i okoliš.

Tokom zadnjih desetljeća, mnogo pažnje se posvećuje istraživanju postojanih organskih onečišćujućih tvari (POP), kao što su dioksini i furani (PCDD/F) i policiklički aromatski ugljikovodici (PAH), zbog njihovog velikog utjecaja na ljudsko zdravlje. Njihova otrovnost, bioakumulacija i ustrajnost u okolišu, doprinijela je njihovom uključivanju u protokol Konvencije o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka i Stockholmsku konvenciju s

definicijom kao nenamjerno stvorene supstance čije ispuštanje mora biti smanjeno (Augusto i sur. 2013.).

Iako je lako mjeriti ispuštanje ovih tvari na dimnjacima industrijskih postrojenja, s druge strane emisije iz difuznih izvora (kao npr. promet i druge urbane aktivnosti) su teške za izmjeriti. K tome, jednom kada se ispuste, ovi spojevi se raspršuju u atmosferi prelazeći ogromne udaljenosti (ovisno o veličini i težini) i prolaze kemijske modifikacije (utjecaji temperature, sunčeva svijetla i drugih faktora) prije no što se istalože. U tom smislu, nadgledanje velikog prostora i onoga što se zapravo taloži je bitno za procjenu rizika za ekosustav i ljudsko zdravlje (Augusto i sur. 2013).

Onečišćenje okoliša koje uzrokuju POP se može efikasno procijeniti pomoću lišajeva. Lišajevi akumuliralju veće koncentracije PAH u usporedbi s ostalim bioindikatorima u okolišu (Slika 4.) i te koncentracije značajno i linearno koreliraju s koncentracijom PAH-a u




**Slika 4.** Koncentracija PAH-a u lišajevima , zemlji i borovim iglicama. Stupići predstavljaju standardne devijacije. (Preuzeto iz Augusto i sur., 2010)

zemlji i zraku (Augusto i sur., 2009) i negativno koreliraju s udaljenošću od prometnica (Nascimbene i sur., 2014). Što se tiče fizioloških promjena na lišajevima, degradacija klorofila i proteina je nađena kao najosjetljiviji parametar za procjenu zdravlja lišaja naspram onečišćenja s PAH-om (Bajpai i sur., 2013).

Hvatanje i nakupljanje POP-a u lišajevima ovisi o strukturi talusa lišaja. Zbog grmolikog oblika talusa i velikog omjera površine naspram volumena, frutikozni lišajevi nakupljaju veće

koncentracije aerosola i POP-a niske molekulske mase (LMW-POPs) od folioznih lišajeva. LMW-POPs-i se nalaze uglavnom u plinovitoj fazi u atmosferi, stoga njihovo taloženje ne ovisi mnogo o gravitaciji, dok taloženje POP-a velike molekulske mase (HMW-POPs) (koji su skloni vezanju za druge čestice zraka) uvelike ovisi o gravitaciji tako da foliozni lišajevi, zbog oblika talusa koji nalikuje na list, efikasnije nakupljaju HMW-POPs-e. (Augusto i sur., 2009).

Uobičajeno je da se pri biomonitoringu područja koje uključuje različita staništa (industrijska, urbana i šumska) jedna vrsta lišaja ne može naći u svim tipovima staništa. U nastojanju da obuhvate cijelo područje takvih regija, Augusto i sur. (2009.) koriste dvije vrste lišaja: *Xanthoria parietina* (Slika 2.) tolerantniju vrstu koja se može naći u urbanim i industrijskim područjima i *Ramalina canariensis* vrstu koja se nalazi u šumovitim područjima. Augusto i sur. (2013) kao najbitniji nedostatak u mjerenju zagađenja zraka organskim spojevima lišajevima navode nedovoljno podataka koji uspoređuju koncentraciju u pojedinim vrstama lišajeva s onom u zraku.

## 3. Sažetak

Zagađenje zraka je veliki problem u svijetu u mnogim urbanim, industrijskim i gusto naseljenim područjima. Biomonitoring kvalitete zraka pomoću lišajeva se pokazuje kao idealna metoda da se bez utroška velikih sredstava nadgledaju velika pa čak i nepristupačna područja. Već prije više od 150 godina, Nylander je opazio nestanak epifitskih lišaja u parku u Parizu i povezao tu činjenicu s povećanom zagađenosti zraka. Nova istraživanja na lišajevima nam doprinose razumijevanju i razvijanju novih metoda u korištenju lišajeva u biomonitoringu. U zadnje vrijeme, više studija je analiziralo promijene na biokemijskim razinama u lišajevima te se još istražuju mnoge vrste kako bi se našli idealni bioindikatori za biomonitoring raznih tipova zagađenja. Kako bi zaštitili žive organizme od izlaganja ekološkim opasnostima, potrebno je još bolje razumijevanje učinaka ljudskih djelatnosti te njihova regulacija.

## 4. Summary

Air pollution is a big concern in many urban, industrial and densely populated areas. Biomonitoring of air quality using lichens is revealing as an ideal and less expensive way to monitor large and even unreachable areas. Lichen studies are helping to develop new methods

and understandings in use of lichens in biomonitoring. Even more than 150 years ago, Nylander noticed the disappearance of epiphytic lichen in a park in Paris and correlated that fact with the increase in air pollution. Recently, more studies analyse changes at biochemical level in lichens and a number of species is being studied to find ideal bioindicators for biomonitoring various types of pollution. In order to protect living organisms from exposure to environmental hazards, a better understanding of the impact of human activities and their regulation is required.

## 5. Literatura


Aprile GG, Di Salvatore M, Carratu G, Mingo A, Carafa AM (2010) Comparison of the suitability of two lichen species and one higher plant for monitoring airborne heavy metals. Environ Monit Assess 162:291–299. doi:10.1007/s10661-009-0796-x

Augusto S, Maguas C, Branquinho C (2013) Guidelines for biomonitoring persistent organic pollutants (POPs), using lichens and aquatic mosses—a review. Environ Pollut 180:330–338. doi:10.1016/j.envpol. 2013.05.019

Augusto S, Maguas C, Matos J, Pereira MJ, Branquinho C (2010) Lichens as an integrating tool for monitoring PAH atmospheric deposition: a comparison with soil, air and pine needles. Environ Pollut 158:483–489. doi:10.1016/j.envpol.2009.08.016

Augusto S, Maguas C, Branquinho C (2009) Understanding the performance of different lichen species as biomonitors of atmospheric dioxins and furans: potential for intercalibration. Ecotoxicol 18:1036–1042. doi:10.1007/s10646-009-0360-z

Bajpai R, Karakoti N, Upreti DK (2013) Performance of a naturally growing Parmelioid lichen *Remototrachyna awasthii* against organic and inorganic pollutants. Environ Sci Pollut Res 20:5577–5592. doi:10.1007/ s11356-013-1583-3

Batic F (2002) Bioindication of sulphur dioxide pollution with lichens. u: Kranner I, Beckett, Varma AK (ur.) Protocols in lichenology. Culturing, biochemistry, ecophysiology and use in biomonitoring. Springer, Berlin

Bergamaschi L, Rizzio E, Giaveri G, Loppi S, Gallorini M (2007) Comparison between the accumulation capacity of four lichen species transplanted to a urban site. Environ Pollut 148:468–476. doi:10.1016/j. envpol.2006.12.003

Bertuzzi S, Davies L, Power SA, Tretiach M (2013) Why lichens are bad biomonitors of ozone pollution? Ecol Ind 34:391–397. doi:10.1016/j.ecolind.2013.05.023

Carreras HA, Pignata ML (2007) Effects of the heavy metals $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Pb^{2+}$, and $Zn^{2+}$ on some physiological parameters of the lichen *Usnea amblyoclada*. Ecotoxicol Environ Saf 67:59–66. doi:10.1016/j. ecoenv.2006.05.005

Calatayud A, Temple PJ, Barreno E (2000) Chlorophyll a fluorescence emission, xanthophyll cycle activity, and net photosynthetic rate responses to ozone in some foliose and fruticose lichen species. Photosynthetica 38:281–286. doi:10.1023/A:1007214915785

Conti ME, Cecchetti G (2001) Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment—a review. Environ Pollut 114:471–492. doi:10.1016/S0269- 7491(00)00224-4

Egger R, Schlee D, Turk R (1994) Changes of physiological and biochemical parameters in the lichen *Hypogymnia physodes* (L) Nyl due to the action of air-pollutants—a field-study. Phyton 34:229–242

Fenn ME, Jovan S, Yuan F, Geiser L, Meixner T, Gimeno BS (2008) Empirical and simulated critical loads for nitrogen deposition in California mixed conifer forests. Environ Pollut 155:492–511. doi:10.1016/j. envpol.2008.03.019

Fuhrer J (2002) Ozone impacts on vegetation. Ozone Sci Eng 24:69–74. doi:10.1080/01919510208901597

Garty J (2001) Biomonitoring atmospheric heavy metals with lichens: theory and application. Crit Rev Plant Sci 20:309–371. doi:10.1016/S0735-2689(01)80040-X

Garty J, Tomer S, Levin T, Lehr H (2003) Lichens as biomonitors around a coal-fired power station in Israel. Environ Res 91:186–198. doi:10.1016/S0013-9351(02)00057-9

Giordani P (2007) Is the diversity of epiphytic lichens a reliable indicator of air pollution? A case study from Italy. Environ Pollut 146:317–323. doi:10.1016/j.envpol.2006.03.030.

Hauck M, Boening J, Jacob M, Dittrich S, Feussner I, Leuschner C (2013a) Lichen substance concentrations in the lichen Hypogymnia physodes are correlated with heavy metal

concentrations in the substratum. Environ Exp Bot 85:58–63. doi:10.1016/j.envexpbot.2012.08.011.

Hauck M, Jürgens SR (2008) Usnic acid controls the acidity tolerance of lichens. Environ Pollut 156:115–122. doi:10.1016/j.envpol.2007.12.033

Hawksworth DL, Rose F (1970) Qualitative scale for estimating sulphur dioxide air pollution in England and wales using epiphytic lichens. Nature 227:145–148. doi:10.1038/227145a0

Maphangwa, K.W., Musil, C.F., Raitt, L., and Zedda, L. (2012). Differential interception and evaporation of fog, dew and water vapour and elemental accumulation by lichens explain their relative abundance in a coastal desert. Journal of Arid Environments 82, 71–80.

McMurray JA, Roberts DW, Fenn ME, Geiser LH, Jovan S (2013) Using epiphytic lichens to monitor nitrogen deposition near natural gas drilling operations in the Wind River Range, WY. USA. Water Air Soil Pollut 224:1487. doi:10.1007/s11270-013-1487-3

Munzi S, Loppi S, Cruz C, Branquinho C (2011) Do lichens have “memory” of their native nitrogen environment? Planta 233:333–342. doi:10.1007/s00425-010-1300-0

Nascimbene J, Tretiach M, Corana F, Lo Schiavo F, Kodnik D, Dainese M, Mannucci B (2014) Patterns of traffic polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in mountain areas can be revealed by-lichen biomonitoring: a case study in the Dolomites (Eastern Italian Alps). Sci Total Environ 475:90–96. doi:10.1016/j. scitotenv.2013.12.090

Nash TH III, Sigal LL (1998) Epiphytic lichens in the San Bernardino mountains in relation to oxidant gradients. u: Miller PR, McBride JR (ur) Oxidant air pollution impacts in the Montane Forests of Southern California: a case study of the San Bernardino Mountains. Springer, New York

Nylander W. (1866): Les lichens du Jardin du Luxembourg. – Bulletin de la Societé botanique de France 13: 364–372.

Ochoa-Hueso R, Manrique E (2011) Effects of nitrogen deposition and soil fertility on cover

and physiology of *Cladonia foliacea* (Huds.) Willd. a lichen of biological soil crusts from Mediterranean Spain. Environ Pollut 159:449–457. doi:10.1016/j.envpol.2010.10.021

Rose CI, Hawksworth DI (1981) Lichen recolonization in London's cleaner air. Nature 289:289–292. doi:10.1038/289289a0

Scheidegger C, Schroeter B (1995) Effects of ozone fumigation on epiphytic macrolichens—ultrastructure, $CO_2$ gas-exchange and chlorophyll fluorescence. Environ Pollut 88:345–354. doi:10.1016/0269-7491(95)93449-A

Sigal LL, Nash TH III (1983) Lichen communities on conifers in southern California mountains—an ecological survey relative to oxidant air pollution. Ecology 64:1343–1354. doi:10.2307/1937489

Stamenkovic SM, Ristic SS, Dekic TL, Mitrovic TU, Baosic RM (2013) Air quality indication in Blace (southeastern Serbia) using lichens as bioindicators. Arch Biol Sci 65:893–897. doi:10.2298/ ABS1303893S

Sujetovienė G (2015) Recent advances in lichenology: modern methods and approaches in biomonitoring and bioprospection, Volume 1 pp. 87-118 Published by Springer India. doi: 10.1007/978-81-322-2181-4_4

Van der Wat, L., Forbes, P.B.C. (2015). Lichens as biomonitors for organic air pollutants. TrAC 64, 165–172. doi:10.1016/j.trac.2014.09.006.

Whelpdale DM, Summers PW, Sanhueza E (1997) A global overview of atmospheric acid deposition fluxes. Environ Monit Assess 48:217–247. doi:10.1023/A: 1005708821454

Zambrano A, Nash TH (2000) Lichen responses to shortterm transplantation in Desierto de los Leones, Mexico City. Environ Pollut 107:407–412. doi:10.1016/ S0269-7491(99)00169-4

http://www.natureofdorset.co.uk/species/lichen-u-subfloridana (pristupljeno 13.9.2017.)
http://www.wikipedia.com (13.9.2017.)
European Environment Agency:

https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/#c5=&c0=10&b_start=0 (14.9.2017.)