

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA GOZDARSTVO IN
OBNOVLJIVE GOZDNE VIRE

Vid MILOJKOVIĆ

**MAHOVI KOT BIOINDIKATORJI ONESNAŽENOSTI
ZRAKA Z ORGANSKIMI ONESNAŽILI**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2013

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA GOZDARSTVO IN OBNOVLJIVE GOZDNE VIRE

Vid MILOJKOVIĆ

**MAHOVI KOT BIOINDIKATORJI ONESNAŽENOSTI ZRAKA Z
ORGANSKIMI ONESNAŽILMI**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**MOSSES AS BIOINDICATORS OF AIR POLLUTION WITH ORGANIC
POLLUTANTS**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2013

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija gozdarstva. Opravljeno je bilo na Gozdarskem Inštitutu Slovenije, Oddelku za načrtovanje in monitoring gozdov in krajine, Večna pot 2, Ljubljana, ter na Institutu Jožef Stefan, Odseku za znanosti o okolju, Jamova 39, Ljubljana.

Komisija za študijska in študentska vprašanja Oddelka za gozdarstvo in obnovljive gozdne vire BF je dne 15. 2. 2013 sprejela temo in za mentorja diplomskega dela imenovala prof. dr. Franca Batiča, za somentorico doc. dr. Zvonko Jeran in za recenzenta prof. dr. Majo Jurc.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Diplomsko delo je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisani se strinjam z objavo svoje naloge v polnem tekstu na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je naloga, ki sem jo oddal v elektronski obliki, identična tiskani verziji.

Vid Milojković

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	GDK 181.45:173.2:(043.2)=163.6
KG	bioindikacija/mahovi/policiklični aromatski ogljikovodiki/Slovenija
KK	
AV	MILOJKOVIĆ, Vid
SA	BATIČ, Franc (mentor) / JERAN, Zvonka (somentorica)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Večna pot 83
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za gozdarstvo in obnovljive gozdne vire
LI	2013
IN	MAHOVI KOT BIOINDIKATORJI ONESNAŽENOSTI ZRAKA Z ORGANSKIMI ONESNAŽILI
TD	Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP	VIII, 42 str., 7 pregl., 9 sl., 1 pril., 57 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	V diplomski nalogi je obravnavan used obstojnih organskih polutantov, natančneje policikličnih aromatskih ogljikovodikov (PAH) v mahu štorovo sedje (<i>Hypnum cupressiforme</i> Hedw.). PAHi predstavljajo nevarnost za človekovo zdravje in okolje, zato so na seznamu veliko držav, katerih cilj je te spojine nadzorovati in zmanjševati. Vzorci mahov so nabrani na petnjstih ploskvah v gozdnem prostoru po vsej Sloveniji. Za določitev koncentracij PAHov v mahovih je uporabljena plinska kromatografija z masno spektrometrijo. Najvišje povprečne koncentracije so ugotovljene za fenantron, fluoranten, piren in naftalen, ki so v ozračju prisotni predvsem zaradi emisij prometa in kurjenja fosilnih goriv. Višje koncentracije so izmerjene na šestih ploskvah v relativni bližini urbanih središč, prometnic in turističnih območij. Prevladujejo koncentracije nizko molekularnih PAHov. V primerjavi z nekaterimi drugimi evropskimi državami, je v Sloveniji v mahovih ugotovljena nizka vsebnost PAHov.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN	Dn
DC	FDC 181.45:173.2:(043.2)=163.6
CX	bioindication/mosses/polycyclic aromatic hydrocarbons/Slovenia
CC	
AU	MILOJKOVIĆ, Vid
AA	BATIČ, Franc (supervisor) / JERAN, Zvonka (co-supervisor)
PP	SI-1000 Ljubljana, Večna pot 83
PB	University of Ljubljana, Biotechnical faculty, Department of forestry and renewable forest resources
PY	2013
TI	MOSSES AS BIOINDICATORS OF AIR POLLUTION WITH PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS
DT	Graduation Thesis (university studies)
NO	VIII, 42p., 7 tab., 9 fig., 1 ann., 57 ref.
LA	sl
AL	sl/en
AB	<p>In this thesis the deposition of persistant organic pollutants, specifically polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) is analysed in the moss species <i>Hypnum cupressiforme</i> Hedw. PAHs pose a threat to human health and the environment, therefore many of them are listed in many countries as substances that have to be controlled and reduced. Samples were collected at fifteen plots in the forest environmet across Slovenia. Gas chromatography with mass spectrometry was used to determine the concetrations of PAHs in mosses. The highest avarage concentration was found for phenanthrene, fluoranthene, pyrene and naphthalene, which are present in the atmosphere due to traffic emissions and fossil fuel incineration. Higher concentrations were measured in six plots in relative proximity to urban centers, roads and tourist sites. Concentrations of low molecular PAH dominate. In comparison with some other European countries, low PAH concentrations in mosses in Slovenia are found.</p>

KAZALO

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO	V
KAZALO SLIK	VI
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO PRILOG	VI
1 UVOD	1
2 PREGLED LITERATURE IN OBJAV	3
2.1 OSNOVNE ZNAČILNOSTI MAHOV	3
2.1.1 Štorovo sedje (<i>Hypnum cupressiforme</i> Hedw.)	4
2.2 OBSTOJNA ORGANSKA ONESNAŽILA	4
2.2.1 Opis policikličnih aromatskih ogljikovodikov (PAH)	5
2.3 BIOMONITORING Z MAHOVI	9
2.3.1 Biomonitoring in bioindikacija	9
2.3.2 Biomonitoring organskih onesnažil z mahovi	11
3 HIPOTEZE	14
4 MATERIAL IN METODE	15
4.1 VZORČENJE	15
4.1.1 Mreža vzorčenja	16
4.1.2 Vzorčenje	17
4.2 PRIPRAVA VZORCEV	18
4.4 ANALIZA VZORCEV	18
5 REZULTATI	20
Koncentracije posameznih spojin PAHov, so podane v ng g ⁻¹ suhe snovi. Za statistično obdelavo rezultatov smo uporabili program IBM SPSS Statistics 17	20
5.1 VSEBNOST POLICKLIČNIH AROMATSKIH OGLJKOVODIKOV (PAH) NA PLOSKVAH VZORČENJA	20
6 RAZPRAVA IN SKLEPI	26
6.1 RAZPRAVA	26
6.1.1 Vsebnost PAHov v mahu štorovo sedje (<i>Hypnum cupressiforme</i>) na območju Slovenije	26
6.1.2 Primerjava koncentracij PAHov izmerjenih v mahovih v Sloveniji z drugimi podobnimi raziskavami v Evropi	29
6.2 SKLEPI	30
7 POVZETEK	32
8 VIRI	34
ZAHVALA	40
PRILOGE	41

KAZALO SLIK

Slika 1: Štorovo sedje(<i>Hypnum cupressiforme</i> Hedw.)(www...cupressiforme).....	15
Slika 2: Lokacije ploskev vzorčenja štorovega sedja leta 2010	16
Slika 3: Absolutne vrednosti koncentracij PAHov na posameznih ploskvah.....	22
Slika 4: Delež posameznih spojin PAHov na posameznih ploskvah	23
Slika 5: Povprečne vrednosti koncentracij PAHov (ng g ⁻¹ suhe snovi) na vseh ploskvah	23
Slika 6: Deleži PAHov glede na število obročev in absolutne vrednosti vseh PAHov za posamezne ploskve.	24
Slika 7: Delež PAHov glede na število obročev izmerjenih na petnajstih ploskvah v Sloveniji.	25
Slika 8: Prispevek virov iz tujine k depoziciji benzo(a)pirena v Sloveniji (Mscaest – Contribution ..., 2013).....	28
Slika 9: Primerjava povprečnih koncentracij PAHov v mahovih, izmerjenih v različnih evropskih državah (glej preglednica 7)	30

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Strukturne formule 16 prednostih PAHov, ki jih je treba spremljati v okolju.....	6
Preglednica2: Primerjava med izračunanimi razmerji za določene kraje v Španiji ^k in indikatorskimi razmerji za določene emisijske vire (Aldabe in sod., 2012).....	8
Preglednica 3: Karcinogenost posameznih PAHov glede na različne institucije (Lee in Vu, 2010)	8
Preglednica 4: Lokacije vzorčenj štorovega sedja v letu 2010.....	17
Preglednica 5:Koncentracija PAHov (ng g ⁻¹ suhesnovi) v mahu štorovo sedje na 15-ih vzorčnih ploskvah	20
Preglednica 6: Koncentracije PAHov (ngg ⁻¹ suhesnovi) v mahu štorovo sedje na 15-ih lokacijah	21
Preglednica 7: Povprečne vrednosti koncentracij PAHov (ng g ⁻¹ suhe snovi) in razpon izmerjenih koncentracij (v oklepajih) izmerjenih v mahovih . Primerjava nekaterih evropskih raziskav z našo raziskavo.....	29

KAZALO PRILOG

Priloga A: Obrazec za popis mahov 41

1 UVOD

Po industrijski revoluciji je onesnaženje zraka škodljivo vplivalo na zdravje ljudi, materiale in ekosisteme. Eden od znakov je bilo tudi propadanje gozdov. V zvezi z ugotavljanjem vpliva onesnaženja zraka so se razvile metode bioindikacije onesnaženosti zraka, ki so jih pozneje razvili največ v okviru konvencije o onesnaževanju na velike razdalje preko meja – CLRTAP (Convention on Long-Range Transboundary Pollution) in programov delovne skupine za učinke – WGE (Working Group on Effects), med njimi tudi programa ICP Vegetation. ICP-Vegetation (the International Cooperative Programme on effects of air pollution on natural Vegetation and crops). ICP-Vegetation je mednarodni raziskovalni program, ki raziskuje vplive onesnaženega zraka na rastline in poroča skupini WGE (Working Group of Effects). V okviru programa ICP-Vegetation je vključena metoda bioindikacije oziroma biomonitoringa onesnaženosti zraka z mahovi kot indikatorji useda dušika, težkih kovin in organskih onesnažil. H konvenciji CRLTAP so pristopile evropske države, ZDA, Kanada, republike centralne Azije in Izrael. To diplomsko delo je del raziskav, kjer ugotavljamo onesnaženje zraka v Sloveniji z organskimi onesnažili, natančneje s skupino spojin imenovano policiklični aromatski ogljikovodiki (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – PAH). PAHi obsegajo veliko posameznih spojin, ki vplivajo na kakovost zraka po vsem svetu. V ozračje se spuščajo tako iz antropogenih kot naravnih virov. Antropogeni viri so večinoma viri, ki proizvajajo energijo, kot so domače ogrevanje, prometne emisije, sežigalnice in industrijski obrati. Večina PAHov nastaja pri nepopolnem izgorevanju fosilnih in nefosilnih goriv s pomočjo pirolize in pirosinteze (Health Risks of Persistent ..., 2003). PAHi so ob nastanku v plinskem stanju, vendar ko so enkrat sproščeni v ozračje, se adsorbirajo na že prej obstoječe trdne delce, posebno na manjše kot 2 µm (Chen in sod., 1997). To so predvsem visoko molekularni PAHi. Nizkomolekularni PAHi so bolj hlapljivi in lahko prepotujejo večje razdalje, preden se adsorbirajo na trdne delce (Gerdol in sod, 2002). Ta zmožnost adsorbcije je glavna pot PAHov v rastlino, ki se iz zračja adsorbirajo na površino lista in počasi absorbirajo v rastlino, kjer se zaradi lipofilnosti usedajo skozi večje časovno obdobje (Simonich in Hites, 1995). Nekaj PAHov je nevarnih za žive organizme zaradi mutagenih, kancerogenih, teratogenih, nevrotoksičnih ter imuno represivnih lastnosti (Gałuszka, 2000, US EPA 1997). Zato so vključeni v prednostni seznam onesnažil EU, ki jih je treba spremljati in zmanjševati njihovo vsebnost v ozračju. Mahovi so dobri indikatorji onesnaženja zraka, ker nimajo koreninskega sistema, tako da je vnos onesnažil možen samo iz zraka. Prav tako je možno spremljanje

useda onesnažil v mahovih v daljšem časovnem obdobju na velikih območjih (Harmens in sod., 2013). Namen tega diplomskega dela je prikazati velikost useda PAHov v mahu štorovo sedje (*Hypnum cupressiforme* Hedw.) na določenih izbranih lokacijah po Sloveniji ter podatke primerjati s podobnimi raziskavami v Evropi.

2 PREGLED LITERATURE IN OBJAV

2.1 OSNOVNE ZNAČILNOSTI MAHOV

Mahovi (*Bryophyta*) so rastline (*Plantae*), ki sodijo v organizacijski tip *Embryophyta* ali rastline z zarodki. Nadalje se delijo na štiri razrede, in sicer rogačarje (*Anthocerotopsida*), nižje jeternjake (*Marchantiopsida*), višje jetrnjake (*Jungermanniopsida*) in listnate mahove (*Bryopsida*) (Batič in sod., 2003). Po morfologiji, so mahovi posebni tip rastlin. Pretežno so prilagojeni za življenje na kopnem, za njihovo razmnoževanje pa potrebujejo prisotnost vode. Razmnožujejo se z metagenezo in so prve prave kopenske rastline, ki imajo to jasno izraženo. Vegetativno telo je gametofit, ki predstavlja glavno generacijo in je bolje razvit od sporofita, ki ne more živeti samostojno, ampak samo na račun gametofita. Za sporofit je značilno, da iz spore ne vzklijuje takoj vegetativno telo, ampak posebna nitasta, algam podobna tvorba imenovana protonema. Ta je avtotrofna in komaj iz nje se razvije gametofit (Pavletić, 1968). Spolna generacija rogačarjev in jetrnjakov ima enostavnejšo zgradbo, medtem ko pri listnatih mahovih, lahko jasno razlikujemo tri različne, organom podobne strukture, in sicer kavloide, filoide in rizoide, ki spominjajo na korm višjih rastlin (steblo, list, korenina), vendar njihove funkcije in zgradba niso enake. Kavloidi, ki so podobni steblu višjih rastlin, nimajo žil, ampak le podolgovate prevajalne celice, ki se imenujejo leptoide in hidroide. Filoidi, ki spominjajo na liste, so enoplastni s slabo razvito kutikulo. V njih se odvija proces asimilacije, vendar pa je za njih značilno, da nimajo peclja in razvitih rež, kot to lahko opazimo pri listih višjih rastlin. Rizoidi po notranji zgradbi niso podobni koreninam, kajti nimajo razvitega prevajalnega sistema. Njihova funkcija je predvsem pričvrščevanje rastline, vendar služijo tudi za zajemanje vode. Mahovi so poikilohidre rastline, kar pomeni, da ne morejo uravnavati stalne količine vode v svojih tkivih. To njihov habitat omejuje na vlažna rastišča, kot so sladke vode, močvirja, barja in gozdna podrast. Lahko pa tudi poraščajo ekstremno sušna rastišča in oživijo le takrat, ko je prisotno dovolj vode. Gamete nastajajo v gametangijih, ženske imenujemo arhegoniji, moške pa anteridiji. Ti se po navadi razvijejo na ločenih, enosplonih gametofitih, kajti mahovi so dvodomne, oziroma dieične rastline. Za oploditev je potrebna voda, s pomočjo katere spermatozoidi potujejo do jajčne celice, ki se nahaja v stekleničastem arhegoniju. Tam tudi poteka razvoj embrija iz katerega se razvije sporofit. Diploidni sporofit ozeleni in ostane do konca svojega razvoja na gametofitu. Sestavljen je iz bazalnega dela, havstorija, nosilca trosovnika (seta) in trosovnika (sporangija). Trosovnik je vedno obdan s plastjo sterilnih celic in v njemu poteka radukcijska delitev, s katero nastanejo

haploidni trosi, ki se sproščajo iz trosnjaka. Zgradba odpiralnega dela trosovnika, imenovanega obustnik (peristom), je takšna, da se lahko spore sproščajo na osnovi eksplozivnih gibanj. Iz trosov nastane haploidna protonema in iz nje se pozneje razvije haploidni gametofit (Batič in sod., 2003).

2.1.1 Štorovo sedje (*Hypnum cupressiforme* Hedw.)

Štorovo sedje sodi v razred listnatih mahov (Bryopsida) in podrazred pravih listnatih mahov (Bryidae). Za ta podrazred je značilno, da je gametofit členjen na steblice in lističe, rizoidi pa so večinoma razrastli in večcelični. Lističi so spiralasto razmeščeni in imajo pogosto večplastno osrednje rebro. Sporofit je sestavljen iz nitaste sete, na katero je pričvrščena bolj ali manj kroglasta kapsula (puščica), ki ima na sredini kolumelo in se odpira s pokrovčkom. Vrste s poleglimi stebli, kot je tudi štorovo sedje, imajo arhegonije na kratkih stranskih poganjkih (plevrokarpno). Nadalje štorovo sedje umestimo v sistem v red Hypnales, družino Hypnaceae in rod *Hypnum* (Batič in sod., 2003).

Štorovo sedje je neobičajno polimorfna vrsta, katere osebki so lahko od nitastih do zelo velikih oblik (Pavletić, 1968). Ima nepravilno razrastle, vitke in srednje velike poganjke, navadno dolge približno 2 centimetra in močno zaobljene liste, dolge 1 do 2 milimetra, ki se zožujejo v dolgo, tanko konico. Osrednjega rebra ni ali pa je zelo kratko in dvojno. Poganjki so zeleni, starejši deli pa rjavkasti. Sporangiji so pogosti, dolgi 2,5 mm. Štorovo sedje je kozmopolitska vrsta, zelo pogosta na kislih in tudi rahlo bazičnih podlagah, predvsem na skorji dreves in silikatnih kamninah (Atherton in sod., 2010).

2.2 OBSTOJNA ORGANSKA ONESNAŽILA

Obstojna organska onesnažila ali POPs (Persistant Organic Pollutants) so organske snovi, ki so večinoma antropogenega izvora in predstavljajo nevarnost za okolje in človeka. Pripisujemo jim toksične lastnosti, so obstojne in podvržene bioakumulaciji. Zračni tokovi jih lahko raznašajo na velike razdalje. Glavni viri onesnaženja zraka, ki prispevajo k odlaganju obstojnih organskih onesnažil, so določeni pesticidi, izdelava in uporaba določenih kemikalij ter nastajanje nekaterih snovi pri sežiganju odpadkov, zgorevanju, kovinski proizvodnji in mobilnih virih (Konvencija LRTAP, 1998). Človeku predstavljajo nevarnost zaradi

škodljivega vpliva na hormonalni, imunski in živčni sistem. Prav tako so kancerogeni (Health Risks of Persistent..., 2003).

Obstaja več tisoč POP kemikalij, ki so pogosto razvrščene v posebne »družine« oziroma serije (na primer pesticidi, poliklorirani bifenili-PCB, dioksini, furani, PAH, ...). POPi so obstojni v okolju in imajo dolge razpolovne dobe v tleh, usedlinah, zraku in živih organizmih. Razpolovna doba v usedlinah in tleh je lahko več let ali desetletij, v ozračju pa nekaj dni. POPi so hidrofobni in lipofilni, kar pomeni, da se ne topijo v vodi, so pa topni v maščobah. Če pa se že nahajajo v vodnih sistemih, se močno vežejo na trdne snovi, predvsem organske. Prav tako se vežejo na lipide v organizmih in se akumilirajo v maščobnih tkivih. Poleg tega je presnova POPov v organizmih počasna. Zaradi naštetega so omenjene kemikalije v organizmih zelo obstojne in se tako počasi kopijo v prehranskih verigah. Temperatura je tudi pomemben dejavnik, saj so POPi nagnjeni prehodu v plinsko stanje že pri običajnih temperaturah okolja. To pomeni, da lahko hlapijo iz tal, rastlinja in vode v ozračje. Odpornost na razpad povzroča, da jih zračni tokovi raznašajo na velike razdalje, preden se ponovno odlagajo v nek sistem. Ciklus izhlapevanja in odlaganja se lahko večkrat ponovi in tako se lahko POPi odlagajo v območjih, ki so zelo oddaljena od njihovega prvotnega izvora. Odkritje POPov na lokacijah, ki so zelo oddaljene od njihovih emisijskih virov, so dokaz daljinskega transporta teh kemikalij (Gusev in sod., 2012). V ozračju se vežejo na trdne delce ali pa na aerosole, kar je odvisno od fizikalno-kemijskih lastnosti POP kemikalij in temperature. Pomembni razredi POP kemikalij so predvsem družine kloriranih in bromiranih aromatov, kot so poliklorirani bifenili (PCB), poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini in furani (PCDD/F), polibrominirani difenil etri (PBDE) in različni organoklorovi pesticidi, kot je na primer DDT. Veliko jih je narejenih za uporabo v industriji ali kot agro-kemikalije, nekateri pa so stranski produkt izgorevanja in industrijske sinteze drugih kemikalij. Med POPe sodijo tudi policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH) (Jones in de Voogt, 1999).

2.2.1 Opis policikličnih aromatskih ogljikovodikov (PAH)

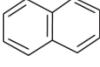
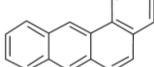
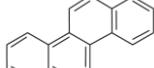
Policiklični aromatski ogljikovodiki (polycyclic aromatic hydrocarbons =PAH) so velika skupina spojin, ki so sestavljene iz ogljika in vodika, dveh ali več povezanih aromatskih obročev (Preglednica 1). Nastajajo takrat, ko so organske snovi izpostavljene temperaturam višjim od 700 stopinj Celizija in sicer pri pirolitskih procesih in nepopolnem izgorevanju. PAHi se v ozračju večinoma nahajajo kot trdni delci, vendar jih lahko najdemo tudi v plinskem stanju. Njihovi viri so tako naravní kot antropogeni, vendar pa zadnji prevladujejo.

Naravni viri PAHov v ozračju so izbruhi vulkanov in gozdni požari. Največji antropogeni viri teh organskih onesnažil pa so gospodinjstva, ki uporabljajo les za kurjavo. Drugi pomembni antropogeni stacionarni viri izpustov PAHov so sežiganje, katalitski kreking nafte, proizvodnja koksa, premogovega katrana in asfalta, primarna proizvodnja aluminija ter industrijska proizvodnja električne energije. 80 odstotkov vseh letnih izpustov PAHov pripada stacionarnim virom, preostalo pa mobilnim virom. To so predvsem izpusti motornih vozil, ki jih poganjajo fosilna goriva. PAHe v grobem delimo na petrogene (naftalen, fenantren) in pirogene (benzoantracen, fluoranten, piren, krizen, benzopiren). Ta groba delitev je primerna za hitro oceno izvora onesnaženja, bolj natančno delitev pa omogoča izračun razmerij med posameznimi karakterističnimi PAHi. Primeri nekaterih razmerij v delcih PM₁₀ so podani v preglednici 2 (Aldabe in sod., 2012).

PAHi imajo škodljive vplive na zdravje človeka. V bližini izpustov lahko povzročajo astmatska obolenja, okužbo pljuč ter kronični bronhitis. Epidemološke študije pa dokazujejo pojavnost pljučnega raka (Health Risks of Persistent ..., 2003). Nekateri PAHi imajo tudi imuno represivne, karcinogene, nevrotoksične, teratogene in mutagene učinke (Gałuzska, 2000; US EPA 1997).

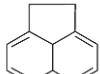
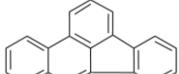
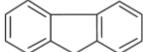
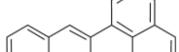
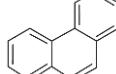
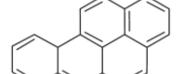
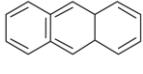
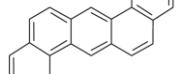
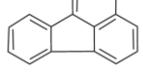
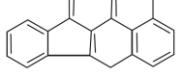
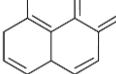
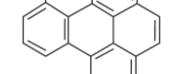
Agencija za varstvo okolja Združenih držav Amerike je 16 spojin PAHov določila kot prednostne (Harmens, 2013), ki jih je treba spremljati v okolju. Podane so v preglednici 1, skupaj s kemijskimi in strurnimi formulami.

Preglednica 1: Strukturne formule 16 prednostnih PAHov, ki jih je treba spremljati v okolju.

PAH	Strukturna formula	PAH	Strukturna formula
naftalen (C ₁₀ H ₈)		benzo(a)antracen (C ₁₈ H ₁₂)	
acenaftilen (C ₁₂ H ₈)		krizen (C ₁₈ H ₁₂)	

Se nadaljuje

Nadaljevanje preglednice 1

PAH	Strukturna formula	PAH	Strukturna formula
acenaften (C ₁₂ H ₁₀)		benzo(b)fluoranten (C ₂₀ H ₁₂)	
fluoren (C ₁₃ H ₁₀)		benzo(k)fluoranten (C ₂₀ H ₁₂)	
fenantren (C ₁₄ H ₁₀)		benzo(a)piren (C ₂₀ H ₁₂)	
antracen (C ₁₄ H ₁₀)		dibenzo(a,h)antracen (C ₂₂ H ₁₄)	
fluoranten (C ₁₆ H ₁₀)		ideno(1,2,3-cd)piren (C ₂₂ H ₁₂)	
piren (C ₁₆ H ₁₀)		benzo(g,h,i)perilen (C ₂₂ H ₁₂)	

V preglednici 2 so prikazana diagnostična razmerja za PAHe v PM₁₀.

Preglednica 2: Primerjava med izračunanimi razmerji za določene kraje v Španiji^k in indikatorskimi razmerji za določene emisijske vire (Aldabe in sod., 2012).

	Fen/(Fen+Pi)	IcdP/(IcdP+BghiP)	BaA/BaP	Pi/BaP	BaP/BghiP
Bertiz^k	0,50	0,65	1,18	0,97	0,96
Iturrama^k	0,51	0,57	1,36	4,98	0,98
P.Cruz^k	0,45	0,46	1,32	2,36	0,60
Bencin	<0,5		0,5-0,7	0,85±0,38	0,3-0,4
Dizel	>0,5	0,35-0,7	0,9-1,7	0,81±0,87	0,46-0,81
Les			1,0-1,5	0,71	
Promet					0,3-0,78

(Fen – fenantren, Pi – piren, BaA – benzo[a]antracen, BaP – benzo[a]piren, IcdP - Ideno[123c,d]piren, BghiP – benzo[g,h,i]perilen)

V preglednici 3 so navedene karcinogene lastnosti posameznih PAHov.

Preglednica 3: Karcinogenost posameznih PAHov glede na različne institucije (Lee in Vu, 2010)

PAH	US EPA	IARC	DHHS
Acenaften			
Acenaftilen	ni mogoče uvrstiti		
Benzo(a)antracen	verjetno karcinogen	verjetno karcinogen	živalski karcinogen
Benzo(a)piren	verjetno karcinogen	verjetno karcinogen	živalski karcinogen
Benzo(b)fluoranten	verjetno karcinogen	verjetno karcinogen	živalski karcinogen
Benzo(g,h,i)perilen	ni mogoče uvrstiti	ni mogoče uvrstiti	
Benzo(k)fluoranten	verjetno karcinogen	verjetno karcinogen	
Krizen	verjetno karcinogen	ni mogoče uvrstiti	
Dibenzo(a,h)antracen	verjetno karcinogen		živalski karcinogen
Fluoranten	ni mogoče uvrstiti	ni mogoče uvrstiti	
Fluoren	ni mogoče uvrstiti	ni mogoče uvrstiti	
Ideno(1,2,3-cd)piren	verjetno karcinogen	verjetno karcinogen	živalski karcinogen
Fenantren	ni mogoče uvrstiti		
Piren	ni mogoče uvrstiti	ni mogoče uvrstiti	

[US EPA – United States Environmental Agency; IARC – International Agency for Research on Cancer; DHHS - The United States Department of Health and Human Services]

Na seznamu prednostih onesnažil Evropske unije (direktiva 2008/105/EC) je med 33 snovmi tudi nekaj PAHov: antracen, naftalen, fluoranten, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(g,h,i)perilen, ideno(1,2,3-cd)piren (Directive 2008 ..., 2008). Med

njimi ima z direktivo 2004/107/EC samo benzo(a)piren določeno najmanjšo sprejemljivo vrednost (1 ng/m^3) (Directive 2004 ..., 2005) in služi kot pokazatelj splošne onesnaženosti s karcinogenimi in preostalimi PAHi v urbanih in industrializiranih okoljih (Persistent Organic Pollutants ... status report 3/2012, 2012).

Spremljanje depozicije POPs (PAH) v Sloveniji izvaja Agencija Republike Slovenije za okolje (ARSO, 2013) v okviru EMEP programa (The European Monitoring and Evaluation Programme), ki deluje v okviru konvencije o onesnaževanju na velike razdalje preko meja (EMEP, 2013). ARSO letno sporoča podatke meritev koncentracij in ocene emisij v EMEP center za vzhodno Evropo (Meteorological Synthesizing Centre – East-MCS-E).

2.3 BIOMONITORING Z MAHOVI

2.3.1 Biomonitoring in bioindikacija

Bioindikacija ali biomonitoring označujeta prakso spremljanja stanja onesnaženosti okolja in vpliva onesnažil nanj s pomočjo analize bioloških vzorcev, ki jih pridobimo iz živih (ali prej živih) organizmov. Bioindikator je organizem, s pomočjo katerega lahko pridobimo kvalitativne informacije o okolju, medtem ko biomonitor predstavlja organizem, s pomočjo katerega lahko dobimo kvantitativne informacije o kakovosti in stanju okolja (Markert, 2007).

Wittig (1993) poudarja, da je razlika med izrazoma bimonitor in bioindikator majhna, ter pravi, da je bioindikacija uporaba organizmov v nekem krajšem časovnem obdobju za pridobitev informacij o kakovosti okolja, medtem ko je biomonitoring daljše stalno opazovanje, s pomočjo bioindikatorjev, ki jih v tem primeru lahko imenujemo tudi biomonitorji. Pravi, da je razlika med bioindikacijo in biomonitoringom takšna, kot če bi v prenesenem pomenu primerjali fotografijo in film.

Batič (1994) se strinja s še starejšo opredelitvijo Schuberta (1985) in Arndta (1987), ki pojmom bioindikator definirata, kot organizem, ki se specifično odraža na vpliv delovanja enega ali več polutantov s svojo zgradbo, razširjenostjo in življenjskimi funkcijami. V tem pogledu je bioindikator lahko tudi populacija organizmov, življenjska združba ali ekosistem.

Biomonitoring in bioindikacijo lahko primerjamo tudi z instrumentalnim monitoringom, saj v obeh primerih uporabljamo kvalitativni in kvantitativni pristop (Markert, 2007).

Informacije, ki jih pridobimo s pomočjo biomonitoringa, dajejo podatke o spremembah v organizmu, torej njegovi morfološki, tkivni in celični zgradbi, številčnosti, fiziološki in ekološki učinkovitosti, njegovemu obnašanju in zgradbi celotne populacije. Lahko pa nam te informacije dajo podatke o koncentraciji določenih snovi najdenih v tkivih organizma (Wolterbeek, 2002; Markert 2007).

Biomonitoring je lahko aktiven, kar pomeni, da so organizmi, ki jih uporabljamo za raziskavo, gojeni v laboratoriju ali pa te naberemo v čistem okolju in jih kasneje izpostavimo vplivom na terenu za neko določeno časovno obdobje. Po zadostni izpostavljenosti se analizirajo substance (na primer kovine), ki so se nabrale v tkivu organizma. Pasivni biomonitoring pa označuje raziskavo, kjer analiziramo organizme, ki se pojavljajo naravno v nekem ekosistemu (Markert, 2007).

Markert (2007) navaja, da so organizmi, ki jih uporabljamo za biomonitoring oziroma bioindikacijo, sposobni akumulirati enega ali več elementov oziroma spojin in jih imenuje akumulacijski indikatorji (monitorji). Odzivne indikatorje (monitorje) pa imenuje organizme, ki se na specifičen ali nespecifičen način odzivajo na izpostavljenost nekemu elementu, spojnini ali snovi.

Wolterbeek (2002) je mnenja, da je najbolj impliciten kriterij izbire biomonitorjev, upoštevanje pogoste pojavnosti organizma v okolju.

Wittig (1993) navaja naslednje kriterije za izbiro idealnega organizma za biomonitoring. Navedene zahtevane lastnosti organizmov so podane za aktivni in pasivni monitoring težkih kovin:

- primerna sposobnost akumulacije,
- splošna toleranca na toksine,
- ni sezonske razlike v sposobnosti akumulacije,
- ni sezonske razlike v dostopnosti in uporavnosti indikatorja,
- standardizirane metode vzorčenja,
- standardizirane analitične metode,
- obstoj korelacije med vnosom snovi v ekosistem in akumulacijo v organizmu,
- brez izgub snovi, ki jo želimo spremljati v okolju,
- organizem mora biti temeljito preučen (ekološko, fiziološko, anatomsко, itd.),
- zastopan v velikem številu po vsem območju monitoringa,

- velika geografska razširjenost,
- ne sme biti težav pri določanju organizma.

Za merjenje emisij je potrebno dolgoročno vzorčenje na velikem številu ploskev. Tehnična oprema je draga, prav tako so drage tudi merilne tehnike, ki pa hkrati večinoma niso dovolj občutljive za hkratno merjenje več različnih onesnažil zraka (Puckett, 1988). Ocenjevanje količine onesnažil v okolju in njihovega vpliva na ekosistem predstavlja velik izziv okoljskim znanostim in to že več kot dve desetletji. Biomonitoring in bioindikacija sta se izkazala tudi za odličen in ekonomsko sprejemljiv način za spremeljanje vplivov zunanjih dejavnikov (Krommer in sod., 2007).

2.3.2 Biomonitoring organskih onesnažil z mahovi

Organska onesnažila lahko vstopajo v rastlino po različnih poteh. V primeru, da so onesnažena tla, na katerih rastejo, lahko onesnažila vstopajo skozi korenine in se po ksilemu prenašajo po rastlini. Lahko vstopajo tudi iz ozračja. Iz plinskega stanja ali vezana na trdne delce, se odložijo na voskasto kutikulo listov ali pa vstopajo skozi listne reže in se prenašajo po floemu. Glavna akumulacijska pot za lipofilna organska onesnažila, kot so PAHi, je iz zraka na površino listov. Vnos organskih onesnažil v rastline je odvisen od veliko dejavnikov. Pomembne so kemične in fizikalne lastnosti onesnažila, kot so topnost v vodi, lipofilnost, hidrofobnost, in parni tlak, od katerega je odvisno vezanje na trdne delce. Prav tako so pomembne okoljske razmere, kot sta temperatura okolja ter vrsta rastline, torej njena listna površina in količina vsebovanih lipidov (Simonich in Hites, 1995).

Mahovi nimajo korenin, zato se hrani in onesnažila večinoma absorbirajo oziroma adsorbirajo iz zraka. Slednja se pogosto nalagajo na njihovi površini oziroma v njihovih tkivih. Veliko razmerje med površino in prostornino mahu pripomore k akumulaciji onesnažil (Harmens in sod., 2010). Franzaring in van der Eeden (2000) navajata, da zaradi odsotnosti epidermisa pri mahovih, lahko ti prevzemajo več PAHov, kot rastline z bolj kompaktnimi in gladkimi listiter razvitim epidermom.

Mahovi so zaradi svojih morfoloških in fizioloških lastnosti nepogrešljivo orodje za monitoring onesnaženja zraka. Na spremembe v okolju se odzivajo hitreje kot večina vaskularnih rastlin. Prav tako imajo briofiti veliko občutljivost na določene strupene snovi, kot so dušikove in žveplove spojine, kar lahko povzroča spremembe njihove vitalnosti, številčnosti in možnosti razmnoževanja. Hkrati so zelo odporni na nekatere spojine, kot so

težke kovine in veliko število obstojnih organskih onesnažil, ki jih večinoma akumulirajo. Ta sposobnost akumulacije ponuja veliko možnosti pri raziskavah korelacije med vnosom onesnažil v rastlino in koncentracijo teh v ozračju, njihovo prostorsko porazdelitev in spreminjanja njihove koncentracije skozi čas. Zaradi navedenih razlogov, so se mahovi izkazali kot zelo uporabni bioindikatorji v mnogih študijah onesnaženosti okolja s kovinami in drugimi snovmi (Franzaring in van der Eeden, 2000; Krommerin sod., 2007; Harmens in sod., 2013).

Raziskave ugotavljanja onesnaženja zraka s PAHi z mahovi, dokazujejo, da so le ti uporabni tako pri aktivnem monitoringu (Viskari in sod., 1997; Sashwati in sod., 1996; Zechmeister in sod., 2006), kot tudi pri pasivnem monitoringu onesnaženja (Holubek in sod., 2000; Gerdol in sod., 2002; Migaszewski in sod. 2002; Liu in sod., 2005; Ötvös in sod., 2004; Galuzska, 2006; Krommer in sod., 2007; Migaszewski in sod., 2008; Ares in sod., 2009; Wang in sod., 2009; Foan in sod., 2010; Dolegowska in Migaszewski, 2011; Foan in sod., 2012). Navedeno dokazuje, da so podatki o aktivnem monitoringu redki, prav tako pa je težava tudi, da je zelo malo študij o vplivu teh onesnažil na mahove.

Harmensin sod. (2013) v svojem preglednem članku navajajo, da je veliko dosedanjih študij raziskovalo koncentracije organskih onesnažil v mahovih blizu emisijskih virov, kot tudi v mahovih, nabranih na oddaljenih lokacijah, kot kazalnik prenosa organskih onesnažil na velike razdalje. Razlike v depoziciji različnih PAHov v mahovih se pojavljajo predvsem na osnovi števila obročev v posameznih spojinah. Visoko molekularni PAHi se odlagajo blizu vira emisij, medtem ko nizko molekularni PAHi lahko prepotujejo večje razdalje, kar se tudi odraža v razlikah med depozicijo v mahovih, vzorčenih v mestnih okoljih, kjer je onesnaženje večje, in podeželskih okoljih, kjer je onesnaženje manjše. Prav tako so opazne razlike v depoziciji v tkivih mahov v različnih letnih obdobjih, kajti pozimi je zaradi nizkih temperatur hlapljivost PAHov manjša in zaradi kurične sezone so emisije v ozračje večje, medtem ko so spojine PAHov bolj hlapljive pri višjih temperaturah v toplejših mesecih. Zaradi istih temperturnih razlik, lahko najdemo različne vsebnosti PAHov v mahovih, nabranih na različnih nadmorskih višinah (Liu in sod., 2006).

V evropski raziskavi mahov (European moss survey) 2010/2011, ki jo koordinira vodstvo programa ICP-Vegetation, je bila v šestih evropskih državah, med njimi tudi v Sloveniji, prvič vključena tudi določitev vsebnosti PAH v mahovih nabranih na nekaterih izbranih lokacijah.

Namen te študije je bil ugotavljanje primernosti mahov za biomonitoring obstojnih organskih onesnažil na regionalni ravni (Harmens in sod., 2011).

3 HIPOTEZE

- Iz pregleda literature ugotavljamo, da na koncentracije PAHov v mahovih vplivajo večinoma urbana središča, promet in industrija, zato pričakujemo večji used PAHov blizu teh virov in manjši used v ruralnih krajih.
- Na splošno v Sloveniji v primerjavi z drugimi državami, pričakujemo manjše koncentracije PAHov.

4 MATERIAL IN METODE

4.1 VZORČENJE

Vzorce mahov smo nabirali v sodelovanju z Oddelkom za načrtovanje in monitoring gozdov in krajine Gozdarskega inštituta Slovenije v sklopu monitoringa gozdov (ICP-Forest, 2010) in programa ICP-Vegetation (Harmens, 2010), ki spremišča učinke onesnaženega zraka na kmetijske rastline in negozdno vegetacijo, s poudarkom na sledenju učinka troposferskega ozona, depozicije dušikovih spojin in kovin, v zadnjem času tudi obstojnih organskih onesnažil. Oba programa sta del aktivnosti delovne skupine za učinke (Working Group on Effects, WGE), konvencije o preprečevanju onesnaževanja zraka na velike razdalje (CLRTAP). WGE poroča o stopnji in geografski razširjenosti vpliva onesnaževal zraka na zdravje ljudi in okolje, ter ugotavlja, katera so najbolj ogrožena območja. Med onesnažila sodijo žveplovi in dušikovi oksidi, ozon, težke kovine, kot tudi obstojna organska onesnažila.

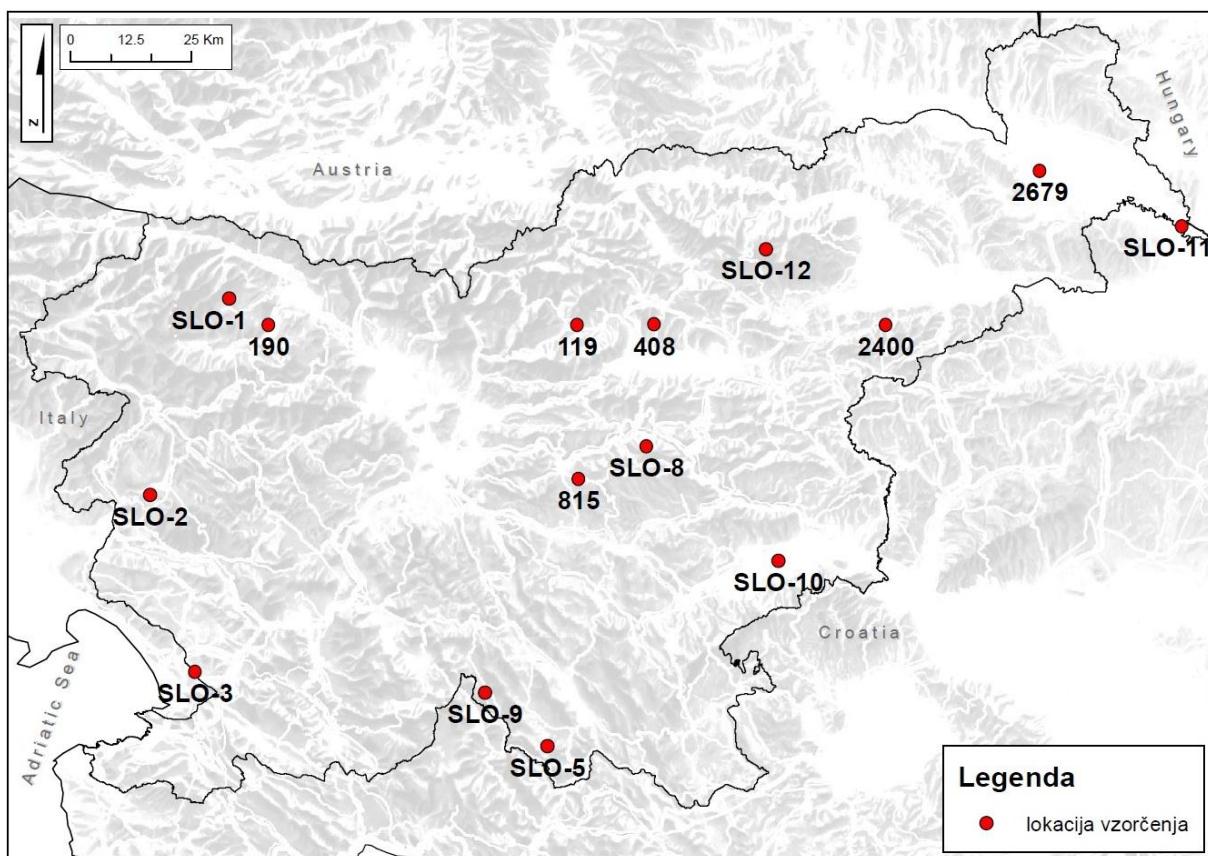
Nabiranje vzorcev je potekalo med julijem in septembrom leta 2010. Na terenu so delovale tri skupine, vsako sta sestavljala dva strokovnjaka z inštituta in en študent gozdarstva. Nabirali smo mah štorovo sedje (*Hypnum cupressiforme* Hedw.) (slika1).



Slika 1: Štorovo sedje(*Hypnum cupressiforme*Hedw.)(www...cupressiforme)

4.1.1 Mreža vzorčenja

Vzorčenje je potekalo na devetih ploskvah intenzivnega monitoringa (ICP Forest level II), ki jih vzdržuje Gozdarski inštitut Slovenije skupaj z Zavodom za gozdove Slovenije (ZGS) ter na nekaterih izbranih ploskvah sistematične mreže ploskev monitoringa gozdov in gozdnih ekosistemov (16×8 kilometrov). Ploskev, na katerih je potekalo vzorčenje mahov za analizo organskih onesnažil, je bilo 15 in so prikazane na sliki 2. Vse ploskve se nahajajo v gozdnem prostoru.



Slika 2: Lokacije ploskev vzorčenja štorovega sedja leta 2010

Datum nabiranja mahov, imena ploskev in raba tal so navedena v preglednici 4.

Preglednica 4: Lokacije vzorčenj štorovega sedja v letu 2010

Zaporedna št. ploskve	Ime lokacije	Raba tal	Datum vzorčenja
119	Okonina	mešani gozd	27.07.2010
190	Zajama	iglasti gozd	09.08.2010
408	Andraž	mešani gozd	17.08.2010
815	Jelša	mešani gozd	18.08.2010
2400	Boč-Preša	listnati gozd	05.08.2010
2679	Ob Muri	listnati gozd	03.08.2010
SLO-1	Krucmanove konte	iglasti gozd	15.07.2010
SLO-2	Fondek	listnati gozd	14.07.2010
SLO-3	Gropajski bori	iglasti gozd	07.07.2010
SLO-5	Borovec	listnati gozd	09.07.2010
SLO-8	Lontovž	listnati gozd	12.07.2010
SLO-9	Gorica	mešani gozd	08.07.2010
SLO-10	Krakovski gozd	listnati gozd	13.07.2010
SLO-11	Murska Šuma	listnati gozd	02.08.2010
SLO-12	Tratice	mešani gozd	11.07.2010

4.1.2 Vzorčenje

Vzorčenje mahov je potekalo na izbranih ploskvah sistematično postavljene mreže po navodilih ICP-Vegetation (Harmens, 2010), ki pa so delno prirejena za slovenske razmere. (Skudnik in sod., 2011). Obrazec za popis mahov je priložen v prilogi A. Vse izbrane ploskve so v gozdu in niso v neposredni bližini emisijskih virov. Lokacija vzorčenja je morala biti vsaj tristo metrov oddaljena od glavnih cest, večjih naselij in vsaj sto metrov stran od vasi in lokalnih cest. Mahove za določitev vsebnosti PAH-ov smo na izbranih ploskvah (Preglednica 4) nabrali na petih do desetih podploskvah, na površini 50x50 metrov. Vsi vzorci so bili nabrani v gozdnih vrzelih. Vzorce smo shranjevali v plastične vrečke, ki smo jih nato neprodušno zaprli in skladiščili v zmrzovalni skrinji. Uporabljali smo vinilske rokavice, da ne bi prišlo do zunanje kontaminacije mahov. Po terenskem delu smo vzorce nemudoma preložili v zamrzovalnik v laboratoriju.

4.2 PRIPRAVA VZORCEV

Nabранe vzorce mahov smo najprej očistili. Čiščenje je potekalo na Odseku za znanosti o okolju IJS. Pri čiščenju smo uporabljali vinilske rokavice in kovinske pincete, da smo se izognili zunanji kontaminaciji vzorcev. Najprej smo odstranili listje in odmrle dele steljk. Za analizo smo uporabili le zeleni in svetlo rjav del mahu, prirasel v zadnjih treh letih. Te vzorce smo nato posušili v liofilizatorju in jih zmleli z navadnim mlinčkom za kavo. Zmlete vzorce smo shranili v polietilenskih posodicah in jih pripravili za ekstrakcijo organskih spojin.

4.3 EKSTRAKCIJA VZORCEV

Za ekstrakcijo vzorcev smo uporabili ekstrakcijo po Soxhletu (EPA 3541C). Odtehtali smo približno 2,5 grama liofiliziranega vzorca v Soxhlet ekstraktor, dodali 50 µL internega standarda Agilent 8500-6076 s koncentracijo 20µg/mL in 120 mL diklorometana(J.T. Baker For Organic Residue Analysis). Posamezen vzorec smo dali v ekstrakcijski tulček iz celuloze v glavno komoro aparata, ki smo ga nato namestili na bučko, v katero smo dodali organsko topilo – diklormetan. Bučko smo od spodaj segrevali, medtem ko je na zgornji del aparata bil nameščen hladilnik. Zaradi segrevanja je organsko topilo začelo hlapeti in oblivati vzorec v glavni komori. Hladilnik je poskrbel, da se je topilo na vrhu kondenziralo in po cevki odteklo nazaj v bučko. Ta proces oblivanja vzorca se je ponovil večkrat, dokler nismo esktrahirali vse analite v organsko topilo.Ekstrakcija je potekala 16 ur.Po končani ekstrakciji smo vzorec skoncentrirali, zamenjali topilo v cikloheksan in 1 mL koncentriranega vzorca separirali na predhodno pripravljeni koloni, polnjeni s silikagelom (Sigma-Aldrich high-purity grade, 28-200 mesh). Kolono smo najprej eluirali s 25 mL pentana. To frakcijo, v kateri so nasičeni ogljikovodiki, smo zavrgli. V drugi frakciji, ki smo jo eluirali s 25 mL mešanice pentana in diklorometana (3:2, V/V), so bili PAHi. Ta eluat smo skoncentrirali na končni volumen 1 mL in gaanalizirali s plinskim kromatografom.

4.4 ANALIZA VZORCEV

Za analizo koncentracij PAHov v vzorcih smo uporabili plinski kromatograf Hewlett Packard 6890 z masno selektivnim (MS)detektorjem na Agilent DB-35 MS kapilarni koloni, dolžine 30 m, premera 0,25 mm in debeline nanosa stacionarne faze 0,25 µm. Plinski kromatograf je namenjen ločevanju manjših, hlapnih in temperaturno obstojnih molekul. Separacija je potekala v kapilarnih kolonah, ki imajo zelo veliko učinkovitost ločbe. Kapilarne kolone so narejene iz kvarčnih cevi in po zunanjji strani prekrite s posebnimi polimeri, znotraj pa

obložene s polnilom, na kateremu se izvaja separacija spojin. Vzorec je s pomočjo nosilnega plina (helij), ter avtomatskih in temperaturno programiranih brizgalnikov vstopal v kolono. Po segregaciji organskih spojin v koloni, so te potovale do detektorja (masnega spektrometra), kjer se s pomočjo magnetnega polja vrši zaznavanje spojin glede na molsko maso. Tam se signal okrepi in potuje do zapisovalnika, ki nam v digitalni obliki izpiše rezultate na računalniku. Analizirali smo koncentracije naslednjih PAHov: naftalen, acenaftilen, acenaften, fluoren, fenantron, antracen, fluoranten, piren, krizen, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, ideno(1,2,3cd)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perilen.

5 REZULTATI

Koncentracije posameznih spojin PAHov, so podane v ng g^{-1} suhe snovi. Za statistično obdelavo rezultatov smo uporabili program IBM SPSS Statistics 17.

5.1 VSEBNOST POLICKLIČNIH AROMATSKIH OGLJKOVODIKOV (PAH) NA PLOSKVAH VZORČENJA

V preglednici 5 so prikazane koncentracije posameznih PAHov v mahu štorovo sedje na območju Slovenije, za vsako vzorčno ploskev posebej. Prikazane vrednosti za posamezno ploskev so koncentracije kompozitnega vzorca, pridobljenega iz petih do desetih podvzorcev. Posamezne spojine so razvrščene glede na število benzenovih obročev (glej legendo pod preglednico).

Preglednica 5: Koncentracija PAHov (ng g^{-1} suhesnovi) v mahu štorovo sedje na 15-ih vzorčnih ploskvah

ploskev	Naf	Acefi	Acen	Fl	Fen	Ant	Flu	Pi	BaA	Kr	BbF	BkF	BaP	DahA	IcdP	BghiP	Σ
119	8,50	1,29	0,93	3,52	29,70	2,40	12,68	9,18	2,10	3,82	3,52	1,71	2,89	1,22	1,83	2,07	87,37
190	31,52	2,88	1,36	2,88	17,84	1,95	16,43	7,76	2,75	4,36	8,05	6,54	4,29	1,32	3,42	3,93	117,29
408	9,42	1,60	1,07	2,78	23,67	2,55	17,87	10,30	2,87	9,39	6,43	4,61	4,23	1,74	5,01	5,66	109,18
815	1,13	1,46	2,03	3,76	7,15	2,73	12,69	7,52	2,41	4,57	5,42	2,75	3,60	1,47	3,38	3,19	65,26
2400	12,62	1,23	2,12	1,84	17,88	2,31	18,66	18,19	5,26	7,37	11,47	5,49	7,98	3,21	7,38	6,12	129,13
2679	6,18	0,96	1,54	2,44	4,60	2,38	4,91	3,88	2,93	4,19	6,07	3,92	5,63	2,54	4,02	4,44	60,64
SLO-1	4,91	1,14	1,54	3,76	13,24	15,30	2,81	1,57	2,50	1,75	5,39	4,83	4,09	4,15	4,61	3,35	74,94
SLO-2	4,98	0,51	1,64	3,55	5,38	2,46	3,24	2,83	2,09	3,33	4,51	4,62	3,89	2,14	2,74	2,59	50,52
SLO-3	5,27	1,75	1,00	2,59	19,58	1,55	19,22	13,38	3,96	4,45	10,03	4,02	7,47	1,88	7,14	8,30	111,59
SLO-5	5,08	2,59	1,82	2,99	28,57	23,00	13,68	12,97	2,16	4,22	5,40	2,22	4,01	1,29	4,12	4,72	118,84
SLO-8	1,86	1,28	1,96	1,36	24,01	2,09	14,04	14,74	3,46	5,51	14,32	8,43	6,21	2,37	4,39	1,35	107,38
SLO-9	6,50	0,67	1,84	2,87	20,31	1,56	3,99	2,98	2,14	3,65	5,51	4,68	3,32	1,82	3,12	2,52	67,48
SLO-10	5,11	0,80	1,44	2,55	18,41	0,81	5,97	5,32	1,94	3,68	7,08	4,05	4,47	2,59	2,35	2,36	68,94
SLO-11	14,35	1,25	1,09	2,04	13,28	1,95	10,19	8,03	3,17	5,31	7,84	4,44	6,11	3,95	5,96	6,94	95,92
SLO-12	3,06	1,13	1,64	1,88	12,17	2,47	13,78	8,99	2,44	4,37	6,61	3,24	4,27	2,28	4,41	3,76	76,50

(Naf – naftalen, Acefi – acenaftilen, Acen – acenaften, Fl – Fluoren, Fen – fenantren, Ant – antracen, Flu – fluoranten, Pi – piren, BaA – benzo[a]antracen, Kr – krizen, BbF – benzo[b]fluoranten, BkF – benzo[k]fluoranten, BaP – benzo[a]piren, DahA – dibenzo[a,h]antracen, IcdP – Ideno[123c,d]piren, BghiP – benzo[g,h,i]perilen)
(število benzenovih obročev/barva: 2 – vijolična, 3 – zelena, 4 – turkizna, 5 – zlata, 6 – modra)

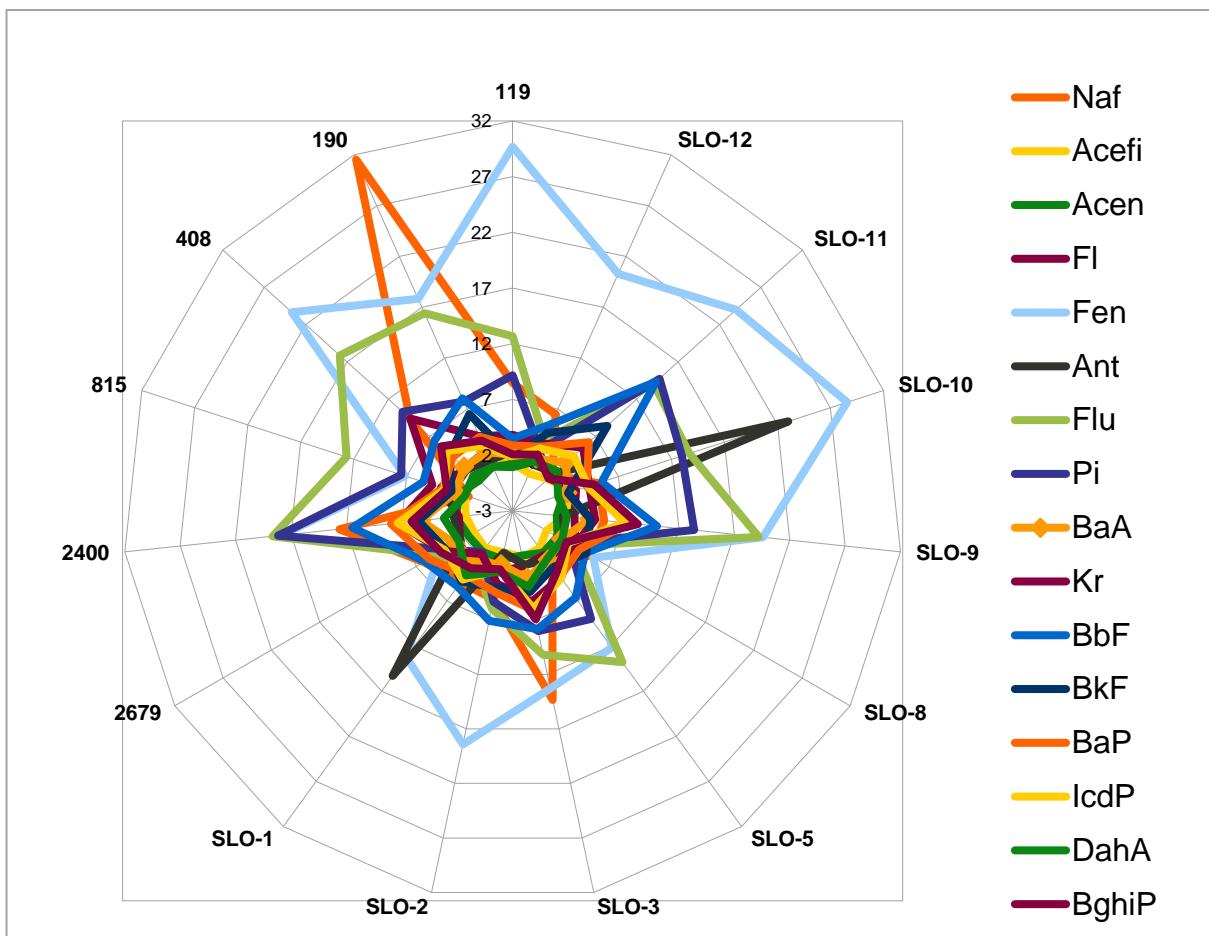
V preglednici 6 so prikazane statistično obdelane vrednosti koncentracij posameznih PAHov. Podani sta aritmetična sredina in mediana, ki sta manj občutljivi na ekstremne vrednosti. Prav tako sta podani minimalna in maksimalna vrednost, ki nam prikazujeta območja koncentracij posameznih PAHov. Izračunan je še koeficient variacije (KV), ki nam prikazuje razpršitev vrednosti okoli aritmetične sredine.

Preglednica 6: Koncentracije PAHov (ngg^{-1} suhesnovi) v mahu štorovo sedje na 15-ih lokacijah

št. benzenovih obročev	PAH	Povprečna vrednost	Mediana	Minimum	Maksimum	KV (%)
B2	Naftalen	8,03	5,27	1,13	31,52	93
	Acenaftilen	1,37	1,25	0,51	2,88	25
	Acenaften	1,54	1,54	0,93	2,12	47
	Fluoren	2,72	2,78	1,36	3,76	27
B3	Fenantren	17,05	17,88	4,60	29,70	46
	Antracen	4,37	2,38	0,81	23,00	142
	Fluoranten	11,34	12,69	2,81	19,22	51
B4	Piren	8,51	8,03	1,57	18,19	57
	Benzo[a]antracen	2,81	2,50	2,09	5,26	31
	Krizen	4,66	4,36	1,75	9,39	38
	Benzo[b]fluoranten	7,18	6,43	3,52	14,32	40
	Benzo[k]fluoranten	4,37	4,44	1,71	8,43	38
B5	Benzo[a]piren	4,83	4,27	2,89	7,98	31
	Dibenzo[a,h]antracen	2,27	4,12	1,22	4,15	38
	Ideno[123c,d]piren	4,26	2,14	1,83	7,38	40
B6	Benzo[g,h,i]perilen	4,09	3,76	1,35	8,30	48

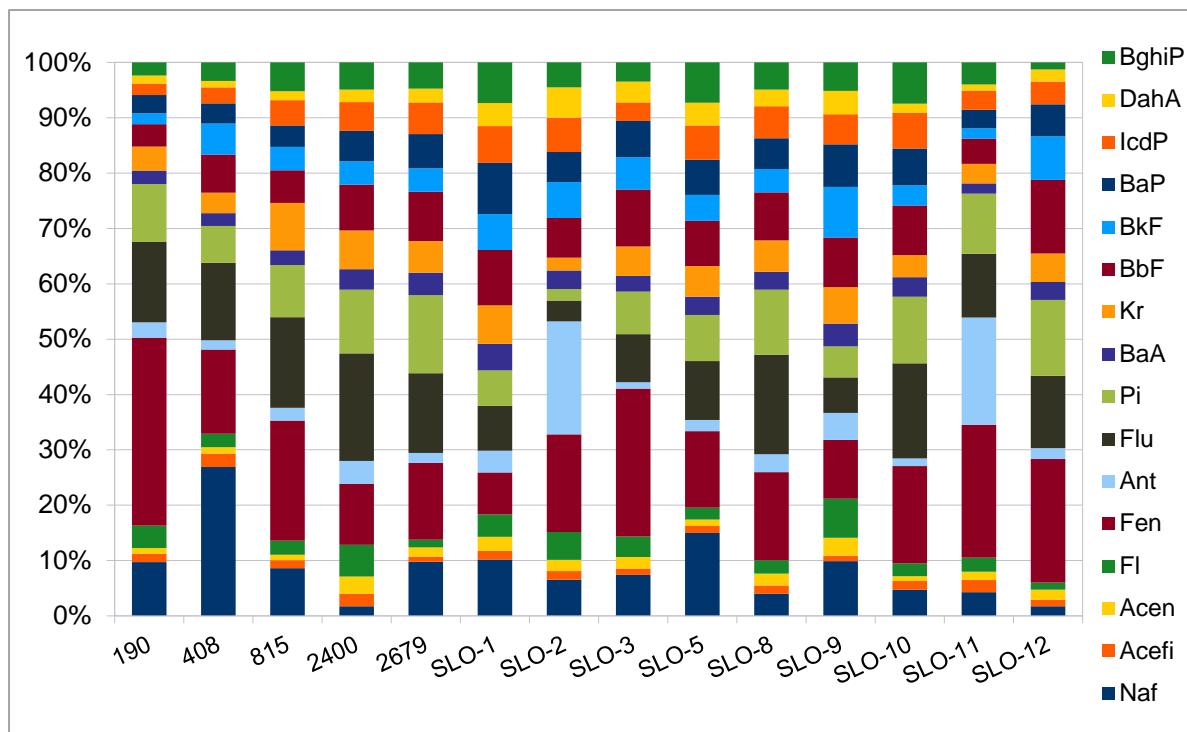
KV – koeficient variacije

Na sliki 3 so prikazane absolutne vrednosti koncentracij PAHov izmerjene v mahovih na posameznih ploskvah.



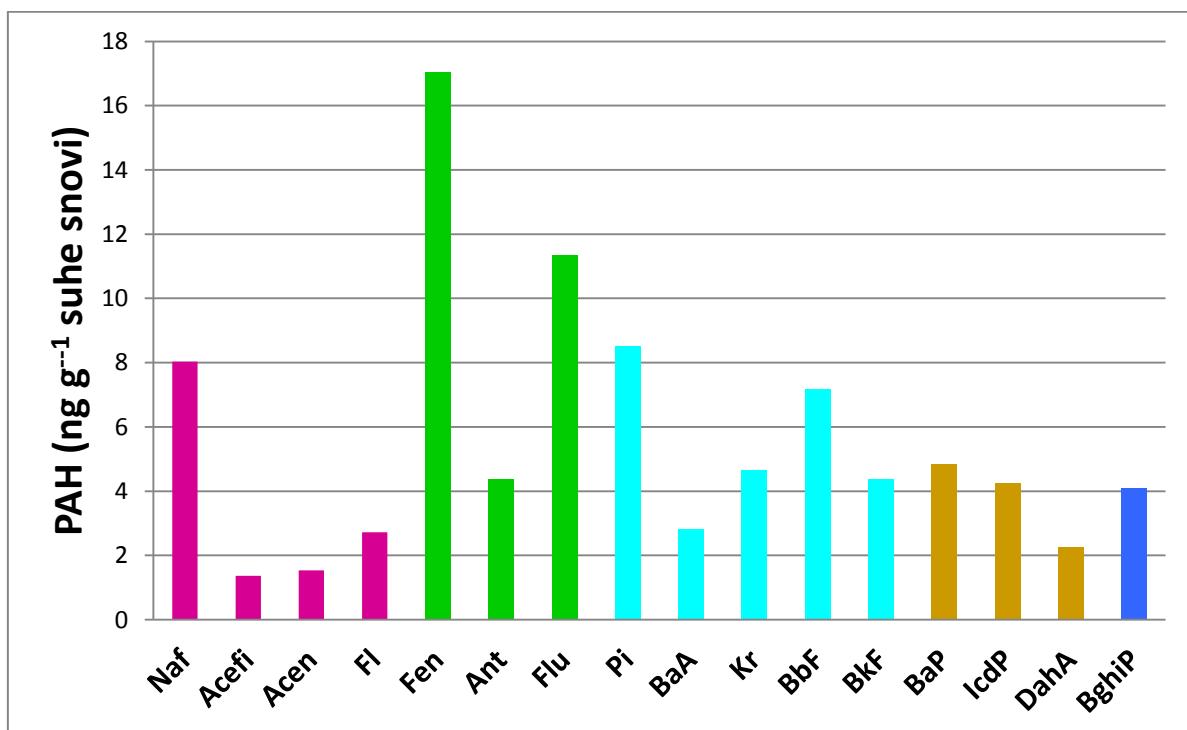
Slika 3: Absolutne vrednosti koncentracij PAHov na posameznih ploskvah

Na sliki 4 je prikazan delež posameznih PAH spojin za vsako vzorčno ploskev posebej.



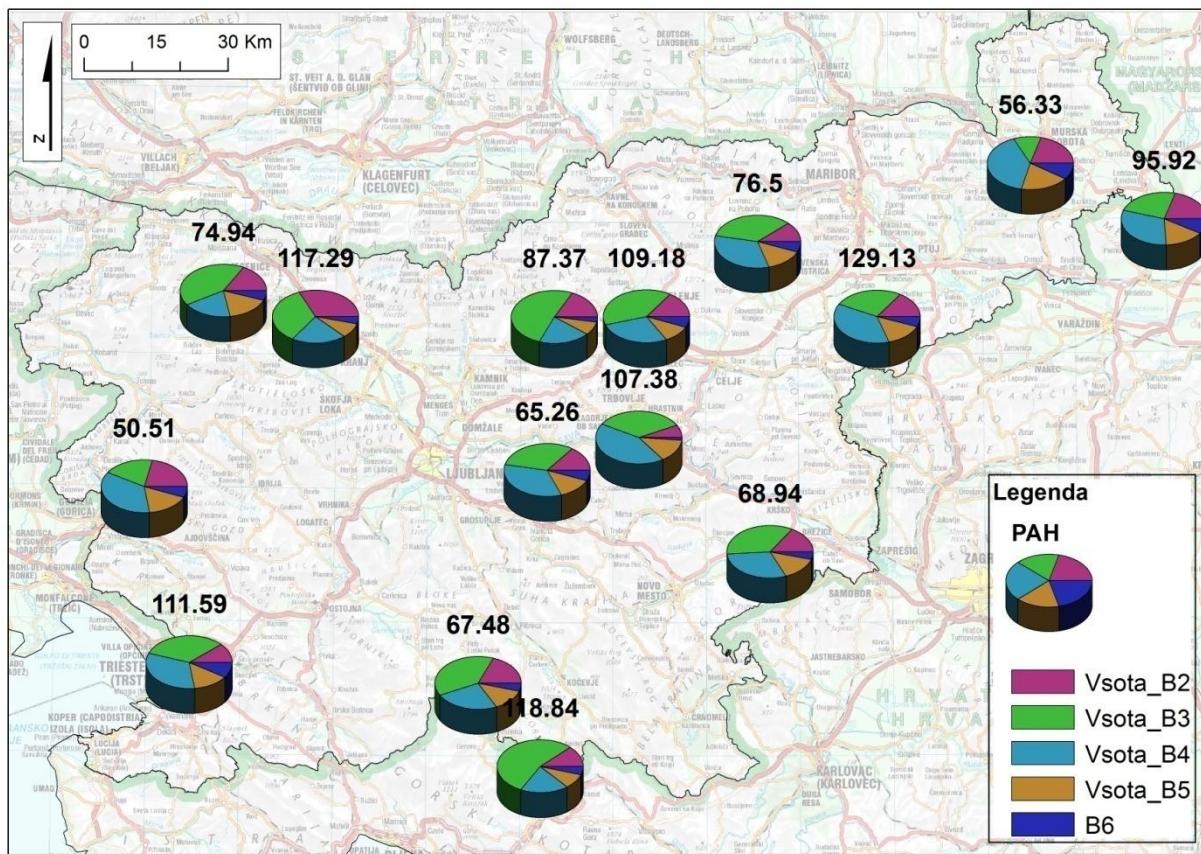
Slika 4: Delež posameznih spojin PAHov na posameznih ploskvah

Slika 5 prikazuje povprečne vrednosti koncentracij PAHov izmerjenih na vseh 15 ploskvah skupaj.



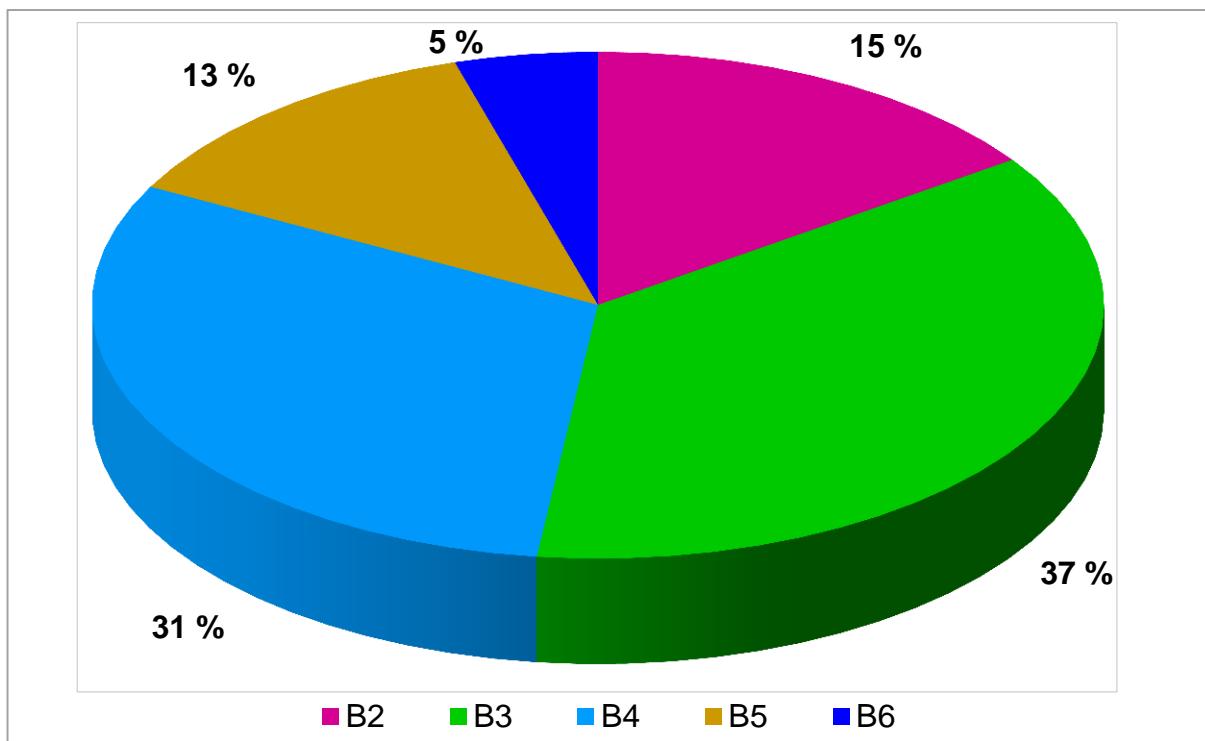
Slika 5: Povprečne vrednosti koncentracij PAHov (ng g⁻¹ suhe snovi) na vseh ploskvah

Na sliki 6 so prikazani deleži posameznih skupin PAHov za vsako vzorčno ploskev. PAHi so razvrščeni glede na število benzenovih obročev. Podane so še absolutne vrednosti vseh izmerjenih PAHov na posamezni ploskvi.



Slika 6: Deleži PAHov glede na število obročev in absolutne vrednosti vseh PAHov za posamezne ploskve.

Na sliki 7 so prikazani deleži izmerjenih koncentracij PAHov, razvrščenih glede na število benzenovih obročev, za vseh petnjistih vzorčnih ploskev skupaj.



Slika 7: Delež PAHov glede na število obročev izmerjenih na petnajstih ploskvah v Sloveniji.

Rezultati prikazujejo izmerjene koncentracije PAHov v mahu štorovo sedje za Slovenijo v letu 2010. Skupna koncentracija PAHov se je gibala med 50,52 (lokacija SLO-2) in 129,13 ng g⁻¹(lokacija 2400) s povprečjem 89,33 ng g⁻¹ suhe snovi. Na slikah 3,4 in 5 prikazujemo absolutne in povprečne vrednosti koncentracij posameznih PAHov, izmerjenih v mahovih. Kompozicijska frakcinacija PAHov glede na število benzenovih obročev, je prikazana na slikah 6 in 7. V vseh kompozitnih vzorcih je bilo odkritih vseh 16 prednostnih PAHov po US EPA. V povprečju smo največje koncentracije izmerili za fenantren, sledijo mu fluoranten, piren, naftalen in benzo(b)fluoranten (Slika 5).

Absolutne vrednosti koncentracij različnih PAHov v štorovem sedju in razpršenost teh vrednosti po ploskvah vzorčenja dobro ponazarja graf na sliki 3. Razvidno je, da smo največje koncentracije izmerili za fenantren na šestih različnih ploskvah in sicer na ploskvah 408, 119, SLO-12, SLO-11, SLO-10 in SLO-2 (glej poglavje 4.1.1). Prav tako na večih ploskvah izstopajo fluoranten, piren ter benzo(b)fluoranten. Pri naftalenu je bila izmerjena tudi nadpovprečno visoka koncentracija, vendar samo na ploskvi 190. Bolj uravnoteženo razporeditev deležev koncentracij posameznih PAHov po ploskvah prikazuje slika 4.

6 RAZPRAVA IN SKLEPI

6.1 RAZPRAVA

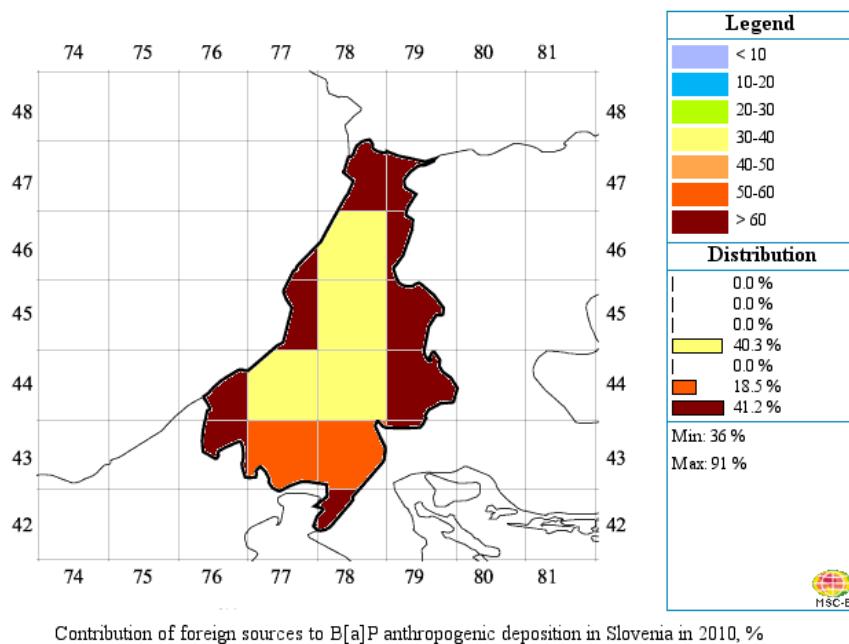
6.1.1 Vsebnost PAHov v mahu štorovo sedje (*Hypnum cupressiforme*) na območju Slovenije

Sodeč po navedbah Baek in sod. (1991) je med PAHi, ki so v ozračje sproščeni zaradi nepopolnega izgorevanja, največ tistih, ki prihajajo iz mobilnih virov. Zechmeister in sod. (2006) v tunelski raziskavi prometnih emisij prav tako ugotavljajo veliko vsebnost fenantrena, fluorantena in pirena v izpostavljenih vzorcih mahu. Liu in sod. (2005) ugotavljajo največje koncentracije za fenantren, naftalen, fluoranten in benzo(b)fluoranten v mahovih, nabranih na gorovju Nanling na Kitajskem, v bližini območij z velikim številom prebivalstva. Ötvös in sod. (2004) navajajo veliko verjetnost visokih koncentracij naftalena, fenantrena in fluorantena blizu industrijskih in prometnih virov. Dolegowska in Migaszewski (2011) ugotavljata največje koncentracije fenantrena, fluorantena in pirena v mahovih, nabranih na Poljskem ter poudarjata, da so viri teh PAHov predvsem emisije dizelskega in bencinskega goriva. Tako bi lahko pripisali velik povprečni deleži teh spojin v Sloveniji nepopolnemu izgorevanju iz avtomobilskih izpuhov ter industriji. Naftalen, fenantren in fluoranten sonizko molekularni PAHi, kar pomeni, da se ne nalagajo blizu virov onesnaženja in lahko prepotujejo večje razdalje, zato je njihova prisotnost najdena stran od virov onesnaženja. Podobno velja tudi za piren, ki je lahko tudi v plinskem stanju (Viskari in sod., 1997).

Naftalen je bil izmerjen v večjih koncentracijah le na ploskvi 408. Ker se naftalen zelo redko veže na trdne delce in je večinoma v plinskem stanju, v katerem se težje useda v rastline (Wingfors in sod., 2001), lahko to pojasnjuje zakaj so deleži koncentracij na preostalih ploskvah manjši (Slika 5). Izstopa le na ploskvi 408, ki se nahaja v relativni bližini celjske kotline in Velenja, kjer je pretok prometa večji in s tem možni večji izpusti izgorevanja dizelskega goriva, v katerih je velika vsebnost naftalena (Tavares in sod., 2004). Večja verjetnost večjih koncentracij naftalena je verjetno bližina termoelektrarne Šoštanj. Termoelektrarne v Sloveniji kot gorivo večinoma uporabljam rjavi premog (Energetika, Slovenija..., 2010), katerega izgorevanje v ozračje med drugim sprošča tudi naftalen (Toxicological profile for naphthalene ..., 1995). Na ploskvi 408 je bila izmerjena večja koncentracija PAHov tudi glede na preostale ploskve (Slika 6).

Na sliki 6 prikazujemo koncentracije PAHov izmerjene na posameznih ploskvah in kompozicijsko frakcinacijo glede na število benzenovih obročev. Opaziti je, da so največje

koncentracije izmerjene na ploskvah 190, SLO-3, SLO 5, SLO-8, 408, 2400. Vse razen SLO 5 se glede na preostale ploskve nahajajo v relativni bližini večjih mest in avtocest, kjer je večji delež industrije in prometa, pa tudi turizma (predvsem blejsko in obalno območje). Zaradi navedenih virov onesnaženja, bi lahko pripisali večje koncentracije PAHov na omenjenih ploskvah. Œtvös in sod. (2004) navajajo, da so na Madžarskem večja mestna središča in turistična območja lahko razlog za povečanje koncentracij PAHov v mahovih, rastočih na bližnjih lokacijah. Dolgowska in Migaszewski (2011) sta največje koncentracije PAHov izmerila v mahovih, nabranih v bližini stanovanjskih naselij in industrijskih območij na območju Kielc na Poljskem. Ker je največji delež emisij PAHov po Health Risks of Persistent ... (2003) pripisan kurjenju lesa v gospodinjstvih, sklepamo, da so nastale emisije tudi lahko razlog povečanih koncentracij, posebej na ploskvi SLO 5, ki je povsem oddaljena od urbanih emisijskih virov. Sloveniji uporablja drva za ogrevanje kar 39 odstotkov gospodinjstev (Raziskava energetske učinkovitosti Slovenije, 2012). Na ploskvi SLO 5 je možen vpliv daljinskega transporta, zaradi visokega deleža zelo hlapljivih PAHov s tremi obroči. Podobno velja tudi za ploskve SLO-1, SLO-9 in 119. Na ploskvah 190 in SLO-11 je prav tako visok delež zelo hlapljivih PAHov z dvema in tremi obroči, kar tudi nakazuje na vpliv daljinskega transporta. Te trditve se geografsko dobro ujemajo z modelnimi izračuni depozicije benzo(a)pirena v Sloveniji, ki jih je opravil MSC-E center na podlagi podatkov meritev in emisij. Modelni izračuni namreč kažejo (Slika 8), da sosednje države prispevajo do 60% k celotni depoziciji PAH v v obmejnem delu Slovenije (Persistent Organic Pollutants...status report 3/2012, 2012).



Slika 8: Prispevek virov iz tujine k depoziciji benzo(a)pirena v Sloveniji (Mscaest – Contribution ..., 2013).

Polovica izmerjenih koncentracij v vzorcih pripada zelo hlapljivim PAHom (do trije obroči), ki lahko prepotujejo velike razdalje, zato jih najdemo v večinskem deležu na skoraj vseh ploskvah vzorčenja, čeprav so te oddaljene od virov onesnaženja (Slika 6). PAHi s polovično hlapljivostjo (štirje obroči) so tudi zastopani v večji meri na nekaterih ploskvah (SLO-2, SLO-3, 815, SLO-8, SLO-12, 2400, 2679 in SLO-1) na Primorskem, v Posavju, na Štajerskem in v Pomurju. Ti se lahko nahajajo tako v plinskem kot vezanem stanju. Galuszka (2007) ugotavlja, da v vzorcih mahov, ki so oddaljeni od virov onesnaženja, ponavadi prevladujejo PAHi s tremi ali štirimi obroči. Najmanjši deleži so ugotovljeni pri koncentracijah težkih spojin PAHov (pet in šest obročev), ki se hitro vežejo na trdne delce in se nalagajo blizu virov emisij. Do podobnih ugotovitev so prišli tudi Viskari in sod. (1997) ter Ötvos in sod. (2004), ki ugotavljajo manjše ali nične koncentracije teh PAHov v mahovih na lokacijah, oddaljenih od virov onesnaženja. Gerold in sod. (2002) ugotavljajo, da so na urbanih območjih večinoma prisotni visoko molekularni PAHi in obratno na podeželskih lokacijah, kjer je večji odstotek nizko molekularnih PAHov glede na vse izmerjene PAHe. Nasprotno so koncentracije v Sloveniji med nizko molekularnimi (do trije obroči) in visoko molekularnimi PAHi (več kot trije) obroči uravnovežene. Najmanjši delež pripada tistim s pet ali šest obroči (Slika 7). V povprečju pa so v Sloveniji koncentracije PAHov, izmerjenih v mahovih, majhne (glej naslednje poglavje).

6.1.2 Primerjava koncentracij PAHov izmerjenih v mahovih v Sloveniji z drugimi podobnimi raziskavami v Evropi

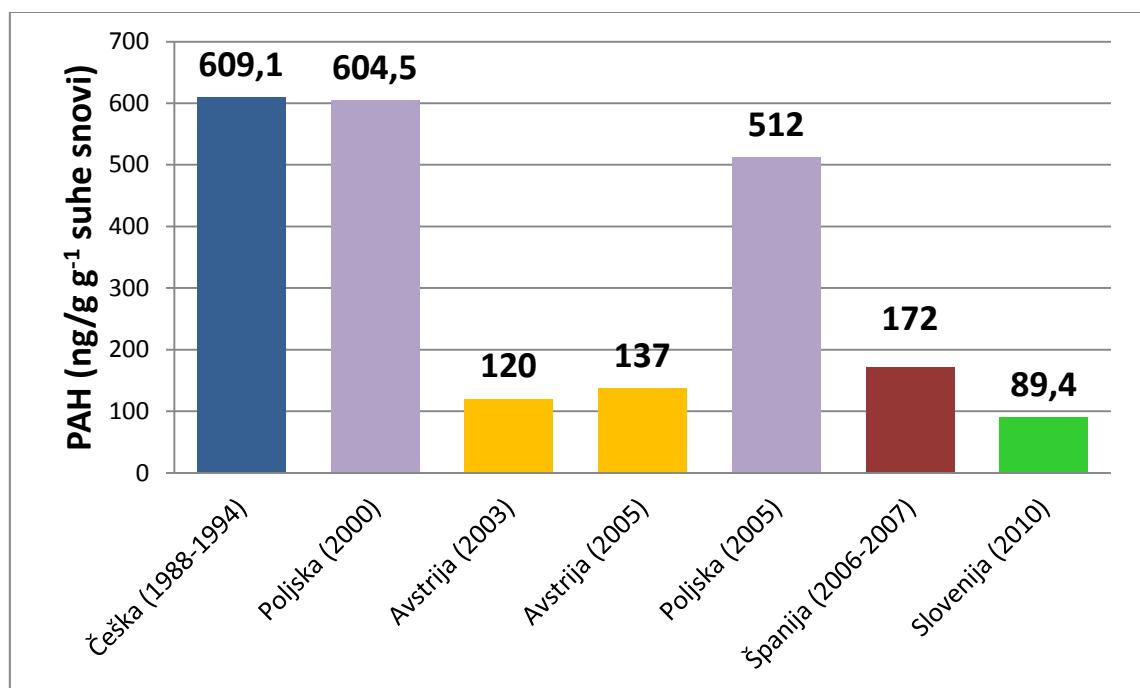
V preglednici 7 podajamo primerjavo koncentracij PAHov v mahovih v Sloveniji z drugimi podobnimi raziskavami v Evropi, kjer so prav tako uporabljali različne vrste talnih mahov kot bioindikatorje onesnaženja s PAHi. Z manjšimi odstopanjami je večina raziskav pokrivala vse pomembnejše PAHe po USA EPA. Primerjava z drugimi evropskimi deželami je zelo relevantna, kajti prikazuje koncentracije PAHov v skupnem evropskem prostoru, kjer nas zavezujejo iste konvencije in direktive EU. Vzorci mahov v vseh navedenih raziskavah so bili nabrani v podeželskem okolju oziroma stran od virov onesnaženja. Treba je opozoriti, da je bil v primeru raziskave Foan in sod. (2010) analiziran herbarijski mah.

Preglednica 7: Povprečne vrednosti koncentracij PAHov (ng g⁻¹ suhe snovi) in razpon izmerjenih koncentracij (v oklepajih) izmerjenih v mahovih . Primerjava nekaterih evropskih raziskav z našo raziskavo.

	Raziskave	Holubek in sod. (2000) Češka	Migaszewski in sod. (2002) Poljska	Zechmeister in sod. (2006) Avstrija	Krommer in sod. (2007) Avstrija	Gałuzska (2007) Poljska	Foan in sod. (2010) Španija	Milojković (2013) [ta raziskava] Slovenija
št. b. obročev	Leto vzorčenja	1988-1994	2000	2003	2005	2005	2006-2007	2010
2	Analizirani PAHi	16 (US EPA)	17	16 (US EPA)	17	16	13	16 (US EPA)
	Naftalen	2,6 (<1-640)		6,7	7,3 (1-13)			8,03 (1-31,5)
	Acenaften	45,3 (<1-1183)	<4	1,8	3,1 (2,1-5,7)	2 (<1-3)	4,1 (<1,5-12,7)	1,54 (0,9-2,1)
3	Acenaftilen	7,8 (<0,5-163)	5 (4-6)	BQL	0,6 (0,3-6,6)	5 (2-11)		1,37 (0,5-2,9)
	Fluoren	68,8 (1-933)	11,5 (10-13)	3,9	4,6 (3,8-6,6)	13 (8-23)	15,1 (<10,4-21-3)	2,72 (1,4-3,8)
	Fenantren	43,3 (<0,6-380)	82,5 (82-83)	55	30,1 (24-63)	85 (46-162)	81,1 (26,9-142,2)	17,05 (4,6-29,7)
4	Antracen	68,6 (<0,6-2280)	<4	1,4	1,6 (1,2-12)	5 (2-21)	3,2 (1,2-9,9)	4,37 (0,8-23)
	Fluoranten	18,9 (<0,6-325)	96 (88-104)	14	16,4 (13-140)	112 (40-420)	38,1 (10,2-152,7)	11,34 (2,8-19,2)
	Piren	128,5 (<0,9-525)	68,5 (65-72)	12	12,7 (8,5-94)	87 (31-356)	18,5 (6,8-39,0)	8,51 (1,6-18,2)
5	Benzo[a]antracen	13,7 (<0,9-311)	22 (18-26)	1,5	4,4 (2,9-32)	21 (4-123)	3,1 (<2-7,0)	2,81 (2,1-5,3)
	Krizen	74,6 (<0,6-1190)	69,5 (61-78)	4,0	8,4 (5,6-27)	44 (15-141)		4,66 (1,8-9,4)
	Benzo[b]fluoranten	5,3 (<0,6-84)	71,5 (64-79)	4,3	12,9 (8,3-46)	41 (19-83)	3,0 (1,8-5,5)	7,18 (3,5-14,3)
6	Benzo[k]fluoranten	6,0 (<0,6-120)	33,5 (31-36)	2,7	5,3 (3,6-18)	11 (<3-38)	0-8 (<0-5-1,8)	4,37 (1,7-8,4)
	Benzo[a]piren	37,9 (<0,3-540)	21,5 (12-31)	3,5	8,4 (7,3-59)	19 (5-71)	2,4 (<1,4-1,7)	4,83 (2,9-8)
	Benzo[e]piren		47,5 (43-52)			22 (5-71)		
	Dibenzo[a,h]antracen	23 (<0,6-460)	<20	0,8	3 (0,5-9)	6 (<5-16)	4,2 (<1,3-7,8)	2,27 (1,2-4,1)
	Perilen		<12					
	Ideno[123c,d]piren	94,5 (<0,6-1087)	42,5 (39-46)	2,6	10,8 (8,2-27)	21 (<5-68)	2,0 (<2,0-2,5)	4,26 (1,8-7,4)
	Benzo[g,h,i]perilen	14,5 (<0,3-290)	39 (37-41)	3,8	10,3 (7,1-57)	18 (<5-63)	5,6 (2,0-16,1)	4,09 (1,4-8,3)
	Koronen			3,6	3,5 (2,2-18)			
	ΣPAHi	609,1 (<0,3-4700)	604,5 (587-622)	120	137 (120-730)	512 (183-1629)	172 (86-372)	89,4 (50,5-129,1)

V primerjavi z drugimi raziskavami so koncentracije PAHov v Sloveniji zelo nizke in primerljive s podatki za Avstrijo (Slika 9). Razlogi za tako velika odstopanja, denimo med Poljsko in Češko ter Slovenijo so lahko predvsem v obdobju, v katerem je bilo izvedeno vzorčenje mahov. Po poročanju Evropske agencije za okolje (EEA), je opazen trend zmanjševanja emisij PAHov v vseh navedenih državah med letoma 1990 in 2000. Češka je v

tem obdobju emisije PAHov zmanjšala za celo 98 odstotkov, Poljska pa za 6 odstotkov(Change (%) in PAH emissions ..., 2012). Drugi razlog manjšega useda PAHov v Sloveniji je lahko used teh spojin v drugih rastlinskih vrstah, kajti Slovenija je tretja najbolj gozdnata država v Evropi saj 58% njene površine prekriva gozd (Drevo, gozd, les, 2011), ki skupaj z drugo spremljajočo vegetacijo, lahko predstavlja velik ponor organskih onesnažil (Simonich in Hites, 1995). V gozdnem okolju, je lahko used v mahovih, ki se nahajajo pod krošnjami dreves, manjši tudi zaradi izpiranja s padavinsko vodo (Foan in sod., 2012). Čeprav so mahovi bili nabrani v gozdnih vrzelih, je treba poudariti, da je povprečna razdalja do najbližjega drevesa bila manjša kot štiri metre. Manjše koncentracije PAHov lahko pripišemo tudi toplejšemu letnemu obdobju, v katerem so bili vzorci nabrani, kajti kot ugotavljajo Ares in sod. (2009), je used PAHov v mahu pri višjih temperaturah manjši, še posebej tistih s tremi in štirimi obroči.



Slika 9: Primerjava povprečnih koncentracij PAHov v mahovih, izmerjenih v različnih evropskih državah (glej preglednica 7)

6.2 SKLEPI

V raziskavi smo potrdili obe zastavljeni hipotezi. V relativni bližini industrijskih območij, večjih naselij in prometnic smo izmerili večje koncentracije PAHov v mahovih, čeprav so bile

ploskve v gozdnih območjih, ki so oddaljena od teh virov. Hkrati pa je treba poudariti, daje na celotnem območju, torej na vseh 15 ploskvah v Sloveniji, v mahovih ugotovljen used vseh šestnajstih merjenih PAHov, kar nakazuje na razpršeno razporeditev emisijskih virov ter tendenco večjih deležev hlapnih PAHov, ki v plinskem oziroma vezani na aerosole prepotujejo večje razdalje. V povprečju so v Sloveniji koncentracije izmerjenih PAHov majhne. Majhen odstotek najbolj kancerogenih PAHov (krizen, B(a)antracen, B(b)fluoranten, B(k)fluoranten, B(a)piren, ideno(1,2,3cd)piren, dibenzo(a,h)antracen, B(g,h,i) perilen) (USA List of Chemicals ..., 1997) pomeni majhno tveganje za zdravje ljudi v Sloveniji. Vendar bi se moral za splošno oceno vpliva teh onesnažil na zdravje ljudi in ekosistem, monitoring organskih onesnažil periodično ponavljati ter primerjati z meritvami PAHov z merilnimi instrumenti. Koristno bi bilo opraviti več merjenj depozicije PAHov v mahovih v tako v ruralnih območjih, kot v bližini urbanih naselij.

Vrsta mahu štorovo sedje (*Hypnum cupressiforme*) se je pokazala kot dober bioindikator PAHov, tudi v primerjavi z drugimi raziskavami po Evropi. Menimo, da bi se moral biomonitoring uveljaviti, kot stalna praksa monitoringa organskih onesnažil, predvsem PAHov. Štorovo sedje je dober bioakumulator in indikator onesnaženja s PAHi, raste na celotnem območju Slovenije, njegovo vzorčenje pa je enostavno in ekonomsko sprejemljivejše, kot instrumentalne meritve. Zaradi navedenega priporočamo nadaljnje raziskave in vnovične meritve PAHov s pomočjo mahov na območju Slovenije.

7 POVZETEK

V diplomski nalogi smo analizirali vsebnost organskih onesnažil, natančneje policikličnih aromatskih ogljikovodikov, v mahovih vrste štorovo sedje (*(Hypnum cupressiforme* Hedw.). Mahovi imajo dobre bioakumulacijske lastnosti, zato se vse pogosteje uporablja kot bioindikatorji oziroma biomonitorji različnih onesnaževal zraka. V mahovih smo analizirali 16 spojin PAHov s seznama Agencije za okolje ZDA, ki jih je potrebno spremeljati v okolju. PAHi predstavljajo nevarnost za človekovo zdravje in za okolje, zato so skupaj z drugimi obstojnimi organskimi onesnažili na seznamu veliko držav, katerih cilj je te spojine nadzorovati in zmanjševati. Slovenijo konvencija CLRTAP obvezuje, da poroča o koncentracijah obstojnih organskih onesnažil v okolju. V okviru programa ICP Vegetation se je v letu 2010/2011 prvič opravila analiza PAH na nekaterih izbranih lokacijah v 6 evropskih državah. To diplomsko delo je del teh raziskav.

Analizirali smo kompozitne vzorce mahov, ki so bili nabrani na 15-ih ploskvah po vsej Sloveniji. Vzorce smo analizirali na Odseku za znanosti o okolju, Instituta Jožef Stefan Ljubljani s pomočjo plinske kromatografije. V vzorcih smo ugotovili vse US EPA PAHe in sicer naftalen, acenaftilen, acenaften, fluoren, fenantron, antracen, fluoranten, piren, krizen, B(a)antracen, B(b)fluoranten, B(k)fluoranten, B(a)piren, ideno(1,2,3cd)piren, dibenzo(a,h)antracen, B(g,h,i) perilen. Najvišje povprečne koncentracije so bile ugotovljene za fenantron, fluoranten, piren in naftalen, ki so v ozračju prisotni predvsem zaradi emisij prometa in kurjenja fosilnih goriv. Med temi sta fenantron in naftalen petrogenega izvora, fluoranten in piren pa pirogenega. Višje koncentracije smo izmerili na šestih ploskvah v relativni bližini urbanih središč, prometnic in turističnih območij. Več kot polovica analiziranih spojin so nizko molekularni PAHi, ki imajo do tri benzenove obroče, slaba tretjina pa je je tistih z štirimi obroči. Oboji lahko prepotujejo večje razdalje od virov emisij, preden se usedejo v vegetacijo, zato so koncentracije le-teh najvišje, kar se ujema z drugimi podobnimi študijami. Najmanjše koncentracije smo ugotovili za PAHe s petimi in šestimi obroči, kar se ujema z oddaljenostjo ploskev od industrijskih emisijskih virov. V primerjavi z nekaterimi drugimi evropskimi državami, smo v Sloveniji v mahovih analizirali nizko vsebnost PAHov.

Za nadaljnje raziskave na tem področju priporočamo periodične meritve onesnaženja zraka z PAHi s pomočjo ugotavljanja useda teh spojin v mahovih. Štorovo sedje je dober

bioakumulator in indikator onesnaženja z PAHi. Vzorčenje je enostavno in ekonomsko dostopno.

8 VIRI

Aldabe J., Santamaria C., Elustondo D., Parra A., Foan L., Simon V., Santamaria J.M. 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) sampled in aerosol phase at different sites of the western Pyrenees. Environmental Engineering and Management Journal 11,6: 1049-1058

Ares A., Aboal J.R., Fernandez J.A., Real C., Carballeira A. 2009. Use of the terrestiral moss *Pseudoscleropodium purum* to detect sources of small scale contamination by PAHs. Atmospheric Environment, 43: 5501-5509

ARSO (3. april 2013)

<http://www.arso.gov.si/> (3. april 2013)

Atherton I., Bosnaquet S., Lawley M. 2010. Mosses and Liverworts od Britain and Ireland – a field guide. London, British Bryological Society: 848 str.

Baek S.O., Goldstone M.E., Kirk P.W.W., Lester J.N., Perry R. 1991. Phase distribution and particle size dependency of polycylic aromatic hydrocarbos in the urban atmosphere. Chemosphere, 22: 503-520

Batič F., Wraber T., Turk B. 2003. Pregled rastlinskega sistema s seznamom rastlin in navodili za pripravo študentskega herbarija: za študente gozdarstva in krajinske arhitekture. Ljubljana, Oddelek za agronomijo Biotehniške fakultete: 160 str.

Batič F. 1994. Bioindikacija onesnaženosti zraka in njen pomen pri vzpostaviti integralnega monitoringa. V: Varstvo zraka. Stanje in ukrepi za izboljšanje stanja v Sloveniji: Bled 28. do 30. marca 1994. Ljubljana, Zavod za tehnično izobraževanje: 12/1-12/10

Chen S.-J., Liao S.-H., Jian W.-J., Chiu S.-C., Fang G.-C. 1997. Particle-bound composition of polycyclic aromatic hydrocarbons and aerosol carbons in the ambient air. Journal of Environmental Science and Health, A 32: 585-604

Dolegowska S., Migaszewski Z.M. 2011. PAH concentrations in the moss species *Hylocomium splendens* (Hedw.)and *Pleurozium scherberi* (Brid.) Mitt. from the Kielce area (south-central Poland). Ecotoxicology and Environmental Safety, 74: 1636-1644

Drevo, gozd, les. 2011. Ljubljana, Statistični Urad Republike Slovenije: 50 str.

<http://www.stat.si/doc/pub/LES-SLO-internet.pdf> (31. marec 2013)

Change (%) in PAH emissions 1990-2010 (EEA member countries). 2012. European Environment Agency. (20. december 2012).

<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/change-in-pah-emissions-1990-2007-eea-member-countries-3%20> (31. marec 2013)

Directive 2004/107/EC of the European parliament and of the council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. Official Journal L 023, 3-16. 26/01/2005

Directive 2008/105/EC of the European parliament and of the council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. Official Journal L 348, 84-97. 24/12/2008

EMEP (29. januar 2013)

<http://www.emep.int/index.html> (29. marec 2013)

Energetika, Slovenija, avgust 2010 - začasni podatki. 2010. Ljubljana, Statistični Urad Republike Slovenije.

http://www.stat.si/novica_prikazi.aspx?id=3432 (25. marec 2013)

Foan L., Sablayrolles C., Elustondo D., Lasheras E., Gonzalez L., Ederra A., Simon V., Santamaria J.M. 2010. Reconstructing historical trends of polycyclic aromatic hydrocarbon deposition in a remote area of Spain using herbarium moss material. Atmospheric Environment, 44: 3207-3214

Foan L., Domerq M., Bermejo R., Santamaria J.M., Simon V. 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in remote bulk and throughfall deposition: Seasonal and spatial trends. Environmental Engineering and Management Journal, 11, 6: 1101-1110

Franzaring J., van der Eeden L.J.M. 2000. Accumulation of airborne persistent organic pollutants (POPs) in plants. Basic and Applied Ecology, 1: 25-30.

Gałuzska, A. 2000. Toxic organic compounds in the environment. Przeglad Geologiczny, 48: 3681-3688

Gałuzska, A. 2006. Distribution patterns of PAHs and trace elements in mosses *Hylocomium splendens* (Hedw.) B.S.G. and *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. from different forest communities: a case study, south-central Poland. *Chemosphere*, 67: 1415-1422

Gerdol R., Bragazza L., Marchesini R., Medici A., Pedrini P., Benedetti S., Bovolenta A., Coppi S. 2002. Use of moss (*Tortula muralis* Hedw.) for monitoring organic and inorganic air pollution in urban and rural sites in Northern Italy. *Atmospheric Environment*, 36: 4069-4075

Gusev A., MacLeod M., Bartlett P. 2012. Intercontinental transport of persistent organic pollutants: a review of key findings and recommendations of the task force on hemispheric transport of air pollutants and directions for future research. *Atmospheric Pollution Research*, 3: 463-465

Harmens H. Monitoring of atmospheric deposition of heavy metal nitrogen and POPs in Europe using bryophytes, ICP-Vegetation Monitoring Manual, Survey 2010. 2010b. Gwynedd, Centre for Ecology and Hydrology Environment Centre Wales.

http://icpvegetation.ceh.ac.uk/manuals/documents/UNECEHEAVYMETALSMOSSMANUAL2010POPsadaptedfinal_220510.pdf (30. marec 2012)

Harmens H., Norris D.A., Steinnes E., Kubin E., Piispanen J., Alber R., Aleksiayenak Y., Blum O., Coskun M., Dam M., De Temmerman L., Fernandez J.A., Frolova M., Frontasyeva M., Gonzalez-Miqueo L., Grodzinska K., Jeran Z., Korzekwa S., Krmar M., Kvietkus K., Leblond S., Liiv S., Magnusson S.H., Mankowska B., Pesch R., Rühling A., Santamaria J.M., Schröder W., Spiric Z., Suchara I., Thöni L., Urumov V., Yurukova L., Zechmeister H.G. 2010a. Mosses as biomonitor of atmospheric heavy metal deposition: spatial and temporal trends in Europe. *Environmental Pollution*, 158: 3144-3156

Harmens H., Mills G., Hayes F., Norris D., the participants of the ICP Vegetation. 2011. Air Pollution and Vegetation. ICP Vegetation Annual report 2010/2011. Gwynedd, ICP Vegetation Programme Coordination Centre: 50 str.

Harmens H., Foan L., Simon V., Mills G. 2013. Terrestrial mosses as biomonitor of atmospheric POPs pollution: A review. *Environmental Pollution*, 173: 245-254

Health Risks of Persistent Organic Pollutants from Long-range Transboundary Air Pollution. 2003. Geneva, World Health Organization: 252 str.

Holoubek I., Korínek P., Šeda Z., Scheniderová E., Holoubková I., Pacl A., Triska J., Cudlin P., Čáslavský J. 2000. The use of mosses and pine needles to detect persistent organic pollutants at local and regional scales. Environmental Pollution, 109: 283-292

Hypnum cupressiforme.

http://www.cisfbr.org.uk/images/Hypnum_cupressiforme-cup_003.JPG (15. marec.2013)

ICP-Forests manual. 2010.

<http://icp-forests.net/page/icp-forests-manual> (30. marec2013)

Jones K.C., de Voogt P. 1999. Persistant organic pollutantas (POPs): state of siccence. Environmental Pollution, 100: 209-221

Krommer V., Zechmeister H.G., Roder I., Scharf S., Hanus-Illnar A. 2007. Monitoring atmospheric pollutants in the biosphere reserve Winderwald by a combined approach of biomonitoring methods and technical measurments. Chemosphere, 67: 1956-1966

Lee B.-K, Vu V.T. 2010. Distribution and Toxicity of Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs) in Particulate Matter. V: Air Pollution. Villanyi V. (Ed.). Shanghai, InTech: 25 str.

Liu X., Zhang G., Jones K.C., Li X., Peng X., Qi S. 2005. Compositional fractination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mosses (*Hypnum plumaeformae* WILS.) from northern slope of Nanling Mountains, South China. Atmospheric Environment, 39: 5490-5499

LRTAP Convention, 1998. Protocol to the 1979 Convention on Long-range Transboundary Air Pollution.

<http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/full%20text/1998.POPs.e.pdf> (5. marec 2013)

Markert B. 2007. Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology: 21,1: 77-82

Migaszewski Z.M., Galuszka A., Paslawski P. 2002. Polynuclear aromatic hydrocarbons, phenols, and trace metals in selected soil profiles and plant bioindicators in the Holy Cross Mountains, south-central Poland. Environment Internationalm 28: 303-313

Migaszewski Z.M., Galuszka A., Crock J.G., Lamothe P.J. 2008. Interspecies and interregional comparisons of the chemistry of PAHs and trace elements in mosses *Hylocomium splendens*(Hedw.) B.S.G. and *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. from Poland and Alaska. Atmospheric Environment, 43: 1464-1473

Mscaest – Contribution of foreign sources to B[a]P anthropogenic deposition in Slovenia in 2010, % (2013)

http://www.msceast.org/countries/show_map.php4?country=Slovenia&pollutant=BaP&type=contrib (30. marec 2013)

Ötvös E., Kozák I.O., Fekete J., Sharma V.K., Tuba Z. 2004. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mosses (*Hypnum cupressiforme*) in Hungary. Science of the Total Environment, 330: 89-99

Pavletić Z., 1968. Flora mahovina Jugoslavije. Zagreb, Institut za botaniku sveučilišta u Zagrebu: 431 str.

Persistent Organic Pollutants in the Environment Status Report 3/2012. 2012. Moscow, Meteorological Synthesizing Centre – East: 85str.

Puckett, K.J., 1988. Bryophytes and lichens as monitors of metal deposition. Bibliotheca Lichenologica, 30: 231-267

Raziskava energetske učinkovitosti Slovenije 2012. 2012. Ljubljana, Informa Echo
www.hse.si/si/files/.../StandardnoPorocilo_REUS_2012_FINAL.ppt (25. marec 2013)

Sashwati R., Chandan K., Hänninen O. 1996. Monitoring of PAH using 'moss bags' bioaccumulation and responses of antioxidant enzymes in *Fontinalis antipyretica*Hedw. Chemosphere, 32, 12: 2305-2315

Simonich S. L., Hites R. A. 1995. Organic Pollutant Accumulation in Vegetation. Environmental Science and Technology 29, 12: 2905-2914

Skudnik M., Kutner L., Batič F., Jeran Z. in Simončič P. 2011. Mahovi kot bioindikatorji stanja okolja. Gozdarski vestnik, 69, 9: 402-408, 425-430

Tavares M., Pinto J.P., Souza A.L., Scarminio I.S., Solci M.C. 2004. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil. *Atmospheric Environment*, 38: 5039-5044

Toxicological profile for naphthalene, 1-methylnaphthalene and 2-methylnaphthalene. 2005. Atlanata, Agency for Toxic Substances and Disease Registry: 49 str.

List of Chemicals Evaluated for Cancerogenic Potential.1997, Washington, US EPA Office of Pesticide Programs.

Viskari E.-L., Rekilä R., Roy S., Lehto O., Ruuskanen J., Kärenlampi L. 1997. Airborne pollutants along a roadside: Assessment using snow analyses and moss bags. *Environmental Pollution*, 97, 1/2: 153-160

Wang Z., Ma X., Na G., Lin Z., Ding Q., Yao Z. 2009. Correlations between physicochemical properties of PAHs and their distribution in soil, moss and reindeer dung at Ny-Alesund of Arctic. *Envrionmental Pollution*, 157: 3132-3136

Wingfors H., Sjodin A., Haglund P., Brorstrom-Lunden E. 2001. Characterisation and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden. *Atmospheric Environment*, 35: 6361-6369

Wittig R.1993.General aspects of Biomonitoring Heavy Metals by Plants. V: Plants as Biomonitor. Markert. B. (ur.). Weinheim, VCH: 3-27

Wolterbeek B. 2002. Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. *Environmental Pollution*, 120: 11-21

Zechmeister H.G., Dullinger S., Hohenwallner D., Riss A. Hanus-Illnar A., Scharf S. 2006. Pilot Study on Road Traffic Emissions (PAHs, Heavy Metals) Measured by using mosses in a tunnel experiment in Vienna,Austria. *Environmental Science and Pollution Research*, 13, 6: 398-405

ZAHVALA

Rad bi se zahvalil svojemu mentorju prof. dr. Francu Batiču in somentorici doc. dr. Zvonki Jeran za strokovno svetovanje, potrpežljivost in spodbudo pri nastajanju diplomskega dela.

Prav tako bi se rad zahvalil prof. dr. Maji Jurc za recenzijo in mag. Maji Božič za tehnični pregled diplomskega dela.

Posebna zahvala gre Institutu Jožef Stefan in tehnični sodelavki Silvi Perko za pomoč pri laboratorijskemu delu.

Rad bi se zahvalil še mag. Mitji Skudniku z Gozdarskega Inštituta Slovenije za nasvete in pomoč pri terenskem delu.

Zahvaljujem se še svojima staršema in prijateljici Duški Hajdinjak za vso izkazano podporo pri nastajanju tega diplomskega dela.

PRILOGE

Priloga A: Obrazec za popis mahov

Datum: _____

Ura (začetek vzorčenja): _____

Ime in Priimek popisovalca: _____

Zaporedna številka ploskve: _____

Obkroži številko pred pravilno trditvijo in/ali zapišite izmerjeno/ocenjen o vrednost

Vreme:	Topografija:	GPS lokacija: X _____ Y _____ Z _____ ali ocena oddaljenosti od ploskve v metrih: ____ in smer neba: ____	
1. deževno 2. sončno 3. oblăčno 4. megleno 5. drugo (navedi) _____	1. ravnina 2. vrh hriba, greben 3. dno kotanje 4. pobočje 5. konveksni prelom pobočja 6. konkavni prelom pobočja 7. jarek, ozka dolinica	Naklon (v stopinjah): _____ Ekspozicija (v stopinjah): _____ Število pod-vzorcev: _____	
Volumen vzorca v litrih: 1. < 1 liter 2. 1 – 2 litra 3. > 2 litra			
Tip rasti: 1. raztreseno 2. posamezne blazinice 3. večje površine	Pogostost: 1. redek 2. pogost	Vidni delci prahu: 1. ne 2. redki 3. številni	Dolžina steljke (cm): 1. < 5 2. 5 – 10 3. 10 – 15 4. > 15

Za vsak vzorec v preglednico vpiši ustrezeno šifro, ki so zapisane v nadaljevanju :

Vzorec	Vrsta mahu	Vzorec iz ...	Lokacija odvzema vzorca	Bližnja drevesna vrsta	Višina drevesa	Razdalja do grma	Grmovna vrsta	Višina grmovja
1.								
2.								
3.								
4.								
5.								
6.*								

* 6 vzorec se nabere na ploskvi pod krošnjami prevladujoče drevesne vrste.

Vrsta mahu: 1. Hypnum cupressiforme 2. Pleurozium schreberi 3. drugo (v primeru poznavanja vpiši v okence)	Lokacija odvzema vzorca: 1. pod drevesom 2. na robu krošnje (0 – 1 m) 3. v bližini krošnje (1 – 3 m) 4. na odprttem (> 3 m)	Lokacija odvzema vzorca pod grmovnim slojem: 1. pod grmom 2. na robu (0 – 1 m) 3. v bližini (1 – 3 m) 4. na odprttem (> 3 m)
Vzorec iz ...: 1. tal 2. panja, lesnega kosa 3. skale, kamna 4. drugo (navedi v okence)	V primeru da je lokacija odvzema 1, 2 ali 3 izpolni še naslednja polja Bližnja drevesna vrsta: 1. listavec 2. iglavec	Grmovna vrsta: 1. listavec 2. iglavec Višina grmovnega sloja (ocena višine v metrih)
	Višina drevesa (ocena višine v metrih)	

Prevladujoča raba tal v bližnji okolici mesta

odvzema mahu:

1. mešan gozd
2. gozd iglavci
3. gozd listavci
4. naravno travišče
5. pašnik
6. kmetijska površina (njiva, vinograd, ...)
7. rušje
8. zaraščajoča površina
9. močvirje
10. drugo: _____

Opis mesta odvzema mahu:

1. vrzel znotraj iglastih gozdov
2. vrzel znotraj listnatih gozdov
3. vrzel znotraj mešanih gozdov
4. vrzel znotraj mladovja/grmovja
5. rušje
6. travnišče, pašnik
7. drugo: _____

Posebnosti v bližini mesta odvzema mahu, ki lahko vplivajo na količino depozitov in oddaljenost teh posebnosti od mesta odvzema vzorcev:

- | | |
|---|----------------------------------|
| 1. neporasle površine:_____m | 11. kmetijske površine:_____m |
| 2. kmetija (živalska farma) :_____m | 12. orano kmetijsko polje:_____m |
| 3. posamezna hiša:_____m | 13. vas:_____m |
| 4. mesto:_____m | 14. makadamska cesta:_____m |
| 5. manjša asfaltirana cesta:_____m | 15. regionalna cesta:_____m |
| 6. avtocesta:_____m | 16. železniška proga:_____m |
| 7. industrija z visokimi dimniki:_____m | 17. manjša industrija:_____m |
| 8. sežigalnica odpadkov:_____m | 18. smetišče:_____m |
| 9. termoelektrarna:_____m | 19. gradbišče:_____m |
| 10. gramozna jama:_____m | |

Opombe (navedemo kakšne posebnosti kot so npr. dolgotrajnejše deževje, suša, v bližini izvedena sečnja, itd.):
