

Desorpcija radiocezijuma-137 iz lišaja *Cetraria Islandica* (L.) Ach. rastvorima koji simuliraju kisele kiše

Ana A. Čučulović¹, Dragan S. Veselinović², Šćepan S. Miljanić²

¹Univerzitet u Beogradu, INEP – Institut za primenu nuklearne energije, Beograd, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, Srbija

Izvod

Desorpcija ¹³⁷Cs iz lišaja *Cetraria islandica* (L.) Ach. vršena je korišćenjem pet uzastopnih desorpcija sa pet identičnih zapremina rastvora. Za desorpciju su korišćeni rastvori H₂SO₄, HNO₃ i njihova smeša, na pH 4,61; 5,15 i 5,75. Desorbovana količina ¹³⁷Cs (srednja vrednost svih korišćenih rastvora) iz lišaja je 49,2; 47,0 i 47,6% na pH 4,61; 5,15 i 5,75, redom. Dobile vrednosti desorbovane količine ¹³⁷Cs iz lišaja slažu se sa podacima dobijenim u ranijim radovima, kada je iz lišaja na pH 3,75 desorbovano 46,2% ¹³⁷Cs i 47,2% na pH 2,87. Veći procenat 59,8%, dobijen pri pH 2,00 ukazuje na povećano delovanje H⁺ jona. Količina desorbovanog ¹³⁷Cs iz lišaja sa rastvorima koji odgovaraju kiselim kišama ne može biti manja od navedenih vrednosti, jer u njima ima i drugih supstanci, a ne samo u ovom radu korišćenih kiselina.

Ključne reči: desorpcija ¹³⁷Cs, *C. islandica* (L.) Ach. lišaj, kisele kiše.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Lišajevi su nevaskularne biljke velike apsorbujuće površine i specifičnih morfofizioloških karakteristika, nastali simbiozom gljive, alge i ređe azotifikirajuće bakterije. Nemaju formiran koren, list, stablo, kutikulu ni stome, a njihova dugovečnost, fiziološka aktivnost u povoljnim uslovima i nezavisno od godišnjeg doba, neodbacivanje starih delova i akumulacija mnogih materija (radionuklida, pesticida, metala) u talusu, čini ih akumulatorima zagađujućih supstancija [1–4]. Havarijom u nuklearnoj elektrani Lenjin u Černobilju 1986. godine, ustanovljeno je da lišajevi sorbuju zagađujuće supstancije, tj. radionuklide. Vodećim radionuklidom sa tačke posmatranja formiranja tkivnih doza i radiobioloških posledica, smatra se ¹³⁷Cs (vreme poluživota 30,17 godina). Jon cezijuma je hemijski i biohemijski homolog kalijuma, i u organizmu prati njegov metabolizam, potpuno je rastvorljiv u telesnim tečnostima i ravnomerno se raspoređuje u čitavom organizmu.

Istraživanja pokazuju da je talus lišajeva u međudejstvu sa sredinom (kao fizičko telo) i da sorbuje radionuklide iz vazduha, kako preko suvih, tako i preko vlažnih padavina [5], a sve hranjive sastojke i vlagu apsorbuje uglavnom neposredno iz atmosfere preko ćelijskog zida. Usvajanje radionuklida od strane lišajeva je moguće i iz podloge na kojoj žive, ali je to manje značajan put zagađivanja. Istraživanja pokazuju i da raspodela radionuklida u lišajevima odražava raspodelu radionuklida u padavinama i da je hiperakumulacija radionuklida iz životne sredine u lišajevima najverovatnije

posledica reakcionog mehanizma sa organskim kiselinama stvorenih od strane lišaja.

Atmosferske padavine dolaze do lišaja ili vlažnim padavinama (kiša, sneg ili rosa) ili suvim padavinama (sedimentacija aerosolova i čađi). Kisele kiše se obrazuju od SO₂, kao i od NO₂, koji grade H₂SO₄ i HNO₃ nakon oksidacije u toku atmosferskog prenosa. Lišajevi su jako osetljivi na dejstvo sumpordioksida. Kada SO₂ dospe do vlažnog talusa, on stupa u reakciju sa vodom, obrazujući H₂SO₃, HSO₃⁻ ili SO₃²⁻ u zavisnosti od pH. Aerozagađenja mogu da izazovu značajne morfološke promene talusa lišaja (obezbojavanje i deformacije u strukturi) i da utiču na fiziološke procese u organizmu (fotosinteze, enzimsku aktivnost, usvajanje elemenata, celovitost membrane) koje mogu da dovedu i do uginuća [6–10].

Kada lišaj sorbuje određenu supstanciju, ona postaje njome zagađena. Kada lišaj biva unet u vodu ili povremeno oblišan kišom ili drugim vrstama voda, koje ne sadrže vrstu supstancije koja je sorbovana u lišaju, ona podleže desorpciji. Ovim procesom dolazi do prenosa supstancije iz čvrste faze u tečnu, odnosno, ako se radi o zagađujućoj supstanciji, dolazi do njenog prenosa u tečnu fazu. Ovo je osnovni proces koji se dešava kada se lišaj unese u vodu radi dobijanja nekog proizvoda ili ako biva oblišan kišom. U prvom slučaju imamo sistem sa jednokratnom desorpcijom. U drugom, kada imamo povremeno padanje kiše, sistem možemo da posmatramo da radi na principu sukcesivnih desorpcija. S obzirom na to da od sastava kiše, tj. kiselosti kiše kao desorpcionog rastvora, zavisi količina desorbovane supstancije, to će i prenos zagađujuće supstancije desorbovane sa kišom dovesti, u većoj ili manjoj meri, do prenosa i širenja zagađenja u okolinu.

NAUČNI RAD

UDK 66.081.5:582.29

Hem. Ind. 66 (5) 701–708 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND111209026C

Prepiska: A.A. Čučulović, INEP – Institut za primenu nuklearne energije, Banatska 31b, 11080 Beograd, Srbija.

E-pošta: anas@inep.co.rs

Rad primljen: 9. decembar, 2011

Rad prihvaćen: 21. mart, 2012

Sušenjem i lomljenjem delova talusa, rasturanjem uz pomoć životinja, šumskim požarima, padavinama kao što su kiša ili sneg, lancem ishrane lišaj–životinja–čovjek lišajevi postaju sekundarni izvori zagađivanja.

Lišaj *Cetraria islandica* (familija *Parmeliaceae*) u narodu poznat i kao: bohinski mah, borjanski mah, ertenska trava, islandska pletika, islandska lihena, islandska mahovina, planinska mahovina, plućni mah, plućnik, štitarka uzet je kao model sistem za ova istraživanja, jer je posle černobiljskog akcidenta imao znatno povećan sadržaj ^{137}Cs . Lišaj *Cetraria islandica* je korišćen za ova istraživanja, jer ima veliku upotrebnu vrednost. Posедуje slab miris, sluzavo-gorkog i bljutavog je ukusa, koji potiče od cetrarske kiseline ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$). U Norveškoj i Irskoj, ovaj lišaj se koristi za ljudsku ishranu. Lišaj sadrži i ugljene hidrate lihenin i izolihenin, koji daju glikozu i druge šećere (do 70%) i previru u alkohol, a koji narodi Severa koriste za pravljenje alkoholnih pića. Od lihenina i izolihenina pravi se želatin (upotrebljava u ishrani sa različitim dodacima kao što su limun, šećer i čokolada). Lišaj sadrži i sluz, vitamin B12, jod, cetrarsku kiselinu, zatim, lihensterinsku kiselinu, malo etarskog ulja, gvožđe, šećer i mnoga druga jedinjenja [11–15]. Lišaj ima veliku primenu: u medicini, veterini, kozmetičkoj, prehrambenoj, hemijskoj, farmaceutskoj i industriji alkoholnih pića i služi za ishranu domaćih i divljih životinja. Dobar je bioindikator i biomonitor zagađenja životne sredine, usvaja i zadržava zagađujuće supstancije, koje dugotrajno zadržava u svom tkivu i aktivno uključuje u lanac ishrane biljka–životinja–čovjek. Zbog navedenog, korišćenjem lišaja postoji očigledna opasnost od radijacionog opterećenja ljudi i životinja koji bi se našli u lancu ishrane.

Ispuštanje radionuklida iz oštećenog reaktora u Černobilju je bilo neujednačeno i nivoi aktivnosti ^{137}Cs u lišajevima su bili različiti u različitim delovima Evrope. A. Stanković je pokazala da je neposredno posle havarije u Černobilju srednji nivo aktivnosti ^{137}Cs u lišaju *Cetraria islandica* sa područja bivše Jugoslavije, u drugoj polovini 1987. godine bio 10392 Bq/kg, a u prvoj polovini 1988. godine 8533 Bq/kg [16]. Nivo aktivnosti ^{137}Cs 1989. godine u lišaju *C. islandica* sa područja planine Sinjajevina je bio od 746 Bq/kg do 2832 Bq/kg, sa područja Makedonije (Strumica) 1035 Bq/kg i sa juga Srbije 1782 Bq/kg. Visok nivo aktivnosti u lišaju sa područja Sinjajevine je zabeležen i u periodu od 1990. do 1994. godine [16]. Istraživanja su pokazala da u nekom vremenskom periodu u talusu lišajeva dolazi do opadanja nivoa aktivnosti radionuklida brže od fizičkog vremena poluraspada datog radionuklida i da nije došlo do eliminacije zagađujućeg metala iz talusa. Pojava smanjenja nivoa aktivnosti ^{137}Cs u talusu je objašnjena kao posledica rasta površine talusa i ono zavisi od hemijskog oblika radionuklida, pH sredine, temperature, vrste lišaja i nekih spoljnih parametara. Poslednjih godina

nivoi aktivnosti ^{137}Cs u lišajevima su slični nivoima aktivnosti ^{137}Cs pre akcidenta u Černobilju, i iz takvih lišajeva se ne mogu vršiti desorpcije ^{137}Cs jer ga gotovo i nema u njima ili su sadržaji niski [16].

U našim prethodnim radovima na desorpciji ^{137}Cs i metala iz lišaja *Cetraria islandica* (L.) Ach. korišćeni su destilovana voda i rastvori različitih pH vrednosti u intervalu 2,00–3,75; koji su sadržavali, pored kiseline HCl, HNO_3 , H_2SO_4 i soli $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , zavisno od eksperimenta, radi ispitivanja njihovih uticaja na desorpciju ^{137}Cs , odnosno K, Al, Ca, Mg, Fe, Cu, Ba, Zn, Mn i Sr [17–21]. Rezultati dobijeni za desorpciju ^{137}Cs iz lišaja *C. islandica*, nisu mogli da se uporede sa literaturnim podacima, jer ih nije bilo. S obzirom na to da je ^{137}Cs alkalni metal, to kod promene pH vrednosti rastvora, možemo smatrati, da na desorpciju ^{137}Cs iz lišaja, nema dominantan uticaj vrsta anjona kiseline, kao i K^+ i Na^+ (kao alkalni katjoni), a ni NH_4^+ , jer on ne gradi sa njim Cs^+ komplekse, već je to pretežno uticaj delovanja H^+ , pri dovoljno niskim vrednostima pH.

Znajući da su kisele kiše padavine koje imaju pH vrednosti manje od 5,60 i da ne postoje podaci o desorpciji ^{137}Cs iz lišaja *C. islandica* rastvorima čija je pH vrednosti veća od 3,75 u ovom radu je ispitivana desorpcija ^{137}Cs iz lišaja rastvorima pH 4,61; 5,15 i 5,75 kako bi se izvršilo potpuno ispitivanje, odnosno stekao uvid u desorpcije ovog alkalnog (radioaktivnog) metala. S obzirom na to da Cs pripada grupi alkalnih metala, to je od interesa razmatranje uticaja H^+ , na njegovu desorpciju, bez jednovremenog delovanja i drugih katjona, što je cilj ovog rada.

Razlog za izbor lišaja *Cetraria islandica* kao uzorka je taj da se nastavi kontinuitet problematike istraživanja, jer je on korišćen u našim prethodnim radovima [17–21]. Korišćenjem jedne vrste lišaja izbegava se uticaj vrste lišaja, tj. još jedne promenljive veličine, na rezultate.

U svim prethodnim istraživanjima u naznačenim radovima korišćen je lišaj uzorkovan 1994. godine, radi toga da bi se izbegle promene uzoraka nastale zbog različitog vegetacionog perioda, a time i promenjene starosti uzorka, tj. još jedne odnosno dve promenljive veličine, koje dovode do različitih rezultata merenja. Ovako dobijene rezultate nije moguće preračunavati niti zajednički koristiti.

EKSPERIMENTALNI DEO

Uzorci žbunastog lišaja *Cetraria islandica* sakupljeni su na planini Sinjajevina (Crna Gora) 1994. godine i čuvani u papirnim vrećama. Osušeni, očišćeni od nečistoća koje su vizuelno mogle da se uoče i mehanički usitnjeni uzorci su odmeravani na analitičkoj vagi Mettler (osetljivosti 0,1 mg), u količini od 10 grama i stavljani u plastične posude prečnika 7,5 cm i zapremine

150 cm³. U tako pripremljenim uzorcima meren je nivo aktivnosti ¹³⁷Cs.

U eksperimentu je 10 g suve mase lišaja, nakon merenja aktivnosti, preliveno sa 200 mL rastvora koji sadrže kiseline sadržane u kiselim kišama: I – H₂SO₄; II – HNO₃ i III – (smeša) H₂SO₄–HNO₃, a zatim je ovako pripremljena smeša uravnotežavana 24 časa. U radu su korišćene hemikalije: H₂SO₄ p.a., Merck (Nemačka) i HNO₃ p.a., Alkaloid (Makedonija). Rastvor I i II su napravljeni tako što je u 200 mL destilovane vode dodavana koncentrovana H₂SO₄, odnosno HNO₃ dok nije postignuta pH vrednost 4,61; 5,15 i 5,75 (rastvori H₂SO₄: I₁, I₂ i I₃, i HNO₃: II₁, II₂ i II₃). Rastvor III je dobijen mešanjem 100 mL rastvora I i 100 mL rastvora II. Za merenje pH vrednosti rastvora korišćeni su pH metar Iskra MA 5730 i puferski rastvori, pH 4,00 i 7,00, Carlo Erba (Italija). Desorpcije su vršene na sobnoj temperaturi (22 °C) u trajanju od 24 časa uz povremeno mešanje. Posle svake desorpcije, od ukupno pet, nakon filtracije (standardni filter papir, Merck, Nemačka), uzorci lišaja su sušeni na sobnoj temperaturi u otvorenoj posudi do konstantne mase. Izmerene su aktivnosti uzoraka, kao i aktivnosti dobijenih rastvora posle desorpcije. Zatim su sa po 200 mL rastvora vršene naredne sukcesivne desorpcije, ponavljajući postupak filtracije i sušenja. Urađeno je po pet sukcesivnih desorpcija. Sve serije ponovljene su dva puta.

Za određivanje nivoa aktivnosti u uzorcima lišaja korišćena je gamaspektrometrijska metoda. Uzorci su mereni na gamaspektrometru sa HPGe detektorom, proizvođača Ortec-Ametek, sa 8192 kanala, rezolucije 1,65 keV i efikasnosti 34% na 1,33 MeV ⁶⁰Co sa greškom merenja ispod 5,0%. Za obradu spektara korišćen je softver Gamma Vision-32 [22]. Pre merenja izvršene su energetska kalibracija i kalibracija efikasnosti spektrometra pomoću kalibracionog izvora koji sadrži smešu radionuklida poznatih aktivnosti. Nivo aktivnosti ¹³⁷Cs meren je u uzorcima pre i posle svake desorpcije, pod istim geometrijskim uslovima, u trajanju od 1 časa. Izračunate su specifične aktivnosti (Bq/kg) uzoraka. Sadržaj ¹³⁷Cs u svakom uzorku izražen je kao procenat preostalog cezijuma u uzorku nakon svake desorpcije u odnosu na njegov sadržaj u polaznom uzorku. On je dobijen izražavajući aktivnost uzorka nakon svake desorpcije kao procenat aktivnosti polaznog uzorka.

Smanjenje mase uzoraka posle svih desorpcija je zanemarljiva (0,6%), jer je manje od greške merenja. Greška merenja je standardna devijacija svih pojedinačnih merenja istog tipa (pH vrednosti) nezavisno od vrste rastvora. Ukupan broj merenja je bio 90 (dve serije).

REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 1 prikazane su aktivnosti ¹³⁷Cs (Bq/kg) u lišaju *C. islandica* pre desorpcije i sadržaj desorbovanog

¹³⁷Cs iz lišaja (%) posle svake od pet uzastopnih desorpcija rastvorima I, II i III. Sadržaj ¹³⁷Cs u svakom uzorku izražen je kao sadržaj preostalog ¹³⁷Cs (%) u uzorku nakon svake od pet uzastopnih desorpcija u odnosu na njegov sadržaj u polaznom uzorku. Dobijen je izražavajući aktivnost uzorka posle svake desorpcije kao deo (%) aktivnosti polaznog uzorka. Najveća količina desorbovanog ¹³⁷Cs (%) jeste pri prvoj desorpciji u svim slučajevima. Dobijeni rezultati pokazuju da se ¹³⁷Cs desorbuje iz lišaja u značajnoj meri, ali ne potpuno. Srednje vrednosti količine desorbovanog ¹³⁷Cs iz svih korišćenih rastvora pri istoj vrednosti pH (tabela 1) su iste, tj. u granici greške određivanja.

Promena desorbovane količine ¹³⁷Cs od broja uzastopnih desorpcija, daje eksponencijalne krive, koje ne zavise od pH vrednosti i vrste rastvora što se slaže sa našim ranijim istraživanjima [17–21] za pH vrednosti od 2,00 do 3,75 (slika 1).

Ranija istraživanja [17] pokazala su da se uzastopnim desorpcijama sa jednakim zapreminama desorbensa menja i količina preostale sorbovane supstancije, C_x , sa brojem desorpcija, n_x , što je dato izrazom:

$$\ln C_x = \ln C_0 - an_x \quad (1)$$

gde su C_0 koncentracija ¹³⁷Cs pre desorpcije i a konstanta.

Iz jednačine (1) sledi da je zavisnost logaritma količine sorbovane supstancije u čvrstoj fazi linearna funkcija broja sukcesivnih zapremina (međusobno jednakih) rastvora korišćenog pri desorpciji, n_x , što u realnom sistemu važi samo ako postoji jedan tip sorpcije.

Pojava jedne, dve ili više sorpcija, tačnije, jednog, dva ili više sorpcionih mesta je osobina sorpcionog sredstva. Za razliku od sorpcionih sredstava koja se koriste za različite namene, i za koje se primenjuju dobro poznate jednačine na procese sorpcije i desorpcije, koje sačinjava samo jedno hemijsko jedinjenje (neorgansko ili organsko), lišaj je biološki sistem koga čini veliki broj hemijskih jedinjenja (vidi uvod). Pored toga kao biološki sistem on poseduje biološke ćelije sa membranama koje su selektivno propustljive kao i vlakna koji čine važan oblik biološkog organizma. Tome treba dodati i međućelijsku tečnost, tačnije rastvor. Sve izneto čini da se molekul ili jon u kontaktu sa ovim hemijski složenim sistemom može da veže pri sorpciji za različita mesta, na različite načine i sa različitom energijom vezivanja, tj. različitim sorpcionim koeficijentima. Promena neke veličine u ovom složenom sistemu, u ovom slučaju promene pH rastvora, izaziva promene ravnotežnih stanja što se odražava i na sorpcione karakteristike odgovarajućih sorpcionih mesta i njihov kapacitet.

Pored iznetog postoji još jedan parametar. To je kapacitet mesta određenih vrsta sorpcije u sorbentu u odnosu na kapacitete mesta drugih vrsta sorpcije. Ako je količina sorbenta sa velikim koeficijentom sorpcije

Tabela 1. Aktivnost ^{137}Cs (Bq/kg) u lišaju *C. islandica* pre desorpcije i količina (%) nedesorbovanog ^{137}Cs posle svake od pet uzastopnih desorpcija rastvorima I, II i III na pH 4,61; 5,15 and 5,75. Sobna temperatura ($\sim 22^\circ\text{C}$). Srednja greška merenja 3,5%
 Table 1. Activity of ^{137}Cs (Bq/kg) in *C. islandica* lichen before desorption and the remaining amount (%) of ^{137}Cs after each of five consecutive desorptions with solutions I, II and III at pH 4.61; 5.15 and 5.75. Room temperature ($\sim 22^\circ\text{C}$). Mean measurement error 3.5%

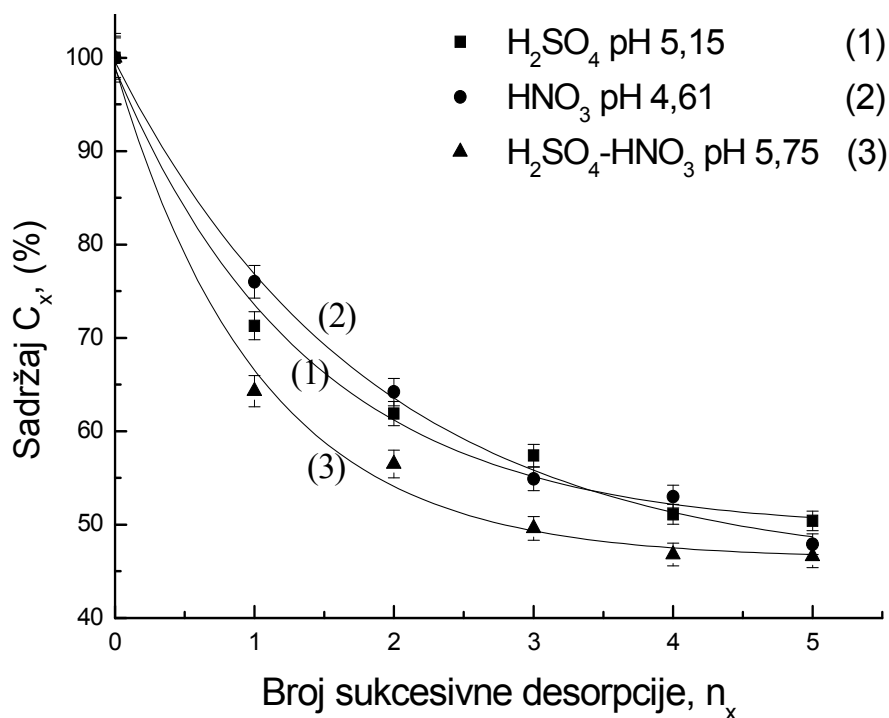
Desorpcija, n_x	Desorpcioni rastvor		
	I	II	III
pH 4,61			
1	72,1	76,0	72,6
2	59,7	64,2	62,0
3	48,6	54,9	58,8
4	47,3	53,0	55,5
5	46,1	47,9	53,6
Ukupna količina desorb. ^{137}Cs iz lišaja, %	53,9	52,1	46,4
$A_0 / \text{Bq kg}^{-1}$	2554	2177	2579
pH 5,15			
1	71,3	65,8	64,6
2	61,9	58,8	58,2
3	57,4	58,6	47,5
4	51,1	55,1	42,1
5	50,4	48,7	41,9
$A_0 / \text{Bq kg}^{-1}$	2386	2544	2435
Ukupna količina desorb. ^{137}Cs iz lišaja, %	49,6	51,3	58,1
pH 5,75			
1	69,9	72,8	64,3
2	61,7	68,1	56,5
3	56,0	63,9	49,6
4	47,4	58,2	46,8
5	46,8	49,3	46,6
$A_0 / \text{Bq kg}^{-1}$	2393	2632	2644
Ukupna količina desorb. ^{137}Cs iz lišaja, %	53,2	50,7	53,4
pH	Srednja vrednost ukupne količine desorbovanog ^{137}Cs iz lišaja, %		
4,61	49,2		
5,15	47,0		
5,75	47,6		

relativno mala onda će se on prvi popuniti a potom će početi popunjavanje ostalih mesta sorpcije sa manjim koeficijentom sorpcije. Pri desorpciji proces je obrnut, tj. prvo će se desorbovati supstanca sa mesta manjeg koeficijenta sorpcije, a potom sa mesta većeg koeficijenta sorpcije. Međutim, i u ovom slučaju vrši se desorpcija i sa mesta sa visokim koeficijentom sorpcije, ali je ona veoma mala i ne utiče na desorpciju sa mesta malog koeficijenta sorpcije. Ovo je slučaj kada imamo jednu pravu liniju (slika 2), čiji presek sa ordinatnom osom ne daje vrednost polazne koncentracije C_0 , nego manju, jer deo jedinjenja koje se sorbuje je čvrsto vezan za sorbent na drugom mestu i nema bitnog uticaja na tekuću desorpciju. Iz tog razloga vrednost C_0 određena grafički iz eksperimenta, koja je manja od polazne vrednosti C_0 je dokaz o postojanju najmanje dva mesta sorpcije u lišaju.

Na slikama 2 i 3 dati su grafikoni dobijeni prema jednačini (1). Dobijena su dva tipa grafika. Jedan tip čini prava, saglasna jednačini (1), a drugi čine dve prave koje se seku. U slučaju da se koeficijenti sorpcije za najmanje dva sorpciona mesta mnoga ne razlikuju, zavisnost $\ln C_x$ od n_x prema jednačini (1) neće dati pravu liniju, slika 3, što je dokaz o postojanju dva mesta sorpcije, ali bez dominirajućeg.

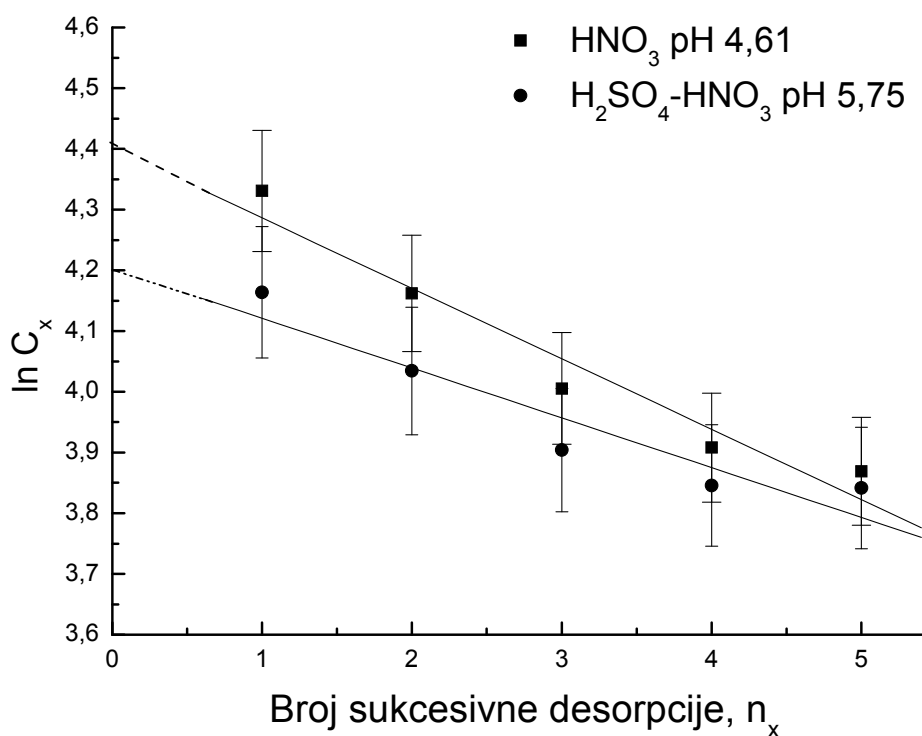
Dominirajuća sorpcija Cs^+ (linearna zavisnost, slika 2) karakteristična je kod desorpcije rastvorima: I: pH 5,15 i 5,75, II: pH 4,61 i 5,75 i III: pH 4,61 i 5,75. Kod ostalih desorpcija postoji najmanje dva tipa sorpcije, ali nema dominantnog (rastvor I: pH 4,61, II: pH 5,15 i III: pH 5,15), slika 3.

Ako bi prave dobijene prema jednačini (1) ekstrapolirali na početnu vrednost tj. na nultu desorpciju, $n = 0$ sadržaj radiocezijuma u lišaju ne bi bio isti sa sadržajem



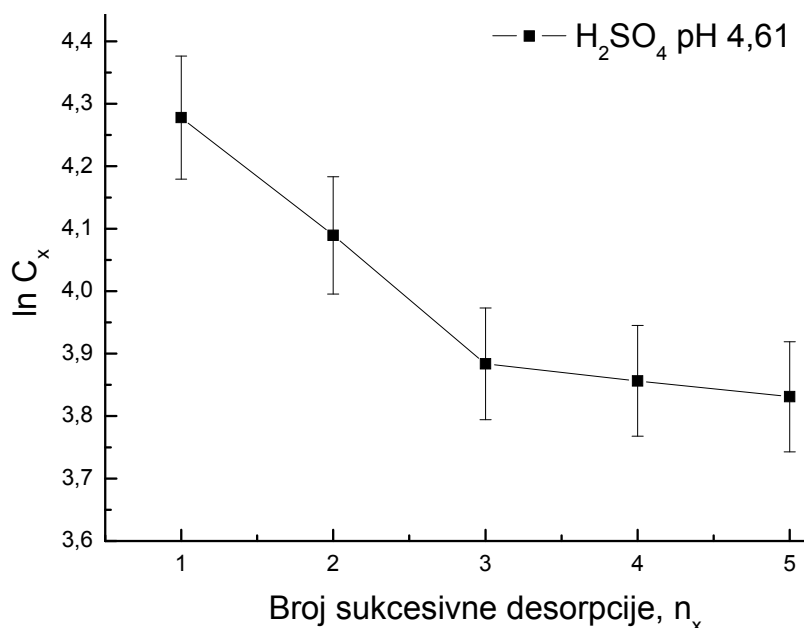
Slika 1. Sadržaj ^{137}Cs u lišaju *Cetraria islandica*, C_x u zavisnosti od broja sukcesivnih desorpcija, n_x , rastvorima I, II i III na pH 5,15; 4,61 i 5,75, prema jednačini (1). Početni sadržaj $C_0 = 100\%$.

Figure 1. ^{137}Cs content in lichen *C. islandica*, C_x in dependence on the number of successive desorptions, n_x , with solutions I, II and III at pH 5.15, 4.61 and 5.75, according to Eq. (1). Initial content, $C_0 = 100\%$.



Slika 2. Logaritam sadržaja (%) ^{137}Cs u lišaju *C. islandica*, $\ln C_x$ u zavisnosti od broja sukcesivnih desorpcija (n_x) rastvorima pH 4,61 (II) i pH 5,75 (III), prema jednačini (1). Vreme uravnotežavanja 24 h. Početni sadržaj $C_0 = 100\%$.

Fig. 2. Logarithm of ^{137}Cs content (%) in the lichen *C. islandica*, $\ln C_x$ as a function of the number of successive desorptions with solutions at pH 4.61 (II) and pH 5.75 (III), according to Eq. (1). The equilibration time of 24 h. Initial content $C_0 = 100\%$.



Slika 3. Logaritam sadržaja ^{137}Cs (%) u lišaju *C. islandica*, $\ln C_x$, u funkciji od broja sukcesivnih desorpcija, n_x , rastvorom (I) na pH 4,61, prema jednačini (1).

Fig. 3. Logarithm of ^{137}Cs content (%) in the lichen *C. islandica*, $\ln C_x$, as a function of the number of successive desorptions, n_x , with solution (I) at pH 4.61, according to Eq. (1).

pre desorpcije, C_0 , već niži, C_{0e} . Vrednosti $\ln C_{0e}$ za $n = 0$ u jednačini (1), dobijene su ekstrapolacijom prave linije dobijene korišćenjem eksperimentalno određenih vrednosti (slika 2). Dobijene vrednosti C_{0e} su niže od početnih (C_0). Razlika $\Delta C = C_0 - C_{0e} = 100 - C_{0e}$ je od 18,6 do 32,6% (tabela 2) što pokazuje da su i u ovom slučaju prisutne najmanje dve vrste sorpcije ^{137}Cs i da se one znatno razlikuju po jačini veza. U ovim slučajevima kada se dobije prava linija, a C_0 je znatno manje od 100%, zaključuje se, da pored jednog preovlađujućeg načina vezivanja ^{137}Cs za lišaj postoji, najmanje, još jedan način koji ne dozvoljava da C_{0e} bude 100%, jer je ^{137}Cs „snažno“ vezan. Ovi rezultati se slažu sa ranije dobijenim rezultatima [17–21] za desorpcije ^{137}Cs iz lišaja *Cetraria islandica* rastvorima H_2SO_4 (pH 2,87), HNO_3 (pH 2,87) i njihovim smešama na pH 3,75; odnosno ΔC vrednost je 26,6%. Iz ovih rezultata može se zaključiti da se u svim slučajevima sorpcija ^{137}Cs u lišajevima sastoji od najma-

nje dva procesa, bez obzira na to što jedan može da bude preovlađujući.

U tabeli 3 prikazana je količina (%) desorbovanog ^{137}Cs iz lišaja *C. islandica* posle pet uzastopnih desorpcija rastvorima I, II i III, pH vrednosti od 2,00 do 5,75. Desorpcije rastvorima I, II i III najuspešnije su pri niskoj pH vrednosti (2,00) a sa daljim porastom pH desorpcija opada, ali ne znatno. U ovom slučaju pojedinačne vrednosti koje se više razlikuju od ostalih ne ukazuju na specifičnost procesa u datoj tački. Srednje vrednosti količine desorbovanog ^{137}Cs (tabela 3) veoma su slične, što ukazuje da anjoni NO_3^- i SO_4^{2-} nemaju bitan uticaj na desorpciju Cs, što je očekivano. Povećanje količine desorbovanog Cs sa smanjenjem vrednosti pH 2,00 tj. povećanoj koncentraciji H^+ , ukazuje da oni imaju uticaj na desorpciju ^{137}Cs iz lišaja *Cetraria islandica*, ali ne dominirajući.

Tabela 2. Vrednosti početnih aktivnosti ^{137}Cs (C_{0e}), određenih ekstrapolacijom pravih (slika 2), i razlika (%) a u odnosu na izmerene početne aktivnosti C_0 (100%)

Table 2. Experimental obtained values of the starting activity of ^{137}Cs (C_{0e}), determined by extrapolation of the curves (Fig. 2), and the difference (%) in relation to the measured starting activity values of C_0 (100%)

Desorpcioni rastvor	pH	C_{0e} / %	$\Delta C_0 = 100 - C_{0e}$
I	5,15	75,9	24,1
	5,75	76,3	23,7
II	4,61	77,5	22,5
	5,75	81,5	18,5
III	4,61	75,2	24,8
	5,75	67,4	32,6

Tabela 3. Količina desorbovanog ^{137}Cs (%) iz lišaja *C. islandica* posle pet uzastopnih desorpcija rastvorima I, II i III za oblast pH od 2,00 do 5,75

Table 3. Quantity (%) of desorbed ^{137}Cs (%) from *C. islandica* lichen after five consecutive extractions using solutions I, II and III with pH from 2.00 to 5.75

pH	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ SO ₄ –HNO ₃	Srednja vrednost ^a
2,00 ^b	57,9	58,1	63,5	59,8
2,87 ^b	50,3	53,1	47,2	47,2
3,75 ^b	39,3	53,7	45,4	46,2
4,61	46,1	47,9	53,6	49,2
5,15	50,4	48,7	41,9	47,0
5,75	46,8	49,3	46,6	47,6
Srednja vrednost količina desorbovanog ^{137}Cs	48,5	51,8	49,7	49,5

^aSrednje vrednosti količina desorbovanog ^{137}Cs pri istoj vrednosti pH u sva tri rastvora; ^bpodaci iz literature [18]

Koristeći vrednosti ukupno desorbovanog ^{137}Cs iz lišajeva date u tabeli 1 i one navedene u literaturi [17–21] za pH interval 2,00 do 3,75 dobijene pri identičnim eksperimentima izračunate su srednje vrednosti, tabela 3, za pH interval 2,00–5,75. Srednje vrednosti su u intervalu greške merenja, za desorpcione rastvore istog sastava, što znači da se delovanje NO_3^- i SO_4^{2-} bitno ne razlikuje. Međutim, srednje vrednosti dobijene za rastvore iste vrednosti pH, a različitog sastava su za oblast pH 2,87–5,75 iste, tj. u intervalu greške merenja. Vrednost za pH 2,00 je veća u odnosu na sve za oko 20%, tj. više od greške merenja, što jasno ukazuje na delovanje H^+ iz kiselina na desorpciju ^{137}Cs .

Dobijeni rezultati ukazuju, takođe, na složenost apsorpcionog sistema koga čini lišaj, o čemu je pisano i u uvodu. Pored iznetog treba naznačiti i to da je ustanovljeno da postoje dva načina vezivanja zagađujućih supstanci u lišaju, izvan biološke ćelije. Jedan je jonska izmena, a drugi je građenje kompleksnih jedinjenja. Pored njih postoji i raspodela jona u unutrašnjosti ćelije, što je nešto sporiji proces, jer je potrebno da zagađujuća supstanca prođe kroz membranu ćelije [3,23,24]. Takođe, treba uzeti u obzir da se u lišaju nalaze brojna jedinjenja i da je do sada nađeno i izdvojeno oko 500 jedinjenja [25]. Sve ovo čini složenost ispitivanog sistema, koga čini lišaj kao sorpciono sredstvo i ukazuje da je najverovatniji razlog odstupanja od pravilne promene posmatranog parametra u odnosu na očekivanu kao kod sistema koga čini samo jedan način sorpcije, odnosno samo jedno mesto sorpcije.

ZAKLJUČAK

Promena desorbovane količine ^{137}Cs od broja sukcesivnih desorpcija, daje eksponencijalne krive, koje ne zavise od pH vrednosti i vrste rastvora.

Linearna zavisnost krive prema jednačini (1) u punom opsegu broja ekstrakcija karakteristična je kod desorpcije rastvorima: I, na pH 5,15 i 5,75; II, na pH 4,61 i 5,75 i III, na pH 4,61 i 5,75. Kod ostalih rastvora postoje dva

linearna dela krive; rastvor I na pH 4,61; II na pH 5,15 i III na pH 5,15.

U prvom slučaju ekstrapolacijom pravih na nultu desorpciju C_0 sadržaj radiocezijuma u lišaju nije jednak početnoj vrednosti pre desorpcije (100%), već niži (od 18,6 do 32,6%). Ovo pokazuje da su prisutne najmanje dve vrste sorpcije ^{137}Cs (odnosno sorpcionih mesta) i da se one razlikuju po jačini veza, tj. jedna vrsta je dominantna.

U drugom slučaju kriva sa prelomom pokazuje na postojanje dva tipa sorpcije (odnosno dva sorpciona mesta). Desorpcije rastvorima su najuspešnije pri malim pH vrednostima (2,00), a sa daljim porastom pH količina desorbovanog ^{137}Cs neznatno opada. Srednje vrednosti količine ukupno desorbovanog ^{137}Cs su veoma slične, što ukazuje da anjoni NO_3^- i SO_4^{2-} imaju sličan uticaj na desorpciju Cs. Povećanje količine desorbovanog ^{137}Cs na pH 2,00 tj. povećanje koncentracije H^+ u odnosu na rastvore viših pH vrednosti, ukazuje da H^+ imaju uticaj na desorpciju ^{137}Cs iz lišaja *Cetraria islandica* pri vrednostima pH većim od navedene vrednosti.

Sličnost srednjih vrednosti količine desorbovanog ^{137}Cs pri svim vrednostima pH za sve tri vrste rastvora ukazuje da vrsta anjona, u ovom slučaju NO_3^- i SO_4^{2-} nema uticaj na desorpciju ^{137}Cs iz lišaja.

Zahvalnica

Ovaj rad finansiralo je Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (projekat broj: III 43009).

LITERATURA

- [1] V. Ahmadjian, The lichen symbiosis, John Wiley & Sons, New York, 1993.
- [2] J.E. Slof, Lichens as quantitative biomonitors for atmospheric trace – element deposition, using transplants, Atmos. Environ. **29** (1995) 11–20.
- [3] J.E. Sloof, Pattern recognition in lichens for source apportionment, Atmos. Environ. **29** (1995) 333–343.

- [4] G. Kirchner, O. Daillant, The potential of lichens as long-term biomonitors of natural and artificial radionuclides, *Environ. Pollut.* **120** (2002) 145–150.
- [5] K.E. Ellis, J.N. Smith, Dynamic model for radionuclide uptake in lichen, *J. Environ. Radioact.* **5** (1987) 185–208.
- [6] Š.A. Đarmati, D. Veselinović, I.A. Gržetić, D. Marković, Životna sredina I njena zaštita, knjiga I, Životna sredina, Fakultet za primenjenu ekologiju Futura, Beograd, 2007.
- [7] K. Boonpragob, T.H. III Nash, C.A. Fox, Seasonal deposition patterns of acidic ions and ammonium to the lichen *Ramalina menziesii* (Tayl.) in southern California, *Environ. Exp. Bot.* **29** (1989) 187–197.
- [8] G. Blandria, J. Asta, F. Nurit, Effects of sulphur dioxide and fluoride on ascospore germination of several lichens, *Lichenologist* **21** (1989) 79–86.
- [9] M.R.D. Seaward, Lichens and sulphur dioxide air pollution: field studies, *Environ. Rev.* **1** (1993) 73–91.
- [10] V.I. Deltoro, C. Gimeno, A. Calatayud, E. Barreno, Effects of SO₂ fumigations on photosynthetic CO₂ gas exchange, chlorophyll Ila fluorescence emission and antioxidant enzymes in the lichens *Evernia prunastri* and *Ramalina farinacea*, *Physiol. Pl.* **105** (1999) 648–654.
- [11] D.H.S. Richardson, Medicinal and other economic aspects of lichens, In: M. Galun (ed.) *CRC Handbook of Lichenology* **3** (1988) 93–108.
- [12] S. Hunec, I. Yoshimura, Identification of Lichen Substances, Springer, Berlin Heidelberg, 1996, pp. 304–349.
- [13] L.S. Stepanenko, O.E. Krivoschekova, P.S. Dmitrenok, O.B. Maximov, Quinones of *Cetraria islandica*, *Phytochem.* **46** (1998) 565–568.
- [14] İ. Gülçin, M. Oktay, Ö. Küfrevioğlu, A. Aslan, Determination of antioxidant activity of lichen *Cetraria islandica* (L.) Ach, *J. Ethnopharmac.* **79** (2002) 325–329.
- [15] P.V. Storeheier, S.D. Mathiesen, N.J.C. Tyler, M.A. Olsen, Nutritive value of terricolous lichens for reindeer in winter, *Lichenologist*, **34** (2002) 247–257.
- [16] A. Stanković, Nivo aktivnosti Cs-134 i Cs-137 u lišajima u post-černobiljskom periodu, magistarski rad, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1994.
- [17] A. Čučulović, D. Veselinović, Š. S. Miljanić, Extraction of ¹³⁷Cs from *Cetraria islandica* lichen with water, *J. Serb. Chem. Soc.* **71** (2006) 565–571.
- [18] A. Čučulović, D. Veselinović, Š. S. Miljanić, Extraction of ¹³⁷Cs from *Cetraria islandica* lichen using acid solutions, *J. Serb. Chem. Soc.* **72** (2007) 673–678.
- [19] A. Čučulović, D. Veselinović, Š. S. Miljanić, ¹³⁷Cs Desorption from lichen Using Acid Solutions, *Russian J. Phys. Chem., A* **83** (2009) 1547–1549.
- [20] A. Čučulović, D. Veselinović, Š. S. Miljanić, Desorption of ¹³⁷Cs from *Cetraria islandica* (L.) Ach. using solutions of acids and their salts mixtures, *J. Serb. Chem. Soc.* **74** (2009) 663–668.
- [21] A. Čučulović, M. Pavlović, D. Veselinović, Š.S. Miljanić, Metal extraction from *Cetraria islandica* (L.) Ach. lichen using low pH solutions, *J. Serb. Chem. Soc.* **73** (2008) 405–413.
- [22] Gamma Vision-32: Gamma-Ray Spectrum Analysis and MCA Emulator, Software User's Manuel, ORTEC.
- [23] P. Eckel, W. Hofmann, R. Türk, Uptake of natural and man-made radionuclides by lichens and mushrooms, *Radiat. Environ. Biophys.* **25** (1986) 43–54.
- [24] D.H.S. Richardson, Pollution Monitoring with Lichens, Richmond Publishing, Slough, UK, 1992.
- [25] S. Hunec, I. Yoshimura, Identification of lichen substances, Springer, Berlin Heidelberg, 1996, pp. 304–349.

SUMMARY

INFLUENCE OF ACID RAIN COMPONENTS ON RADIOCESIUM-137 DESORPTION FROM *Cetraria islandica* (L.) ACH. LICHEN

Ana A. Čučulović¹, Dragan S. Veselinović², Šćepan S. Miljanić²

¹University of Belgrade, INEP – Institute for the Application of Nuclear Energy, Belgrade, Serbia

²University of Belgrade, Faculty of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

Desorption of ¹³⁷Cs from *Cetraria islandica* (L.) Ach. lichen was performed by five consecutive desorptions with five identical solution volumes. Solutions of H₂SO₄, HNO₃ and their mixtures, with pH 4.61, 5.15 and 5.75 were used for desorption. The desorbed amount of ¹³⁷Cs (average value, all solutions used) from lichen, for a given pH value was 49.2% for pH 4.61; 47.0% for pH 5.15 and 47.6% for pH 5.75. The obtained values of the desorbed amount of ¹³⁷Cs from lichen are in accordance with the data obtained in earlier work, when 46.2 % ¹³⁷Cs was desorbed from lichen for pH 3.75, and 47.2% was desorbed for pH 2.87. A higher percentage of 59.8%, obtained for pH 2.00 indicates increased activity of H⁺. The amount of desorbed ¹³⁷Cs from lichen using solutions corresponding to acid rain cannot be lower than the stated values as they contain other substances besides the acid solutions used in this work.

Keywords: ¹³⁷Cs Desorption • *C. islandica* (L.) Ach. lichen • Acid rain