دراسة التراكم الحيوي لبعض العناصر المعدنية الثقيلة (Zn، Ni، Co) في الشيبية المنقولة *Parmelina pastillifera* (Harm.) Hale في مناطق مختلفة من مدينة اللاذقية.

د. محمود علي [*]
د. كامل خليل [**]
لبنى حسن [***]

(تاريخ الإيداع 10 / 3 / 2021. قبل للنشر في 27 / 9 / 2021)

ملخّص

هدفت هذه الدراسة إلى تقدير تركيز المعادن الثقيلة: الزنك (Zn) والنيكل (Ni) والكوبالت (Co) في مشرة الشيبية *Parmelina pastillifera* (Harm.) Hale المأخوذة من محمية الأرز والشوح في منطقة صلنفة غير الملوثة (منطقة الشاهد: STC) بتاريخ 2019/6/1 والمنقولة إلى أربع مواقع في مدينة اللاذقية (ريفية وحضرية) متباينة حسب الكثافة المرورية والنشاط الصناعي وهي: ST1 منطقة ريفية (قرية عين البيضا)، ST2 منطقة ذات كثافة مرورية متوسطة (شارع غسان حرفوش)، ST3 منطقة ذات كثافة مرورية كثيفة (دوار اوتستراد الثورة)، ST4 منطقة صناعية لإنتاج الأنابيب البلاستيكية والتدوير (قرية الشبطلية). قدر تركيز العناصر بواسطة جهاز الامتصاص الذري بعد وضع الشيبية المنقولة لفترة 2، 4، 6 أشهر من التعرض.

أظهرت النتائج زيادة في تراكم عنصر الزنك بعد فترة 2 شهر ثم بدأ بالانخفاض مع الزمن وكانت أعلى القيم في الموقع الرابع (147.54) ppm، أما بالنسبة لعنصر النيكل فقد لوحظ زيادة في تراكم العنصر مع زيادة فترة التعرض وكانت أعلى القيم في الموقع الرابع (48.51) ppm. سجل عنصر الكوبالت زيادة في التراكم ثم انخفاض مع الزمن في أغلب المواقع المدروسة. لوحظ من خلال حساب متوسط نسبة معامل التراكم في نهاية الدراسة بأن المنطقة ذات تلوث منخفض بالزنك (1.48) ومرتفع بالنسبة للنيكل (3.2) وشديد بالنسبة للكوبالت (5.11).

بالنتيجة، يمكن اقتراح الشيبية المنقولة *Parmelina pastillifera* كمراكم حيوي فعال لتقييم درجة التلوث بالمعادن الثقيلة.

الكلمات المفتاحية: المعادن الثقيلة – الشيبيات المنقولة – *Parmelina pastillifera* – نسبة معامل التراكم.

[*]أستاذ – قسم الحراج والبيئة –كلية الزراعة – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية. mali.atiaf@gmail.com
[**]أستاذ – قسم الوقاية البيئية – المعهد العالي لبحوث البيئة – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية kamel.khalil@hotmail.com
[***]طالبة دراسات عليا (ماجستير) قسم الحراج والبيئة – كلية الزارعة – جامعة تشرين –اللاذقية – سورية lubna.kh.hasan@gmail.com

Study of the bioaccumulation of some heavy metal elements (Zn, Ni, Co) in the transplanted Lichen *Parmelina pastillifera* (Harm.) Hale in different areas of Lattakia.

Dr. Mahmoud Ali [*]
Dr. Kamel khalil **
Lubna Hassn ***

(Received 10 / 3 / 2021. Accepted 27 / 9 /2021)

□ ABSTRACT □

This study aimed to estimate the concentration of heavy metals: zinc (Zn), nickel (Ni) and cobalt (Co) in the thallus of *Parmelina pastillifera* (Harm.) Hale taken from the Cedar - fir protected area in the unpolluted Slenfe area (control area: STC) on 1/6/2019 and transferred to Four locations in Lattakia (rural and urban), differing according to traffic density and industrial activities, These are: ST1 a rural area (Ain al-Bayda village), ST2 a medium-traffic area (Ghassan Harfouche Street), ST3 a heavy-traffic area (Al-Thawra Highway Roundabout), and ST4 an industrial area for the production of plastic pipes and recycling (Shabatlya village). The concentration of the elements was determined by using the atomic absorption spectrophotometer after placing the lichen in the four sites for a period of 2, 4, and 6 months of exposure.

The results showed an increase in Zn accumulation after a period of 2 months, then it began to decrease with time, and the highest values were in the fourth site (147.54) ppm, As for nickel, an increase in the accumulation of the element was observed with the increase in the exposure period and the highest values were in the fourth site (48.51) ppm. The cobalt element recorded an increase in accumulation and then a decrease with time in most of the studied sites. It was noticed by calculating the average values of the Exposure-to -Control (EC ratio) at the end of the study that the area has low zinc pollution (1.48), high for nickel (3.2) and severe for cobalt (5.11).

As a result, we can suggest transplanted lichen *Parmelina pastillifera* as an active bioaccumulator for assessing the degree of heavy metal pollution.

Key words: Heavy metals, Transplanted lichens, *Parmelina pastillifera*, EC ratio.

*** Professor, Department of Forestry and Ecology, Faculty of Agriculture, Tishreen University, Lattakia, Syria. mali.atiaf@gmail.com**
**** Professor, Department of Environmental Prevention, Higher Institute for Environmental Research, Tishreen University, Lattakia, Syria . kamel.khalil@hotmail.com**
***** Postgraduate Student, Department of Forestry and Ecology, Faculty of Agriculture, Tishreen, University, Lattakia, Syria. lubna.kh.hasan@gmail.com**

مقدمة

يعد تلوث الهواء Air pollution مشكلة خطيرة في أجزاء كثيرة من بلدان العالم، حيث تتجلى تأثيراته السلبية على صحة السكان، تدهور الغابات وانخفاض الإنتاجية الزراعية (Smodis & Bleise, 2002). وقد عرفت منظمة الصحة العالمية تلوث الهواء على أنه "تلوث البيئة الداخلية والخارجية بأي عامل كيميائي أو فيزيائي أو بيولوجي يغير الخصائص الطبيعية لهواء الغلاف الجوي". تتراوح الآثار الصحية المحتملة الناجمة عن استنشاق الملوثات من تأثيرات طفيفة نسبياً مثل تهيج الجهاز التنفسي والصداع والسعال، إلى تأثيرات صحية أكثر خطورة، بما في ذلك الربو والسرطان والوفيات المتقدمة لمن يعانون بالفعل من أمراض خطيرة (MFE, 2002). أظهرت التقديرات الأخيرة أن 92٪ من سكان العالم (في المناطق الحضرية والريفية) يعيشون في أماكن تتجاوز فيها مستويات تلوث الهواء معايير منظمة الصحة العالمية (WHO, 2014).

في البيئات الحضرية (المدن) Urban environments تنطلق ملوثات المعادن الثقيلة من العديد من المصادر البشرية المختلفة، مثل النقل، والصناعات، وتشييد المباني أو تجديدها، وما إلى ذلك، ومن هذه المصادر تعد حركة وسائل النقل Transportation إحدى الأسباب الرئيسة كمصدر للتلوث الهوائي والتربة بالعناصر الثقيلة حيث تكون جوانب الطرق ملوثة بالمعادن الثقيلة الناتجة في الغالب عن انبعاثات السيارات، وتآكل الإطارات، وبطانات الفرامل وكذلك أسطح الطرق، واضطراب الغبار بسبب حركة المركبات... (Celik *et al.,* 1995; Gautam *et al.,* 2004; Oliva & Espinoza, 2007). تتميز دراسة المعادن الثقيلة Heavy metals في الوقت الحاضر بأهمية بيئية كونها ضارة بالإنسان والحيوان وتميل إلى التراكم الحيوي Bioaccumulation عبر السلاسل الغذائية (Yoon *et al.,* 2006; Pescott *et al.,* 2015; Ares *et al.,* 2017). بالإضافة إلى ذلك، يمكن أن تترسب المعادن الثقيلة المحمولة جواً على التربة والتي بدورها يمكن أن تؤدي إلى ضعف نمو النبات وانخفاض إنتاجية المحاصيل (Jezreel *et al.,* 2016). لهذا السبب، من الضروري مراقبة تلوث الغلاف الجوي باستمرار للكشف عن علامات تدهور جودة الهواء Air quality. تأتي أهمية المراقبة (الرصد) الحيوية Biomonitoring لمنطقة دراسة ما، تفتقر تماماً لشبكة كشف الملوثات على اعتبار أنه لا توجد أجهزة قياس لتركيز المعادن الثقيلة في الهواء (ما عدا الرصاص) (Bergamaschi *et al.*, 2007).

تعد الشيبيات Lichens من أهم المؤشرات الحيوية المراكمة Bioaccumulators لتحديد جودة الهواء وتقييم المخاطر Risks على صحة الإنسان، بسبب قدرتها على امتصاص بعض الملوثات خلال فترات زمنية طويلة واستجابة بعض أنواعها للملوثات المختلفة كمؤشرات هامة للمصادر المختلفة للانبعاثات (Khalil & Asta, 1998, Khalil, 2000; Hawksworth *et al.*, 2005; Klimek *et al.*, 2015; Mirawati *et al.*, 2018). الشيبيات كما يسميها البعض الأشن عبارة عن كائنات حية تشكل حوالي 6% من الغطاء الأرضي مع 25000 نوع مختلف، وتمتلك مشرة Thallus مختلفة ومتنوعة في الشكل واللون. وتتكون الشيبيات من نوعين مختلفين بشكل كبير: الأول عبارة عن فطر a fungus والثاني أشنة (البعض يسميها طحالب) an alga (تقوم بعملية التركيب الضوئي photosynthesis) يعيشان مع بعضهما البعض بشكل مشترك Association. على عكس النباتات العليا، تتميز غالبية الشيبيات بدورة حياة طويلة (عدة سنوات إلى عدة قرون)، لا تمتلك الشيبيات جذوراً أو ثغوراً أو أوراق أو قشرة شمعية حامية لذلك فهي في اتصال مباشر مع الجو مع تحكم محدود في تبادل الماء والغاز ونتيجة لذلك تعتمد التغذية المعدنية بشكل أساسي

على التوضع (الترسب) الرطب والجاف لملوثات الغلاف الجوي (Kirschbaum & Wirth, 1997; Loppi & Pirintsos, 2003; Nash III, 2008; Stamenkovic *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2016; Malaspina *et al.*, 2018).

تستخدم الشيبيات في تقدير تركيز المعادن الثقيلة أما كمؤشرات **سلبية** Passive (رصد سلبي) أي تؤخذ عينات الشيبيات من نفس المكان المراد دراسته (خليل، 2005، 2015؛ شحادة وآخرون، 2017)، وإما كمؤشرات فعالة نشطة Active (رصد فعال) أي نقل Transfer من منطقة تواجد الشيبيات طبيعياً إلى المنطقة المراد دراستها ضمن أكياس على سبيل المثال، أي أن عملية النقل للشيبيات هي استراتيجية بديلة يمكن استخدامها عندما تكون الأنواع الشيبية الأصلية نادرة أو موزعة بشكل غير متساوٍ في المناطق المستهدفة للدراسة (Conti *et al.*, 2004; Godinho *et al.*, 2008; Boonpeng *et al.*, 2017; Kodnik *et al.*, 2017; Port *et al.*, 2018; Marie *et al.*, 2020).

أهمية البحث وأهدافه

تأتي أهمية الرصد الحيوي في حال غياب أجهزة لقياس العناصر الثقيلة بشكل مباشر حيث يعد استخدام الشيبيات المنقولة Transplanted lichens كأداة مراقبة حيوية فعالة (Active) موثوقة وحساسة لكشف التلوث بالمعادن الثقيلة في مدينة اللاذقية من خلال نقلها من مناطق تواجدها الطبيعية في صلنفة في مدينة اللاذقية (محمية الأرز والشوح) ووضعها ضمن أكياس وتوزيعها في عدة مواقع في مدينة اللاذقية (حيث لا تتواجد فيها الشيبيات). وتتجلى أهدافها في:

– تقدير تراكيز بعض العناصر الكيميائية (الزنك Zn، النيكل Ni، الكوبالت Co) في الشيبيات المنتشرة طبيعياً في صلنفة (محمية الأرز والشوح) وهي منطقة الشاهد وتلك المنقولة من المحمية والمعرضة للتلوث في عدة مواقع من مدينة اللاذقية(منطقة ريفية، منطقة ذات كثافة مرورية متوسطة، منطقة ذات كثافة مرورية كثيفة، منطقة صناعية) خلال فترات زمنية محددة.

– حساب معامل التراكم لتقييم درجة التلوث لكل معدن من المعادن المدروسة.

طرائق البحث ومواده

موقع جمع عينات الشيبيات (منطقة الشاهد):

تقع محمية الأرز والشوح في منطقة صلنفة (مدينة اللاذقية– سورية)، التي تبلغ مساحة نواتها 13.5 كم^2، في الجزء الشمالي لسلسلة الجبال الساحلية على ارتفاع بين 900 و 1560 متر فوق سطح البحر على السفحين الغربي والشرقي لجبل النبي متى تسود فيها غابات الأرز والشوح (شكل 1) وتخضع لمناخ متوسطي يتميز بصيف حار وجاف مع قليل من الأمطار الصيفية التي تتوافق مع درجات الحرارة العظمى، وشتاء ماطر مع وجود للثلج ودرجات الحرارة المنخفضة (مشروع صون التنوع الحيوي وإدارة المحميات، مشروع الأرز والشوح، 2004). تم جمع عينات من الشيبية *Parmelina pastillifera* من على أغصان أشجار السنديان البلوطي *Quercus infectoria* على ارتفاع 1.5 متر فوق سطح التربة من محمية الأرز والشوح بتاريخ (2019/6/1) كما هو مبين في الشكل (2).

شكل (1). يوضح مواقع أخذ عينات الشيبيات (الشاهد: STC) ومواقع وضع الشيبيات المنقولة (منطقة ريفية ST1، منطقة ذات كثافة مرورية متوسطة ST2، منطقة ذات كثافة مرورية عالية ST3، منطقة صناعية ST4) في مدينة اللاذقية.

شكل (2). الشيبية *Parmelina pastillifera* (Harm.) Hale من محمية الأرز والشوح (صلنفة – اللاذقية).

الشيبية المنقولة *Parmelina pastillifera*:

تعد الشيبية *Parmelina pastillifera* من الشيبيات الورقية Foliose وتتبع الفصيلة *Parmeliaceae*، رمادية بيضاء اللون ذات فصوص عريضة بدون أجسام ثمرية Apothecia ولكن ذات أسيدي Isidia سوداء اللون (على شكل أزرار)، الوجه السفلي بني مسود مغطى بشكل كامل بأشباه الجذور Rhizines. تنتشر في المناطق ذات الهطولات العالية للأمطار وتتواجد على الأشجار الغنية بالمواد المغذية (خليل، 2015).

مواقع وضع عينات الشيبيات المنقولة:

نقلت عينات الشيبيات *Parmelina pastillifera* إلى أربعة مواقع في مدينة اللاذقية تختلف فيما بينها حسب الكثافة المرورية والتواجد الصناعي وكانت كما يلي: منطقة مدينة ذات حركة مواصلات كثيفة (دوار اوتستراد الثورة)، منطقة ذات حركة مواصلات متوسطة (شارع غسان حرفوش)، منطقة ريفية طبيعية (قرية عين البيضا)، منطقة ذات نشاط صناعي في قرية الشبطلية (معمل لإنتاج الأنابيب البلاستيكية والتدوير، بطاقة انتاجية 1 طن/يوم بالإضافة إلى وجود مولدات للطاقة الكهربائية داخل المنشأة) كما هو مبين في الجدول (1)، بواقع 3 مكررات في كل موقع.

جدول (1). مواقع وضع الشيبيات المنقولة (الرمز، الارتفاع عن سطح البحر (م)، الاحداثيات) مع موقع الشاهد.

اسم الموقع	الرمز	الارتفاع عن سطح البحر (م)	الاحداثيات
منطقة صلنفة (محمية الأرز والشوح)	STC	1560 - 900	35° 35' 52.8" N 36° 10' 49.2" E
منطقة ريفية (قرية عين البيضا)	ST1	230	35° 39' 25.8" N 35° 53' 42.7" E
شارع غسان حرفوش (منطقة ذات كثافة مرورية متوسطة)	ST2	10	35° 32' 11.4" N 35° 46' 44" E
دوار اوتستراد الثورة (منطقة ذات كثافة مرورية عالية)	ST3	66	35° 32' 31.6" N 35° 47' 56.6" E
معمل تدوير وإنتاج الأنابيب البلاستكية (قرية الشبطلية)	ST4	105	35° 40' 48.2' N 35° 50' 4.4" E

وضعت العينات كما هو مبين في الشكل (3) في أكياس شبكية من النايلون وعلقت بحبل على ارتفاع 1.5 متر تقريباً (Allen, 2017).

منطقة ريفية (قرية عين البيضا) ST1

شارع غسان حرفوش (منطقة ذات كثافة مرورية متوسطة) ST2

دوار اوتستراد الثورة (منطقة ذات كثافة مرورية عالية) ST3	معمل تدوير وإنتاج الأنابيب البلاستكية (قرية الشبطلية) ST4

شكل (3). مواقع وضع الشيبية المنقولة في المناطق المختلفة من مدينة اللاذقية.

جمع وتحضير عينات الشيبيات المنقولة للتحليل:

تم جمع عينات الشيبيات المنقولة خلال ثلاث فترات زمنية منتظمة، تتألف كل فترة من 8 أسابيع (60 يوم). في نهاية كل فترة زمنية، أخذت ثلاثة مكررات من كل موقع، وذلك من خلال كشط الشيبيات عن الأغصان باستخدام أداة حادة (سكين)، ووضعها في أكياس بلاستيكية محكمة الإغلاق ونقلها إلى المختبر للتحليل. في البداية تمت تنقية عينات الشيبيات من أي شوائب، ومن ثم تجفيفها على ورق مقوى (تجفيف هوائي) بدرجة حرارة الغرفة، وبعدها وضعت العينات في أكياس ورقية ثم جففت بالمجفف على درجة حرارة 35 م° لمدة حوالي 48 ساعة حتى ثبات الوزن، ثم طحنت آلياً بواسطة مطحنة خاصة، ثم تم تنخيل العينات بمنخل قطر فتحاته 2 مم، ومن ثم اخذ حوالي 3 غ من كل عينة ووضعت في المجفف على حرارة 105 م° حتى ثبات الوزن للتخلص من الرطوبة بهدف تقدير كمية العناصر المدروسة بالوزن الجاف (Conti *et al.*, 2004).

هضم العينات وقياس العناصر المدروسة:

تم وزن (1) غ من كل عينة ووضعت في ارلنماير، ثم أضفنا 2 مل من حمض الآزوت HNO_3 (55-57 %) ووضعت على السخان لمدة ساعة مع التحريك من فترة لأخرى بقضيب زجاجي، ثم رطبت بالماء المقطر (2-3) قطرات، ثم أضفنا 2 مل من حمض كلور الماء HCL وجففت على السخان لمدة ساعة كاملة ثم أضفنا (2.5) مل من حمض الآزوت HNO_3، رشحت العينة بنقلها من ارلنماير الى عبوات من البولي ايتلين وأكملت بالماء المقطر الى (25) مل لحين إجراء التحليل (راين وآخرون، 2003). قدرت تراكيز العناصر الثقيلة المدروسة (Zn, Ni, Co) باستخدام جهاز الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectrometer Varian 2020 (تقنية اللهب) في المعهد العالي للبحوث البحرية.

نسبة تراكم العناصر الثقيلة في الشيبيات المنقولة (معامل التراكم):

يتيح استخدام هذه النسبة تفسير التغيرات في محتوى العناصر المتراكمة خلال التعرض لفترة من الزمن حيث عرف معامل التراكم بأنه EC = E/C حيث EC = معامل التراكم، E= تركيز العنصر في عينة الشيبية بعد التعرض، C= تركيز العنصر في عينة الشاهد (Frati *et al.*, 2005).

حددت دراسة Cecconi *et al.*, (2019) /5/ صفوف من التراكم الحيوي أو درجة التلوث بالاعتماد على نسب معامل التراكم حسب مدة التعرض 1، 2، 3 أشهر كما هي موضحة بالجدول (2):

جدول (2). معدل التراكم حسب الفترات الزمنية.

Bioaccumulation Class	معدل التراكم	الرمز	1 شهر	2 شهر	3 شهر
Absence of bioaccumulation	غياب التراكم	(A)	≤ 1	≤ 1	≤ 1
Low bioaccumulation	تراكم منخفض	(L)	1-1.8	1-1.9	1-1.8
Moderate bioaccumulation	تراكم متوسط	(M)	1.8-2.5	1.9-2.7	1.8-3.1
High bioaccumulation	تراكم مرتفع	(H)	2.5-2.8	2.7-3.5	3.1-3.7
Severe bioaccumulation	تراكم شديد	(S)	> 2.8	> 3.5	> 3.7

التحليل الإحصائي:

تم حساب المتوسط الحسابي Mean والانحراف المعياري Standard deviation (SD) (3 مكررات لكل عينة)، وأجري اختبار تحليل فرق التباين (Anova- one- way analysis of variance) عند مستوى معنوية (0.05)، كما تم الاستعانة بالبرنامج الإحصائي MINITAB 18.

النتائج والمناقشة

الزنك Zn:

يعد الزنك عنصر أساسي لجميع الكائنات الحية ولكن ضمن تراكيز مثلى، لذلك يجب موازنة أي آثار ضارة له مع ضرورته، حيث يؤدي التعرض لتراكيز عالية منه إلى سمية. تعد حركة المركبات والأنشطة الصناعية (مثل التعدين، الفحم، حرق النفايات ومعالجة الصلب، ويدخل الزنك في صناعة السيارات، الدهانات، المطاط، أصبغة البلاستيك، مستحضرات التجميل، الورق وأحبار الطباعة) من المصادر الأساسية لانبعاثات الزنك في الغلاف الجوي (Bargagli, 1998; Al-Khashman, 2007; Chen *et al.*, 2012). يقدر متوسط محتوى الزنك في قشرة الأرض بـ 70 ppm والقيم العامة لمتوسط إجمالي محتوى الزنك في التربة في جميع أنحاء العالم بين 60 و 89 ppm (Kabata-Pendias, 2011). إن التراكيز الطبيعية لعنصر الزنك في النباتات (1-100) ppm ، والمدى الحرج (السمي) هو (100-400) ppm (Ramadan, 2003; Prasad, 2006)، أما الحدود الطبيعية لتركيز الزنك في الشيبيات الورقية من نوع (*Umbilicaria – Xanthoria*) هي (30-50) ppm، وفي النوع (*Parmelina – Hypogmina*) هي (20-90) ppm (Bargagli, 1998). ويبين الجدول (3) القيم المتوسطة للزنك في الشيبية المنقولة *Parmelina pastillifera* في عدة مواقع في مدينة اللاذقية.

جدول (3). القيم المتوسطة للزنك (mean) مع الانحراف المعياري (SD) مقدرة بـ ppm في الشيبية *Parmelina pastillifera* المنقولة بعد التعرض لفترات مختلفة (2، 4، 6 أشهر) في عدة مواقع في مدينة اللاذقية. الأحرف المختلفة تدل على فرق معنوي بين المواقع حسب اختبار فرق التباين (ANOVA) عند مستوى المعنوية ($p<0.05$) في نفس الفترة.

Date	STC		ST1		ST2		ST3		ST4	
2019	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
1/6	49.83	3.95								
1/8	49.83c	3.95	86.08b	4.14	89.74b	6.47	84.64b	4.30	147.54a	4.39
1/10	49.83d	3.95	85.10b	8.20	65.83c	13.62	78.68bc	4.27	124.77a	3.19
1/12	49.83c	3.95	84.48a	4.89	50.43b	4.86	75.86a	8.45	84.79a	8.16

نلاحظ من الجدول (3) أن قيم الزنك المتراكمة في عينات الشيبية *Parmelina pastillifera* قد تزايدت في الفترة الأولى (2 شهر) مقارنة بالشاهد (49.83) ppm وكانت أعلى قيمة في الموقع ST4 منشأة لتدوير وتصنيع البلاستيك حيث وصل تركيز الزنك إلى (147.54) ppm وهناك فرق معنوي بينها وبين بقية المواقع، ثم الموقع ST2 (89.74) ppm شارع غسان حرفوش وهو شارع جانبي (غير رئيسي ذو كثافة مرورية متوسطة) ثم الموقع ST1 (86.08) ppm وهي منطقة ريفية (عين البيضا) ثم الموقع ST3 وهي منطقة الدوار على أوتوستراد الثورة (84.64) ppm وهي منطقة ذات كثافة مرورية عالية ومن الناحية الإحصائية لا يوجد فرق معنوي بين المواقع الثلاث (ST1, ST2, ST3) ولكنها تختلف عن الشاهد هذه الزيادة في التراكم تتطابق مع العديد من الدراسات (Bergamaschi *et al.*, 2007; Logesh *et al.*, 2014; Port *et al.*, 2018; Abas *et al.*, 2020) حيث أنه في حالة التلوث الشديد تلجأ الشيبية إلى مراكمة الزنك خارج الخلايا extracellulary على هيئة أوكسالات بلورية oxalates مع أن الوضع الطبيعي أن يكون داخل الخلايا intercellulary وهذا يعد نوع من أنواع الدفاعات الذي تلجأ لها الشيبيات (Backer & Loppi, 2009, Rola, 2020) تقريباً تتماثل النتائج إحصائياً مع الفترة الثانية (4 أشهر) مع انخفاض طفيف في تركيز الزنك بينما نلاحظ انخفاض تركيز قيم الزنك بشكل ملحوظ في الفترة الثالثة (6 أشهر) في كل المواقع ما عدا ST1 لكن بقيت القيم أعلى من الشاهد. هذا الانخفاض سجل في العديد من الدراسات فيما يخص عنصر الزنك حيث سجل زيادة تراكم عنصر الزنك في الشيبية المنقولة *Evernia prunastri* في إيطاليا من شهر كانون الثاني (2000) حتى شهر حزيران (2001) بعدها بدأ التناقص في التراكم حتى نهاية التجربة في شهر كانون الأول وخاصة في المناطق الصناعية والريفية مع استمرار التراكم في مناطق المدن (Conti *et al.*, 2004). أيضاً سجل انخفاض تراكم الزنك في نفس النوع السابق بعد عام من التعرض (Frati *et al.*, 2005). كما سجل انخفاض تراكم الزنك في فصل الشتاء مقارنة بالصيف في نفس النوع (Malaspina *et al.*, 2014) أيضا في النوع *Favoparmelia caperata* زاد التراكم حتى فترة 8 أشهر وبعدها بدأ التراكم بالانخفاض (Godinlo *et al.*, 2008). وقد يعزى هذا الانخفاض في تراكم الزنك إلى، الخصائص الكيميائية لعنصر الزنك باعتباره عنصراً سريع الذوبان يمكن غسله وارتشاحه خلال دقائق بفضل مياه الأمطار المتساقطة ولو لفترات قصيرة، بالإضافة إلى التنافس بين العناصر الثقيلة، على مواقع الارتباط في الخلايا الشيبية، عندما تتواجد معاً بكثافة عالية فمن المحتمل أن تقل المستويات الحقيقية للمعادن الثقيلة الملوثة للبيئة في الشيبيات المستخدمة لأغراض المراقبة الحيوية (Yildis *et al.*, 2011; Paoli *et al.*, 2018). يضاف إلى ذلك أن الزنك يتراكم داخل خلايا الشيبيات وأن ارتباطه binding عكوس وأن جزء من الزنك داخل الخلايا يكون ذائباً في الخلايا (Nimis *et al.*, 2001). مما سبق نستنتج أن للكثافة المرورية ووجود المنشآت الصناعية ووسائل التدفئة والأنشطة الزراعية دور هام في زيادة تركيز الزنك في الشيبيات المنقولة (Yildiz *et al.*, 2011; El Rhzaoui *et al.*, 2015; Koch *et al.*, 2018; Benitez *et al.*, 2019; Zulaini *et al.*, 2019; Abas *et al.*, 2020).

النيكل Ni:

يدخل النيكل كمعدن أساسي في تغذية العديد من الأنواع الحيوانية والكائنات الحية الدقيقة والنباتات (Cempel & Nikel, 2006). يعد النيكل معدن متوسط الحركة والانتقال، يشكل حوالي 0.008% من قشرة الأرض و8.5% من نواتها (IARC, 1990). يتواجد النيكل في التربة بشكل Ni^{+2}، كما تحتوي الترب الزراعية على النيكل بمستويات

تتراوح بين (3-1000) ppm ، ومتوسط تركيزه في الترب المختلفة في العالم 22 ppm (Kabata-Pendias, 2011)،

تشمل المصادر الطبيعية للنيكل البراكين، حرائق الغابات، الغبار الناتج عن الرياح والنيازك ومن رذاذ البحر، أما القسم الأكبر لانبعاثات النيكل فهي من الأنشطة البشرية: احتراق الوقود، العمليات المعدنية التي تتطلب درجات حرارة عالية مثل تصنيع الفولاذ المقاوم للصدأ وسبائك النيكل، تعدين، طحن، صهر وتكرير النيكل، صناعة الاسمنت وأفران فحم الكوك (Cempel & Nikel, 2006). استخدام مياه الصرف الصحي في الزراعة، استخدام الأسمدة الفوسفاتية في الزراعة والمبيدات هذا بالإضافة لعمليات احتراق الديزل في المصانع وأنظمة التدفئة السكنية (Yadav, 2010). تعد النقل ودهانات السيارات بشكل عام المصدر الأساسي للنيكل في العديد من مناطق المدن (Teju *et al.*, 2012; Mansour *et al.*, 2014)، وحسب منظمة الصحة العالمية فإن المعدل السنوي الحرج (السمي) Time-Weighted Average لانبعاثات النيكل على الصحة العامة 0.5 مغ/م^3 (WHO, 2007). يصل النيكل للإنسان مع الطعام الملوث، ويسبب في حال تواجده بتراكيز عالية في الجسم تجزئة وتخريب الـ DNA وموت الخلايا وابيضاض الدم (Marwa *et al.*, 2012) يقدر المدى الطبيعي للنيكل في النباتات بـ (0.02-5) ppm والمدى الحرج – السمي بـ (10-100) ppm (Prasad, 2006). حسب Bargagli, (1998) يتراوح التركيز الطبيعي للنيكل في الشيبيات الورقية من نوع (*Umbilicaria – Xanthoria*) بين 3 و 10 ppm وفي النوع (*Parmelina – Hypogmina*) بين 1 و 3 ppm. يوضح الجدول (4) القيم المتوسطة للنيكل في الشيبية المنقولة *Parmelina pastillifera* في عدة مواقع في مدينة اللاذقية.

جدول (4). القيم المتوسطة للنيكل (mean) مع الانحراف المعياري (SD) مقدرة بـ ppm في الشيبية *Parmelia pastillifera* المنقولة بعد التعرض لفترات مختلفة (2، 4، 6 أشهر) في عدة مواقع في مدينة اللاذقية. الأحرف المختلفة تدل على فرق معنوي بين المواقع حسب اختبار فرق التباين (ANOVA) عند مستوى المعنوية ($p<0.05$) في نفس الفترة.

Date	STC		ST1		ST2		ST3		ST4	
2019	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
1/6	11.32	1.78								
1/8	11.32c	1.78	16.41b	1.02	16.72b	0.75	17.58b	0.97	23.72a	1.84
1/10	11.32d	1.78	17.36c	1.05	17.01c	0.50	20.92b	0.58	29.18a	1.00
1/12	11.32d	1.78	24.46c	3.05	35.79b	1.02	36.23b	1.95	48.51a	1.84

نلاحظ من الجدول (4) أن قيم النيكل المتراكمة في عينات الشيبية *Parmelina pastillifera* قد تزايدت في الفترة الأولى (2 شهر) مقارنة بالشاهد (11.32) ppm وكانت أعلى قيمة في الموقع ST4 حيث وصل تركيز النيكل إلى (32.72) ppm وهناك فرق معنوي بينها وبين بقية المواقع، ثم الموقع ST3 (17.58) ppm ثم الموقع ST2 (16.72) ppm ثم الموقع ST1 (16.41) ppm ومن الناحية الإحصائية لا يوجد فرق معنوي بين المواقع الثلاث (ST1, ST2, ST3) ولكنها تختلف عن الشاهد، في الفترة الثانية (4 أشهر) كان ترتيب المواقع على النحو التالي (ST4>ST3>ST1>ST2) في الفترة الثالثة (6 أشهر) كان ترتيب المواقع على النحو التالي (ST4>ST3>ST2>ST1) من الملاحظ أن تراكم عنصر النيكل قد تزايد مع زمن التعرض وكان أعلى في المنشأة الصناعية وأقل في المنطقة الريفية.

أظهرت دراسة أجريت في شمال إيطاليا، تركيز النيكل في الشيبية المنقولة *Parmelia sulcata* (7.7) ppm بعد التعرض لمدة 5 أشهر بينما كان التركيز في النوع *Pseudevernia furfuracea* (4.6) ppm (Bergamashi *et al.*, 2007)،

أما في تركيا، فكانت قيم النيكل (1.05-0.17) ppm في الشيبية *Pseudevernia furfuracea* المعرضة لمدة 6 أشهر (Yildiz *et al.*, 2011). وفي جنوب الأرجنتين سجلت قيم النيكل في الشيبية *Usena Barbata* (0.943) ppm (Conti *et al.*, 2011). في وسط إيطاليا (Siena) منطقة شديدة التلوث المروري والصناعي، سجلت قيم النيكل في الشيبية المنقولة *Evernia prunstri* في فصل الصيف (14.06) ppm وفي فصل الشتاء (15.06) ppm (Malaspina *et al.*, 2014)، في بلغاريا، كان تركيز النيكل في النوع *Pseudevernia furfuracea* بعد التعرض لمدة 150 يوم (1.68) ppm (Petrova *et al.*, 2015). لوحظ في ماليزيا أن قيم النيكل بعد تعرض الشيبيات لمدة 5 أشهر في منطقة صناعية كانت (3.62) ppm للشيبية *Parmotrema tincolorum* وفي الشيبية *Usnea diffrada* (3.43) ppm (Zulaini *et al.*, 2019) وجميع هذه الدراسات كانت قيم النيكل فيها أقل من نتائج هذه الدراسة نستنتج مما تقدم أن قيم التراكم لعنصر النيكل تختلف من نوع إلى آخر ومن منطقة إلى آخرى وهذا يعود إلى زيادة حركة المواصلات، تأكل الفرامل عمليات الاحتراق للوقود وخاصة محركات الديزيل ويضاف استخدم الأسمدة والمبيدات وهذا ما يفسر ما لاحظناه في المنطقة الريفية.

الكوبالت Co:

يتواجد الكوبالت في القشرة الأرضية بتركيز متوسط 10 ppm ولا يتجاوز 12 ppm وتختلف تراكيزه الطبيعية بحسب الترب وهي بحدود 6.9 ppm (Sheppard *et al.*, 2007; Kabata-Pendias, 2011). يوجد الكوبالت بشكل طبيعي في البيئة (تربة، ماء، هواء، ونبات)، ويصل إلى الغلاف الجوي من خلال الأنشطة البشرية المتنوعة مثل عوادم السيارات واحتراق الوقود الاحفوري في محطات الطاقة وعمليات الترميد والعمليات الصناعية المتعلقة بالتعدين (مناجم وخامات الكوبالت)، انتاج واستخدام المواد الكيميائية الحاوية على الكوبالت(الدهانات، أحبار الطباعة، الخزف والزجاج، محفزات الصناعات البترولية وأصبغة المواد البلاستيكية)، صناعة السبائك والفولاذ ووسائط التسجيل المغناطيسية وفي العلاجات الطبية. ينتج الكوبالت كمنتج ثانوي لتعدين النيكل والنحاس من مصافي النفط (Biswas *et al.*, 2013; Werkenthin *et al.*, 2014; Shahid, 2017). يأخذ النبات الكوبالت من عملية الترسب الجوي (Conti *et al.*, 2009). ذكر الباحث Bargagli (1998) إن الحدود الطبيعية لتركيز الكوبالت في أوراق الأشجار تتراوح بين 0.1 و 0.15 ppm وفي الشيبيات الورقية من نوع: *Umbilicaria – Xanthoria- Parmelina – Hypogmina* هي (0.3-0.1) ppm. ويظهر الجدول (5) القيم المتوسطة للكوبالت في الشيبية المنقولة *Parmelina pastillifera* في عدة مواقع في مدينة اللاذقية.

جدول (5). القيم المتوسطة للكوبالت (mean) مع الانحراف المعياري (SD) مقدرة بـ ppm في الشيبية *Parmelina pastillifera* المنقولة بعد التعرض لفترات مختلفة (2، 4، 6 أشهر) في عدة مواقع في مدينة اللاذقية. الأحرف المختلفة تدل على فرق معنوي بين المواقع حسب اختبار فرق التباين (ANOVA) عند مستوى المعنوية ($p<0.05$) في نفس الفترة.

Date	STC		ST1		ST2		ST3		ST4	
2019	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
1/6	0.60	0.18								
1/8	0.60c	0.18	3.02b	0.08	3.18b	0.22	3.88a	0.14	3.20b	0.31
1/10	0.60d	0.18	3.13b	0.04	2.45c	0.14	2.96b	0.05	3.88a	0.34
1/12	0.60d	0.18	2.10c	0.10	1.05d	0.05	2.93b	0.13	6.19a	0.75

نلاحظ من الجدول (5) أن قيم الكوبالت المتراكمة في عينات الشيبية *Parmelina pastillifera* قد تزايدت في الفترة الأولى (2 شهر) مقارنة بالشاهد (0.60) ppm وكانت أعلى قيمة في الموقع ST3 حيث وصل تركيز الكوبالت إلى (3.88) ppm وهناك فرق معنوي بينها وبين بقية المواقع، ثم الموقع ST4 (3.20) ppm ثم الموقع ST2 (3.18) ppm ثم الموقع ST1 (3.02) ppm ومن الناحية الإحصائية لا يوجد فرق معنوي بين المواقع الثلاث (ST1, ST2, ST4) ولكنها تختلف عن الشاهد، في الفترة الثانية (4 أشهر) تزايد تراكم الكوبالت في الموقعين (ST4, ST1) بينما تناقص في الموقعين (ST2, ST3) علماً بأن الموقعين (ST1, ST3) لا يختلفان من الناحية الإحصائية أي لا يوجد بينهما فرق معنوي. في الفترة الثالثة (6 أشهر) استمر تراكم الكوبالت في الموقع ST4 حيث وصل إلى (6.19) ppm بينما لوحظ انخفاض التراكم في بقية المواقع. لابد من التذكير بأن قيم الشاهد كانت أعلى مما ذكره Baragagli (1998).

لوحظ بالمقارنة مع بعض الدراسات المرجعية في شمال إيطاليا، أن تركيز الكوبالت في الشيبية المنقولة *Parmelia sulcata* بعد التعرض لمدة 5 أشهر كان (0.76) ppm بينما كان التركيز في النوع *Pseudevernia furfuracea* (1.07) ppm (Bergamashi *et al.*, 2007)، سجلت قيم الكوبالت في الشيبية *Usena Barbata* (1.1) ppm في جنوب الأرجنتين (Conti *et al.*, 2011). في بلغاريا، كان تركيز الكوبالت كقيمة متوسطة (0.32) ppm في النوع *Pseudevernia furfuracea* بعد التعرض لمدة 150 يوماً (Petrova *et al.*, 2015). في ماليزيا، نلاحظ أن قيم الكوبالت بعد تعرض الشيبيات لمدة 5 أشهر في منطقة صناعية كانت (1.80) ppm للشيبية *Parmotrema tincolorum* و(1.30) ppm في الشيبية *Usnea diffrada* (Zulaini *et al.*, 2019) وكل هذه القيم كانت أقل من النتائج المسجلة في هذه الدراسة. لوحظ تراكم لعنصر الكوبالت في جنوب الهند مقدرة بـ ppm بعد 30 يوم في الشيبية *Dirinaria applanata* وكانت القيمة الأعلى (112.25) ppm في منطقة صناعية والأقل (93.47) ppm كانت في منطقة ذات نشاط مروري عال والأدنى (76.7) ppm في منطقة تجارية (Logesh *et al.*, 2014) وهي أعلى من القيم في هذه الدراسة. بينت دراسة في البرتغال قيماً للكوبالت مقدرة بـ ppm باستخدام الشيبية *Favoparmelia caperata* وكانت على النحو التالي 2 شهر (0.23)، 4 شهر (0.24)، 6 شهر (0.56)، 8 شهر (0.3)، 10 شهر (2.42)، 12 شهر (0.67) نلاحظ أن قيم الكوبالت زادت حتى الشهر السادس لتنخفض في الشهر الثامن ثم لتزداد في الشهر العاشر ثم تنخفض في الشهر 12 (Godinho *et al.*, 2008).

نستنتج مما تقدم أن قيم التراكم لعنصر الكوبالت تختلف من نوع شيبي إلى آخر ومن منطقة إلى آخرى حسب النشاط البشري (حركة مواصلات وفعاليات صناعية) والتغيرات الفصلية (حرارة، مطر..) أن استمرار تراكم الكوبالت في الموقع ST4 (المنشأة الصناعية) يمكن أن يفسر بوجود مصدر دائم للكوبالت (تدوير انابيب البلاستيك) وتصاعد الغبار من مكان تخزين الفضلات ووجود الشيبية داخل المنشأة يحميها من الهطولات المطرية المسببة عادة لإنغسال الجزيئات الحاملة للكوبالت من على سطح الشيبية (Conti *et al.*, 2009).

نسبة تراكم العناصر الثقيلة في الشيبيات (معامل التراكم):

يظهر الجدول (6) أن معامل التراكم (EC) فيما يخص الزنك كان منخفضاً بالمجمل، فقط الموقع الرابع بدأ شديد التراكم في الفترة الأولى ثم متوسط التراكم في الفترة الثانية ثم منخفض في الفترة الثالثة أي أن تراكم الزنك في الشيبية في نهاية الدراسة يعد منخفض أي أن المنطقة لا تعاني من تلوث بالزنك.

فيما يخص النيكل الوضع مختلف، حيث كان منخفضاً في كل المواقع ومتوسط في الموقع الرابع حتى نهاية 4 شهور وبعدها تغير الوضع ليصبح أعلى في الفترة الثالثة أي أن هناك زيادة في التراكم مع الزمن وكان شديد التراكم في الموقع الرابع وعالي في المنطقة (ST2 & ST3) ومتوسط في المنطقة (ST1).

فيما بخص الكوبالت كان المشهد أكثر حدة حيث سيطر معدل معامل التراكم شديد على كل المواقع ما عدا الموقع ST1 (عالي التراكم) والموقع ST2 (منخفض التراكم) بعد التعرض لمدة 6 أشهر.

على اعتبار أن التراكيز النهائية بعد 6 أشهر من التعرض تعد عبارة عن توازن تراكم المعدن في الشيبية والوسط الجديد سنأخذ تقييم عام للمنطقة المدروسة من خلال تقسيم متوسط قيم العنصر للمواقع الأربعة لفترة (6 أشهر) على التركيز الأولي الطبيعي للشيبية قبل التعرض (الشاهد) لنحصل على EC ratio للمنطقة ككل وحصلنا على القيم التالية: Zn (1.48) هو مستوى تلوث منخفض، Ni (3.2) وهو مستوى تلوث مرتفع، Co (5.11) وهو مستوى تلوث شديد (Loppi *et al.*, 2019; Cecconi *et al.*, 2019). وهذا يعني أن الشيبية المدروسة *Parmelina pastillifera* كانت دليل جيد ويمكن اقتراح اعتمادها كدليل حيوي لتقييم جودة الهواء في مدينة اللاذقية.

جدول (6). قيم معامل التراكم (EC ratio) مع رمز الصفوف لكل من (Zn, Ni, Co) للشيبية *Parmelina pastillifera* حسب فترات التعرض (2، 4، 6 شهر) في عدة مواقع بمدينة اللاذقية.

مدة التعرض	المواقع	EC ratio (Zn)	الرمز	EC ratio (Ni)	الرمز	EC ratio (Co)	الرمز
2 شهر	ST1	1.73	L	1.45	L	5.03	S
	ST2	1.80	L	1.48	L	5.31	S
	ST3	1.70	L	1.55	L	6.47	S
	ST4	2.96	S	2.10	M	5.33	S
4 شهر	ST1	1.71	L	1.53	L	5.21	S
	ST2	1.32	L	1.50	L	4.08	S
	ST3	1.58	L	1.85	L	4.93	S
	ST4	2.50	M	2.58	M	6.46	S
6 شهر	ST1	1.70	L	2.16	M	3.50	H
	ST2	1.01	L	3.16	H	1.75	L
	ST3	1.52	L	3.20	H	4.89	S
	ST4	1.70	L	4.29	S	10.32	S

الاستنتاجات والتوصيات

الاستنتاجات

- كانت قيم العناصر المتراكمة في الشيبية المنقولة مرتبة الزنك > النيكل > الكوبالت.
- تميزت المنطقة ذات المنشأة الصناعية (ST4) بأعلى تركيز مقارنة ببقية المواقع.
- أظهر متوسط معامل التراكم في نهاية الدراسة (6 أشهر) للمواقع الأربعة، وجود تلوث منخفض فيما يخص عنصر الزنك ومرتفع بالنسبة للنيكل وشديد بالنسبة للكوبالت.

- بينت الدراسة فاعلية الشيبية المنقولة *Parmelina pastillifera* كمراكم حيوي لكل من (Zn، Ni، Co) وتقييم جودة الهواء بالعناصر الثقيلة في مدينة اللاذقية.

التوصيات:

التأكيد على إجراء المزيد من الدراسات باستخدام أنواع شيبية أخرى ودراسة عناصر معدنية أخرى تمهيداً لاعتماد الشيبيات المنقولة كأدة لقياس تراكيز العناصر الثقيلة وتقييم جودة الهواء في المناطق المراد دراستها.

Reference

KHALIL, K. Epiphytic Lichens in the Arboretum of research centre of Moslmiah and Fctors influencing their extension. R. J. of Aleppo Univ, Agricultural Science Series, 2005, 53, 21 p.

KHALIL, K. Identification of some Lichens on trees in the Cedar - fir protect area in the Slunfeh area – Syria. *R. J. of Aleppo Univ, Agricultural Science Series*, 2015, 117, 20 p.

RYAN, J; ESTEPHAN, G; ABDUL, R. Soil and plant analysis--a laboratory guide. International Center for Agricultural Research in the Dry Areas (ICARDA), 2003, 172 p.

SHHADA, G; KHALIL, K; SULTANA, R. Using the olive trees bark and Lihens to assess the air pollution producing of Tartous Cement Factory. *Tishreen University Journal of Research and Scientific Studies, Biological Sciences Series*, 39(2), 2017, 201-220.

Biodiversity Conservation and Reserve Management Project, Cedar and Fir Project, Cedar - fir protect area Project (SY-GE-57109), Syria, September 2004, 170 p.

ABAS, A; AWANG, A; AIYUB, K. *Analysis of heavy metal concentration using transplanted lichen Usnea misaminensis at Kota Kinabalu*. Applied ecology and environmental research, Malaysia, 18(1), 2020, 1175-1182.

ALIMONTI, A; MATTEI, D. *Biomarkers for human biomonitoring*. In: CONTI, M.E. (Ed.), *Biological Monitoring: Theory and Applications. Bioindicators and Biomarkers for Environmental Quality and Human Exposure Assessment.* The Sustainable World, vol. 17, WIT Press, Southampton, 2008, pp. 163–211.

AL-KHASHMAN, O. A. 2007. *Determination of metal accumulation in deposited street dusts in Amman Jordan*. Environ, Geochem, Hlth, 29, 2007, 1-10.

ALLEN, J.L. *Testing lichen transplant methods for conservation applications in the Southern Appalachian Mountains*. Bryologist, North Carolina, USA, 120, 2017, 311–319.

ARES, A; ITOUGA, M; KATO, Y; SAKAKIBARA, H. *Differential Metal Tolerance and Accumulation Patterns of Cd, Cu, Pb and Zn in the Liverwort Marchantia polymorpha L. Bull*. Environ, Contam, Toxicol, 2017, 100, 444-450.

BACKER, M & LOPPI, S. *Interactions of lichens with heavy metals*. Biologia plantarum, 53 (2), 2009, 214-222.

BARGAGLI, R. *Trace elements in terrestrial plants. An ecophysiological approach to Biomonitoring and biorecovery*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, 324 p.

BENITEZ, A; MEDINA, J; VASQUEZ, C; LOAIZA, T; LUZURIAGA,Y; CALVA, J. *Lichens and Bromeliads as Bioindicators of Heavy Metal Deposition in Ecuador*. Diversity, 11(28), 2019, 1-10.

BERGAMASCHI, L; RIZZIO, E; GIAVERI, G; S. LOPPI, S; GALLORINI, M. *Comparison between the accumulation capacity of four lichen species transplanted to a urban site*. Environmental Pollution, 148, 2007, 468‑476.

BISWAS, S; DEY, R; MUKHERJEE, S; BANERJEE, P. C. *Bioleaching of nickel and cobalt from lateritic chromite overburden using the culture filtrate of Aspergillus niger*. Applied Biochemistry & Biotechnology, 170(7), 2013, 1547-1559. https://doi.org/10.1007/s12010-013-0289-9.

BOONPENG, C; POLYIAM, W; SRIVIBOON, C; SANGIAMDEE, D; WATTHANA, S; NIMIS, P. L; BOONPRAGOB, K. (2017). *Airborne trace elements near a petrochemical industrial complex in Thailand assessed by the lichen Parmotrema tinctorum (Despr. ex Nyl.) Hale*. Environmental Science and Pollution Research, 24, 2017, 12393-12404.

CECCONI, E; FORTUNA, L; BENESPERI, R; BIANCHI, E; BRUNIALTI, G; CONTARDO, T; NUZZO, L. D; FRATI, L; MONACI, F; MUNZI, S; NASCIMBENE, J; PAOLI, L; RAVERA, S; VANNINI, A; GIORDANI, P; LOPPI, S; TRETIACH, M. *New interpretative scales for lichen bioaccumulation data*: The Italian proposal, Atmosphere, 10, 2019, 1-19.

CELIK, A; KARTAL, A; AKDOGAN, A; KASKA, Y. *Determining the heavy metal pollution in Denizli (Turkey) by using Robinio pseudo-acacia L.* Environmental International, 31, 1995, 105-112.

CEMPEL, M; NICKEL, G. *A Review of Its Sources and Environmental Toxicology*. Polish Journal of Environmental Studies, 15(3), 2006, 375-382.

CHEN, X; LU, X; YANG, G. *Sources identification of heavy metals in urban topsoil from inside the Xi'an Second Ringroad, NW China using multivariate statistical methods*. Catena, 98, 2012, 8-73.

CONTI, M. E; TUDINO, M; STRIPEIKIS, J; CECCHETTI, G. *Heavy metal accumulation in the lichen Evernia Prunastri transplanted at urban, rural and industrial sites in Central Italy*. J. Atmos, Chem, 49, 2004, 83–94.

CONTI, M. E; FINOIA, M. G; BOCCA, B; MELE, G; ALIMONTI, A; PINO, A. *Atmospheric background trace elements deposition in Tierra del Fuego region (Patagonia, Argentina), using transplanted Usnea barbata lichens*. Environmental Monitoring and Assessment, 184(1), 2011, 27-38.

CONTI, M. E; PINO, A; BOTRE, F; BOCCA, B; ALIMONTI, A. *Lichen Usnea barbata as biomonitor of airborne elements deposition in the province of Tierra del Fuego (southern Patagonia, Argentina).* Ecotoxicology and Environmental Safety, 72, 2009, 1082–1089.

CORAPI, A; GALLO, L; NICOLARDI, V; LUCADAMO, L; LOPPI, S. *Temporal trends of element concentrations and ecophysiological parameters in the lichen Pseudevernia furfuracea transplanted in and around an industrial area of S Italy*. Environ Monit Assess, 186, 2014, 3149–3164.

DOBROWOLSKI, R; OTTO, M. *Determination of nickel and cobalt in reference plant materials by carbon slurry sampling GFAAS technique after their simultaneous preconcentration onto modified activated carbon*. Journal of Food Composition & Analysis, 26(1-2), 2012, 58-65.

EL RHZAOUI, G; DIVAKAR, P. K; CRESPO, A; TAHIRI, H. & EL ALAOUI-FARIS, F.E. *Xanthoria parietina as a biomonitor of airborne heavy metal pollution in forest sites in the North East of Morocco*. Lazaroa, 36, 2015, 13-41.

FRATI, L; BRUNIALTI, G; LOPPI, S. *Problems related to lichen transplants to monitor trace element deposition in repeated surveys: A case study from Central Italy.* Journal of Atmospheric Chemistry, 52(3), 2005, 221-230.

GAUTAM, P; BLAHA, U; APPEL, E; NEUPANE, G. *Environmental magnetic approach towards the quantification of pollution in Kathmandu urban area, Nepal*. Physics and Chemistry of the Earth, Vol. 29 (13,14), 2004, 973-984.

GODINHO, R. M; WOLTERBEEK, H. T; VERBURG, T; & FREITAS, M. C. *Bioaccumulation behaviour of transplants of the lichen Flavoparmelia caperata in relation to total deposition at a polluted location in Portugal*. Environ. Pollut, 151, 2008, 318–325.

HAWKSWORTH, D. L; ITURRIAGA, T; CRESPO, A. *Lichens as Rapid Bio indicators of Pollution and Habit Disturbance in the Tropics*. Revista Iberoamericana de Micologia, 22, 2005, 71- 82.

IARC. *Nickel and nickel compounds. In: Chromium, nickel and welding. Lyon, International Agency for Research on Cancer, (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. Vol. 49, 1990, 257–445

JEZREEL, J.C; EUFEMIO, M. G; EMPASIS, D. C; GABUCO, M. N; AND LAGBAS, A. J. *Phlyctis argena Spreng. Flot. Lichen as Biomonitor of Airborne Heavy Metals Near a Nickel Mining Site in Mindoro Island, Philippines* .Indian Journal of Advances in Chemical Science, 4(4), 2016, 367-373.

KABATA-PENDIAS, A. *Trace elements in Soils and Plants*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011, 505.

KHALIL, K. *Utilisation des bioindicateurs végétaux (lichens et tabac) dans la détection de la pollution atmosphérique dans la région lyonnaise*. Mémoire de Thèse, 2000, 28.

KHALIL, K; ASTA, J. *Les lichens, bioindicateurs de pollution atmosphérique dans la Région Lyonnaise*. Ecologie, 29, 1998, 467-472.

KIRSCHBAUM, U & WIRTH, V. *Les Lichens bio-indicateurs, les reconnaître, évaluer la qualité de l'air*. Association Française de Lichénologie, 1997, 128.

KLIMEK, B; TARASEK, A; HAJDUK, J. *Trace element concentrations in lichens collected in the Beskidy Mountains, the Outer Western Carpathians*. Bull. Environ, Contam, Toxicol, 94, 2015, 532–536.

KOCH, N. M; LUCHETA, F; KÄFFER, M; MARTINS, S. M. A; VARGA, V. M. F. *Air quality assessment in different urban areas from Rio Grande do Sul State, Brazil, using lichen transplants*. Annals of the Brazilian Academy of Sciences, 90 (2 Suppl. 1), 2018, 2233-2248.

KODNIK, D; WINKLER, A; CARNIEL, F. C; TRETIACH, M. *Biomagnetic monitoring and element content of lichen transplants in a mixed land use area of NE Italy*. Sci Tot, Environ, 595, 2017, 858–867.

LIU, H. J; ZHAO, L. C; FANG, S. B; LIU, W; HU, J. J; WANG, L; LIU, X. D; WU, Q. F.*Use of the lichen Xanthoria mandschurica in monitoring atmospheric elemental deposition in the Taihang Mountains, Hebei, China*. Sci, Rep, 6, 2016, 23456.

LOGESH, A. R; UPADHYAY, A. K; JOSHI, S; KALAISELVAM, M; UPRETI, D. K; SHUKLA, A. C. *Lichen as indicator of metal pollution in the vicinity of SIPCOT industries in Cuddalore, southeast coast of India*. Mycosphere (5), 2014, 681–687.

LOPPI, S & PIRINTSOS, S. A. *Epiphytic lichens as sentinels for heavy metal pollution at forest ecosystems (central Italy).* Environ. Pollut, 121, 2003, 327–332.

LOPPI, S; CORSINI, A; PAOLI, L. 2019 . *Estimating Environmental Contamination and Element Deposition at an Urban Area of Central Italy*. Urban Sci, 3, 2019, 76. doi:10.3390/urbansci3030076.9p.

MALASPINA, P; CASALE, M; MALEGORI, C; HOOSHYARI, M; DI CARRO, M; MAGI, E; GIORDANI, P. *Combining spectroscopic techniques and chemometrics for the interpretation of lichen biomonitoring of air pollution*. Chemosphere, 198, 2018, 417–424.

MALASPINA, P; TIXI, S; GIORGIO BRUNIALTI, G; FRATI, L; PAOLI, L; GIORDANI, P; MODENESI, P; LOPPI, S. *Biomonitoring urban air pollution using transplanted lichens: element concentrations across seasons*. Environmental Science and Pollution Research, Volume 21, 2014, 12836–12842.

MANSOUR, R. *The pollution of tree leaves with heavy metal in Syria*. Vol.6, No.4, 2014, 2283-2290.

MARIE, D.C; CHAPARRO, M. A. E; AND SINITO, A. M. *Magnetic biomonitoring of airborne particles using lichen transplants over controlled exposure periods*. SN Appl, Sci, 2, 2020, 104-116.

MARWA, E. M; MEHRAG, A. A; RICE, C. M. *Risk assessment of potentially toxic elements in agricultural soils and maize tissues from selected districts in Tanzania*. Science of the total environment, 416, 2012, 180-186.

MFE. *Ambient Air Quality Guidelines 2002 Update*. Air Quality Report No 32 Prepared by the Ministry for the Environment and the Ministry of Health., Ministry for the Environment, New Zealand, 2002.

MIRAWATI, M; ARINAFRIL, A; FAIZAL, M. *Accumulation of Some Heavy Metals on Flavoparmelia caperata and Usnea dasypoga as Bioindicators of Air Qualityy in Palembang City*. Science and Technology Indonesia, 3, 2018, 123-129.

NASH III, T. H. *Lichen Biology*. 2nd ed, Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 2008, 502.

OLIVA, S. R; ESPINOSA, A. F. *Monitoring of heavy metals in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources*. Microchem, J, 86, 2007, 131–139.

PAOLI, L; PISANI, T; GUTTOVA, A; SARDELLA, G; & LOPPI, S. (2011). *Physiological and chemical response of lichens transplanted in and around an industrial area of south Italy: relationship with the lichen diversity*. Ecotoxicology and Environmental, Safety, 74, 2011, 650–657.

PESCOTT, O. L; SIMKIN, J. M; AUGUST, T. A; RANDLE, Z; DORE, A. J; BOTHAM, M. S. *Air pollution and its effects on lichens, bryophytes, and lichen-feeding Lepidoptera: Review and evidence from biological records*. Biol, J, Linn, Soc, 115, 2015, 611–635.

PETROVA, S; YURUKOVA, L. D; VELCHEVA, I. *Lichen-Bags as a Biomonitoring Technique in an Urban Area*. Appl, Ecol, Environ, Res, 13, 2015, 915–923.

PORT, R. K; KÄFFER, M; SCHMITT, J. L. *Morphophysiological variation and metal concentration in the thallus of Parmotrema tinctorum (Despr. ex Nyl.) Hale between urban and forest areas in the subtropical region of Brazil*. Environmental Science and Pollution Research, 25, 2018, 33667-33677.

PRASAD, M. N. V. *Plants that accumulate and or exclude toxic Trace Elements play an important role in phytoremediation. Trace Elements in the Environment Biogeochemistry, Biotechnology, and Bioremediation*. Edited by Prasad M. N. V; Kenneth, S. Sajwan and Ravi Naidu CRC Press, 2006, 523–547.

RAMMDAN, A. A. *Heavy Metal Pollution and Biomonitoring Plants in Lake Manzala, Egypt*. Pakistan Journal of Biological Sciences, Vol (6), 13, 2003, 1108-1117.

ROLA, K. *Insight into the pattern of heavy-metal accumulation in lichen thalli*. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 61, 2020, 1-9.

SHEPPARD, P. R; SPEAKMAN, R. J; RIDENOUR, G; WITTEN, M. L. *Using lichen chemistry to assess airborne tungsten and cobalt in Fallon, Nevada*. Environ Monit Assess, 130, 2007, 511–518.

SHAHID, M. *Biogeochemical behavior of heavy metals in soil-plant system*. Published By: Higher Education Commission, Pakistan, 2017, 213.

SMODIS, B & BLEISE, A. *Internationally harmonized approach to biomonitoring trace element atmospheric deposition*. Environmental pollution, 120, 2002, 3-10.

STAMENKOVIĆ, S. S; MITROVIĆ, T. L; CVETKOVIĆ, V. J; KRSTIĆ, N. S; BAOŠIĆ, R. M; MARKOVIĆ, M. S; NIKOLIĆ, N. D; MARKOVIĆ, V. L; CVIJAN, M. V. *Biological indication of heavy metal pollution in the areas of Donje Vlase and Cerje (southeastern Serbia) using epiphytic lichens*. Arch, Biol, Sci, 65(1), 2013, 151-159.

TEJU, E; MEGERSA, N; CHANDRAVANSHI, B. S; ZEWGE, F. *Determination of the levels of lead in the roadside soils of Addis Ababa, Ethiopia*. Ethiopian Journal of Science, 35(2), 2012, 81–94.

WERKENTHIN, M; KLUGE, B; WESSOLEK, G. *Metals in European roadside soils and soil solution*. a review Environmental Pollution, 189, 2014, 98-110.

WHO World Health Organization; 2014 Global health estimates 2013: Deaths by cause, age and sex, by Country, 2000-2012. Geneva.

WHO. *Health Risks of Heavy Metals from Long range Trans boundary Air Pollution*. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2007.

YADAV, S. K. *Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione andphytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants*. South African Journal of Botany, 76, 2010, 167–179.

YILDIZ, A; AKOSY, A; AKBULUT, G; DEMIREZEN, D; ISLEK, C; ALTUNER, E. M; DUMAN, F. *Correlation between Chlorophyll Degradation and the Amount of Heavy Metals Found in Pseudevernia furfuracea in Kayseri (Turkey).* Ekoloji, 20 (78), 2011, 82-88.

YOON, J; CAO, X; ZHOU, Q; MA, L. *Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site*. Science of the Total Environment, Vol. 368 (2-3), 2006, 456-464.

ZULAINI, A. A. M; MUHAMMAD, N; ASMAN, S; HASHIM, N. H; JUSOH, S; ABAS, A; YUSOF, H; DIN, L. *Evaluation of transplanted lichens Parmotrema tinctorum and Usnea diffracta as bioindicators on heavy metals accumulation in southern Peninsular Malaysia*. Journal of Sustainability Science and Management, 14(4), 2019, 1-13.