

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ В ЛИХЕНОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ ГОРОДОВ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Ле Тхи Бич Нгуэт, Бондаренко П.В., Журавлева С.Е.
Московский физико-технический институт (государственный университет)
ул. Институтский пер., 9, г. Долгопрудный, 141700, РФ
e-mail: lenguyet5588@gmail.com

Аннотация. Сделан анализ биофизических параметров талломов лишайника *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr., собранных в зонах с различной интенсивностью антропогенной деятельности. Установлена зависимость интенсивности (J'_0), ширины (ΔH_{max}) широкого пика ЭПР-спектра талломов лишайника от уровня загрязнения окружающей среды. Негативные воздействия загрязнителей в атмосферном воздухе приводят к увеличению количества парамагнитных центров в талломах лишайника.

Ключевые слова: ЭПР, парамагнитные центры, лишайник, *Xanthoria parietina*.

APPLICATION OF THE EPR SPECTROSCOPY IN LICHEN MONITORING IN CITIES OF MOSCOW REGION

Le Thi Bich Nguyet, Bondarenko P. V., Zhuravleva S. E.
Moscow Institute of Physics and Technology (State University)
Instituskiy per. St., 9, Dolgoprudny, 141700, Russia
e-mail: lenguyet5588@gmail.com

Abstract. We analyze the biophysical parameters of lichen *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr., collected from zones with varying intensity of human activities. The amplitude (J'_0), the linewidth (ΔH_{max}) of the broad peak EPR spectrum of lichen depend on level of environmental pollution. The negative effects of pollutants in the atmosphere lead to an increase in the number of paramagnetic centers in lichen thallus.

Key words: EPR, paramagnetic centers, lichen, *Xanthoria parietina*.

Лихеноиндикация является одним из перспективных подходов к оценке качества окружающей среды, который основан на изучении воздействия изменяющихся экологических факторов на талломы лишайников [1, 2]. Исследование изменения физиологического состояния лишайников под влиянием поллютантов в воздухе представляет большой интерес и широко применяется для картирования территорий во многих европейских странах [3].

Лихенологический мониторинг совместно с физико-химическими методами, на пример метод ЭПР-спектроскопии, существенно повышает точность оценки качества экологического состояния атмосферы. Количественные исследования методом ЭПР в зеленых частях растений показывают, что быстрые изменения активности свободных радикалов можно рассматривать как результат загрязненной атмосферы [4]. В период с 1990 по 1997 годы Jezierski с другими авторами провели исследование 800 образцов лишайников на юго-западе Польши методом ЭПР. Была обнаружена корреляция между среднегодовой концентрацией диоксида серы в атмосфере и количеством парамагнитных центров (ПМЦ) в талломах лишайников [5].

Объектом данных исследований являлся эпифитный лишайник *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr. Коллекция талломов лишайника (по 20 талломов с каждой пробной площадки) собрана в 2014 и 2015 годах в зонах с различными уровнями загрязнения окружающей среды: 1) в г. Дубне (56°44'58.8" с.ш. 37°11'08.4" в.д.), 2) в г. Долгопрудном (55°56'32.71" с.ш. 37°28'53.49" в.д.) и 3) в г. Москве (55°48'47.5" с.ш. 37°34'08.0" в.д.) (см. рис. 1). Сбор и обработка лихенологического материала проводилась по общепринятым методам. В каждом районе исследования были заложены по три пробных участка размером 25 × 25 м. Лишайники осторожно собирали с помощью острого скальпеля таким образом, чтобы избежать повреждения талломов. Образцы, собранные с одного дерева (одна экспозиция), помещали в общий пронумерованный пакет.

Были проведены измерения основных параметров ЭПР-спектров талломов лишайника. Измерения проводились на ЭПР-спектрометре «СПЕКТР-001» (страна производитель – Российская Федерация) с рабочим диапазоном частот $9,8 \pm 0,3$ ГГц; чувствительностью не менее 2×10^{14} спин/Тл; диапазоном регулирования мощностей СВЧ-генератора от 10 до 50 мВт; добротностью СВЧ-резонатора не менее 6000; амплитудой модуляции индукции магнитного поля на частоте 100 кГц $(1-4) \times 10^{-4}$ Тл; диапазоном развертки индукции магнитного поля не менее 0,37 Тл и диапазоном значений постоянной времени накопления сигнала ЭПР от 0,1 до 10 с.

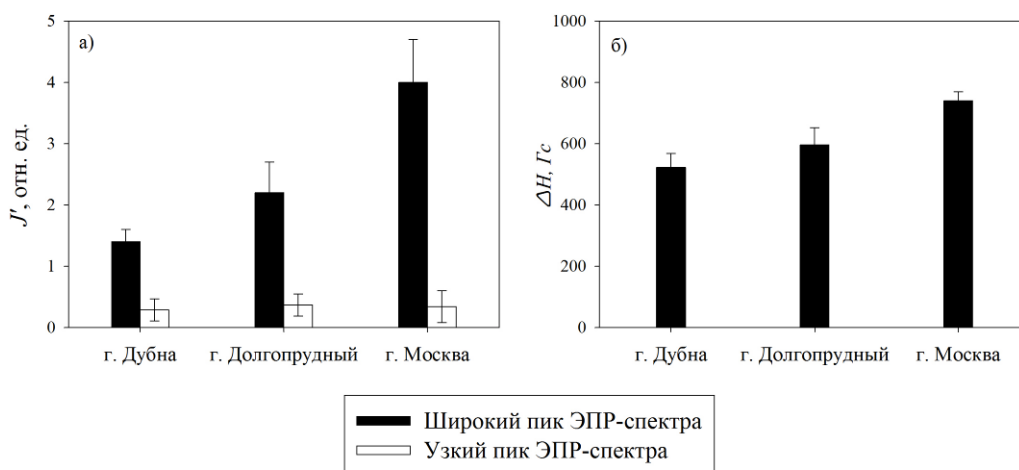
ЭПР-спектрометр работает на длине волны 3 см, с цилиндрическим резонатором типа H_{011} , в качестве калибровочного образца используется рубин, закрепленный в резонаторе прибора. Пробоподготовка образцов талломов лишайника проводилась согласно установленному способу [6]. Повторность измерений в ЭПР-спектрометре была пятикратная, для каждой пробной площадки.



Рисунок 1 – Карта Московской области

Результаты исследования показали, что ЭПР-спектр всех образцов лишайника состоит из двух пика. Узкий пик (ширина $\Delta H = 6,1 \pm 0,6$ Гс) со значениями g -фактора в диапазоне от 2,0032 до 2,0039 относится к семихинонным свободным радикалам. Широкий пик (ширина $\Delta H = 620 \pm 100$ Гс) со значением g -фактора от 2,13 до 2,16 обуславливается присутствием комплексов ионов металлов Fe (III), Mn (II), Cu (II) [5].

На рисунке 2 представлено изменение основных параметров пиков ЭПР-спектра талломов лишайника, собранных в трех городах (Дубна, Долгопрудный и Москва). Установлено, что амплитуды узкого пика ЭПР-спектра талломов *X. parietina* не различаются между зонами, в которых они находились. Тот же параметр широкого пика ЭПР-спектра талломов лишайника, меняется от $(1,4 \pm 0,2)$ отн. ед. в г. Дубне до $(2,2 \pm 0,5)$ отн. ед. в г. Долгопрудном и $(4,0 \pm 0,7)$ отн. ед. в г. Москве (см. рис. 2а). Также наблюдается уширение широкого пика ЭПР-спектра лишайника: ширина этого пика увеличивается от (523 ± 46) Гс для талломов лишайника в г. Дубне, до (597 ± 55) Гс — в г. Долгопрудном и (740 ± 30) Гс — в г. Москве (см. рис. 2б). Данные эффекты отражают изменение концентрации парамагнитных центров и их характеристики в талломах лишайника.

Рисунок 2 – Амплитуда (а) и ширина (б) широкого и узкого пика ЭПР-спектра талломов лишайника *X. parietina*, собранных в трех городах (Дубна, Долгопрудный и Москва)

По литературным данным количество ПМЦ является достоверной характеристикой физиологического состояния талломов лишайников [1]. Количество ПМЦ широкого пика ЭПР-спектров в талломах лишайника, собранных в г. Дубне составляет $(2,1 \pm 0,2) \times 10^{18}$ спин/мг, в г. Долгопрудном — $(4,3 \pm 0,7) \times 10^{18}$ спин/мг, и в г. Москве — $(12,1 \pm 2,3) \times 10^{18}$ спин/мг. Таким образом, количество ПМЦ в талломах лишайника различаются между зонами сбора: в г. Москве их концентрация в три раза больше, чем в г. Долгопрудном и в шесть раз больше, чем в г. Дубне (см. рис. 3).

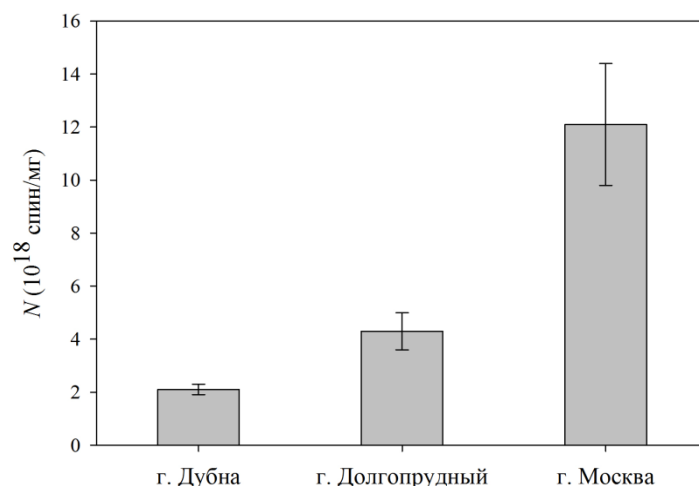


Рисунок 3 – Количество ПМЦ широкого пика ЭПР-спектра (N) в талломах лишайника *X.parietina*, собранных в трех городах (Дубна, Долгопрудный и Москва)

В соответствии с экологическим отчетом Росгидромета в 2014 степень загрязнения атмосферного воздуха в г. Москве оценивалась как повышенная (индекс загрязнения атмосферы (ИЗА) ≈ 6). По данным стационарных постов наблюдений за загрязнением атмосферного воздуха в г. Клине (50 км от Дубны) значение ИЗА ≈ 3 и в г. Мытищи (21 км от Долгопрудного) ИЗА $\approx 4,5$ [7]. Таким образом, можно оценить уровень загрязнения атмосферы трех городов по увеличению ряда: г. Дубна < г. Долгопрудный < г. Москва.

Поллютанты в воздухе обусловлены разными видами органических и неорганических соединений, которые непосредственно проникают в талломы лишайников. Негативные действия этих веществ вызывают уменьшение концентрации хлорофилла *a*, снижение активности фотосистемы лишайников, деструкцию липидных мембран, нарушение работы систем электронного транспорта в талломах лишайников [8]. В результате, такие изменения физиологических процессов приводят к образованию новых типов ПМЦ, которым объясняется увеличение числа ПМЦ в талломах лишайников, собранных в зонах с повышенным уровнем загрязнения атмосферы.

Список литературы / References:

1. Журавлёва С.Е., Бондаренко П.В., Трухан Э.М. Биомониторинг индикаторных видов лишайников методом ЭПР-спектроскопии. *Биофизика*, 2013, т. 58, № 2, с. 329-333. [Zhuravleva S.E., Bondarenko P.V., Trukhan E.M. Biomonitoring of indicator species of lichen by EPR spectroscopy. *Biophysics*, 2003, vol. 58, no. 2, pp. 329-333. (In Russ.)]
2. Бондаренко П.В., Журавлёва С.Е. Применение ЭПР-спектроскопии в экологической экспертизе окружающей среды. *Труды междунар. науч.-метод. конф. «Современные проблемы биофизики сложных систем. Информационно-образовательные процессы»*, Воронеж, 2013, с. 106-108. [Bondarenko P.V., Zhuravleva S.E. Application of EPR in the environmental examination. *Proceedings of international science-methodical conference «Sovremennye problemy biofiziki slozhnykh sistem. Informatsionno-obrazovatelnye protsessy»*, Voronezh, 2013, pp. 106-108. (In Russ.)]
3. Бязров Л.Г. *Лишайники – индикаторы радиоактивного загрязнения*. М.: КМК, 2005, 476 с. [Biazrov L.G. *Lichens – indicator of radioactive pollution*. Moscow: KMK, 2005, 476 p. (In Russ.)]
4. Lisowski J., Jezierski A., Bylinska E. EPR investigation of Mn (II), Fe (III) and free radical centers in green parts of living plants. Effects of environmental pollution. *Applied Magnetic Resonance*, 1993, vol. 5, no. 1, pp. 15-23.
5. Jezierski A., Bylinska E., Seaward M.R.D. Electron paramagnetic resonance (EPR) investigations of lichens–1: effects of air pollution. *Atmospheric environment*, 1999, vol. 33, no. 28, pp. 4629-4635.
6. Пат. 2549471 РФ. *Способ определения качества окружающей среды методом ЭПР-спектроскопии лишайников* / Журавлёва С.Е., Бондаренко П.В. Опубл. 27.04.2015. [Pat. 2549471 Russian Federation. *The method for determining the quality of the environment by EPR spectroscopy of lichens* / Zhuravleva S.E., Bondarenko P.V. Publ. 27.04.2015. (In Russ.)]
7. Комплексная оценка состояния окружающей среды отдельных регионов и природных объектов. *Обзоры состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2014 год*, под рек. Черногаева Г.М., Шешков Ю.В., Котлякова М.Г., Кросильникова Т.А., Смирнов В.Д., Журавлева Л.Р. М.: Росгидромет, 2015, с. 163-190. [A comprehensive environmental assessment of individual regions and natural objects. *A Review of the condition and the pollution of the environment in the Russian Federation in 2014*, ed. Chernogaeva G.M., Sheshkov Yu.V., Kotlyakova M.G., Krosil'nikova T.A., Smirnov V.D., Zhuravleva L.R. M.: Rosgidromet, 2015, pp. 163-190. (In Russ.)]
8. Chettri M.K., Cook C.M., Vardaka E., Sawidis T., Lanaras, T. The effect of Cu, Zn and Pb on the chlorophyll content of the lichens *Cladonia convoluta* and *Cladonia rangiformis*. *Environmental and Experimental Botany*, 1998, vol. 39, no. 1, pp. 1-10.