

УДК 528.29:502.53:581.5

Оценка состава некоторых элементов и их распределения на поверхности слоевища листоватого лишайника неразрушающим образцом микро-рентгенофлуоресцентным спектрометром (μ -РФС) M4 Tornado

Бязров Л. Г., Пельгунова Л. А.

Сравнили состав 19 элементов краевой (молодой) и центральной (старшей) частей верхней поверхности обмытого водой слоевища эпифитного лишайника *Xanthoria parietina*, собранного с коры рябины в г. Москве. Измерение соотношения атомов элементов проведено неразрушающим образцом микро-рентгенофлуоресцентным спектрометром (μ РФС). Установлено, что количественные показатели соотношения атомов элементов очень вариabельны. Средние величины атомных процентов Al, Si, Fe, Co, Zn и Pb были статистически значимо выше в центральной части верхней поверхности, тогда как у S, Cl, K, Mn и Ni они были выше в периферийной части. Различия между другими элементами статистически не достоверны. Показаны результаты картирования распределения некоторых элементов на части поверхности слоевища.

Ключевые слова: биомониторинг, лишайники, *Xanthoria parietina*, состав элементов, μ -РФС, распределение элементов, поверхность слоевища, периферия слоевища, центральная часть слоевища

Estimation of the composition of some elements and their distribution on a surface of thallus of foliose lichen by non-destructive of sample μ -XRF spectrometer M4 Tornado

Бязров Л. Г., Пельгунова Л. А., Оценка состава некоторых элементов и их распределения на поверхности слоевища листоватого лишайника неразрушающим образцом микро-рентгенофлуоресцентным спектрометром (μ РФС) M4 Tornado // «Живые и биокосные системы». – 2014. – № 6; URL: <http://www.jbks.ru/archive/issue-6/article-10>

L.G. Biazrov, L.A. Pel'gunova

The composition of 19 elements were compared in the peripheral (younger) and central (older) part of the upper surface of the epiphytic lichen *Xanthoria parietina* thallus from bark of *Sorbus aucuparia* in Moscow city using non-destructive of sample μ -XRF spectrometer. The results showed that the elements content was highly variable. Mean values of atomic percent of Al, Si, Fe, Co, Zn and Pb were statistically higher in the central part of upper surface, while S, Cl, K, Mn and Ni were higher in the peripheral part. Differences on other elements are not statistically valid. Mapping the distribution of some elements on the part of the thallus surface presented.

Keywords: biomonitoring, lichens, *Xanthoria parietina*, composition of elements, μ -XRF, distribution of elements, surface of thallus, periphery of thallus, central part of thallus.

Введение

Особенности биологии и физиологии лишайников как пойкилогидридных организмов, не имеющих приспособлений, препятствующих проникновению в их тела различных загрязнителей, медленный и длительный рост талломов, невыразительность реакций на сезонные явления, географически обширные ареалы многих видов позволяют успешно использовать их как биомониторов загрязнения среды не только газами, но и такими загрязнителями как токсичные металлы и неметаллы, радионуклиды, органические соединения, поскольку динамика химического состава талломов в пространстве и во времени связана с изменением свойств среды их обитания (Бязров, 2002, 2005; Пельгунова, Бязров, 2008; Бязров, Пельгунова, 2010, 2012а, б). Число публикаций с результатами измерения элементов в слоевищах лишайников велико, однако информация о распределении элементов непосредственно на поверхности слоевищ лишайников практически отсутствует, хотя именно поверхность слоевища является акцептором жидких и сухих осадков, компоненты

которых далее попадают внутрь тела лишайника. Появление приборов, позволяющих проводить измерение состава химических элементов, не разрушая образцы, даёт возможность определить соотношение состава ряда элементов на поверхности слоевища лишайника. Кроме того, сохранение целостности измеряемого образца позволяет использовать для целей мониторинга материал из научных коллекций, поскольку образцы при измерении не повреждаются. Было показано, что результаты неразрушающего образца измерения состава элементов в слоевищах лишайников адекватны результатам, полученным на приборах, для измерения на которых необходимо разрушение образца измельчением, прессованием, растворением (Bontempi et al., 2008).

Цель исследования

Целью нашего исследования было установление особенностей распределения ряда химических элементов на поверхности слоевища в краевой (более молодой) и центральной (старшей) частях слоевища лишайника, собранного в городском сквере.

Материал и методы

Состав элементов измеряли на поверхности листоватого слоевища лишайнизированного гриба *Xanthoria parietina* (L.) Th.Fr. (рисунок 1), собранного в сентябре 2013 г. в г. Москве со ствола рябины в сквере у станции метро «Каширская», чётная сторона проспекта Андропова. Представители этого нитрофитного вида широко распространены на нашей планете (вид представлен на всех континентах, кроме Антарктиды), встречаются преимущественно на коре деревьев и древесине, но растут и на каменистом субстрате, естественном и искусственном. В Москве *X. parietina* присутствует на деревьях во всех районах города (Бязров, 2009, 2013). Этот лишайник нередко используют в индикационных исследованиях (Brown, 1973; Augusto et al., 2009; Achotegui-Castells et al., 2013).



Рисунок 1 — *Xanthoria parietina* на стволе рябины в городском сквере

Размеры изученного слоевища *X. parietina* 45x50 мм. Перед измерением состава элементов с его поверхности мягкой кисточкой и феном удаляли песок, пыль и другие твёрдые частицы, осевшие на поверхность лишайника. Затем слоевище трижды обмывали деионизированной водой. Высохший образец лишайника вместе с субстратом закреплялся на предметном столике в вакуумной камере (2 мбар) микро-рентгенофлюоресцентного спектрометра μ -XRF M4 Tornado M4 (Bruker AXS, Германия). Микро-рентгенофлюоресцентный анализ элементов на этом приборе основан на взаимодействии элементов, содержащихся в образце, с высокоэнергетическим рентгеновским излучением, которое приводит к испусканию образцом вторичного рентгеновского излучения (рентгеновская флюоресценция). Источник рентгеновского излучения (Rh) работал при 50 кВ, 200 мкА. Этот прибор позволяет проводить неразрушающий анализ образца, поскольку пучок рентгеновского излучения направляется в намеченную точку поверхности, и состав элементов определяется для пятна размером 20 μ м.

Встроенный в прибор компьютер выдаёт результат измерения в выбранной точке в виде спектра (рисунок 2), который преобразуется в таблицу соотношений (%) атомов элементов.

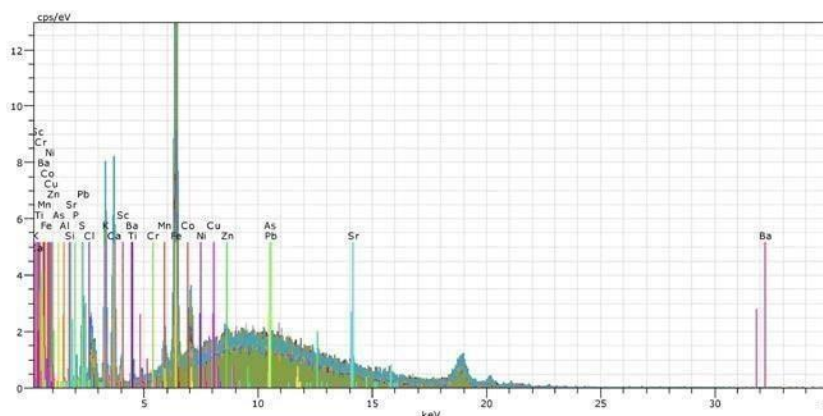


Рисунок 2 — Спектр элементов одной из точек краевой части поверхности слоевища *X. parietina*

В краевой части слоевища (5—8 мм от края) измерение состава элементов проведено в 11 точках поверхности (рисунок 3), а в центральной части — в шести (рисунок 4).



Рисунок 3 — Расположение точек для измерения состава элементов в краевой части слоевища X. parietina

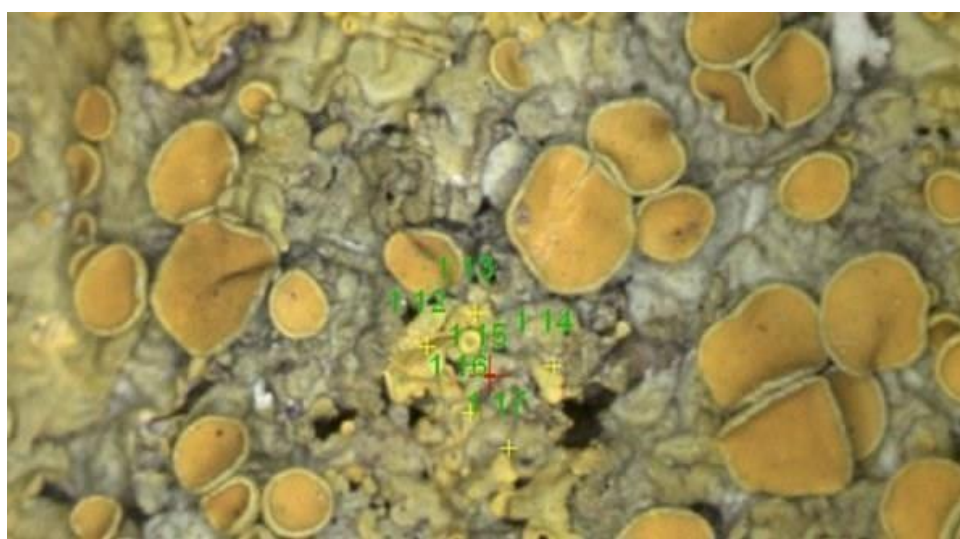


Рисунок 4 — Расположение точек для измерения состава элементов в центральной части слоевища X. parietina

Помимо точечного измерения состава элементов в краевой и центральной частях поверхности слоевища также установили распределения некоторых элементов на поверхности слоевище путём сканирования его части.

Статистическую обработку полученных прибором величин доли масс элементов проводили с использованием соответствующего приложения программы Microsoft Office Excel 2003.

Результаты и обсуждение

Сведения о весовой доле атомов 19 элементов, обнаруженных на поверхности слоевища *X. parietina*, представлены в таблице. На рис. 5—10 показано распределение ряда элементов на слоевище этого лишайника, выявленное сканированием части его поверхности.

В краевой и центральной частях поверхности слоевища лишайника, как и в целом на всей его поверхности, наибольшую долю составляют атомы четырёх элементов (S, K, Ca, Fe), доля которых более 10% и достигает 33% у K периферийной части, а у Fe – в центральной (таблица 1). Вклад атомов Si более 5%, а Al, P и Cl — 2—3%. Средняя доля каждого из большинства других элементов на поверхности слоевища *X. parietina* менее 1%, хотя показатели атомов ряда элементов (Mn, Zn, Sr, Pb) превышают это значение (таблица 1).

Таблица 1 — Средняя доля (M,%) атомов элемента, стандартная ошибка ($\pm m$), минимальная — максимальная величины (Мин. — макс.), коэффициент вариации (KB,%) на поверхности краевой части слоевища *X. parietina* (А), центральной части (Б) и всего обмытого водой слоевища (В)

Элемент	А			Б			В		
	M \pm m	Мин.-макс.	KB.(%)	M \pm m	Мин.макс.	KB.(%)	M \pm m	Мин.макс.	KB.(%)
Al	1,65 \pm 0,25	0,58- 3,37	50	2,66 \pm 0,62	1,09 – 4,69	88	1,96 \pm 0,27	0,58 – 4,69	56

Si	5,42 ±1,25	1,92 – 12,94	73	9,83 ±1,69	3,52 – 12,64	38	6,80 ±1,08	1,92 – 12,94	64
P	2,22 ±0,23	0,85 – 3,42	34	1,47 ±0,57	0,55 – 3,64	86	1,99 ±0,24	0,55 – 3,64	49
S	10,44 ±,95	3,87 – 16,20	30	6,78 ±1,27	2,23 – 9,20	42	9,30 ±0,86	2,23 – 16,20	37
Cl	3,97 ±0,38	1,96 - 6,44	32	2,01 ±0,34	0,77 – 2,79	38	3,36 ±0,36	0,77 – 6,44	43
K	33,83 ±1,48	26,60 - 42,71	15	22,99 ±3,13	16,21 – 34,71	30	30,44 ±1,87	16,21 – 42,71	25
Ca	21,76 ±1,50	15,37 - 30,92	23	10,62 ±1,43	8,22 – 15,91	30	18,28 ±1,73	8,22 – 30,92	38
Ti	0,93 ±0,24	0,00 - 2,25	84	1,43 ±0,27	0,57 – 1,87	41	1,08 ±0,19	0,00 – 2,25	69
Cr	0,19 ±0,03	0,03 - 0,34	58	0,15 ±0,03	0,08 – 0,25	47	0,18 ±0,02	0,03 – 0,34	56
Mn	1,78 ±0,17	1,08 - 3,18	31	1,14 ±0,14	0,62 – 1,35	26	1,58 ±0,14	0,62 – 1,35	17
Fe	12,13 ±2,67	2,96 - 28,18	73	33,28 ±2,08	27,24 – 39,88	14	18,74 ±3,17	2,96 – 39,88	68
Co	0,30 ±0,05	0,13 - 0,68	50	0,52 ±0,05	0,31 – 0,61	23	0,37 ±0,04	0,13 – 0,68	46
Ni	0,26 ±0,03	0,18 - 0,45	38	0,15 ±0,05	0,07 – 0,33	67	0,22 ±0,03	0,07 – 0,45	50
Cu	0,58 ±0,06	0,37 - 1,04	33	0,60 ±0,06	0,45 – 0,79	22	0,59 ±0,04	0,37 – 1,04	29
Zn	1,25 ±0,08	0,85 - 1,71	22	1,91 ±0,20	1,53 – 2,43	24	1,46 ±0,11	0,85 – 2,43	31
As	0,55 ±0,09	0,02 - 1,02	58	0,29 ±0,11	0,00 – 0,64	86	0,47 ±0,08	0,00 – 1,02	66
Sr	1,24 ±0,13	0,55 - 2,07	35	1,66 ±0,34	1,03 – 2,93	46	1,37 ±0,14	0,55 – 2,93	42
Ba	0,59 ±0,12	0,00 - 1,36	69	0,31 ±0,16	0,00 – 0,70	113	0,51 ±0,10	0,00 – 1,36	80
Pb	0,89 ±0,14	0,00 - 1,76	54	2,18 ±0,50	0,96– 3,76	51	1,30 ±0,23	0,00 – 3,76	72

Бязров Л. Г., Пельгунова Л. А., Оценка состава некоторых элементов и их распределения на поверхности слоевища листоватого лишайника неразрушающим образцом микро-рентгено-флуоресцентным спектрометром (μРФС) M4 Tornado // «Живые и биокосные системы». – 2014. – № 6; URL: <http://www.jbks.ru/archive/issue-6/article-10>

Величины атомных процентов элементов чрезвычайно переменны — значения коэффициентов вариации для целого слоевища находятся в пределах от 17 до 80%, для краевой части — 15 – 84%, центральной — 14 – 113% (таблица 1). Количественные показатели различий между краевой и центральной частями слоевища статистически значимы (критерий t , $p \leq 0,05$) для атомов 10 элементов, при этом доля атомов S, Cl, K, Mn и Ni больше в периферийной части слоевища, а Al, Si, Fe, Co, Zn, Pb — в центральной (таблица 1). Для остальных элементов различия средних количественных показателей между периферийной и центральной частями слоевища при названном выше уровне надёжности были статистически не достоверными, хотя для большинства их, за исключением Ti, Cu и Sr, можно отметить тенденцию более высоких значений максимальных величин в периферийной части в сравнении с центральной (таблица 1).

Различия концентраций элементов между периферийной и центральной частями слоевищ лишайников ранее уже были установлены в ряде исследований. Так, J. Schutte (1977) нашла, что у лишайника *Flavoparmelia (Parmelia) caperata*, диаметр слоевища которого был 8 см, концентрация Cr в центральной части слоевища более чем в 2 раза превышала этот показатель в периферийной части. Аналогичные данные установлены относительно концентрации Pb в слоевищах листоватых лишайников (Hale, Lawrey, 1985; Bargagli et al., 1987; Schwartzman et al., 1987), Наши данные также показывают более высокую долю атомов свинца в центральной части слоевища *X. parietina* в сравнении с краевой. Измерение концентраций элементов в разных частях слоевищ *Flavoparmelia (Parmelia) caperata*, собранных в Тоскане (Италия), как и в нашем исследовании, свидетельствует, что величины концентрации некоторых элементов (Co, Cu, Mo, Zn) статистически значимо выше в периферийной части слоевища, тогда как концентрации таких элементов как Al, Cd, Pb выше в центральной части (Loppi et al., 1997). Работа, обобщившая данные о концентрации 16 элементов в периферийной и центральной частях лишайников *Flavoparmelia (Parmelia) caperata* и *Xanthoria parietina* из многих пунктов Италии, свидетельствует, что в большинстве случаев величина концентрации элементов выше в центральных частях этих листоватых лишайников. Но в некоторых местах сбора образцов содержание отдельных элементов выше в периферийных частях (Nimis et al., 2001).

Корреляции между величинами атомных процентов одного и того же элемента в периферийной и центральной частях слоевища *X. parietina* у нас статистически значимы для 10 элементов, причём для S, Cl, Ti величины коэффициентов положительные, а для Si, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Pb они отрицательные. Очень различны корреляционные связи между элементами в периферийной и центральной частях поверхности *X. parietina*. В первой наибольшее число статистически значимых положительных связей имеет Mn (с Ca, Co, Cu, Zn, As, Sr, Ba), а отрицательных — Ti (с S, Cl, K, Ba). В центральной части по значимым положительным связям выделяется Zn (с Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Sr, Pb), а по отрицательным — S (с Si, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Sr, Pb). Поскольку измерения доли атомов проводили только на верхней поверхности слоевища, мы пока не можем по найденным корреляциям делать однозначные заключения о степени мобильности тех или иных элементов.

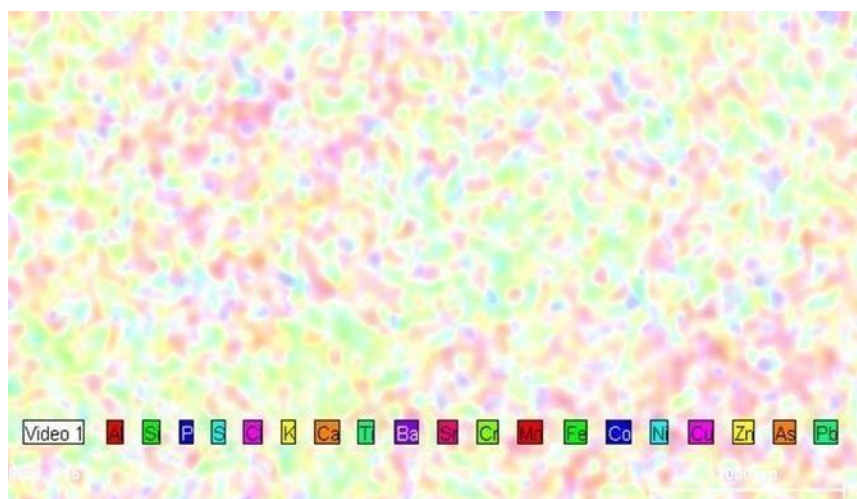
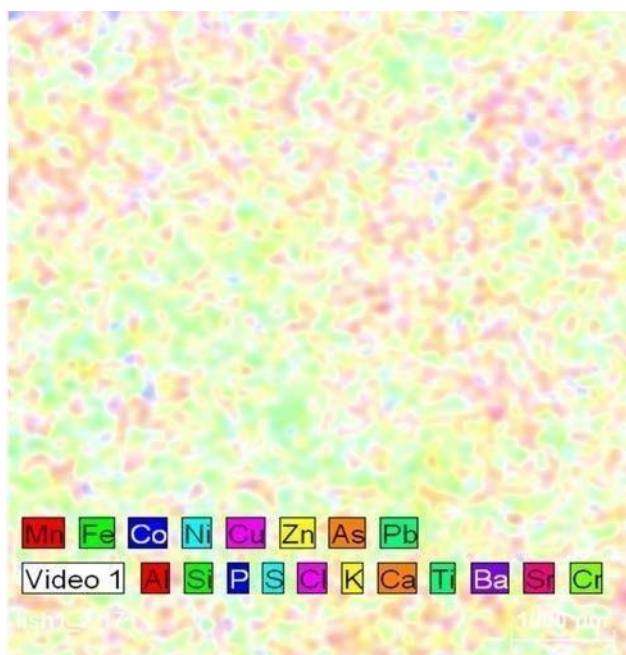


Рисунок 5 — Распределение 19 элементов на периферийном участке поверхности слоевища *X. parietina*, выявленное сканированием его поверхности



*Рисунок 6 — Распределение 19 элементов в центральном участке поверхности слоевища *X. parietina*, выявленное сканированием его поверхности*

Проведённое сканирование распределения элементов на части верхней поверхности слоевища *X. parietina* выявило как все 19 элементов (рисунок 5,

6), показанных в табл. 1, так и особенности их распределения по поверхности слоевища (рисунок 6—10). Например, Al представлен на поверхности лишайника как в виде отдельных частиц элемента, так и их скоплений (рисунок 7, 8), а свинец (Pb) образует на поверхности большие пятна, насыщенность цвета которых возрастает с увеличением количества элемента (рисунок 9, 10).

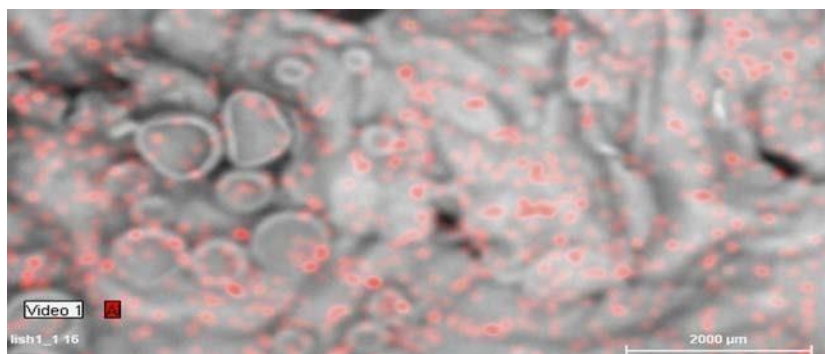


Рисунок 7 — Распределение атомов алюминия (Al) на периферийном участке поверхности слоевища X. parietina

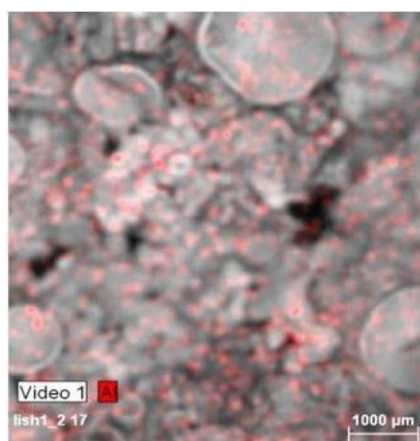


Рисунок 8 — Распределение атомов алюминия (Al) в центральном участке поверхности слоевища X. parietina

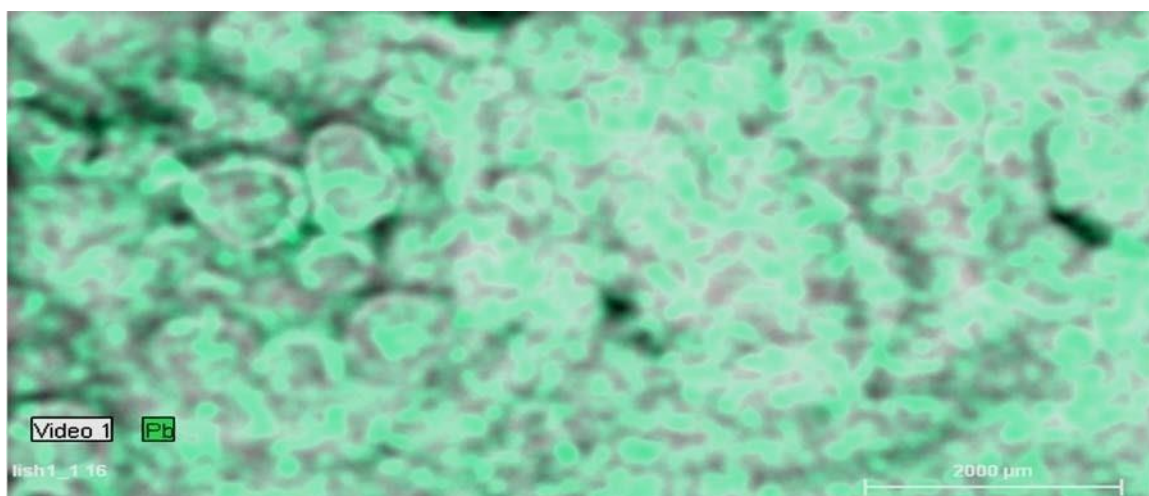


Рисунок 9 — Распределение атомов свинца (Pb) на периферийном участке поверхности слоевища X. parietina

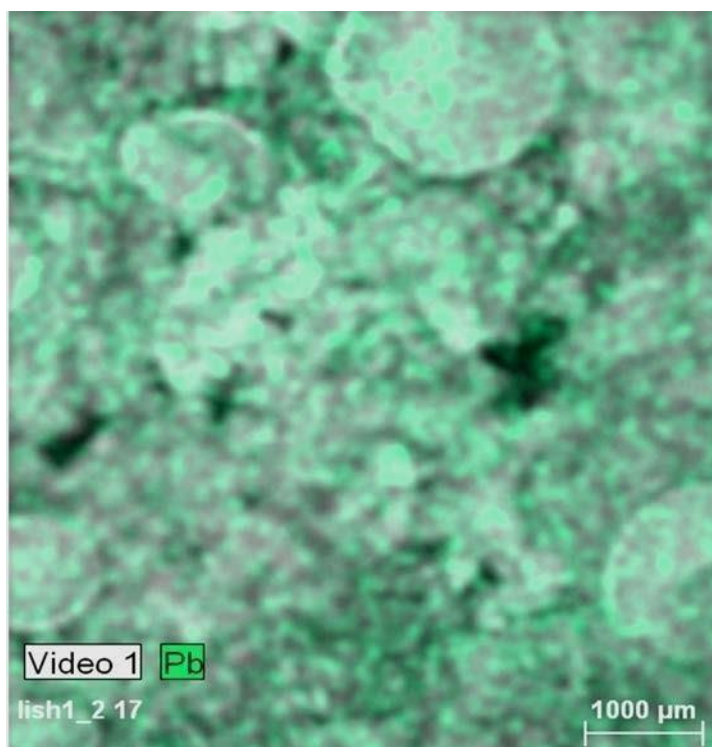


Рисунок 10 — Распределение атомов свинца (Pb) в центральном участке поверхности слоевища X. parietina

Сложную мозаику представляет распределение марганца (Mn) и меди (Cu) (рисунок 11), кобальта (Co) и никеля (Ni) (рисунок 12). Визуально наблюдается соответствие величин коэффициентов вариации элементов картине их распределения по поверхности слоевища, выявленная сканированием его участка — чем больше величина коэффициента, тем разреженнее и бледнее на рисунках пятна и цвет, соответствующие элементу.

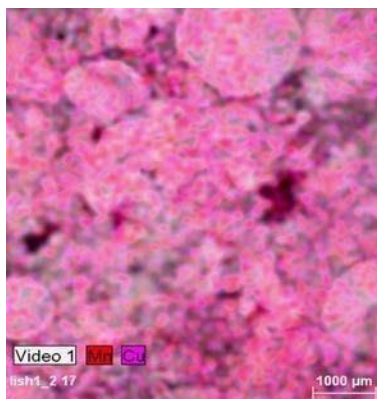


Рисунок 11 — Распределение атомов марганца (Mn) и меди (Cu) в центральном участке поверхности слоевища X. parietina

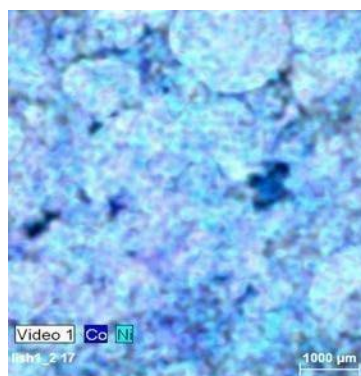


Рисунок 12 — Распределение атомов кобальта (Co) и никеля (Ni) в центральном участке поверхности слоевища X. parietina

Выводы

Бязров Л. Г., Пельгунова Л. А., Оценка состава некоторых элементов и их распределения на поверхности слоевища листоватого лишайника неразрушающим образом микро-рентгено-флуоресцентным спектрометром (μРФС) M4 Tornado // «Живые и биокосные системы». – 2014. – № 6; URL: <http://www.jbks.ru/archive/issue-6/article-10>

Результаты исследования свидетельствуют, что не разрушающая образец микро-рентгеновская флуоресцентная спектроскопия позволяет получать количественные и качественные сведения о составе элементов и их распределении на поверхности слоевища лишайника. Представленные данные в целом соответствуют характеру распределения элементов в слоевищах других видов лишайников, установленным рядом исследователей, использовавших инструментарий, требующий разрушение образца при его подготовке для измерения. В нашем случае пробоподготовка была простой, а процесс измерения сэкономил много времени. Исследованный образец *X. parietina* остался не повреждённым, и он может быть использован для выяснения других особенностей распределения элементов в слоевище, в том числе и в его внутренних частях. Результаты нашего исследования также подтверждают высказанные ранее рекомендации (Бязров, 2002, 2005; Бязров, Пельгунова, 2012а), что при использовании лишайников в сравнительных исследованиях как акцепторов элементов и соединений для измерения необходимо отбирать слоевища одного возраста, поскольку наблюдаются количественные различия между элементами периферийных (молодых) и центральных (старших) частей слоевищ листоватых лишайников.

Благодарности

Работа выполнена по плану НИР 2013-2015 гг. Лаборатории радиэкологического мониторинга в регионах АЭС и биоиндикации Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН и частично финансировалась программой фундаментальных исследований президиума РАН «Живая природа: современное состояние и проблемы развития».

Литература

1. Бязров Л.Г. Лишайники в экологическом мониторинге. М.: Научный мир. 2002. — 336 с.
2. Бязров Л.Г. Лишайники — индикаторы радиоактивного загрязнения. М.: КМК. 2005. — 476 с.

3. Бязров Л.Г. Эпифитные лишайники г. Москвы: современная динамика видового разнообразия. М.: КМК. 2009. — 146 с.
4. Бязров Л.Г. Пространственно-временные тренды соотношения величин стабильных изотопов углерода ($\delta^{13}\text{C}$) в талломах эпифитного лишайника *Hypogymnia physodes* из Подмосковья и ряда районов Москвы // Живые и биокосные системы» 2013. — № 3. — 15 с. URL: <http://www.jbks.ru/archive/issue-3/article-1>
5. Бязров Л.Г., Пельгунова Л.А. Динамика содержания элементов в слоевищах эпифитного лишайника *Hypogymnia physodes* из Подмосковья // Иммунопатология, аллергология, инфектология. 2010. — № 1. — С. 90.
6. Бязров Л.Г., Пельгунова Л.А. Пространственно-временные тренды величин концентрации некоторых элементов в слоевищах эпифитных лишайников из Подмосковья и ряда районов Москвы // Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. биол. 2012а. — Т. 117. — Вып. 1. — С. 59—69.
7. Бязров Л.Г., Пельгунова Л.А. Градиентный анализ содержания мышьяка (As) в слоевищах эпифитного лишайника для установления // Современная микология в России. Том 3. М.: Национальная академия микологии. 2012б. — С. 243.
8. Пельгунова Л.А., Бязров Л.Г. Первые данные о концентрации элементов в слоевищах эпифитного лишайника на деревьях центра Москвы // Современная микология в России. Т.2. М.: Национальная академия микологии. 2008. — С. 534.
9. Achotegui-Castells A., Sardans J., Ribas A., Peñuelas J. Identifying the origin of atmospheric inputs of trace elements in the Prades Mountains (Catalonia) with bryophytes, lichens, and soil monitoring // Environmental Monitoring & Assessment 2013. — Vol. 185. — P. 615—629.

10. Augusto S., Maguas C., Branquinho C. Understanding the performance of different lichen species as biomonitors of atmospheric dioxins and furans: potential for intercalibration. // *Ecotoxicology*. 2009. — Vol. 18. — P. 1036—1042.

11. Bargagli R., Iosco F. P., D'Amato M. L. Zonation of trace metal accumulation in three species of epiphytic lichens belonging to the genus *Parmelia*. // *Cryptogamie, Bryologie, Lichenologie*. 1987. — Vol. 8. — P. 331—337.

12. Bontempi E., Bertuzzi R., Ferretti E., Zucca M., Apostoli P., Tenini S., Depero L. E. Micro X-ray fluorescence as a potential technique to monitor in-situ air pollution // *Microchim. Acta*. 2008. — Vol. 161. — P. 301—305.

13. Brown D.H. Toxicity studies on the components of an oil-spill emulsifier using *Lichina pygmaea* and *Xanthoria parietina* // *Marine Biology*. 1973. — Vol. 18. — P. 291—297.

14. Hale M.E., Lawrey J. Annual rate of lead accumulation in the lichen *Pseudoparmelia baltimorensis* // *Bryologist*. 1985. — Vol. 88. — P. 5—7.

15. Loppi S., Nelli L., Ancora S., Bargagli R. Accumulation of trace elements in the peripheral and central parts of a foliose lichen thallus // *Bryologist*. 1997. — Vol. 100. — P. 251—253.

16. Nimis P.L., Andreussi S., Pittao E. The performance of two lichen species as bioaccumulators of trace metals // *The Science of the Total Environment*. 2001. — Vol. 275. — P. 43—51.

17. Schutte J.A. Chromium in two corticolous lichens from Ohio and West Virginia // *Bryologist*. 1977. — Vol. 80. — P. 279—283.

18. Schwartzman D.,M., Kasim L., Johnson S. & J.H. Quantitative monitoring of airborne lead pollution by a foliose lichen // *Water, Air, & Soil Pollution*. 1987. — Vol. 32. — P. 363—378.