

## МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 582.29:543.42

### **АНАЛИЗ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИТРАТА АММОНИЯ НА ИНДИКАТОРНЫЕ ЛИШАЙНИКИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ФУРЬЕ-ИК СПЕКТРОСКОПИИ\***

**А.Ф. Мейсурова, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов**

Тверской государственный университет

С помощью метода Фурье-ИК спектроскопии проанализировано несколько видов индикаторных лишайников, испытавших воздействие нитрата аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Установлено, что под влиянием этого вещества в лишайниках образуются три типа соединений – алкилнитраты ( $\text{R-O-NO}_2$ ), аммонийные соли ( $\text{R-COONH}_4$ ) и амины ( $\text{R-NH}_2$ ). Их количественная оценка и изучение морфологических изменений слоевищ позволили определить уровень чувствительности исследованных видов лишайников к воздействию  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

**Ключевые слова:** Фурье-ИК спектроскопия, индикаторные виды, лишайники, поллютант, нитрат аммония, аммиак, азотная кислота.

**Введение.** Лишайники являются удобным объектом для изучения динамики состояния окружающей среды. Благодаря особенностям строения они способны реагировать на загрязнение атмосферы. В ответ на действие загрязняющих компонентов у лишайников преобразуются физиолого-биохимические процессы и анатомо-морфологические особенности. Возможно изменение видового состава и структуры эпифитных лишайников. Хорошо исследованы реакции лишайников на такие поллютанты как диоксид серы ( $\text{SO}_2$ ), озон ( $\text{O}_3$ ), фтороводород ( $\text{HF}$ ) [1]. Сведения о воздействии азотсодержащих соединений фрагментарны [14]. Азотсодержащие поллютанты разнообразны и способны вызвать как кислотное (диоксид азота,  $\text{NO}_2$ ), так и щелочное (аммиак,  $\text{NH}_3$ ) загрязнения воздуха. Особое внимание заслуживает нитрат аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), который образуется в атмосфере из аэрозоля азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) и аммиака ( $\text{NH}_3$ ) [6]. Его присутствие в атмосфере связывают, прежде всего, с развитием сельского хозяйства, поскольку главный источник аммиака – азотные удобрения, почва, моча животных. Характер воздействия нитрата аммония на лишайники изучен не в полной мере [19]. Исследованы особенности поглощения  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в зависимости от температуры и времени экспонирования [16]. Выявлено, что ассимиляция  $\text{NO}_3^-$  тормозится ассимиляцией  $\text{NH}_4^+$ ,

\* Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ № 02.120.11.1385-МК от 28.06.2010

поэтому содержание  $\text{NH}_4^+$  в клетках микобионта по сравнению с  $\text{NO}_3^-$  бывает больше на 50%. Лишайники с сине-зелеными водорослями поглощают  $\text{NO}_3^-$  в среднем на 20% меньше, чем виды, фотобионт которых представлен зелеными водорослями [21]. Листоватые лишайники (*Hypogymnia physodes* (L.) Nyl., *Parmelia sulcata* Taylor) адсорбируют аммоний быстрее, чем кустистые виды (*Evernia mesomorpha* Nyl.) [16]. Высказано предположение о возможном превращении большей части поглощенного лишайниками аммиака в амина [22] или аминокислоты [16].

В связи с этим необходимо дополнительное экспериментальное изучение реакции лишайников на действие  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . При его организации целесообразно использовать метод Фурье-ИК спектроскопии. Данный метод активно применяют при исследовании разных компонентов древесины (целлюлозы, лигнина, гемицеллюлозы) и их производных [5; 9]. Возможности спектрального анализа лишайников, в которых обнаружено высокое содержание углеводов (лихенина [3]), близких по составу к целлюлозе исследованы не в полной мере. Фурье-ИК спектральный анализ лишайников, испытавших воздействие  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , будет способствовать дальнейшему развитию лишеноиндикационного подхода. Метод позволит идентифицировать поллютант, оценить изменения в химическом составе лишайников в условиях загрязнения, выяснить механизм взаимодействия экотоксиканта с его компонентами (лихенином), определить индикаторные способности различных видов лишайников, эффективно осуществлять мониторинг состояния атмосферы в сельскохозяйственных и других районах.

Цель работы – с помощью метода Фурье-ИК спектроскопии установить характер воздействия  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на некоторые индикаторные виды лишайников.

**Материал и методика.** В качестве объектов исследования были выбраны 4 вида лишайников, которые встречаются повсеместно. Эти лишайники различаются степенью чувствительности к действию поллютантов. Среди них есть виды среднеустойчивые к загрязнению (*Hypogymnia physodes*, *Parmelia sulcata*), гемерофобные (*Evernia mesomorpha*) и гемерофильные (*Xanthoria parietina*) лишайники [12]. Образцы были собраны в зоне с наименьшим антропогенным воздействием – в окрестностях деревни Большие Борки (Калининский р-н Тверской обл.). Лишайники снимали со стволов деревьев острым скальпелем вместе с тонким слоем субстрата, не нарушая целостности коры деревьев.

Воздействие  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на лишайник в лабораторных условиях моделировали двумя способами: 1) фумигация (аэрозоль аммиака и азотной кислоты); 2) искусственный дождь.

В первом случае, влажные образцы лишайников выдерживали в

аэрозоле  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$  в течение 7 дней при комнатной температуре (22–24 $^{\circ}\text{C}$ ) (табл. 1). При этом образцы (1–4) прикрепляли к внутренней поверхности крышки эксикатора ( $V=1\text{л}$ ) над 30 мл 1% раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Известно, что в воде  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  подвергается гидролитической диссоциации [10] по схеме:



Являясь слабым основанием  $\text{NH}_4\text{OH}$  диссоциирует с выделением  $\text{NH}_3$ :



Раствор кислоты подвергается диссоциации:



Таблица 1

Схема проведения эксперимента по воздействию  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на лишайники

Способ воздействия	Вид			
	<i>Hypogymnia physodes</i>	<i>Parmelia sulcata</i>	<i>Evernia mesomorpha</i>	<i>Xanthoria parietina</i>
Фумигация (аэрозоль $\text{NH}_3$ и $\text{HNO}_3$ )	1*	2	3	4
Искусственный дождь	5	6	7	8

Примечание. \* – № образцов.

Во втором случае (искусственный дождь) – увлажненные образцы 5–8 ежедневно опрыскивали 1% раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в течение 7 дней (табл. 1). В общей сложности за весь период эксперимента было израсходовано 25–30 мл раствора.

Для контроля образцы каждого вида лишайника выдерживали в пустом герметично закрытом эксикаторе при комнатной температуре в течение 7 дней.

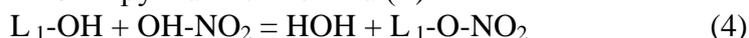
Для записи ИК спектров прессовали таблетки, приготовленные из образцов 1–8 (по 24 мг слоевищ) с бромидом калия (0,7 г) по стандартной методике [11]. Спектры регистрировали на Фурье-ИК спектрометре «Equinox 55» фирмы «Bruker» в диапазоне 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ , разрешение составляло 4  $\text{cm}^{-1}$ , количество сканов – 32. С целью исключения влияния толщины образца на результаты количественных расчетов определили отношение  $A_v/A_c$ , где  $A_v$  и  $A_c$  – оптическая плотность анализируемой полосы поглощения и полосы стандарта соответственно. В качестве полосы стандарта выбрали полосу, характеризующую асимметричные валентные колебания  $\text{CH}_2$ -группы с максимумом  $\sim 2925 \text{cm}^{-1}$  [17; 18]. Отношение  $A_v/A_{2925}$  дает представление об относительном содержании анализируемых функциональных групп и позволяет оценить динамику этой характеристики при воздействии поллютанта.

**Результаты и обсуждение.** Фурье-ИК спектральный анализ лишайников, испытавших воздействие  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , позволил установить

основные изменения в химическом составе под действием поллютанта. ИК спектры образцов индикаторных видов отличаются в зависимости от способа воздействия экотоксиканта и видовой принадлежности.

Лишайники, экспонированные в аэрозоле  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$ , поглотили поллютанты в результате физико-химического процесса, происходящего внеклеточно и связанного с компонентами клеточных стенок гиф. В ИК спектрах образцов 1–4 выявлен ряд новых полос поглощения, связанных с появлением новых функциональных групп. Анализируя спектры можно отметить, что основные изменения происходят с полосами поглощения ОН-групп лишенина (реакции окисления, этерификации и О-алкилирования – синтез простых эфиров). В диапазоне  $1375\text{--}1410\text{ см}^{-1}$  для спектров образцов 1–4 зарегистрирована широкая полоса с двумя асимметричными вершинами (рис. 1). Данная полоса образована частичным наложением двух полос поглощения, находящихся в близких частотных областях ( $1340\text{--}1410$  и  $1390\text{--}1430\text{ см}^{-1}$ ). В ИК спектре образца 1 – это полосы при  $1385\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{O}-\text{NO}_2)$ ) [17; 18] и  $1400\text{ см}^{-1}$  ( $\delta(\text{N}-\text{H})$ ) [15], 2 –  $1376$  и  $1401\text{ см}^{-1}$ , 3 –  $1379$  и  $1398$ , 4 –  $1384$  и  $1401$ . Отнесение полосы при  $1385\text{ см}^{-1}$  к  $\nu_s(\text{O}-\text{NO}_2)$  уточнено путем сопоставления спектра образца 1 с нашими ранее полученными данными [7; 18]. Сравнение ИК спектра образца 1 со спектром лишайника *H. physodes*, экспонированного в аэрозоле  $\text{HNO}_3$  подтверждает корректность интерпретации (рис. 2). Сопоставление ИК спектра образца 1 со спектром хлорида аммония указывает на верное отнесение полосы при  $1400\text{ см}^{-1}$  к  $\delta(\text{N}-\text{H})$  (рис. 2). Широкая полоса в ИК спектре соли  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в интервале  $1367\text{--}1426\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о близком расположении полос поглощения, обусловленных колебаниями  $\nu_s(\text{O}-\text{NO}_2)$  и  $\delta(\text{N}-\text{H})$ .

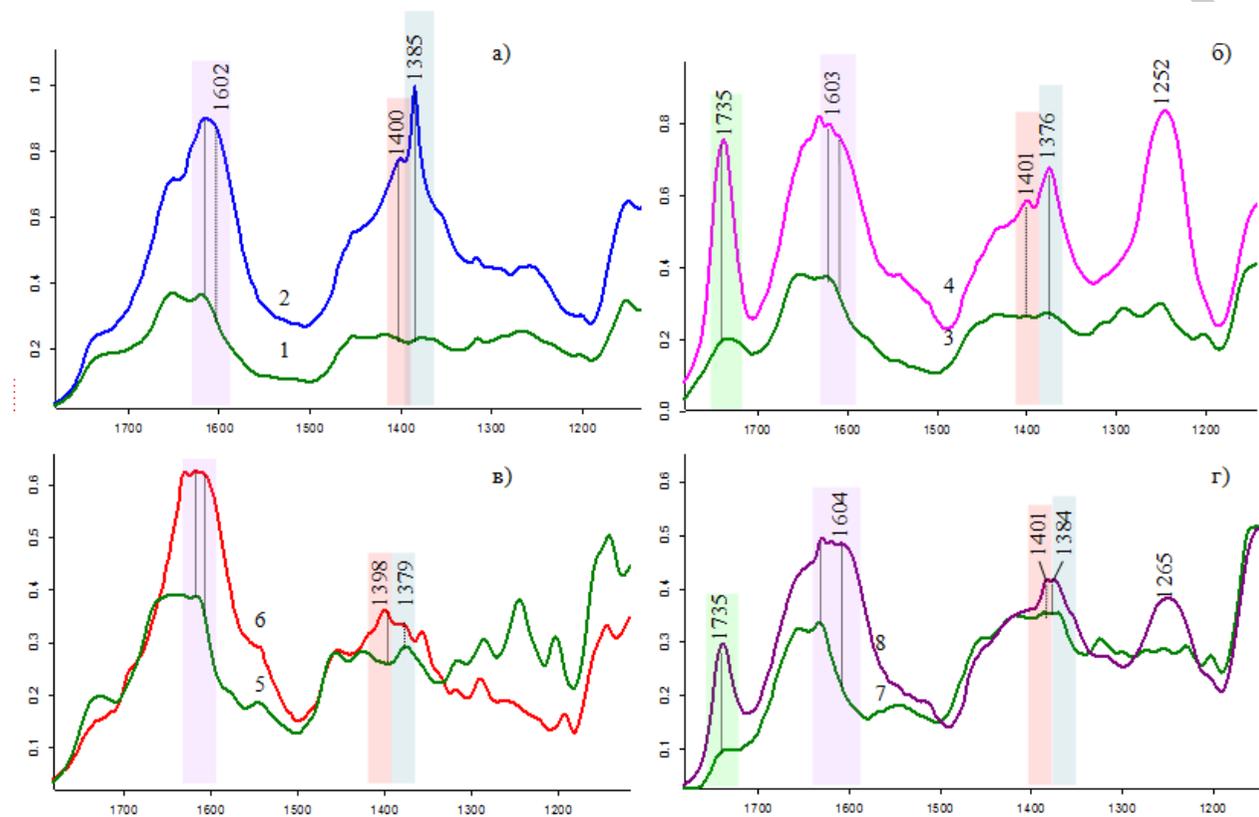
Появление полос в образцах 1–4 в диапазоне  $1375\text{--}1410\text{ см}^{-1}$  указывает на образование в слоевищах двух типов соединений – алкилнитратов ( $\text{R}-\text{O}-\text{NO}_2$ ) и органических аммонийных солей ( $\text{R}-\text{COONH}_4$ ) [15]. Алкилнитраты – это сложные эфиры, которые образуются в лишайниковом слоевище в результате взаимодействия  $\text{HNO}_3$  со свободными ОН-группами лишенина (L):



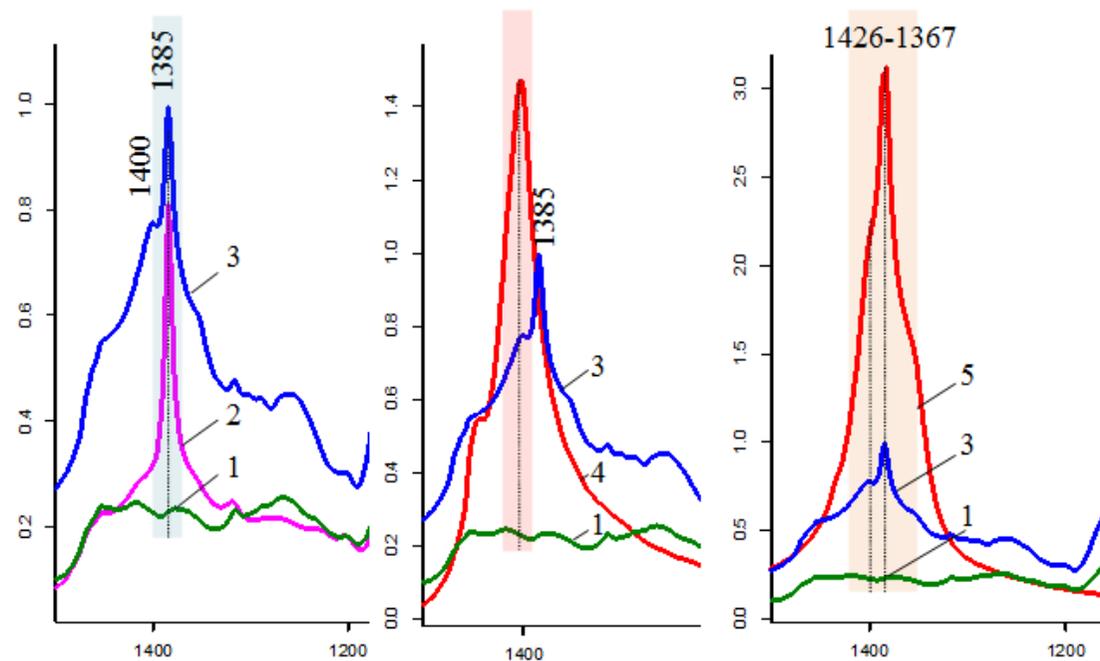
Процесс образования алкилнитратов связан с окислением ОН-групп лишенина до карбонильных ( $>\text{C}=\text{O}$ ) и карбоксильных групп ( $>\text{COOH}$ ) [4]. В результате осуществляется детоксикация ядовитого для лишайников  $\text{NH}_3$  путем присоединения его к  $>\text{COOH}$ -группе с образованием аммонийной соли согласно реакции:



У лишайников, как и у растений, образование аммонийных солей химическим путем – это один из способов детоксикации  $\text{NH}_3$ . Благодаря этому в слоевище лишайника ядовитый аммиак не накапливается [1].



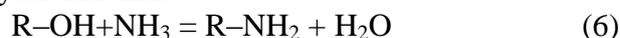
Р и с . 1 . ИК спектры образцов лишайников из фоновой зоны (1,3,5,7) и испытывавших воздействие  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (2,4,6,8):  
а – *Hypogymnia physodes*, б – *Parmelia sulcata*, в – *Evernia mesomorpha*, г – *Xanthoria parietina*  
по оси ординат – поглощение, отн. ед.; по оси абсцисс – волновое число,  $\text{см}^{-1}$



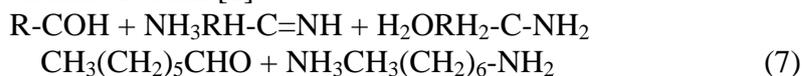
Р и с. 2. ИК спектры образцов *Hypogymnia physodes*:  
1 – из фоновой зоны, 2 – испытавших воздействие  $\text{HNO}_3$ , 3 –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; ИК спектры солей: 4 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 5 –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .  
по оси ординат – поглощение, отн. ед.; по оси абсцисс – волновое число,  $\text{cm}^{-1}$ .

В спектрах образцов 1–2 (рис. 1), кроме появления полос связанных с образованием R–O–NO<sub>2</sub> и R–COONH<sub>4</sub>, отмечены изменения в диапазоне 1580–1610 см<sup>-1</sup> (рис. 1). Новая полоса поглощения в этом диапазоне вызвана δ(NH<sub>2</sub><sup>+</sup>) и может указывать на алифатические амины (CH<sub>3</sub>–N<) [15]. Она сильно размыта, перекрывается с полосой ~1625 см<sup>-1</sup>, образуя широкое плечо на частотах 1602 (1), 1603 (2), 1607 (3) и 1604 (4) см<sup>-1</sup>. Амины – это ядовитые вещества, которые могут присутствовать в малых количествах в грибах и растениях [1]. При неблагоприятных условиях их содержание возрастает, вызывая некроз. Основной путь синтеза аминов – декарбоксилирование аминокислот. В лишайниках содержание белков низкое (2–3% от сухой массы вещества), а изменение в ИК спектрах образцов 1–4, связанное с их образованием заметное. Можно предположить, что декарбоксилирование аминокислот – не единственный путь образования аминов в лишайниках. Поглощенный лишайниками аммиак может превращаться в амины [22]. Возможны следующие варианты образования аминов в лишайниках:

1. Аммонолиз OH-групп лишенина:



2. Восстановительное аминирование карбонильных групп каталитическим гидрированием. В литературе описан механизм этой реакции, он включает две важные стадии – образование имина и восстановление имина в амин [1]:



Количественные расчеты спектров образцов 1–4 позволили выявить отличия в содержании алкилнитратов, аммонийных солей и аминов в зависимости от видовой принадлежности (табл. 2). Среди лишайников, выдержанных в аэрозоле NH<sub>3</sub> и HNO<sub>3</sub> значительное содержание алкилнитратов и аммонийных солей характерно для *H. physodes* (A<sub>1385</sub>/D<sub>2925</sub> – 1,52; A<sub>1400</sub>/A<sub>2925</sub> – 1,18). У *E. mesomorpha* и *P. sulcata* зафиксировано больше аминов. В спектрах образцов 3–4 величина A<sub>1604</sub>/A<sub>2925</sub> выше, чем в остальных образцах 1–2 (1,52 и 1,77 соответственно). Наименьшее содержание алкилнитратов, аммонийных солей и аминов в образцах *X. parietina*. В спектре образца 4 величины A<sub>1384</sub>/A<sub>2925</sub>, A<sub>1401</sub>/A<sub>2925</sub> и A<sub>1604</sub>/A<sub>2925</sub> колеблются от 0,9 до 1,00.

В образцах *P. sulcata* и *X. parietina* отмечено повышенное содержания групп C=O (ν(C=O) – при 1735 см<sup>-1</sup>) и N-H (Амид III – 1252 и 1265 см<sup>-1</sup>). В образце 2 A<sub>1735</sub>/A<sub>2925</sub> – 1,4, 4 – 0,63. Значение A<sub>1252</sub>/A<sub>2925</sub> в образцах 2 равно 0,63, 4 – 0,82. С одной стороны, существенное увеличение содержания групп C=O указывает на интенсивные окислительные процессы, приводящие к деструкции слоевища. С другой стороны, действие поллютанта вызывает увеличение содержания белкового компонента.

Таблица 2

Значения отношений  $A_{\nu}/A_{2925}$  в ИК спектрах образцов лишайников, экспонированных в аэрозоле  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$

№ образца	Тип соединения										
	R-O-NO <sub>2</sub>				R-COONH <sub>4</sub>				R-NH <sub>2</sub>		
	ν, см <sup>-1</sup>										
	1376	1379	1384	1385	1398	1400	1401	1602	1603	1604	1607
1	–	–	–	1,52	–	1,18	–	1,34	–	–	–
2	1,32	–	–	–	–	–	1,11	–	1,52	–	–
3	–	0,97	–	–	1,02	–	–	–	–	–	1,77
4	–	–	0,90	–	–	–	0,90	–	–	1,00	–

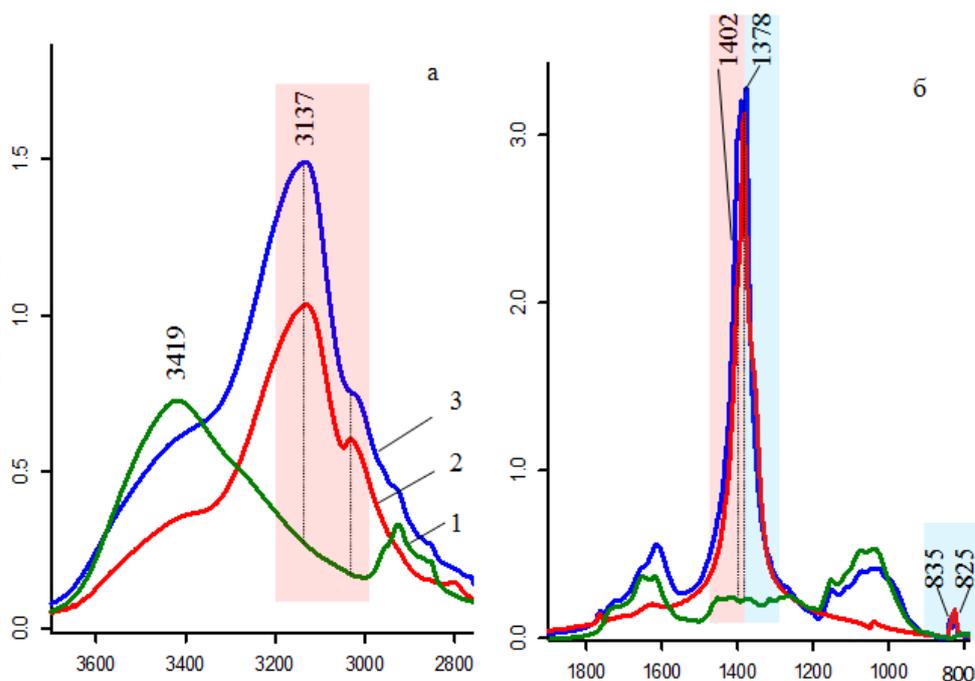
Примечание. «–» – нет полосы поглощения в ИК спектре образца лишайника.

ИК спектры образцов 5–8, которые опрыскивали водным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , отличаются от спектров образцов, выдержанных в аэрозоле  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$ . В спектрах образцов 5–8 проявляются интенсивные полосы поглощения самой соли ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), которую адсорбировал лишайник (рис. 3). В спектрах образцов обнаружены изменения при 3137, 3027, 1402  $\delta(\text{N-H})$ , 1378  $\nu_s(\text{-O-NO}_2)$ , 835 и 825  $\text{cm}^{-1}$   $\delta(\text{O-N-O})$  [15]. Сравнение спектров образцов 5–8 с ИК спектром  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  показывает идентичность вышеописанных полос (рис. 3). В связи с наложением полос поглощения  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на спектры лишайников, сложно оценить какая часть поллютанта прореагировала с его компонентами. Однако можно констатировать, что большая ее часть не вступила во взаимодействие с компонентами клеточной стенки гиф при данных условиях эксперимента. Адсорбированная лишайниками соль ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) могла попасть в значительные по объему межклеточные пространства, чему имеются достоверные свидетельства в литературе [20].

По сравнению с экспонированием лишайников в аэрозоле  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$ , методика модельного эксперимента с целью воссоздания искусственного дождя (опрыскивание водным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) оказывается несовершенной. Даже при многократном опрыскивании трудно воспроизвести природные условия, когда в течение суток меняется влажность, температура и т.д. В лабораторных условиях целесообразно выдерживать лишайники в аэрозолях  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$ . При этом взаимодействие поллютанта с компонентами лишайника происходит более эффективно.

Изменения в химическом составе лишайников (1–8) сопровождались морфологическими изменениями. Оказалось, что лишайники, обработанные водным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , повреждены в меньшей степени, чем образцы, экспонированные в аэрозоле  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$ . У лишайников 1–4 обнаружены ярко выраженные видимые

изменения. Объяснением может быть, во-первых, разное содержание поллютанта. В газообразной среде  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$  гораздо меньше, чем в растворе. Действие низких концентраций экотоксикантов для лишайников, в отличие от растений, более опасно, чем воздействие высоких [6; 17]. Во-вторых, поглощенный из аэрозоля поллютант (в первую очередь  $\text{NH}_3$ ) реагирует с компонентами лишайника, вызывая образование ядовитых аминов. У лишайников, которые опрыскивали, большая часть адсорбированного поллютанта, по-видимому, локализуется в межклеточном пространстве и оказывается изолированным.



Р и с . 3. ИК спектры образцов *Hypogymnia physodes* в диапазонах 3700–2700 (а) и 1850–780  $\text{cm}^{-1}$  (б):

1 – из фоновой зоны, 2 – обработанные раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ;  
3 – спектр соли  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

по оси ординат – поглощение, отн. ед.; по оси абсцисс – волновое число,  $\text{cm}^{-1}$

В предварительных модельных экспериментах по исследованию влияния  $\text{HNO}_3$  [18] и  $\text{NH}_3$  [8] были установлены основные морфологические изменения в лишайниках. Если под действием кислоты слоевища лишайников приобретали желтоватый цвет, то аммиак вызывал ярко выраженную некротическую реакцию. В результате воздействия  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у индикаторных видов лишайников обнаружены некротические изменения, что подтверждает токсичность воздействия, прежде всего, аммиака. Степень выраженности некротических изменений и скорость их проявления зависит от видовой

принадлежности. Среди индикаторных видов в большей степени повреждены слоевища *P. sulcata* и *E. mesomorpha*. При этом серовато-зеленые слоевищные лопасти *E. mesomorpha* становятся коричнево-бордовыми. Складчатая поверхность приобретает сильный блеск. Голубовато-серая верхняя поверхность слоевищных лопастей *P. sulcata* приобретает коричневую, а серые соредии – бежевую окраску. Поверхность слоевища – гладкая, блестящая, местами с микротрещинами. Некротическая реакция у *E. mesomorpha* и *P. sulcata* может быть связана с образованием аминов, которые вызывают отравление лишайников [1]. В меньшей степени повреждены слоевища *H. physodes*. Под воздействием  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у гемерофильного вида *X. parietina* на наружных участках верхнего корового слоя слоевища в некоторых местах обнаружены микротрещины.

Анализ изменений в химическом составе, а также скорость проявления некротической реакции, позволяют уточнить степень чувствительности лишайников к действию  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . По степени чувствительности к действию  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  индикаторные виды лишайников образуют следующий ряд, в котором чувствительность увеличивается: *Xanthoria parietina* – *Hypogymnia physodes* – *Parmelia sulcata*, *Evernia mesomorpha*.

**Заключение.** С помощью метода Фурье-ИК спектроскопии идентифицированы основные изменения в химическом составе индикаторных видов лишайников под воздействием  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . В лишайниковых слоевищах образуются три типа соединений – алкилнитраты ( $\text{R-O-NO}_2$ ), аммонийные соли ( $\text{R-COONH}_4$ ) и ядовитые амины ( $\text{R-NH}_2$ ). Процессы образования алкилнитратов и аммонийных солей химически сопряжены, поллютант накапливается и взаимодействует со структурными компонентами клеточной стенки гиф. Наиболее токсично для лишайников воздействие поллютантов низких концентраций. Некротическую реакцию у лишайников вызывает в первую аммиак, который может превращаться в ядовитые амины, вызывая отравление. Наиболее чувствительны к действию  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  лишайники *P. sulcata*, *E. mesomorpha*. Гемерофильный вид *X. parietina* проявляют высокую степень устойчивости к воздействию поллютанта.

Сведения об изменениях в химическом составе индикаторных лишайников в результате воздействия  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  могут быть использованы в экологическом мониторинге. В практике оценки состояния атмосферы сельскохозяйственных районов важна интерпретация полос поглощения, ответственных за содержание алкилнитратов и органических аммонийных солей в лишайниках. Обнаружение полос поглощения в диапазоне  $1375\text{--}1410\text{ см}^{-1}$  в спектрах образцов лишайников из сельскохозяйственных районов путем сопоставления с ИК спектрами экспериментальных образцов позволит подтвердить загрязнение воздуха аэрозолем аммиака и азотной кислоты,

осуществлять эффективно мониторинг и прогнозирование состояния атмосферы. Данные спектроскопического анализа об образовании в лишайниках аминов ( $R-NH_2$ ) интересны с точки зрения методологии биотестирования. Ядовитые амины, могут вызывать сильную некротическую реакцию. Их раннее обнаружение в лишайниках сельскохозяйственных районов позволит проводить раннюю диагностику их жизнеспособности, прогнозировать их состояние. В дальнейшем целесообразно провести оценку состояния атмосферы в сельскохозяйственных районах. Особую значимость лишеноиндикационные исследования на основе спектроскопии приобретают при мониторинге состояния атмосферы в районах свиноводческих комплексов, где доминирующим поллютантом выступает аммиак, выделяемый из лагун (прудов-накопителей) и навозохранилищ, при разложении мочи животных [13].

### Список литературы

1. Биохимия растений / под. ред. Л.А. Красильниковой. Ростов н/Д: Феникс; Харьков: Торсинг, 2004. 224 с.
2. Бязров Л.Г. Лишайники в экологическом мониторинге. М.: Научный мир, 2002. 336 с.
3. Вайнштейн А.О. О лишайниковых углеводах // Новости сист. низш. раст. Л.: Наука, 1993. Т. 29. С. 72–83.
4. Гальбрах Л.С. Целлюлоза и ее производные // Соросов. образоват. журн. 1996. № 11. С. 47–53.
5. Генъш К.В., Колосов П.В., Базарнова Н.Г. Количественный анализ нитратов целлюлозы методом ИК-Фурье-спектроскопии // Химия растительного сырья. 2010. № 1. С. 63–66.
6. Гольдовская Л.Ф. Химия окружающей среды. М.: Мир, 2005. 296 с.
7. Мейсурова А.Ф., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Спектроскопическое изучения воздействия окислов азота на слоевище лишайника *Hurogymnia physodes* (L.) Nyl. // Экологическая химия. 2007. Т. 16, вып. 4. С. 27–35.
8. Мейсурова А.Ф., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Характер воздействия азотсодержащих поллютантов на химический состав *Hurogymnia physodes* // Вестник ТвГУ. Сер. Биология и экология. 2010. Вып. 18, № 18. С. 130–137.
9. Методы исследования древесины и ее производных / под ред. Н.Г. Базарновой. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.
10. Неницеску К. Общая химия. М.: Мир, 1968. 816 с.
11. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия. М: Мир, 1982. 328 с.
12. Трасс Х.Х. Классы полевотолерантности лишайников и экологический мониторинг // Проблемы экологического

- мониторинга и моделирования экосистем. Л.: Гидрометеиздат, 1985. Т. 7. С.122–137.
13. Ammonia in the UK – the Highlights. Department for environment, foods & rural affairs (DEFRA). 2002. 91p.
  14. *Houck M.* Ammoniac saltpeter and tolerance in lichens // *Environ. pollut.* 2010. Vol. 158, № 5. P. 1127–1133.
  15. Infrared characteristic group frequencies. Tables and Charts / ed. G. Socrates. London: John Wiley & Sons., 1994. 256 p.
  16. *Lang G.E., Reiniers W.A., Heier R.K.* Potential alteration of precipitation chemistry by epiphytic lichens // *Oecologia.* 1976. Vol. 25. P. 229–241.
  17. *Meysurova A.F., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M.* IR spectral analysis of the chemical composition of the lichen *Hypogymnia physodes* to assess atmospheric pollution // *J. of applied spectroscopy.* 2009. Vol. 76, Iss. 3. P. 420–426.
  18. *Meysurova A.F., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M.* IR spectroscopic study on indicator species of lichens for detection of nitrogen dioxide in atmosphere // *Book of abstracts: 11<sup>th</sup> European Meeting on Environmental Chemistry – EMEC, Portoroz, Slovenia, December 8–11.* Nova Gorica: University, 2010. P. 30.
  19. *Millbank J.W., Kershaw K.A.* Nitrogen metabolism in the lichens / ed. V. Ahmadjian, M.E Hale. N. Y.: Academic Press, 1973. P. 289–307.
  20. *Nieboer E., Richardson D.H.S., Tomassini F.D.* Mineral uptake and release by lichens: an overview // *Briologist.* 1978. Vol. 81, № 2. P. 226–246.
  21. *Smith D.C.*: Studies in the physiology of lichens. 1.1. The effects of starvation and of ammonia absorption upon the nitrogen content of *Pehigera polydactyla* // *Ann. Bot.* 1960a. Vol. 24. P. 52–62.
  22. *Smith D.C.*: Studies in the physiology of lichens. 3.3. Experiments with dissected discs of *Peltigera polydactyla* // *Ann. Bot.* 1960b. Vol. 24. P. 186–199.

## **EFFECT OF AMMONIUM NITRATE ON INDICATOR LICHENS STUDIED BY MEANS OF FTIR SPECTROSCOPY**

**A.F. Meysurova, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov**

Tver State University

Several kinds of indicator lichens undergone to interaction with ammonium nitrate ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) have been studied by means of FTIR spectroscopy. It has been established that three types of compounds – alkylnitrate ( $\text{R-O-NO}_2$ ), ammonium salts ( $\text{R-COONH}_4$ ) and amines ( $\text{R-NH}_2$ ) are formed in lichens under the influence of this substance. Their qualitative estimation and investigation of morphological changes in the lichens allow us to define the sensitivity of the studied species to  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  treatment.

**Keywords:** *FTIR-spectroscopy, indicator species, lichen, pollutant, nitrate of ammonium, ammonia, nitric acid.*

*Об авторах:*

МЕЙСУРОВА Александра Федоровна—кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники, ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», 170100, Тверь, ул. Желябова, 33, e-mail: alexandrauraz@mail.ru

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна—кандидат химических наук, заведующая межфакультетской учебно-исследовательской лабораторией спектроскопии Центра коллективного пользования уникальным оборудованием, ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», 170100, Тверь, ул. Желябова, 33, e-mail: sveta\_khizhnyak@mail.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович—доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», 170100, Тверь, ул. Желябова, 33, e-mail: Pavel.Pakhomov@tversu.ru