

УДК 551.51

Лишайниковые экзометаболиты как возможные прекурсоры вторичных органических аэрозолей

М.П. Тентюков^{✉1,2}, Б.Д. Белан¹, Д.В. Симоненков¹,
С.А. Патов³, В.И. Михайлов³, Г.В. Симонова⁴,
С.Н. Плюснин², Ю.А. Бобров^{2*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е.Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

²Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина
167001, г. Сыктывкар, пр. Октябрьский, 55

³Институт химии ФИЦ Коми НЦ Уральского отделения РАН
167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48

⁴Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3

Поступила в редакцию 19.06.2023 г.;
после доработки 1.09.2023 г.;
принята к печати 16.10.2023 г.

Лишайники не только служат биологическим индикатором загрязнения атмосферы, но и сами влияют на ее химический состав. С помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии в работе исследуется качественный состав экзометаболитов в талломах эпифитных лишайников. Сравнительный анализ фракционного состава осевшего аэрозольного вещества в водных смывах лишайников показал, что он характеризуется бимодальным типом распределения частиц. Постулируется, что появление мелкой фракции связано с формированием вторичных органических аэрозолей на поверхности эпифитных лишайников. Их прекурсорами выступают продукты фотоактивированных реакций между осевшим аэрозольным веществом и легколетучими органическими соединениями, поступающими на поверхность лишайников в результате эфлоресценции. Обсуждается механизм поступления вторичных органических аэрозолей в приземную атмосферу под воздействием радиометрического фотофореза.

Ключевые слова: аэрозоли, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$, летучие органические соединения, лишайниковые кислоты, хроматографический анализ, фенолы, экзометаболиты, эпифитные лишайники; aerosol, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$, volatile organic compound, lichen acid, chromatographic analysis, phenol, exometabolite, epiphytic lichen.

Введение

Традиционно лишайники рассматриваются в качестве биологического индикатора состояния окружающей среды, особенно загрязнения атмосферы [1–5]. Но и сами лишайники могут влиять на химический состав атмосферы. Так, летучие органические соединения (ЛОС), выделяемые лишайниками во внешнюю среду (экзометаболиты) и представляющие собой вторичные продукты метаболических реакций, обладают высокой химической активностью [6]. Попадая во внешнюю среду, экзо-

метаболиты способствуют формированию вторичных органических аэрозолей и их росту [6, 7]. При этом продукты их окисления либо конденсируются на уже существующих частицах, либо образуют новые кластеры [8–10].

Следует заметить, что биогенные ЛОС обладают большим химическим разнообразием. По примерным оценкам [11], в растительных организмах обнаружено около 200000 соединений. Среди них терпеноиды, алкалоиды и полифенолы являются наиболее представительными группами. Так, в высших растениях обнаружено около 30000 терпеноидов [12], 21000 алкалоидов [13], 8000 фенольных веществ [14].

В экзометаболитах лишайников выявлены те же ЛОС что и во вторичных метаболитах высших растений [15–18]. Однако наряду с высшими растениями, лишайниками синтезируется до тысячи вторичных метаболитов [19], обнаруживаемых только в этой группе растительных организмов [20–22].

* Михаил Пантелеймонович Тентюков (mpt@iao.ru); Борис Денисович Белан (bbd@iao.ru); Денис Валентинович Симоненков (simon@iao.ru); Сергей Александрович Патов (ser-patov@yandex.ru); Василий Игоревич Михайлов (system14@rambler.ru); Галина Владимировна Симонова (galina_simonova@inbox.ru); Сергей Николаевич Плюснин (sergius-plusnin@yandex.ru); Юрий Александрович Бобров (orthilia@yandex.ru).

Отмечается [23–25], что объемы выбросов ЛОС растительными организмами намного превышают техногенные выбросы. Данный разрыв в условиях меняющегося климата будет только возрастать [26–29]. При этом указывается [30], что в прогностических моделях, учитывающих эти события, роль фототрофных организмов, таких как лишайники, существенно недооценена.

Цель работы – исследование качественного состава лишайниковых экзометаболитов и их возможности выступать в качестве прекурсоров вторичных органических аэрозолей, а также способности эпифитных лишайников влиять на нуклеационные процессы в зимней атмосфере.

1. Материалы и методы исследования

1.1. Отбор проб лишайников

Модельная площадка, на которой выполнялся пробоотбор эпифитных лишайников (28.02.2023 г.), располагалась на территории Ботанического сада Сыктывкарского государственного университета им. Питирима Сорокина (СГУ), находящегося в 4 км к западу от Сыктывкара в пригородной зеленой зоне (61°67'63" с.ш.; 50°78'40" в.д.). В качестве модельных объектов исследовано три вида эпифитных лишайников: *Evernia mesomorpha* Nyl. (Эверния мезоморфная), *Bryoria fuscescens* (Gyeln.) Brodo et D. Hawksw (Бриория буроватая), *Bryoria capillaris* (Ach.) Brodo et D. Hawksw (Бриория волосовидная). Их латинские названия приведены по систематической сводке [31]. В качестве образцов отбирали по три экземпляра модельных лишайников, обитающих на средневозрастных хвойных деревьях.

1.2. Гранулометрический анализ и УФ-спектроскопия

Подготовка водных смывов с лишайников проводилась следующим образом. В стеклянные лабораторные стаканы помещали по одному таллому каждого вида лишайников и заливали деионизированной водой (50 мл). Далее стаканы переносили в ультразвуковую ванну Сапфир УЗВ-5,7 (рабочая частота 35 кГц, мощность генератора 150 Вт), в которой проводилась ультразвуковая обработка образцов в течение 5 мин.

Для определения размеров наночастиц в пробах использовали лазерный анализатор ZetaSizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания); диапазон измерения размеров частиц от 1 до 10000 нм. В каждой пробе проводилось шесть измерений объемного содержания частиц. По каждому измерению оптимальное время накопления данных для оценки корреляционной функции определялось автоматически программным обеспечением прибора. Объемное содержание меньшей и большей фракций частиц в образцах рассчитано интегрально по соотношению площадей под кривыми, описывающими распределение частиц по размерам. УФ-спектроскопию водных смывов лишайников прово-

дили на спектрофотометре Solar PB2201 (ЗАО «Спектроскопия, Оптика и Лазеры – Авангардные Разработки», Беларусь).

1.3. Хроматографический анализ

Качественный состав метаболитов в эпифитных лишайниках определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Образцы массой 1 г подвергались дробной экстракции. В качестве экстрагентов использовался гексан, диэтиловый эфир, ацетон. Объем экстрагентов – 10 мл, время экстракции – сутки. Экстрагирование осуществлялось при комнатной температуре. Анализ проводили на приборе Thermo finnigan LCQ fleet, колонке BDS Hypersil C18c, 2 × 150 мм с PDA-детектором. Условия разделения компонентов в экстрактах эпифитных лишайников: градиент вода – метанол 100:0 → 0:100 (50 мин) → 0:100 (10 мин), время анализа 60 мин, скорость подачи элюента 0,4 мл/мин, объем вводимой пробы 1 мкл.

1.4. Изотопный состав

Изотопные отношения легких элементов анализировались методом масс-спектрометрии с использованием изотопного масс-спектрометра DELTA V Advantage, совмещенного с элементным анализатором Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific), оснащенным окислительно-восстановительным реактором (приборы предоставлены ТомЦКП СО РАН).

2. Результаты и обсуждение

2.1. Физиологические особенности лишайников, определяющие их атмогеохимическую активность

Газообмен с атмосферой. Структурами, обеспечивающими газообмен таллома, служат псевдоцифеллы – разрывы коры, малозаметные невооруженным глазом и выглядящие как белые пятнышки неправильной формы. Также у листоватых лишайников на нижней поверхности имеются круглые углубления правильной формы – цифеллы, через которые осуществляется газообмен слоевища. У многих кустистых лишайников газообмен возможен через перфорации – трещины и разрывы в коровом слое [32].

Особенности транспирации. Лишайники относятся к пойкилогидридным организмам. В эту экологическую группу, выделенную по способу регулирования водного режима растительного организма, наряду с лишайниками входят некоторые мхи и папоротники, а также небольшое число цветковых растений [33, 34]. У лишайников как пойкилогидридных растительных организмов отсутствуют поверхностные ткани, способствующие защите от испарения. Поэтому концентрация влаги в клетках лишайников находится в равновесии с содержанием водяных паров в окружающем воздухе. Поскольку лишайники отдают и поглощают воду как физическое тело,

то и транспирация у них равна простому испарению, т.е. процесс аналогичен свободному испарению смоченного физического тела.

2.2. Эколого-биологическая и биохимическая характеристика исследованных эпифитных лишайников

Эверния мезоморфная (*Evernia mesomorpha* Nyl.). Образцы данного вида эпифитного лишайника взяты в краевой части искусственных посадок с поверхности сухой ветки 20–25-летней сосны на высоте 1,8 м. Лишайник имеет кустистый таллом с многочисленными мягкими лопастями, иногда достигающими 10 см в длину (обычно 5–7 см) и 1–4 мм в ширину, радиально расходящимися от основания, угловато-округлой формы, уплотненными в местах ветвления. Слоевище имеет зеленовато-желтую или сероватую окраску. Обычно лишайник поселяется на коре лиственных и хвойных деревьев, реже — на обработанной древесине или камнях. Больше всего их на стволах деревьев в хорошо освещенных местах [18, 35, 36]. В лишайнике определены вторичные метаболиты в виде депсидов и депсидонов β-орсинольного типа, жирных кислот, а также усниновая кислота [35].

Биохимический спектр метаболитов в *Evernia mesomorpha*. В экстрактах, полученных из талломов

лишайников, были определены усниновая кислота, диварикатовая кислота, а также фенольные соединения — предположительно производные коричной или кофейной кислот (рис. 1).

Бриория буроватая (*Bryoria fuscescens* (Gyeln.) Brodo et D. Hawksw). Образцы этого эпифитного кустистого лишайника взяты с 10-летнего подростка ели на сухой ветке на высоте 1,5 м. Лишайник имеет свисающий таллом, достигающий 5–15 (30) см в длину, состоящий из многочисленных ветвей 0,3–0,6 мм в диаметре. Окраска таллома варьируется от бледно-буроватой до темно-коричневой, почти черной. Ветви имеют матовую поверхность, в поперечном сечении — цилиндрические, прямые, ровные, несут боковые колючковидные веточки, на поверхности которых формируются белые зернисто-порошистые сорали (до 0,5 мм в диаметре) бугорчатой или головчатой формы. Размножение лишайника — исключительно вегетативное, при помощи соредиев; апотециев не образует. Бриория встречается по всей лесной зоне России, произрастает на хвойных деревьях [35].

Биохимический спектр метаболитов в *Bryoria fuscescens*. В экстрактах данного вида эпифитного лишайника были определены скваматовая и усниновая кислоты, а также сравнительно широкий ряд простых фенолов, включая производные коричных и кофейных кислот (рис. 2).

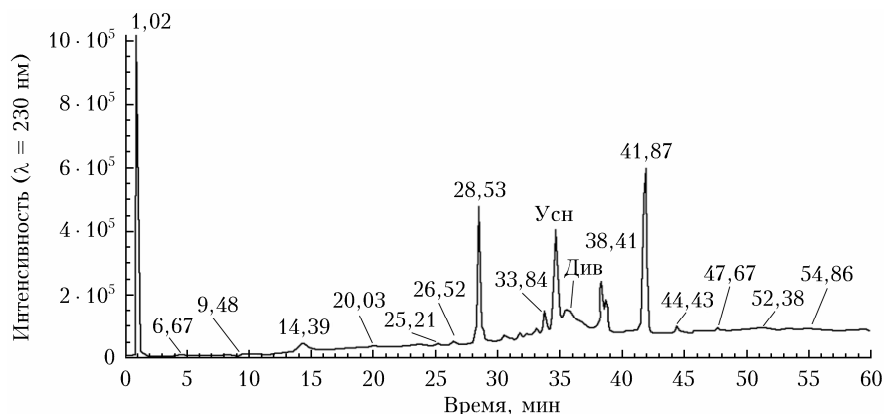


Рис. 1. Биохимический спектр метаболитов в *Evernia mesomorpha*: усн — усниновая кислота; див — диварикатовая кислота; 28,53; 38,41; 41,87 — фенольные соединения — предположительно производные коричной или кофейной кислот; остальные значения — ряд простых фенолов

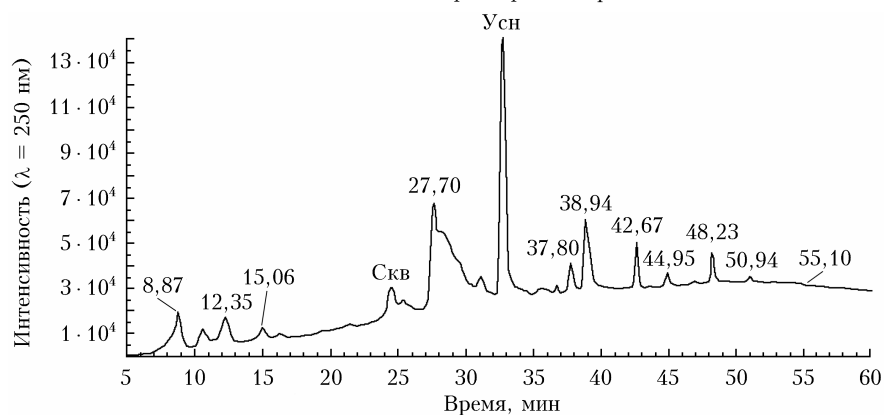


Рис. 2. Биохимический спектр в *Bryoria fuscescens*: скв — скваматовая кислота; числа — простые фенолы, включая производные коричных и кофейных кислот

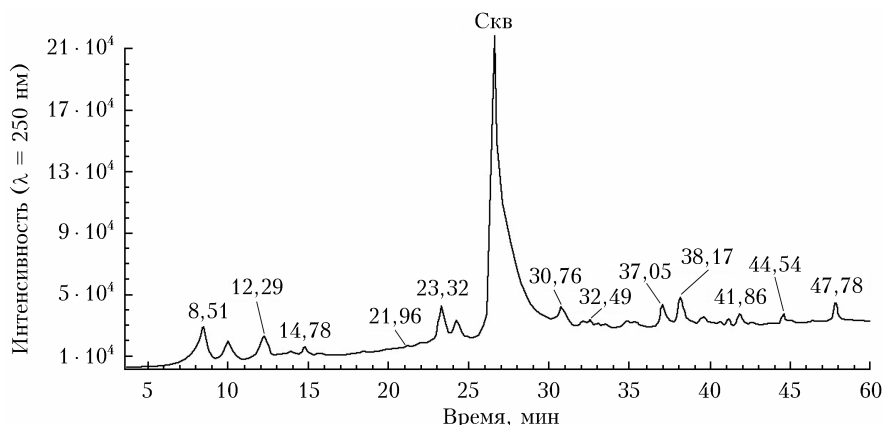


Рис. 3. Биохимический спектр метаболитов в *Bryoria capillaris*; числа – простые фенолы и производные коричневых и кофейных кислот

Бриория волосовидная (*Bryoria capillaris* (Ach.) Brodo et D. Hawksw). Пробы этого вида эпифитного лишайника взяты с сухой ветки 20–25-летней сосны, произрастающей в краевой части искусственных посадок. Лишайник имеет свисающее слоевище с ветвями длиной 10–20 см, ровными и прямыми, цилиндрическими в поперечном сечении. Поверхность таллома матовая или слегка блестящая. Окраска лишайников зеленовато-серая, беловато-сероватая, серая. В России данный вид бриории встречается в хвойно-лесной зоне. Произрастает на стволах и ветвях хвойных деревьев [37]. Таллом содержит фумарпротоцеттаровую кислоту [38].

Биохимический спектр метаболитов в *Bryoria capillaris*. В экстрактах талломов данного вида эпифитных лишайников обнаружены скаваматовая кислота, а также относительно широкий ряд простых фенолов (рис. 3).

2.3. УФ-спектроскопия водных смывов эпифитных лишайников

Сравнивая ход кривых, характеризующих изменение оптической плотности водных смывов в УФ-диапазоне для каждого модельного вида лишайников (рис. 4), можно заметить нарастание интенсивности поглощения в интервале 240–300 нм и последующее ее ослабление при переходе в более длинноволновую область. Данное обстоятельство может указывать на наличие в водных смывах лишайников фенольных соединений (флавоны, флавоноиды, фенилпропены, хиноны) [39–42].

Видно, что зона увеличения интенсивности сигнала в УФ-спектрах фенольных соединений лишайников *Bryoria fuscescens*, *Bryoria capillaris*, в отличие от *Evernia mesomorpha*, несколько смещена в коротковолновую область, тогда как для *Evernia mesomorpha* характерно существенное увеличение сигнала в интервале 280–300 нм. Это обстоятельство указывает на различия в содержании и составе фенольных соединений в водных смывах эпифитных лишайников, что может быть связано с видовой специфичностью фенольного спектра вторичных метаболитов в них.

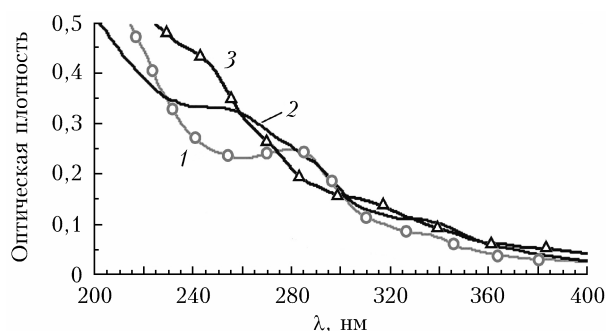


Рис. 4. УФ-спектры поглощения водных смывов эпифитных лишайников: 1 – *Evernia mesomorpha*; 2 – *Bryoria capillaris*; 3 – *Bryoria fuscescens*

В связи с этим следует заметить, что водородный показатель в водных смывах эпифитных лишайников варьируется в пределах одного порядка. Для лишайников рода *Bryoria* pH = 4,4, а для *Evernia mesomorpha* – 4,6. Между тем эти показатели существенно ниже тех, которые фиксировались для атмосферных осадков в Сыктывкаре. Так, в 2020 г. значения водородного показателя для Сыктывкара колебались в пределах pH = 5,0–7,0. При этом средневзвешенное значение данного показателя составило pH = 6,2 [43]. Поэтому нет оснований предполагать, что низкие значения pH водных смывов эпифитных лишайников есть результат осаждения и накопления кислых аэрозолей. Предполагается, что выявленные обстоятельства связаны с наличием лишайниковых кислот и фенольных веществ. Для последних характерна диссоциация в водных растворах по кислотному типу с образованием фенолят-ионов и ионов водорода [44].

2.4. Частотное распределение частиц аэрозольного вещества по размерам в водных смывах лишайников

Соотношения ультрадисперсных частиц в водных смывах эпифитных лишайников показаны на рис. 5. В каждом модельном виде лишайника устойчиво выделяются две фракции, характеризующиеся большой дисперсностью. Вид частотных графиков

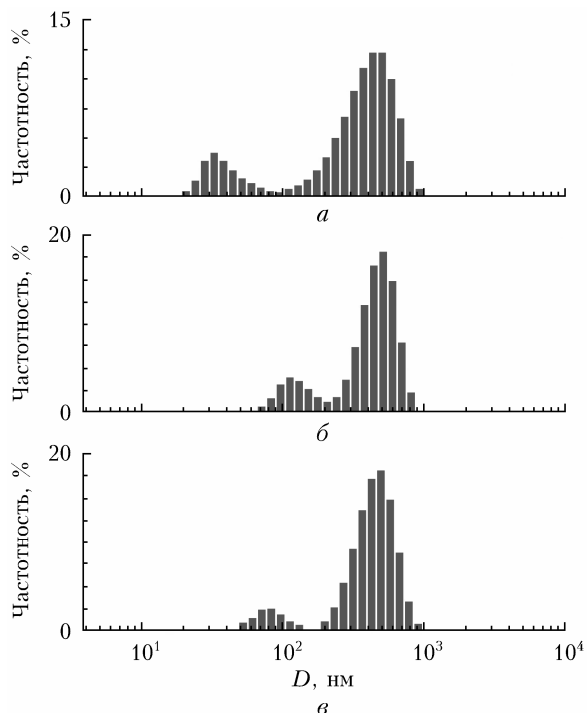


Рис. 5. Гранулометрический состав аэрозольного вещества в водных смывах эпифитных лишайников: а – *Evernia mesomorpha*; б – *Bryoria fuscescens*; в – *Bryoria capillaris*

для *Bryoria fuscescens* и *Bryoria capillaris* (рис. 5, б, в) указывает на очень близкие параметры колебаний размерных диапазонов частиц мелкой и крупной фракций. Так, минимальные и максимальные значения средних диаметров частиц для первой фракции лежат в интервале от 50...60 до 150...200 нм, а для второй – от 150...200 до 800...900 нм соответственно. При этом средние диаметры (D_{cp}) частиц мелкой и крупной фракций для обоих лишайников также лежат в широком интервале значений: 78...1190 нм для первой и 430...4320 нм – для второй. Доля крупных частиц существенно преобладает над мелкими. Так, для *Bryoria fuscescens* доля мелких частиц составляет 17%, а крупных 83, а для *Bryoria capillaris* – 8 и 92% соответственно.

Несмотря на то, что все три лишайника взяты в пределах общего местообитания, характер распределения по размерам частиц в водных смывах, полученных с *Evernia mesomorpha* (рис. 5, а), несколько иной. Так, размерный интервал мелкой фракции заметно смещен влево и составляет 20–80 нм; видно, что он шире, чем для лишайников рода *Bryoria*. То же самое можно сказать и про параметры распределения крупных частиц. Граница между фракциями проходит по отметке 80 нм, поэтому диапазон размеров составил 80–900 нм. Средний диаметр частиц в мелкой фракции – 40 нм, а в крупной – 390 нм. При этом доля мелких частиц составляет 17%, а крупных – 93%.

Таким образом, сравнивая между собой параметры распределения по размерам частиц в водных смывах лишайников, можно предположить, что они отражают не столько соотношение размеров частиц,

присущее местному аэрозольному фону, сколько видовые особенности взаимодействия эпифитных лишайников с аэрозольной средой. При этом размерные интервалы мелкой фракции частиц в лишайниках могут указывать на существующие различия в процессах их формирования. Так, мелкая фракция в *Evernia mesomorpha* характеризуется сравнительно узким размерным интервалом частиц (20–80 нм), и они целиком укладываются в моду Айткена, тогда как для лишайников рода *Bryoria* размерный интервал 78–119 нм.

Если предположить, что мелкая фракция составляет основу лишайниковых ЛОС, то в проанализированных эпифитных лишайниках выявленные различия определяются разным соотношением процессов конденсации и коагуляции. Поэтому из проанализированных модельных видов эпифитных лишайников в *Evernia mesomorpha* процессы конденсации преобладают над коагуляцией и, следовательно, более активно протекает образование аэрозольных частиц с участием фенольных соединений. Их наличие в лишайниках подтверждается результатами хроматографического анализа (см. рис. 1–3). Предполагается, что газообразные формы фенольных соединений диссипируют сквозь коровый слой гифов гриба и таллома лишайника. При этом на их поверхности возможно осаждение фенольных соединений в виде кристаллических форм разной степени устойчивости.

Известно, что на поверхности сердцевинных гифов лишайников кристаллы вторичных метаболитов обнаруживаются очень часто [32]. Гифы, образующие вегетативное тело (слоевище) лишайника, представляют собой простые или разветвленные тонкие (шириной 3–10 мкм) нити, растущие вершиной. Предполагается, что, как и в случае с хвойными растениями [45, 46], их формирование связано с таким явлением, как эффоресценция. Следует заметить, что эффоресценция как процесс образования солевых выпотов – не редкое в растительном мире явление, особенно в аридных областях. Так, известно, что листья тамарикса (*Tamarix ssp.*), произрастающего на засоленных почвах, способны выводить избыток солей на листовую поверхность [47]. Другим примером эффоресценции может служить появления солевых выцветов на поверхности травы в засушливый период на территории Высокого Вельда в Мпумаланга, ЮАР [48]. Все приведенные примеры эффоресценции касаются лишь удаления избытка солей из тканей растений. Однако применительно к образованию вторичных органических аэрозолей феномен эффоресценции до настоящего времени практически не рассматривался.

2.5. Определение отношений стабильных изотопов углерода и азота

Для сравнительной оценки биохимической активности эпифитных лишайников, произрастающих в пределах одного экотопа, были определены изотопные отношения углерода ($\delta^{13}C$) и азота ($\delta^{15}N$), которые представлены в таблице.

Содержание (%) и отношения (δ , ‰) стабильных изотопов углерода и азота в эпифитных лишайниках, произрастающих в пределах одного экотопа

Вид эпифитного лишайника	N, %	$\delta^{15}\text{N}$, ‰	C, %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
<i>Bryoria fuscescens</i>	2	-8,27	37	-26,19
<i>Bryoria capillaris</i>	2	-8,37	38	-26,26
<i>Evernia mesomorpha</i>	0,4	-2,91	37	-26,4

Примечание. Погрешность определения отношений стабильных изотопов трех последовательных измерений анализируемых образцов для $\delta^{13}\text{C}$ не превышала $\pm 0,1\%$, для $\delta^{15}\text{N}$ — $\pm 0,2\%$.

Как следует из таблицы, для *Evernia mesomorpha* характерно более высокое содержание тяжелого изотопа азота, которое почти в три раза превышает таковые для двух эпифитных лишайников рода *Bryoria*. При этом значения по углероду практически одинаковы. Последнее обусловлено тем, что углерод поступает в лишайники из атмосферного CO_2 . В то же время источники атмосферного азота достаточно разнообразны: сельскохозяйственное производство, сжигание ископаемого топлива и биомассы, включая лесные и степные пожары, промышленная деятельность, автотранспорт.

Отсутствие значительных локальных источников выбросов азота в пределах территории произрастания проанализированных эпифитных лишайников не дает оснований считать, что выявленные различия в изотопной сигнатуре азота эпифитных лишайников — результат их ответной реакции на разные источники атмосферного азота.

Известно также, что в химических реакциях при однонаправленных процессах легкие изотопы всегда более активны, чем тяжелые. Это находит свое отражение в различиях концентраций легких и тяжелых изотопов в продуктах реакций. В нашем случае обеднение *Evernia mesomorpha* легким изотопом азота может служить свидетельством того, что продукты метаболических реакций данного лишайника, в отличие от лишайников рода *Bryoria*, относительно легко рассеиваются в окружающей среде. Кроме того, столь существенная разница в содержании азота и его изотопов в *Evernia mesomorpha* может свидетельствовать о его более высокой биохимической активности по сравнению с лишайниками рода *Bryoria*.

Сопоставляя наши результаты с ранее известными [49], можно предположить, что утяжеление изотопного соотношения азота в *Evernia mesomorpha* является видоспецифичным признаком и связано с фракционированием, при котором легколетучие фракции вторичных метаболитов, предположительно фенольные соединения, обогащены легким стабильным изотопом ^{14}N . Следовательно, высокие значения содержания ^{15}N в *Evernia mesomorpha* по сравнению с лишайниками рода *Bryoria* могут свидетельствовать об активной диссипации легкого изотопа азота в составе лишайниковых выбросов ЛОС в полог леса.

2.6. Перенос лишайниковых метаболитов в атмосфере под действием ночного радиометрического фотофореза

Ранее [50] в ходе мониторинга суточной динамики мелкодисперсного аэрозоля были выявлены ночной максимум и хорошо выраженное подобие в суточном ходе концентрации диоксида азота. Предполагается, что обнаруженные ночные пики в суточном ходе счетной концентрации аэрозолей связаны с выбросами ЛОС, в которых определенную роль играют и выбросы лишайниковых экзометаболитов, а их проявление в атмосфере обусловлено действием сил радиометрической природы.

После захода солнца подстилающая поверхность, постепенно остывая в вечернее и ночное время, начинает излучать длинноволновую радиацию (собственное тепло). Поэтому в поле уходящего от подстилающей поверхности ИК-излучения может происходить положительный радиометрический фотофорез и связанные с ним субвертикальные движения лишайниковых выбросов ЛОС, направленные против силы тяжести (фотофоретическая левитация [51]). Чтобы отличить его от «солнечного» и «теплого» радиометрического фотофореза [52, 53], мы предлагаем называть вечерний и ночной перенос ЛОС в поле уходящего с поверхности ИК-излучения «ночным» фотофорезом. Предполагается, что «ночной» радиометрический фотофорез может являться существенным сезонным фактором вертикального переноса ЛОС в поле ИК-излучения, формирующегося над подстилающей поверхностью после захода солнца. Этому во многом способствует то, что ЛОС характеризуются высоким давлением насыщенных паров и большими значениями постоянной Генри [54], и можно ожидать, что испаряемая лишайниками влага будет содержать заметные концентрации лишайниковых вторичных метаболитов. В итоге, попав в атмосферу в составе транспирационной влаги, лишайниковые экзометаболиты могут выступать предшественниками образующихся новых аэрозольных частиц.

2.7. Выбросы лишайниковых ЛОС и осенний всплеск нуклеационной активности

Наряду с наблюдениями за суточной изменчивостью счетной концентрации микродисперсного аэрозоля в 1999 г. были также проанализированы измерения частиц нуклеационного диапазона на TOR-станции и обсерватории «Фоновая» с марта 2010 по февраль 2014 г. В результате выявлено увеличение числа нуклеационных всплесков на обсерватории «Фоновая». Каких-либо догадок о природе наблюдаемого осеннего максимума в фоновых бореальных лесах Евразии в известной литературе [5, 9, 10, 17, 20, 23, 29, 30, 33] найти не удалось. Было высказано предположение о связи увеличения числа нуклеационных всплесков с активизацией физиологических процессов при переходе растений к зимнему покою, когда фотосинтез прекращается, а падение листвы сопровождается активизацией

выбросов биогенных ЛОС [55]. В свете новых данных о роли лишайниковых экзометаболитов в генерации аэрозольных частиц можно сказать следующее. Объемы выбросов лишайниковых ЛОС в весенне-летний период перекрываются вегетативной активностью листопадных деревьев, что существенно маскирует действие лишайников как источников вторичных органических аэрозолей. Тем не менее после осеннего листопада вклад лишайниковых метаболитов в выбросы ЛОС становится заметным настолько, что он может сопровождаться всплеском нуклеарной активности. При этом во время зимнего покоя растений их вклад уже может быть сопоставим с объемами ЛОС, генерируемыми хвойными растениями. Однако данное предположение нуждается в проверке.

Заключение

Результаты сравнительных гранулометрических и биохимических исследований трех модельных видов эпифитных лишайников *Evernia mesomorpha* Nyl. (Эверния мезоморфная), *Bryoria fuscescens* (Gyeln.) Brodo et D. Hawksw (Бриория буроватая) и *Bryoria capillaris* (Ach.) Brodo et D. Hawksw (Бриория волосовидная), взятых в пределах общего экотопа, показали, что фракционный состав ультрадисперсных частиц в водных смывах этих лишайников характеризуется бимодальным типом распределения. Предполагается, что появление мелкой фракции связано с продуктами фотоактивированных реакций взаимодействия между осевшим аэрозольным веществом и лишайниковыми экзометаболитами, выступающими изнутри лишайников на их поверхность в результате эфлюоресценции.

Показано, что качественный состав лишайниковых метаболитов, определенных с помощью ВЭЖХ-МС, представлен лишайниковыми кислотами и фенолами. Сопоставление результатов хроматографического анализа с данными определения изотопных отношений азота и углерода в модельных эпифитных лишайниках выявило относительно высокую видоспецифичную биогеохимическую активность *Evernia mesomorpha*, что проявилось в утяжелении изотопного состава азота. При этом, судя по изотопной сигнатуре азота, потеря его легких изотопов существенно выше у *Evernia mesomorpha*, чем у лишайников рода *Bryoria*, произрастающих в пределах общего экотопа. Можно предположить, что фенольные фракции вторичных метаболитов, как наиболее летучие относительно лишайниковых кислот, обогащены ^{14}N .

Регистрируемые в ночные часы всплески счетной концентрации частиц связаны с выбросами легколетучих лишайниковых метаболитов, а их субвертикальный перенос реализуется в поле уходящего с подстилающей поверхности ИК-излучения под воздействием положительного фотофореза («ночной» фотофорез). Постулируется, что «ночной» фотофорез может быть основным механизмом поступления лишайниковых ЛОС в полог лесного

древостоя. Предполагается, что увеличение числа нуклеационных всплесков осенью связано с выбросами лишайниковых ЛОС, сигнал о действии которых в весенне-летний период перекрывается вегетативной активностью листопадных деревьев, но может становится заметным в период зимнего покоя растений.

Благодарности. Авторы выражают свою признательность Михаилу Юрьевичу Аршинову за конструктивные замечания, которые существенно повысили научную значимость статьи.

Финансирование. Исследование проводилось в рамках государственного задания ИОА СО РАН. УФ-спектроскопия водных смывов эпифитных лишайников и их биохимический анализ выполнены в ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Приборы для проведения изотопного анализа предоставлены центром коллективного пользования ТомЦКП СО РАН.

Список литературы

1. Гориков В.В. Использование эпифитных лишайников для индикации атмосферного загрязнения (Методические рекомендации). Апатиты: Кол. науч. центр, 1991. 46 с.
2. Опекунова М.Г. Биоиндикация загрязнений. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2016. 300 с.
3. Saniewski M., Wietrzyk-Pelka P., Zalewska T., Węgrzyn M.H. Current radioactive fallout contamination along a trans-European gradient assessed using terricolous lichens // *Chemosphere*. 2022. V. 304. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135281.
4. Бязров Л.Г. Лишайники в экологическом мониторинге. М.: Научный мир, 2002. 336 с.
5. Conti M.E., Cecchetti G., Biological monitoring: Lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review // *Environ. Pollut.* 2001. V. 114, N 3. P. 471–492. DOI: 10.1016/S0269-7491(00)00224-4.
6. Glasius M., Goldstein A.H. Recent discoveries and future challenges in atmospheric organic chemistry // *Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 50. P. 2754–2764. DOI: 10.1021/acs.est.5b05105.
7. Peñuelas J., Staudt M. BVOCs and global change // *Trends Plant Sci.* 2010. V. 15. P. 133–144. DOI: 10.1016/j.tplants.2009.12.005.
8. Kulmala M. How particles nucleate and grow // *Science*. 2003. V. 302. P. 1000–1001. DOI: 10.1126/science.1090848.
9. Kulmala M., Vehkamäki H., Petäjä T., Dal Maso M., Lauri A., Kerminen V.-M., Birmili W., McMurry P.H. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A review of observations // *J. Aerosol Sci.* 2004. V. 35, N 2. P. 143–176. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2003.10.003.
10. Petäjä T., Tabakova K., Manninen A., Ezhova E., O'Connor E., Moiseev D., Sinclair V.A., Backman J., Levula J., Luoma K., Virkkula A., Paramonov M., Rätty M., Äijälä M., Heikkinen L., Ehn M., Sipilä M., Yli-Juuti T., Virtanen A., Ritsche M., Hickmon N., Puhlik G., Rosenfeld D., Worsnop D.R., Bäck J., Kulmala M., Kerminen K.-M. Influence of biogenic emissions from boreal forests on aerosol – cloud interactions // *Nat. Geosci.* 2022. V. 15. P. 42–47. DOI: 10.1038/s41561-021-00876-0.

11. Dixon R., Strack D. Phytochemistry meets genome analysis, and beyond // *Phytochemistry*. 2003. V. 62. P. 815–816. DOI: 10.1016/S0031-9422(02)00712-4.
12. Lämke J.S., Unsicker S.B. Phytochemical variation in treetops: Causes and consequences for tree-insect herbivore interactions // *Oecologia*. 2018. V. 187. P. 377–388. DOI: 10.1007/s00442-018-4087-5.
13. Wink M. Introduction: Biochemistry, physiology, and ecological functions of secondary metabolites // *Ann. Plant Rev.* 2010. V. 40. P. 1–19.
14. Munne-Bosch S. Phenolic Acids: Composition, Applications and Health Benefits. New York: Nova Science Publishers, 2012. 243 p.
15. Edtbauer A., Pfannerstill E.Y., Florentino A.P.P., Barbosa C.G.G., Rodriguez-Caballero E., Zamoni N., Alves R.P., Wolff S., Tsokankunku A., Aptroot A., Sá M.D., de Araújo A.C., Sörgel M., de Oliveira S.M., Weber B., Williams J. Cryptogamic organisms are a substantial source and sink for volatile organic compounds in the Amazon region // *Commun. Earth Environ.* 2021. 2 (art. 258). DOI: 10.1038/s43247-021-00328-y.
16. Hanson D.T., Swanson S., Graham L.E., Sharkey T.D. Evolutionary significance of isoprene emission from mosses // *Am. J. Bot.* 1999. V. 86. P. 634–639. DOI: 10.2307/2656571.
17. Kesselmeier J. Exchange of short-chain oxygenated volatile organic compounds (VOCs) between plants and the atmosphere: A compilation of field and laboratory studies // *J. Atmos. Chem.* 2001. V. 39. P. 219–233. DOI: 10.1023/A:1010632302076.
18. Храпченкова О.М. Лишайники *Hypogymnia physodes*, *Evernia prunastri*, *Cladonia arbuscula* и *Xanthoria parietina* как источники веществ с антибактериальной активностью // *Разнообразие растительного мира*. 2017. № 1 (9).
19. Piznaik M., Bačkor M. Lichens affect boreal forest ecology and plant metabolism // *S. Afr. J. Bot.* 2019. V. 124. P. 530–539. DOI: 10.1016/j.sajb.2019.06.025.
20. Yousuf S., Choudhary M.I., Atta-ur-Rahman. Lichens: Chemistry and biological activities // *Stud. Nat. Prod. Chem.* 2014. V. 43. P. 223–259. DOI: 10.1016/B978-0-444-63430-6.00007-2.
21. Atlas of Images of Thin Layer Chromatograms of Lichen Substances. 2015. URL: https://www.researchgate.net/publication/282766279_Atlas_of_Images_of_Thin_Layer_Chromatograms_of_Lichen_Substances (last access: 29.11.2022).
22. Calla-Quispe E., Fuentes-Rivera H.L., Ramirez P., Martel C., Ibañez A.J. Mass spectrometry: A rosetta stone to learn how fungi interact and talk // *Life-Basel*. 2020. V. 10, N 22. DOI: 10.3390/life10060089.
23. Lindroth R. Atmospheric change, plant secondary metabolites and ecological interactions / G. Iason, M. Dicke, S. Hartley (eds.) // *The Ecology of Plant Secondary Metabolites: From Genes to Global Processes*. Cambridge: Cambridge University Press, 2012. Ecological Reviews, P. 120–153. DOI: 10.1017/SBO9780511675751.008.
24. Sindelarova K., Granier C., Bouarar I., Guenther A., Tilmes S., Stavrakou T., Müller J.F., Kuhn U., Stefani P., Knorr W. Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years // *Atmos. Chem. Phys.* 2014. V. 14, N 17. P. 9317–9341. DOI: 10.5194/acp-14-9317-2014.
25. Holopainen J.K., Kivimäenpää M., Nizkorodov S.A. Plant-derived secondary organic material in the air and ecosystems // *Trends Plant Sci.* 2017. V. 22, N 9. P. 744–753. DOI: 10.1016/j.tplants.2017.07.004.
26. Chen W.H., Guenther A.B., Wang X.M., Chen Y.H., Gu D.S., Chang M., Zhou S.Z., Wu L.L., Zhang Y.Q. Regional to global biogenic isoprene emission responses to changes in vegetation from 2000 to 2015 // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2018. V. 123, N 7. P. 3757–3771.
27. Holopainen J.K., Virjamo V., Ghimire R.P., Blände J.D., Julkunen-Tiitto R., Kivimäenpää M. Climate change effects on secondary compounds of forest trees in the Northern Hemisphere // *Front. Plant Sci.* 2018. V. 9 (art. 1445), 10. DOI: 10.3389/fpls.2018.01445.
28. Kramshoj M., Vedel-Petersen I., Schollert M., Rinnan A., Nyman J., Ro-Poulsen H., Rinnan R. Large increases in Arctic biogenic volatile emissions are a direct effect of warming // *Nat. Geosci.* 2016. V. 9, N 5. P. 349–352. DOI: 10.1038/ngeo2692.
29. Yli-Juuti T., Mielonen T., Heikkinen L., Arola A., Ehn M., Isokääntä S., Keskinen H.-M., Kulmala M., Laakso A., Lipponen A., Luoma K., Mikkonen S., Nieminen T., Paasonen P., Petäjä T., Romakkaniemi S., Tonttila J., Kokkola H., Virtanen A. Significance of the organic aerosol driven climate feedback in the boreal area // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. P. 5637. DOI: 10.1038/s41467-021-25850-7.
30. Ryde I., Davie-Martin C.L., Li T., Naursgaard M.P., Rinnan R. Volatile organic compound emissions from subarctic mosses and lichens // *Atmos. Environ.* 2022. V. 290. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2022.119357.
31. Nordin A., Moberg R., Tønsberg T., Vitikainen O., Dalsätt E., Myrdal M., Snitting D., Ekman S. Santesson's Checklist of Fennoscandian lichen-forming and lichenicolous Fungi. URL: <http://130.238.83.220/santesson/home.php>. Evolutionsmussiet (last access: 19.05.2023).
32. Жизнь растений: в 6 т. / Водоросли. Лишайники / под ред. проф. М.М. Голлербаха. М.: Просвещение, 1977. Т. 3. 487 с.
33. Флора лишайников России: Биология, экология, разнообразие, распространение и методы изучения лишайников / отв. ред. М.П. Андреев, Д.Е. Гимельбрант. М.; СПб.: Товарищество науч. изд. КМК, 2014. 392 с.
34. Горьшина Т.К. Экология растений: учеб. пособие. М.: Высшая школа, 1979. 368 с.
35. Определитель лишайников России / отв. ред. Н.С. Голубкова. СПб.: Наука, 1996. Вып. 6. Алекториевые, пармелиевые, стереокаулоновые. 203 с. <https://reallib.org/reader?file=545722&pg=4> (дата обращения: 19.08.2023).
36. Харнухаева Т.М. Сравнительное описание апотециев видов *Evernia mesomorpha* и *Evernia esorediosa* // Бюллетень Ботанического сада-института ДВО РАН. 2018. Вып. 19. С. 65–68. DOI: 10.17581/bbgi1908.
37. Андреев М.П., Ахти Т., Гагарина Л.В., Гимельбрант Д.Е. Флора лишайников России: Семейство Parmeliaceae. М.; СПб.: Товарищество науч. изд. КМК, 2022. С. 54–56.
38. Белый П.Н. Лишайники еловых лесов Беларуси. Минск: Беларуская навука, 2016. 230 с.
39. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. М.: Мир, 1977. 240 с.
40. Запрометов М.Н. Фенольные соединения: Распространение, метаболизм и функции в растениях. РАН, Ин-т физиологии растений им. К.А. Тимирязева. М.: Наука, 1993. 271 с.
41. Giertych M.J., Karolewski P., de Temmerman L.O. Foliage age and pollution alter content of phenolic compounds and chemical elements in *Pinus nigra* needles // *Water, Air, Soil Pollut.* 1999. V. 110. P. 363–377. DOI: 10.1023/A:1005009214988.

42. Ahajji A., Diouf P.N., Aloui F., Elbakali I., Perrin D., Merlin A., George B. Influence of heat treatment on antioxidant properties and colour stability of beech and spruce wood and their extractives // Wood Sci. Technol. 2009. V. 43, N 1. P. 69–83. DOI: 10.1007/s00226-008-0208-3.
43. Государственный доклад «О состоянии окружающей среды Республики Коми в 2020 году»: гос. доклад / Минприроды Республики Коми [и др.]; под общ. ред. ГБУ РК «ТФИ РК». Сыктывкар: Минприроды Республики Коми, 2021. 165 с. URL: https://mpr.rkomi.ru/uploads/documents/gosdoklad_2020_elektron_naua_versiya_v2_2021-06-22_08-45-11.pdf. (дата обращения: 2.12.2022).
44. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. М.: Дрофа, 2004. 544 с.
45. Тентюков М.П., Михайлов В.И., Тимушев Д.А., Белан Б.Д., Симоненков Д.В. Гранулометрический состав осевшего аэрозольного вещества и соотношение фенольных соединений в хвое разного возраста // Оптика атмосфер. и океана. 2021. Т. 34, № 2. С. 122–128; Tentyukov M.P., Mikhailov V.I., Timushev D.A., Belan B.D., Simonenkov D.V. Granulometric composition of settled aerosol material and ratio of phenolic compounds in different-age needles // Atmos. Ocean. Opt. 2021. V. 34, N 3. P. 222–228.
46. Тентюков М.П., Белан Б.Д., Симоненков Д.В., Михайлов В.И. Формирование вторичных органических аэрозолей на поверхности хвои и их поступление в полог зимнего леса под воздействием радиометрического фотофореза // Оптика атмосфер. и океана. 2022. Т. 35, № 5. С. 916–923; Tentyukov M.P., Belan B.D., Simonenkov D.V., Mikhailov V.I. Generation of secondary organic aerosols on needle surfaces and their entry into the winter forest canopy under radiometric photophoresis // Atmos. Ocean. Opt. 2022. V. 35, N 5. P. 490–496.
47. Imada S., Acharya K., Yamanaka N. Short-term and diurnal patterns of salt secretion by *Tamarix ramosissima* and their relationships with climatic factors // J. Arid Environ. 2012. V. 83, N 8. P. 62–68. DOI: 10.1016/j.jaridenv.2012.03.006.
48. Singer A., Kirsten W.F.A., Buhmann C. A proposed fog deposition mechanism for the formation of salt efflorescences in the Mpumalanga highveld, Republic of South Africa // Water, Air, Soil Pollut. 1999. V. 109, N 1–4. P. 313–325.
49. Wieder K.R., Vile M.A., Vittf D.H., Scott K.D., Xu B., Quinn J.C., Albright C.M. Can plant or lichen natural abundance 15N ratios indicate the influence of oil sands N emissions on bogs? // J. Hydrology: Regional Studies. 2022. V. 101030. DOI: 10.1016/j.ejrh.2022.101030.
50. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д. Суточный ход концентрации микродисперсной фракции аэрозоля // Оптика атмосфер. и океана. 2000. Т. 13, № 11. С. 983–990.
51. Береснев С.А., Ковалев Ф.Д., Кочнева Л.Б., Рунков В.А., Суетин П.Е., Черемисин А.А. О возможности фотофоретической левитации частиц в стратосфере // Оптика атмосфер. и океана. 2003. Т. 16, № 1. С. 52–57.
52. Береснев С.А., Кочнева Л.Б., Суетин П.Е., Захаров В.И., Грибанов К.Г. Фотофорез атмосферных аэрозолей в поле теплового излучения Земли // Оптика атмосфер. и океана. 2003. Т. 16, № 5–6. С. 470–477.
53. Береснев С.А., Кочнева Л.Б., Захаров В.И., Грибанов К.Г. Фотофорез сажевых аэрозолей в поле теплового излучения Земли // Оптика атмосфер. и океана. 2011. Т. 24, № 7. С. 597–600.
54. Kaddes A., Fauconnier M.-L., Sassi K., Nasraoui B., Jijakli M.-H. Endophytic fungal volatile compounds as solution for sustainable agriculture // Molecules. 2019. V. 24, N 6. DOI: 10.3390/molecules24061065.
55. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Илев Г.А., Козлов А.В., Козлов А.С., Малышкин С.Б., Симоненков Д.В., Антохин П.Н. Нуклеационные всплески в атмосфере бореальной зоны Западной Сибири. Часть I. Классификация и повторяемость // Оптика атмосфер. и океана. 2014. Т. 27, № 9. С. 766–774.

M.P. Tentyukov, B.D. Belan, D.V. Simonenkov, S.A. Patov, V.I. Mikhailov, G.V. Simonova, S.N. Plyusnin, Yu.A. Bobrov. **Lichen exometabolites as possible precursors of secondary organic aerosols.**

Lichens are not only a bioindicator of air pollution; they also affect the chemical composition of the air. The qualitative composition of exometabolites in thalli of epiphytic lichens is studied using high-performance liquid chromatography. The comparative analysis of the fractional composition of deposited aerosol matter in water washouts of lichens shows it to be characterized by a bimodal particle distribution. It is postulated that the appearance of the fine fraction is associated with the generation of secondary organic aerosols on the surface of epiphytic lichens. Their precursors are the products of photoactivated reactions between deposited aerosol matter and highly volatile organic compounds which arrive on the lichen surface as a result of efflorescence. The mechanism of entry of secondary organic aerosols into the surface air layer under the radiometric photophoresis effect is discussed.