

УДК 537.87; 543.42

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ТГц ГАЗОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА СОСТАВА «ЗАПАХОВ» ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР

В. Л. Вакс¹, Е. Г. Домрачева¹, С. И. Приползин¹, М. Б. Черняева¹, В. А. Анфертьев¹,
А. А. Гаврилова², Е. В. Дабахова²

¹ Институт физики микроструктур РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-105

² ФГБОУ ВО Нижегородская ГСХА, 603107, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 97

Статья поступила в редакцию 26 ноября 2018 г.

Аннотация. Рассмотрены основные принципы терагерцовой спектроскопии высокого разрешения на нестационарных эффектах (свободно затухающей поляризации, реализующийся при двух режимах работы – фазовой манипуляции воздействующего на газ излучения и быстрого свипирования по частоте) и варианты спектрометров (широкодиапазонный спектрометр, детектор определенных газов-маркеров для регистрации конкретных газов, двухканальный спектрометр с двумя независимыми источниками излучения (118-178 ГГц, 330-390 ГГц) и одним детектором) для анализа состава многокомпонентных газовых смесей. Рассмотрена возможность применения терагерцовой спектроскопии высокого разрешения в сельскохозяйственных приложениях, таких как анализ состава запаха зерна с целью разработки методов контроля качества и диагностики степени грибковых поражений зерновых культур. Представлены результаты применения методов терагерцовой спектроскопии высокого разрешения для исследования состава «запахов» зерна.

Ключевые слова: терагерцовая спектроскопия высокого разрешения, фазовая манипуляция, быстрое свипирование по частоте, многокомпонентная газовая смесь, зерновые культуры.

Abstract. The basic principles of terahertz high resolution spectroscopy on nonstationary effects (free damping polarization being realized in two modes – phase switching of radiation influenced on gas and fast frequency sweeping) and types of

spectrometers (a wideband spectrometer, a marker detector for registering certain gases, a two-channel spectrometer with two independent radiation sources (118-178 GHz, 330-390 GHz) and one detector) for analysis of multicomponent gas mixtures are considered. The possibility of using terahertz high resolution spectroscopy in agricultural applications such as analysis of grain odors for developing the methods of quality control and diagnostics of grain mycosis degree is considered. The results of application of terahertz high resolution spectroscopy methods for investigations of grain odors content are presented.

Key words: high resolution terahertz spectroscopy, phase switching, fast frequency sweeping, multicomponent gas mixture, grain cultures.

1. Введение

Выращивание зерновых культур сопряжено с рядом проблем, выявление и решение которых является актуальной задачей для агропромышленных предприятий. Выращивание злаковых культур тесно связано с решением задач исследования состава почв, их улучшения путем внесения удобрений, исследования состава и качества используемых удобрений, и посадочного материала, выявления зараженности зерновых различными заболеваниями, включая грибковые, исследования качества зерна, идущего в переработку в пищевую промышленность или для производства кормов. Все эти этапы влияют на качество и объемы производимого зерна.

Одной из актуальных для развития агропромышленного производства задач является улучшение состава почв, используемых для выращивания сельскохозяйственной продукции. Повышение эффективности органических, минеральных удобрений и мелиорантов требует детального изучения свойств почвы (содержание подвижных элементов питания, кислотность и щелочность, влагоемкость, плотность, скважность, микробиологическая активность почвы и др.), а также состава самих удобрений. Использование некачественных удобрений, например, органических - недозревшего компоста - приводит к подавлению прорастания семян, угнетению корневой системы, подавлению

роста растений, микробиологическому загрязнению, уменьшению концентрации кислорода в почве и снижению окислительно-восстановительного потенциала (ОВП). Значения ОВП ниже 200 мВ соответствуют резковосстановительным условиям, в которых протекают процессы преобразования и возникают восстановленные формы соединений железа и марганца, образуются сульфиты и нитриты. Накопление последних токсически действует на большинство культурных растений.

Для исследования состава почвы и удобрений начали использоваться спектроскопические методы в дополнение к химическим и биологическим. Например, анализ характеристик коммерческих органических удобрений в провинции Цзянсу (Jiangsu), Китай проводился с помощью спектроскопических методов ближнего ИК диапазона, что дает дополнительную информацию о возможных элементах, присутствующих в исследуемой почве, по наличию в спектре линий поглощения, связанных с колебаниями определенных связей (в представленной работе это 1,420 нм, соответствующая колебаниям связей O–H и алифатическим C–H, и 1,950 нм, соответствующая колебаниям связей N–H в амиде и O–H). [1]

Другим важным направлением в области растениеводства и пищевой промышленности является выявление грибковых поражений зерновых культур и борьба с ними. Это обусловлено токсичностью ряда метаболитов, производимых грибами (выявлено свыше 350 грибковых веществ, производящих свыше 300 вторичных метаболитов, из них порядка 30 являются токсичными), и необходимостью предотвращения дальнейшего распространения заболевания на больших площадях при посеве зараженного зерна. Для выявления грибковых поражений используются микроскопические исследования сухого и пророщенного зерна, применение красителей.

Широкое применение в диагностике степени зараженности зерна в настоящее время находят физические методы. Разработана методика на основе хроматографии для количественного определения микотоксина [2], выделенного из зерна. Ограничения в применении газовой хроматографии

связаны с недостаточными летучестью или стабильностью анализируемого вещества. К недостаткам относится необходимость сложной пробоподготовки (предварительное концентрирование и/или уменьшение объема анализируемой пробы), осуществление полного цикла газохроматографического разделения за несколько минут, затрудняющее проведение on-line измерений или непрерывного мониторинга, быстрое старение хроматографических колонок, относящихся к дорогостоящим элементам прибора.

Разработаны приборы на основе метода масс-спектрометрии (МС) для скринингового анализа растительных и грибковых метаболитов в зерновых культурах. Точность определения компонентов смеси составляет порядка 3 ppm (частей на миллион) [3]. При хорошей чувствительности, точность в определении содержания компонент составляет от нескольких % до десятых долей %. Кроме того, при сложных составах смесей идентификация газов сильно затруднена, так как одному и тому же отношению массы к заряду могут соответствовать несколько ионов или фрагментов молекул. Для повышения селективности анализа МС обычно комбинируется с другими методиками.

Широко применяются для выявления зараженности злаков грибковыми заболеваниями методы Фурье-спектроскопии ИК диапазона [4,5], в том числе совмещенные с фотоакустической спектроскопией, диффузионно-отражательной спектроскопией [4]. ИК Фурье спектрометры (Bruker, AVB Analytical) позволяют быстро получать протяженные картины спектров. Но есть ряд ограничений (невысокая чувствительность, зависимость разрешающей способности от величины разности хода). Сложность ИК спектров органических соединений, наличие полос поглощения, их перекрытие осложняет выявление полного набора веществ.

Для анализа состава многокомпонентных газовых смесей растительного происхождения («запахи» зерна) требуется спектроскопическая аппаратура прямого обнаружения микропримесей в газовой смеси с характеристиками: чувствительность на уровне единиц ppb (частей на миллиард), высокая разрешающая способность, ограниченная лишь эффектом Доплера,

стабильность частоты источника излучения не хуже $10^{-8} \div 10^{-10}$ от несущей, высокое быстродействие и простота в эксплуатации для работы в реальных условиях. Этим требованиям удовлетворяет метод спектроскопии высокого разрешения на нестационарных эффектах - свободно затухающей поляризации и быстрого прохождения по частоте, обеспечивающий наилучшую, близкую к теоретическому пределу чувствительность и разрешение, ограниченное эффектом Доплера. Также такие приборы имеют малое время измерения порядка $1 \div 2$ с, что позволяет проводить анализ в режиме реального времени.

Целью данной работы является представление возможностей спектроскопии высокого разрешения ТГц частотного диапазона для анализа состава многокомпонентных газовых смесей зерновых культур.

2. Методы ТГц спектроскопии и исследование состава «запахов» зерновых культур

Методы ТГц спектроскопии высокого разрешения разработаны на основе нестационарных эффектов. Спектрометры работают на эффекте переходного поглощения, которое появляется, когда излучение входит в резонанс с двухуровневой системой за время более короткое по сравнению с временами релаксационных процессов, и переходного излучения, когда излучение выходит из резонанса за время более короткое по сравнению с временами релаксации. При этом получаем чередование процессов возникновения и распада макроскопической поляризации. Детектируется и анализируется сигнал свободно затухающей поляризации, содержащий информацию о времени релаксации и концентрации молекул. При расчете концентрации учитывается, что коэффициент поглощения в максимуме линии пропорционален концентрации вещества в смеси и обратно пропорционален полуширине линии поглощения, зависящей от давления. Сравниваются значения полученного в эксперименте коэффициента поглощения в максимуме линии исследуемого вещества, находящегося в смеси, с коэффициентом поглощения в максимуме, полученным для чистого вещества (при парциальном давлении равном

рабочему давлению, что обеспечивает такое же уширение за счет давления), рассчитанным по интенсивности линии поглощения из описания каталога [6,7].

В ИФМ РАН разработаны ТГц нестационарные газовые спектрометры высокого разрешения [8, 9], реализованные в режиме фазовой манипуляции воздействующего на исследуемую многокомпонентную смесь излучения. Другим подходом является режим быстрого свипирования. Через ячейку с исследуемым газом пропускают частотно-модулированное излучение и измеряют его на выходе ячейки. Критерий быстрого свипирования: длительность свипирования по частоте через линию поглощения должна быть много меньше, чем длительность сигнала свободно-затухающей поляризации. При этом можно аппроксимировать амплитуду излучения, прошедшего через газ, биениями между сигналом распада свободно затухающей поляризации и входным излучением.

В представленной работе методы ТГц газовой нестационарной спектроскопии использовались при исследовании «запахов» зерна - семян новых уникальных сортов: яровой пшеницы «Ситара» и озимой пшеницы «Немчиновская-17». «Ситара», выведенная ТатНИИСХ (ФИЦ КазНЦ РАН), это высококачественный сорт яровой мягкой пшеницы, имеющий слабую восприимчивость к мучнистой росе пшеницы (узко специализированный гриб *Blumeria graminis*), практически устойчива к местной популяции твердой головни [10]. «Немчиновская-17», выведенная в Московском НИИСХ «Немчиновка», отличается высокой урожайностью, морозоустойчивостью и устойчивостью к полеганию, обладает комплексной устойчивостью к болезням (бурой ржавчине, мучнистой росе, твердой головне, септориозу, фузариозу) [11].

Исследования состава «запахов» зерна проводились с использованием спектрометра диапазона 118-178 ГГц. Длина кварцевой ячейки – 1 м. Чувствительность спектрометра составляет порядка 5×10^{-10} см⁻¹. Точность измерения интенсивности линии поглощения (без предварительной калибровки) меньше 5%. Точность установки частоты составляет 10^{-9} от

несущей. Спектрометры позволяют проводить измерения в режиме реального времени. Зерно (цельное или размолотое) помещалось в колбу, колба присоединялась через натекатель к измерительной газовой ячейке. Откачка ячейки до рабочего давления осуществлялась с использованием откачной станции «Pfeiffer Hi-Cube Eco 80». Для обезвоживания образца зерна некоторое время осуществлялась вакуумная сушка с подогревом образца. По разработанной методике проведения измерений считается, что для исключения влияния паров воды на детектирование следовых концентраций компонент смеси, давление в ячейке должно составлять $1 \times 10^{-3} \div 5 \times 10^{-3}$ мбар. После этого нагрев колбы, содержащей образец зерна, продолжается.

На рис. 1 приведена запись спектра формамида (NH_2CHO) на частотах 122,388 ГГц ($\nu=1$), 122,402 ГГц ($\nu=0$) [6, 7], зафиксированного при нагреве, когда образец зерна начинает темнеть, в «запахе» образца пшеницы сорта «Ситара». Наличие формамида может быть следствием поражения зерна некротрофными паразитами. В процессе коэволюции они выработали систему защиты от токсических веществ, продуцируемых при отмирании зараженных растительных клеток, при этом одним из продуктов трансформации токсичных соединений является формамид.

Запись участка спектра в «запахе» образца семян озимой пшеницы сорта «Немчиновская-17» приведена на рис. 2. В спектре «запахов» семян выявлена серия линий гликольальдегида (HCOCH_2OH) на частотах 129120,22 МГц, 129236,9926 МГц, 129902,6566 МГц, 129990,995 МГц и муравьиной кислоты (HCOOH) на центральной частоте 129671,75 МГц [6].

Появление гликольальдегида, видимо, характерно для многокомпонентной газовой смеси, появляющейся при термообработке растений или саморазогревании зерна в процессе хранения. Так появление гликольальдегида было зафиксировано при пиролизе целлюлозы [12], которая является одним из основных компонентов клеточных стенок растений. Появление муравьиной кислоты в «запахе» образца пшеницы при термообработке требует дополнительных исследований.

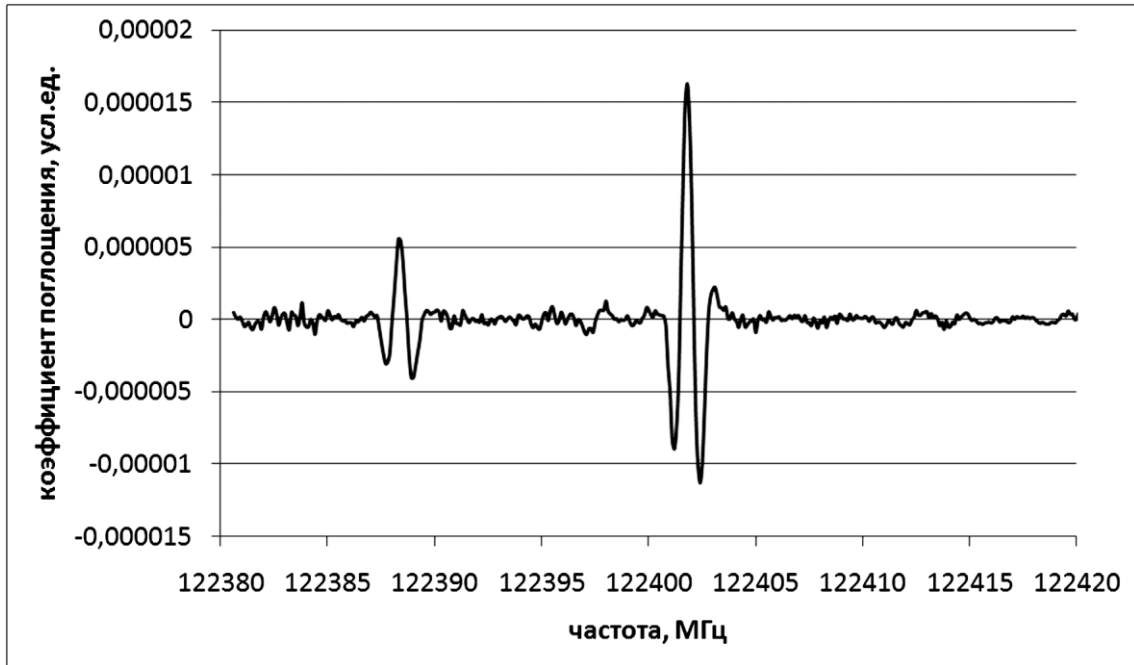


Рис. 1. Запись линии формамида (NH_2CHO) на частотах 122,388 ГГц ($\nu_{12}=1$) и 122,402 ГГц ($\nu=0$) [6,7] в «запахе» образца 1 семян яровой пшеницы сорта «Ситара».

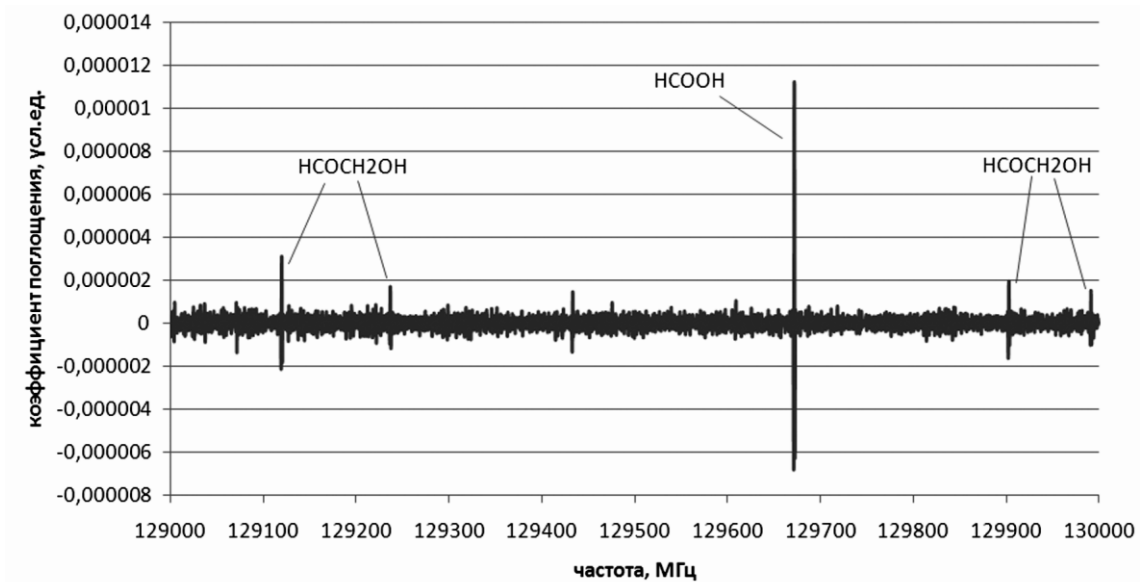


Рис. 2. Запись участка спектра в «запахе» образца 1 семян озимой пшеницы сорта «Немчиновская-17».

3. Заключение

Приборы на основе ТГц спектроскопии высокого разрешения и предлагаемая методика исследования компонентного состава зерна на основе спектроскопического анализа «запахов» зерна различных злаковых культур для диагностики их состояния и выявления грибковых заболеваний, являются

перспективными для применения в сельскохозяйственных приложениях и соответствуют мировому уровню.. Потенциальными потребителями представленных приборов могут быть крупные фермерские хозяйства, предприятия по производству кормов, предприятия пищевой промышленности, связанные с переработкой и хранением зерна, учреждения, осуществляющие контроль пищевых и перерабатывающих предприятий.

Работа выполнена в рамках выполнения госзадания по теме 0035-2014-0206, и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-42-520050 р_а, грант №17-00-00184 КОМФИ).

Литература

1. Wang C, Huang C, Qian J, Xiao J, Li H, et al. (2014) Rapid and Accurate Evaluation of the Quality of Commercial Organic Fertilizers Using Near Infrared Spectroscopy. PLoS ONE 9(2): e88279. doi: [10.1371/journal.pone.0088279](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0088279)
2. Грушко Г. В. Программа комплексных исследований распространения фузариоза колоса озимой пшеницы и контаминации фузариотоксинами продуктов переработки зерна в Краснодарском крае / Г. В. Грушко, С. Н. Линченко - *Фундаментальные исследования.* – 2005. – № 8 – С. 54-56.
3. Tamura M. A Method for Simultaneous Determination of 20 Fusarium Toxins in Cereals by High-Resolution Liquid Chromatography-Orbitrap Mass Spectrometry with a Pentafluorophenyl Column / M. Tamura, N. Mochizuki, Y. Nagatomi, K. Harayama, A. Toriba, K. Hayakawa. – *Toxins*, 2015 – V. 7 – p. 1664-1682.
4. Greene R. V. Detection of fungal contamination in corn: potential of FTIR-PAS and –DRS / R. V. Greene, Sh. H. Gordon, M. A. Jackson, G. A. Bennett, J. F. McClelland, Roger W. Jones - *J. Agric. Food Chem.*, 1992 – V.40,N 7 - pp 1144–1149.
5. Wicklow D. T. Detection and removal of single mycotoxin contaminated maize grains following harvest / D. T. Wicklow, T. C. Pearson - 9th International Working Conference on Stored Product Protection. *Microorganisms, Mycotoxins*,

- and Other Biological Contaminants. 15 -18 October 2006, Campinas, São Paulo, Brazil - p.109-119.
6. Pickett H. M. Submillimeter, Millimeter, and Microwave Spectral Line Catalog. JPL Molecular Spectroscopy// H. M. Pickett, E. A. Cohen, B. J. Drouin, J. C. Pearson - California Institute of Technology. <http://spec.jpl.nasa.gov/ftp/pub/catalog/catform.html>, 2003
 7. C. P. Endres, S. Schlemmer, P. Schilke, J. Stutzki, and H. S. P. Müller, The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS, in the Virtual Atomic and Molecular Data Centre, VAMDC // *J. Mol. Spectrosc.* 327, 95–104 (2016)
 8. V. L. Vaks, E. G. Domracheva, S. I. Pripolzin, E. A. Sobakinskaya, M. B. Chernyaeva, V. A. Anfert'ev, A. V. Semenova, and Yu. S. Shatrova. Methods and Instruments of High-Resolution Transient THz Spectroscopy for Diagnostics of Socially Important Diseases // *Physics of Wave Phenomena*, 2014, Vol. 22, No. 3, pp. 177–184
 9. V. Vaks, E.Domracheva, E.Sobakinskaya, M.Chernyaeva. High precise terahertz spectroscopy for noninvasive medicine diagnostics // *Photonics & Lasers in Medicine*, 2014. Volume 3, Issue 4, Pages 373–380, ISSN (Online) 2193-0643, ISSN (Print) 2193-0635, DOI: [10.1515/plm-2014-0026](https://doi.org/10.1515/plm-2014-0026), September 2014
 10. Василова Н.З., Багавиева Э. З., Асхадуллин Д. Ф., Тазутдинова М. Р., Хусаинова И. И., Гайфуллина Г.Р. Разнообразие сортов яровой мягкой пшеницы Татарского НИИСХ// *Материалы IV Международная конференция «Генофонд и селекция растений» Новосибирск, 4–6 апреля 2018 г., с.66-70* <http://conf.bionet.nsc.ru/gpb2018/wp-content/uploads/sites/18/2017/11/Sbornik-fin.pdf>
 11. Петров Л.К. Оценка адаптации сортов озимой пшеницы в условиях светло- серых лесных почв Нижегородской области // *Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии*, 2017 №1(37) с.51-55 DOI 10.18286/1816-4501-2017-1-51-55

12. Cole, Daniel Paul, "High resolution mass spectrometry for molecular characterization of pyrolysis products and kinetics" (2015). *Graduate Theses and Dissertations*. 14342. <http://lib.dr.iastate.edu/etd/14342>

Для цитирования:

В. Л. Вакс, Е. Г. Домрачева, С. И. Приползин, М. Б. Черняева, В. А. Анфертьев, А. А. Гаврилова, Е. В. Дабахова. Применение методов ТГц газовой спектроскопии высокого разрешения для анализа состава «запахов» зерновых культур. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2018. № 12. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/dec18/3/text.pdf>
DOI 10.30898/1684-1719.2018.12.3