

УДК 632.7.05

ФОРМИРОВАНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НАСЕКОМЫМИ В МЕЖЗЕРНОВОМ ВОЗДУХЕ

© 2019 г. Г. А. Закладной

Всероссийский научно-исследовательский институт зерна
и продуктов его переработки
– филиал Федерального научного центра пищевых систем
им. В. М. Горбатова РАН
Дмитровское шоссе, 11, Москва, 127434 Россия
e-mail: vlaza@list.ru

Поступила в редакцию 24.08.2018 г.

После доработки 26.01.2019 г.

Принята к публикации 26.01.2019 г.

Экспериментальными исследованиями показано, что в межзерновом воздухе запасов пшеницы, зараженных вредными насекомыми, существенно увеличивается концентрация углекислого газа, который содержит в своем составе значительно меньше тяжелого изотопа углерода ^{13}C , чем углекислый газ атмосферного воздуха.

Ключевые слова: насекомые, зерно, углекислый газ, изотопы углерода.

DOI: 10.1134/S0367144519010040

В системе защиты зерна от вредных насекомых ключевым этапом является обнаружение их в зерновой массе, что требует выполнения трудоемкой и длительной операции в соответствии с ГОСТом 13586.6-93, включающей отбор проб зерна, его просеивание, выделение и идентификацию насекомых. В попытке усовершенствования этой процедуры Закладной и Марков (2017) разработали систему дистанционного мониторинга состояния хранящегося зерна, недостатком которой оказалась способность контролировать только верхний слой зерновой массы на глубину до 1 м.

Известно, что насекомые, как и другие живые организмы, в процессе дыхания выделяют углекислый газ. В работе Гинтул и Задонского (1989) показано, что насекомые выделяют и другие газообразные соединения, в том числе вредные для человека. В данной публикации описана выполненная автором работа по поиску летучих компонентов жизнедеятельности насекомых с целью возможного использования их для выявления зараженности зерна насекомыми.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

К 100 г зерна пшеницы влажностью 15 % подсаживали по 100 жуков рисового долгоносика *Sitophilus oryzae* L., амбарного долгоносика *Sitophilus granarius* L., зернового

точильщика *Rhizopertha dominica* (F.), булавоусого хрущака *Tribolium castaneum* (Hbst.) или суринамского мукоеда *Oryzaephilus surinamensis* (L.) в 5 повторностях и содержали при температуре (30 ± 2) °C в течение 30 суток.

Подготовленные пробы зерна помещали в термостатируемый при 70 °C барботер – стеклянную трубку диаметром 4 см и высотой 26 см с пористым дном. Снизу барботер продували гелием марки «вч», который затем проходил через адсорбционную трубку (3 × 1 см), заполненную 1 см³ полимерного адсорбента ХАД-4 с зернением 80–100 меш. (Предварительно адсорбент экстракционно очищали ацетоном при 6-часовом кипячении в аппарате Сокслета с последующей 12-часовой продувкой в стеклянной трубке 2 × 0.8 см потоком гелия при 200 °C). После 2-часовой продувки пробы зерна гелием адсорбент промывали чистым ацетоном со скоростью 0.2 мл/мин. Для анализа брали 1 мл элюата.

Хроматомасс-спектральный анализ выполняли на квадрупольном хроматомасс-спектрометре ИНКОС-50 фирмы Финниган (США) при следующих условиях. Хроматографическую кварцевую колонку диаметром 0.25 мм и длиной 30 м с химически связанной неподвижной фазой ДВ-5 термостатировали при 35 °C. Скорость газа-носителя гелия составляла 1.0 мл/мин. Температура испарителя пробы объемом 1.0 мкл 270 °C. Пробу вводили микрошприцем Гамильтон в режиме «сплитлесс» (без деления потока) в течение 0.8 мин. Затем автоматически устанавливали соотношение сброс : расход через колонку равное 50 : 1.

Через 3 минуты изотермического режима термостата колонки (при отключенном филаменте масс-спектрометра) последний переключали автоматически на режим подъема температуры со скоростью 5 °C/мин, который прекращался по достижении 240 °C, после чего восстанавливали исходные условия ввода пробы. При этом температуры переходной линии от хроматографа к масс-спектрометру и источника ионов равны 250 °C и 175 °C соответственно. Ионизирующий потенциал равен 70 эВ.

Идентификацию хроматомасс-спектрограммных пиков проводили с помощью библиотеки данных Национального бюро стандартов США на 40 000 соединений, хранящейся в памяти прибора.

Газохроматографический анализ элюата из адсорбционной трубки проводили на газовом хроматографе Вариан 3700 с пламенно-ионизационным детектором.

Хроматографическую капиллярную колонку из плавленого кварца диаметром 0.8 мм и длиной 12 м монтировали на стандартном испарителе хроматографа с помощью вкладыша-переходника. Это позволяло прямо вводить пробу без предварительного испарения и деления потока гамилтоновским микрошприцем (так называемый «холодный ввод»).

Режим работы термостата колонки был аналогичен режиму термостата хроматомасс-спектрометра. Расходы газа-носителя гелия, поддувочного гелия, подаваемого непосредственно в пламенно-ионизационный детектор, водорода и воздуха устанавливали равными соответственно 6.0, 14.0, 20.0 и 200 мл/мин.

Запись получаемой хроматограммы производили с помощью интегратора 4290 фирмы Вариан (США). Идентификацию хроматографических пиков выполняли по индексам удерживания Ковача, установленным для каждого из компонентов по растворам стандартных соединений в сочетании с масс-спектральными данными. Количествен-

ную обработку результатов анализа проводили стандартным методом сравнения площадей пиков каждого определяемого компонента стандартной смеси с площадями пиков соответствующих компонентов на хроматограмме исследуемой пробы. Относительная ошибка при этом не превышала $\pm 8.5\%$.

При исследовании простых летучих веществ, в частности углекислого газа, в стеклянные сосуды емкостью 0.75 л помещали 0.5 кг зерна пшеницы средней сухости, подсаживали к нему на 5 суток по самке и самцу *S. oryzae*, *S. granarius* и *Rh. dominica* в 5 повторностях и содержали при температуре $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$ до завершения развития насекомого от яйца до имаго. Пробы зерна с *T. castaneum* и *O. surinamensis* готовили по методике, описанной в начале этого раздела. После этого определяли газовый состав воздуха.

Углекислый газ определяли с помощью прибора «Газохром 3101». С помощью масс-спектрометров МИ-1201 и Вариан CN7 (ФРГ) исследовали изотопный состав углерода – величину $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$, выраженную в промилле. Величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ характеризует относительную распространенность изотопов углерода, выраженную в виде отношения редкого изотопа углерода с массой 13 к распространенному изотопу с массой 12 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$). Величину $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ рассчитывали по ГОСТу Р 53586-2009.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты определения 10 наиболее стабильно выделявшихся сложных летучих компонентов в зерне пшеницы контрольным и зараженным насекомыми. Эти данные позволяют сделать вывод, что только этилбензальдегид можно связать с присутствием в зерне *S. granarius* и *Rh. dominica*.

Помимо приведенных в табл. 1 соединений иногда обнаруживали в контрольном и зараженном насекомыми зерне следующие летучие компоненты: 4-метил-4-пентен-2-он; 4-гидрокси-3-пропил-2-гексанон; гептанол-1; пентанол-3; октанон-3; октанон-2; 4-октен-3-он; октан-1-ол; нонанол; 2,4-диметил-2-пентанол; 3,4-диэтил-1,1-бифенил; 4-метокси-оксим (z)-бензальдегида; 2,3-пентадион; 1-2,4-димер-1-4-этилфетилфенил-этанол; 3-фенилбунил-этанон-2; 2-пропанон; гептанон-2; 2-пентанон; пентанол-2; 4-метил-2-пентанон; 2-метил-1-бутанол; 5-метил-2-гексанон; бутанол-1; 3-пентанон; 2,6,6-триметил-1,3-циклогексацион-1-карбоксальдегид; 2,6-диметил-4-пентанон.

Полученные результаты не выявили ни одного сложного компонента, который можно было бы считать ключевым для комплекса основных видов насекомых, повреждающих зерно при хранении.

В табл. 2 приведены результаты исследований простого летучего компонента – углекислого газа. Можно заметить, что присутствие в зерне насекомых увеличивает содержание углекислого газа в межзерновом воздухе и во всех вариантах опытных проб содержание тяжелого изотопа углерода в углекислом газе межзернового воздуха существенно меньше содержания его в воздухе.

Уменьшение содержания тяжелого изотопа углерода в углекислом газе, выделяемом насекомыми, может быть объяснено следующим обстоятельством.

Растения при фотосинтезе избирательно используют для ассимиляции веществ молекулы углекислого газа воздуха, содержащие легкий изотоп углерода, поэтому углеродистые соединения растений всегда содержат меньше тяжелого изотопа, чем воздух

Таблица 1. Содержание сложных летучих компонентов в газовой среде зерна пшеницы, зараженного насекомыми разных видов, мкг/кг

Соединение	Контроль	<i>Sitophilus oryzae</i>	<i>S. granarius</i>	<i>Rhizopertha dominica</i>	<i>Tribolium castaneum</i>	<i>Oryzaephilus surinamensis</i>
Этиленбензальдегид	0-1	0	25-26	17-44	0-6	0-7
3-метилбутаналь	1-29	33-37	2-12	0-8	1-22	0-1
3-метилбутанол	3-12	12-13	4-9	1-3	3-4	1-2
2,4-диметилпентаналь	7-35	33-42	6-13	6-17	12-20	4-5
2-пропилфуран	3-8	9-29	5-7	7-18	12-18	2-8
Гексаналь	10-23	11-22	15-26	9-17	19-25	15-21
Гексанол-1	2-12	1-39	4-5	4-5	18	10-11
Пентанол-1	1-6	3-4	2	2-5	6-7	3-5
7-октен-4-ол	0-5	0	0	0-1	1-31	0
2-гидрокси-2-метилэтиловый эфир пропионовой кислоты	0-60	27-204	0	0-72	0	38-195

Таблица 2. Содержание углекислого газа и $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ в межзерновом воздухе

Объект анализа	CO_2 , %	^{13}C , ‰
Атмосферный воздух	0.06	–6 ... –7
Воздух над зерном без насекомых	0.09	–6.7
Воздух над зерном, зараженным <i>Sitophilus oryzae</i> (L.)	1.09	–
Воздух над зерном, зараженным <i>S. granarius</i> (L.)	1.28	–22.5
Воздух над зерном, зараженным <i>Rhyssopertha dominica</i> (F.)	0.29	–22.7
Воздух над зерном, зараженным <i>Tribolium castaneum</i> (Hbst.)	0.71	–
Воздух над зерном, зараженным <i>Oryzaephilus surinamensis</i> (L.)	1.57	–23.7

(Талибова, Колеснов, 2011). Насекомые для своего питания используют вещества зерна, где содержится мало тяжелого изотопа углерода. Поэтому углекислый газ, который они выделяют в результате метаболизма с использованием веществ зерна, также содержит тяжелого изотопа меньше, чем его обычная концентрация в атмосферном воздухе. Данное обстоятельство позволяет распознавать неблагоприятные процессы, происходящие в хранящемся зерне, не только по количественному уровню углекислого газа, но и по его качественному (изотопному) составу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Закладной Г. А., Марков Ю. Ф. 2017. Цифровая система дистанционного мониторинга состояния хранящегося зерна. В кн.: Актуальные вопросы развития устойчивых, потребитель-ориентированных технологий пищевой и перерабатывающей промышленности АПК. 20-я Международная научно-практическая конференция, посвященная памяти Василия Матвеевича Горбатова 7–8 декабря 2017 г. Москва: ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В. М. Горбатова» РАН, с. 125–127.
- Гинтул Н. В., Задонский В. В. 1989. Исследование газовыделений насекомых при массовом разведении. В кн.: Сборник тезисов докладов Второй всесоюзной конференции по промышленному разведению насекомых, Москва, 26–28 декабря 1989 г. М.: МГУ, с. 12–13.
- Талибова А., Колеснов А. 2011. Оценка качества и безопасности пищевой продукции методом изотопной масс-спектрометрии. Аналитика 1: 45–48.

FORMATION OF GAS MEDIUM BY INSECTS IN GRAIN AIR

G. A. Zakladnoy

Key words: insects, grain, carbon dioxide, carbon isotopes.

SUMMARY

Experimental research shows that insect pests in wheat grain significantly increase the concentration of carbon dioxide in air, which contains considerably less of the heavy isotope of carbon ^{13}C than carbon dioxide in the atmospheric air.