

**ТЕРАГЕРЦОВАЯ ГАЗОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ
ДЛЯ АНАЛИЗА СОСТАВА ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
ЗЕРНА ЗЛАКОВ (ОВСА, ЯЧМЕНЯ)**

**В. Л. Вакс¹, Е. Г. Домрачева¹, С. И. Приползин¹, М. Б. Черняева^{1*},
В. А. Анфертьев¹, А. А. Гаврилова², Е. В. Дабахова²**

УДК 543.42:582.542.1

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

² Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия,
603107, Нижний Новгород, просп. Гагарина, 97, Россия; e-mail: masha@ipmras.ru

(Поступила 4 апреля 2019)

Рассмотрены основные принципы терагерцовой спектроскопии высокого разрешения на эффекте свободно затухающей поляризации и спектрометр, в котором этот эффект реализуется в режиме фазовой манипуляции воздействующего на газ излучения. Представленный подход отличается высокими селективностью и чувствительностью, быстротой проведения анализа, безопасностью. Рассмотрена возможность применения терагерцовой спектроскопии высокого разрешения в сельскохозяйственных приложениях, таких как компонентный анализ состава зерна при его терморазложении на основе анализа состава запаха зерна. Проведены измерения субтерагерцовых спектров образцов овса и ячменя при их термическом разложении и идентифицированы линии поглощения ряда органических соединений.

Ключевые слова: терагерцовый частотный диапазон, спектроскопия высокого разрешения, фазовая манипуляция воздействующего на газ излучения, многокомпонентная газовая смесь, запах зерна, термическое разложение.

We considered the fundamental principles of terahertz high resolution spectroscopy, based on the effect of free damping polarization, and the spectrometer in which this effect is realized in the regime of phase switching of radiation influencing gas. This approach is characterized by high selectivity and sensitivity, quickness of analysis, and safety. We analyzed the possibility of the use of terahertz high resolution spectroscopy in such agricultural applications as the component analysis of grain at its thermal decomposition. Measurements of the subterahertz spectra of samples of oats and barley at their thermal decomposition were carried out, and the absorption lines of various organic substances were identified.

Keywords: terahertz frequency range, high resolution spectroscopy, phase switching of radiation influencing on gas, multicomponent gas mixture, thermal decomposition.

Введение. Для обеспечения продовольственной безопасности и наращивания экспортного потенциала агропромышленный комплекс России в последние годы увеличивает объемы производства зерна. Важнейшая задача в таких условиях — сокращение потерь произведенной продукции на всех этапах технологической цепочки, в том числе при хранении. По оценке экспертов ежегодные потери зерна в индустриально развитых странах составляют ~10 %, в развивающихся странах до 50 % [1]. Причина потерь зерна — нарушения технологии его послеуборочной доработки и хранения, пораже-

**TERAHERTZ HIGH RESOLUTION GAS SPECTROSCOPY FOR THE ANALYSIS OF THE
COMPOSITION OF PRODUCTS OF THERMAL DECOMPOSITION OF CEREALS GRAIN
(OAT, BARLEY)**

V. L. Vaks¹, E. G. Domracheva¹, S. I. Pripolzin¹, M. B. Chernyaeva^{1*}, V. A. Anfertev¹, A. A. Gavrilova², E. V. Dabakhova² (¹ Institute of Physics of Microstructures of the Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, 603950, GSP-105, Russia; ² Nizhny Novgorod State Agricultural Academy, 97 Gagarina Prosp., Nizhny Novgorod, 603107, Russia; e-mail: masha@ipmras.ru)

ние вредителями и болезнями. Одним из наиболее опасных факторов, способствующих потере и значительному снижению качества зерна в процессе хранения, является заражение плесневыми грибами (родов *Fusarium*, *Penicillium cyclopium*, *Aspergillus*, *Streptomyces* и др.), что связано с резким ухудшением экологического состояния (загрязнением почвы, воздуха этими организмами) и отсутствием действенной борьбы с этим явлением. Актуальность борьбы с грибковыми заболеваниями обусловлена токсичностью ряда метаболитов, производимых грибами (выявлено >350 грибковых веществ, производящих >300 вторичных метаболитов, из них ~30 токсичные). Токсины обладают общетоксическим, иммунодепрессивным, мутагенным, канцерогенным и психотропным действием [2]. Особенность плесневых грибов — значительная скорость их распространения: очаги поражения зерновой массы при благоприятных условиях за относительно короткий период могут стать большими зонами испорченного зерна. Поэтому необходима разработка эффективных методов контроля качества зерна при его хранении, позволяющих диагностировать его поражение на начальных стадиях развития.

Для исследования качества зерна используют микробиологические, биохимические и физические методы. Наиболее распространены микробиологические методы (ГОСТ 10444.15-94), но они требуют затрат времени для подготовки и проведения анализа. К тому же для определения только одного рода микроорганизмов необходима приготовленная для этого питательная среда, что заметно увеличивает сроки проведения анализа зерна на патогенную микрофлору. В результате сроки полного микробиологического анализа зерна могут увеличиваться до недели и больше.

Существуют методики определения микотоксинов методом твердофазного иммуноферментного анализа на планшетах с помощью тест-систем, позволяющих определять набор токсинов. Иммуноаналитические системы (наборы для твердофазного иммуноферментного анализа) используются для скрининга. Погрешность метода ~30 %. При этом ложноотрицательные результаты отсутствуют, а ложноположительные могут иметь место [3].

Разработана методика на основе хроматографии для количественного определения микотоксина, выделенного из зерна [4]. Ограничения в применении газовой хроматографии связаны с плохой летучестью или стабильностью анализируемого вещества. К недостаткам относятся 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 для скринингового анализа растительных и грибковых метаболитов в зерновых культурах. Точность определения компонентов смеси ~3 ppm [5]. 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 метод масс-спектрометрии обычно комбинируется с другими, в частности с газовой хроматографией.

Метод газовой хроматографии часто комбинируется с методом твердофазной микроэкстракции. Комбинация этих методов использована в [6] при исследовании состава летучих соединений в ячмене и пшенице разных сортов с выявлением различия в содержании альдегидов, кетонов, спиртов и фуранов между сортами. В [7] представлены результаты использования одновременно методов твердофазной микроэкстракции и газовой хроматографии с времяпролетной масс-спектрометрией для обнаружения летучих органических соединений зерновых культур, выращенных в естественных условиях и инфицированных микроорганизмами. При этом в зерне появляются трихотеценовые микотоксины, т. е. вторичные метаболиты, производимые в основном микроскопическими плесневыми грибами рода *Fusarium* и др. При зараженности грибковыми инфекциями летучие органические соединения появляются не только в результате метаболизма зерна, но и благодаря метаболической активности грибов на поверхности зерна. Различить происхождение метаболитов крайне сложно. С одной стороны, жирные кислоты являются источником многих летучих соединений, преимущественно альдегидов, которые могут далее распадаться (энзимным путем) до соответствующих спиртов или окисляться до кислот; с другой — свободные кислоты могут быть результатом грибковой липазной активности. С грибковой деятельностью может быть также связано образование метиловых кетонов. Некоторые вещества, очевидно, имеют грибковое происхождение: присутствие 1-гексанола связано с такими грибковыми поражениями, как *Aspergillus clavatus* и *Stachybotrys*, триметилбензол является летучим метаболитом грибкового возбудителя рода *Fusarium*.

Экспресс-методом контроля качества зерна является рентгенографический метод [8], ранее применявшийся в контрольно-семенной службе РФ при оценке качества семенного материала при выращивании, уборке, сушке и определении режимов получения семян с минимальным уровнем скрытой травмированности.

В Воронежском государственном университете инженерных технологий разработан способ установления степени поражения зерна пшеницы головней, предусматривающий использование статического детекторного устройства типа “электронный нос”. Матрица детекторного устройства сформирована из семи пьезосенсоров с базовой частотой колебаний 10—15 МГц. “Электронный нос” позволяет более точно определить состояние зерна, содержащего вещества, ядовитые для человека и животных, в виде спор головневых грибов, и имеющего неприятный запах триметиламина [9].

Спектроскопические методы разных диапазонов имеют преимущества как при исследовании состава зерна, так и при выявлении метаболитов грибковых культур. Широко применяются для выявления зараженности злаков грибковыми заболеваниями методы Фурье-спектроскопии ИК диапазона [10, 11], в том числе совмещенные с фотоакустической спектроскопией, диффузионно-отражательной спектроскопией [10]. ИК-Фурье-спектрометры (Bruker, ABB Analytical) позволяют быстро получать протяженные картины спектров. С помощью метода ИК-Фурье-спектроскопии в ближнем и среднем ИК диапазонах можно выявить влияние предварительной подготовки образцов зерна на состав соединений, доступных для анализа. Установлено, что при ферментировании всех образцов зерен ржи происходят гидролиз макромолекул углеводов (прежде всего крахмала) и превращение этих соединений в углеводы с меньшей молекулярной массой, а экструдирование, варка и обжаривание ржи приводят к денатурации растительного белка, при этом углеводная часть остается в целом неизменной [12]. С помощью ИК-Фурье-спектроскопии проведен анализ состава зерна гибридов кукурузы, где идентифицирован ряд биогенных органических молекул (спирты, амины, эфиры, алканы, карбоновые кислоты, алкены, альдегиды, кетоны), а также выявлены различия в их содержании между гибридами [13]. Однако метод ИК-Фурье-спектроскопии имеет ряд ограничений — невысокую чувствительность, низкую разрешающую способность, сложность ИК спектров органических соединений, наличие полос поглощения, их перекрытие затрудняет выявление полного набора веществ.

Для экспресс-диагностики состояния зерновой массы может быть с успехом применен метод терагерцовой (ТГц) спектроскопии, разработанный в ИФМ РАН (г. Нижний Новгород), который отличается высокой селективностью и чувствительностью, быстротой проведения анализа, безопасностью по сравнению с рентгенографическим методом [14].

Для анализа состава многокомпонентных газовых смесей биологического происхождения, где ряд веществ представлен в следовых концентрациях, требуется спектроскопическая аппаратура прямого обнаружения микропримесей в газовой смеси с чувствительностью на уровне единиц ppb, высокой разрешающей способностью, стабильностью частоты источника излучения не хуже 10^{-8} — 10^{-10} от несущей, высоким быстродействием и простотой в эксплуатации для работы в реальных условиях. Метод спектроскопии высокого разрешения на нестационарных эффектах (свободно затухающей поляризации и быстрого прохождения по частоте), обеспечивающий близкую к теоретическому пределу чувствительность и разрешение, ограниченное эффектом Доплера, удовлетворяет этим требованиям. Такие приборы имеют малое время измерения ~ 1 — 2 с, что позволяет проводить анализ в режиме реального времени.

Цель настоящей работы — исследование возможности применения спектроскопии высокого разрешения ТГц диапазона для анализа состава “запахов” зерновых культур при термическом разложении.

Эксперимент. Для исследования “запахов” зерна использован разработанный в ИФМ РАН нестационарный газовый спектрометр диапазона 118—178 ГГц. Блок-схема спектрометра с фазовой манипуляцией воздействующего на газ излучения с источником на основе лампы обратной волны (ЛОВ) приведена на рис. 1. Периодическое переключение (со сдвигом π) фазы излучения, резонансно взаимодействующего со средой, приводит к процессам нестационарного излучения и поглощения, периодическому созданию и распаду наведенной макроскопической поляризации. При линейном взаимодействии излучения с газом процессы нестационарного излучения и поглощения различимы, поскольку процесс выключения излучения можно рассматривать как процесс включения, равный по модулю и противоположный по фазе. Когда фаза когерентного спонтанного излучения противоположна фазе возбуждающего излучения, сигнал временного поглощения можно рассматривать как когерентное спонтанное излучение, которое вычитается из излучения, прошедшего через ячейку поглощения. Сигнал фазовой манипуляции может быть представлен в виде суперпозиции двух сигналов:

ровки) $<5\%$. Точность установки частоты 10^{-9} от несущей. Спектрометр позволяет 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 зерна применялась вакуумная сушка с подогревом образца. По разработанной методике считается, что для исключения влияния паров воды на детектирование следовых концентраций компонентов смеси давление в ячейке должно составлять $1 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ мбар. После этого нагрев колбы, содержащей образец зерна, продолжался поэтапно до максимальной температуры $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждение. В зерне злаковых культур до 2/3 массы составляет крахмал (320—560 г/кг), содержится $\sim 10\%$ сырого протеина (основной аминокислотой является лизин), мало кальция, низкое содержание сырого жира, относительно высокое количество фосфора, витаминов группы В (особенно тиамина) и витамина Е. В среднем в зерне злаковых содержится $\sim 6\%$ клетчатки, в отдельных видах зерна — от 2.2 % в кукурузе до 10 % в овсе.

В спектрах “запахов” при термическом разложении зерна зарегистрирован ряд органических соединений: в образце ячменя “Бином” — CH_3CHO , $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$, HNO_3 , в образце овса “Архан” — CH_3CHO , 1,3-пропандиол, 1,2-пропандиол, HCOCH_2OH , HCOOH , H_2CO , $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{c-C}_6\text{H}_5\text{CN}$, HOONO_2 , HNCO , $\text{AA-n-C}_4\text{H}_9\text{CN}$. На рис. 2 представлены участки спектров “запахов” образцов зерна овса сорта “Архан” с идентифицированными линиями поглощения HCOCH_2OH (с частотами 144105.7996, 144131.6898 и 144173.6618 МГц), $\text{C}_3\text{H}_5\text{CN}$ (144158.3801 МГц), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (144159.851 МГц) и ячменя сорта “Бином” с идентифицированными линиями поглощения $\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$ (с частотой 118763.9158 МГц), $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (с центральными частотами 118765.9550 и 118774.8780 МГц), 1,3-пропандиол (118774.8780 МГц), 1,2-пропандиол (118792.82 и 118792.95 МГц), аланин (118790.1337 МГц), HNO_3 (118768.08, 118778.3 и 118780.57 МГц). При идентификации линий поглощения использованы частоты и интегральные интенсивности из электронных баз данных [18, 19].

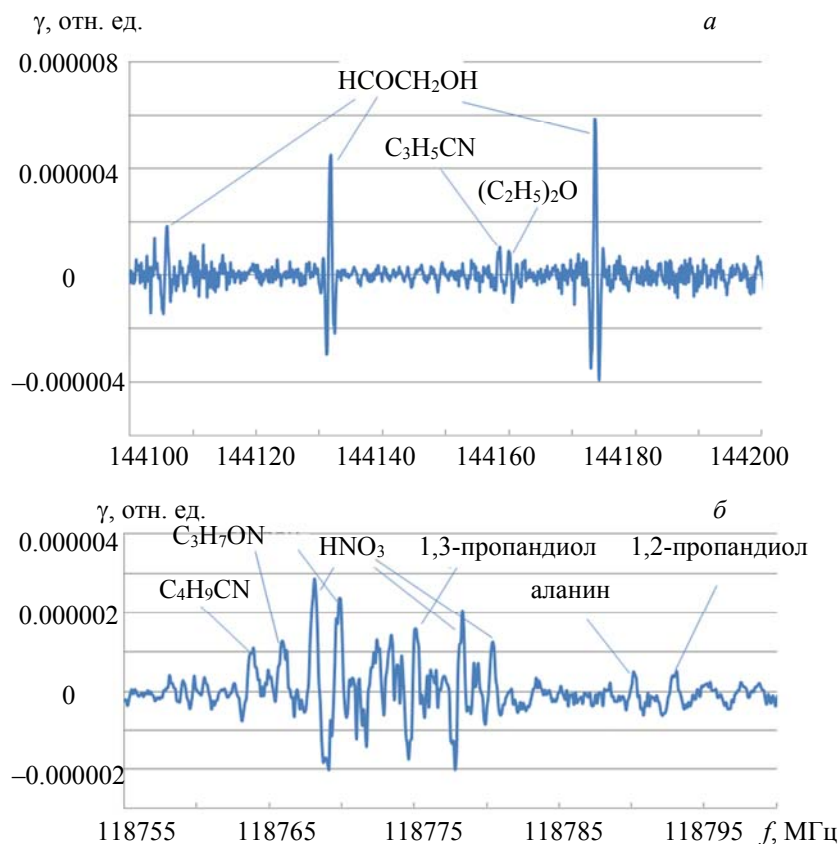


Рис. 2. Участки спектров “запахов” образцов зерна овса сорта “Архан” (а) и ячменя сорта “Бином” (б) (зависимость коэффициента поглощения γ от частоты f)

Появление формамида и гликольальдегида ранее было зарегистрировано в спектрах “запахов” яровой пшеницы “Ситара” и озимой пшеницы “Немчиновская-17” [20]. Наличие формамида может быть следствием поражения зерна некротрофными паразитами. При коэволюции они выработали систему защиты от токсических веществ, продуцируемых при отмирании зараженных растительных клеток, одним из продуктов трансформации токсичных соединений является формамид. При термораспаде D-глюкозы, например, в процессе пиролиза [21] при нагреве ~200 °C и выше появляются такие альдегиды, как ацетатальдегид и формальдегид. В этом же температурном диапазоне появляются муравьиная и уксусная кислоты. Глюкозное звено входит в состав полисахаридов (целлюлозы, крахмала, гликогена) и ряда дисахаридов (мальтозы, сахарозы и др.). Наличие гликольальдегида характерно для многокомпонентной газовой смеси, появляющейся при термообработке растений. Гликольальдегид является предшественником многих биологически активных соединений, например аминокислоты глицина. В качестве промежуточного вещества гликольальдегид участвует в некоторых биохимических процессах [22]. Он образуется при катаболизме пуринов: ксантин преобразуется в соль мочевой кислоты, которая декарбоксилируется до аллантаина и аллантаиновой кислоты, гидролизующихся до мочевины и гликольальдегида. Образующийся гликольальдегид взаимодействует с фосфорной кислотой и конденсируется с образованием эритрозо-4-фосфата, вступающего в пентозофосфатный цикл. Гликольальдегид также образуется под действием кетолазы из фруктозо-1,6-бисфосфата при альтернативном пути гликолиза. При этом образующийся гликольальдегид фосфорилируется с помощью тиаминпирофосфата и вступает в пентозофосфатный цикл. Эти простейшие органические молекулы являются строительными блоками форм жизни и могут участвовать в химических реакциях, приводящих к образованию РНК. Гликольальдегид зарегистрирован при пиролизе целлюлозы [23] — одного из основных компонентов клеточных стенок растений, представляющей собой линейный гомополимер из сотен или десятков тысяч остатков D-глюкозы. Распад целлюлозы начинается при 270 °C и заканчивается при ~370 °C. Однако начальные стадии превращений целлюлозы наблюдаются при относительно невысокой температуре — при 120 °C начинается снижение степени полимеризации. В результате термопревращений полисахарида образуются >100 соединений: в наибольших количествах вода и оксиды углерода, нелетучий углеродный остаток, а также моносахариды, дисахариды, ангидросахара (левоглюкозан и др.), продукты с пятью (левулиновая кислота, 2,3-пентандион, пентадиеналь, пентен), четырьмя (метилэтилкетон, бутенон-2, α -метилакролеин, кротоновый альдегид, масляная кислота), тремя (пропионовый альдегид, глицериновый альдегид, и др.), двумя (глиоксаль, гликолевый альдегид, глиоксалева кислота) и одним атомами углерода (метанол, формальдегид, муравьиная кислота, оксид и диоксид углерода). В продуктах пиролиза найдены фенол, *m*- и *n*-крезолы, 2,5- и 3,4-диметилфенолы, этилбензол, стирол, нафталин, метилнафталин, бензофуран. При пиролизе целлюлозы образуются и другие ангидропроизводные глюкозы, в том числе в фуранозной форме [24].

Характеристики спектров далеко не всех молекулярных соединений содержатся в электронных базах данных [18, 19]. Не все соединения имеют сильные линии поглощения в рабочем диапазоне спектрометра. Перспективным подходом является использование метода многоканальной ТГц спектроскопии [25] с возможностью исследования спектров в диапазонах с наиболее сильными линиями поглощения. Представленные результаты служат основой для последующей разработки метода диагностики степени грибковых поражений злаковых культур.

Заключение. Приборы на основе терагерцовой спектроскопии высокого разрешения и предлагаемая методика исследования многокомпонентных газовых смесей, включая смесь газообразных продуктов термического разложения зерна различных злаковых культур, на основе спектроскопического анализа перспективны для диагностики состояния зерна и выявления различных инфекций, включая грибковые заболевания. Использование данного метода дает возможность раннего выявления поражений зерна на основе детектирования наборов метаболитов, характерных для конкретных грибковых заболеваний. 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 госзадания 0035-2014-0206, гранта Нижегородской области в сфере науки, технологий и техники для выполнения работы “Диагностика грибковых заболеваний зерновых культур с использованием терагерцовой спектроскопии высокого разрешения” и при финансовой

поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 18-42-520050 p_a, №17-00-00184 КОМФИ).

- [1] **В. Дринча, Б. Цыдендоржиев.** Комбикорма, № 7 (2010) 59—60
- [2] **А. В. Овсянкина.** Теория и практика борьбы с паразитарными болезнями, № 14 (2013) 281—284
- [3] **А. А. Родникова, С. Л. Белецкий.** Хлебопродукты, № 12 (2016) 46—47
- [4] **Г. В. Грушко, С. Н. Линченко.** Фундамент. исслед., № 8 (2005) 54—56
- [5] **M. Tamura, N. Mochizuki, Y. Nagatomi, K. Harayama, A. Toriba, K. Hayakawa.** Toxins, 7 (2015) 1664—1682
- [6] **A.-Ch. J. Cramer, D. S. Mattinson, J. K. Fellman, B.-K. Baik.** J. Agric. Food Chem., 53 (2005) 7526—7531
- [7] **M. Busko, H. Jelen, T. Goral, J. Chmielewski, K. Stuper, L. Sz wajkowska-Michaleka, B. Tyrakowska, J. Perkowski.** Food Additiv. Contamin., 27, N 11 (2010) 1574—1580
- [8] **А. Н. Рогова, К. Б. Гурьева, Е. В. Иванова, М. В. Архипов.** Сб. докл. Первой межвед. науч.-практ. конф. “Товароведение, экспертиза и технология продовольственных товаров”, Москва, МГУПП (2008) 306
- [9] **Л. И. Лыткина, Е. С. Шенцова, А. А. Шевцов, О. А. Апалихина, А. Г. Ткачѳв.** Хлебопродукты, № 2 (2017) 56—57
- [10] **R. V. Greene, Sh. H. Gordon, M. A. Jackson, G. A. Bennett, J. F. McClelland, R. W. Jones.** J. Agric. Food Chem., 40, N 7 (1992) 1144—1149
- [11] **D. T. Wicklow, T. C. Pearson.** 9th Int. Work. Conf. Stored Product Protection. Microorganisms, Mycotoxins, and Other Biological Contaminants, 15—18 October 2006, Campinas, São Paulo, Brazil (2006) 109—119
- [12] **И. Т. Бикчантаев, Ш. К. Шакиров, Э. М. Ягунд, Р. Г. Яхин.** Химия растит. сырья, 1 (2016) 135—141
- [13] **Ч. Раденович, Г. В. Максимов, Е. В. Тютяев, В. В. Шутова, Н. Делич, З. Чамджия, Й. Павлов, Ж. Йованович.** Сельскохоз. биол., 51, № 5 (2016) 645—653
- [14] **В. Л. Вакс, Е. Г. Домрачева, М. Б. Черняева.** Журн. радиоэлектрон., № 11 (2017) 1—11
- [15] **V. L. Vaks, A. V. Brailovsky, V. V. Khodos.** Infrared Millimeter Waves, 20, № 5 (1999) 883—896
- [16] <https://reestr.gossort.com/reestr/sort/9705751>
- [17] **Я. Г. Лейбович, Н. М. Власенко, А. С. Колупаева.** Изв. Самарск. науч. центра РАН, 20, № 2(2) (2018) 245—247
- [18] **H. M. Pickett, E. A. Cohen, B. J. Drouin, J. C. Pearson.** Submillimeter, Millimeter, and Microwave Spectral Line Catalog. JPL Molecular Spectroscopy California Institute of Technology (2003); <http://spec.jpl.nasa.gov/ftp/pub/catalog/catform.html>
- [19] **C. P. Endres, S. Schlemmer, P. Schilke, J. Stutzki, H. S. P. Müller.** J. Mol. Spectrosc., 327 (2016) 95—104
- [20] **V. A. Anfertev, V. L. Vaks, M. B. Chernyaeva, E. G. Domracheva, A. A. Gavrilova, E. V. Dabakhova.** EPJ Web of Conferences. TERA-2018, 195 (2018) 10001(1—2)
- [21] **R. Bassilakis, R. M. Carangelo, M. A. Wojtowicz.** Fuel, 80 (2001) 1765—1786
- [22] **В. В. Племенков.** Введение в химию природных соединений, Казань, КГУ (2001)
- [23] **D. P. Cole.** High Resolution Mass Spectrometry for Molecular Characterization of Pyrolysis Products and Kinetics. Graduate Theses and Dissertations (2015) 14342; <http://lib.dr.iastate.edu/etd/14342>
- [24] **И. П. Дейнеко.** Изв. вузов. Лесной журн., № 4 (2004) 97—112
- [25] **A. A. Yablokov, V. A. Anfertev, L. S. Revin, V. Y. Balakirev, M. B. Chernyaeva, E. G. Domracheva, A. V. Illyuk, S. I. Pripolzin, V. L. Vaks.** IEEE Transact. Terahertz Sci. Technol., 5, N 5 (2015) 845—851